

# 泰山盐肤木化学成分的研究

山东中医药大学中药系(济南 250014) 马天波\* 刘思贞 刘传玲\*\* 刘昱霞\*\*\*

**摘要** 从泰山盐肤木 *Rhus taishanensis* 的根茎中分得 3 个化合物, 经与标准品对照, 理化鉴别和波谱分析推定, 化合物 I 为没食子酸(gallic acid), II 为 1-(2', 3'-二羟基苯基)-2-正庚基-1-壬烯-3-酮, 是一新化合物, 命名为盐肤木酮(rhusone), III 为 moronic acid。

**关键词** 泰山盐肤木 盐肤木酮 没食子酸 moronic acid

泰山盐肤木 *Rhus taishanensis* S. B. Liang sp. nov 系漆树科植物, 为 1982 年在山东泰山地区发现的盐肤木属的新种<sup>[1]</sup>。当地民间常与盐肤木混用入药, 其化学成分未见报道。

我们从泰山盐肤木中提取分离到 3 个化合物, 其中 I 为没食子酸(gallic acid); II 为 1-(2', 3'-二羟基苯基)-2-正庚基-1-壬烯-3-酮 [1-(2', 3'-dihydroxyphenyl)-2-n-heptyl-1-nonene-3-one], 是一新化合物, 命名为盐肤木酮(rhusone), III 为 moronic acid。

化合物 II 为淡灰色无定形粉末, 难溶于水, 易溶于亲脂性有机溶剂。分子式为 C<sub>22</sub>H<sub>34</sub>O<sub>3</sub>, 在紫外光下显淡蓝色荧光, 遇 FeCl<sub>3</sub> 显墨绿色。紫外吸收光谱在 244, 310nm 有两个峰, 提示可能具有羟基桂皮酰样结构, 红外吸收光谱在 1680, 1600, 1430cm<sup>-1</sup> 的吸收峰提示具有羰基和酚羟基的分子内缔合结构, 而只有邻羟基桂皮酰样的结构才可满足上述要求。核磁共振氢谱在 10.5ppm 有一宽单峰(2H), 变温实验(由 27→50℃)此峰向高场位移 0.28ppm, 提示有两个酚羟基。6.7~7.4ppm(m, 3H)具有典型的 1, 2, 3-三取代苯的偶合峰型<sup>[2]</sup>, 5.35ppm(t, 1H, J=3.6Hz), 提示可能有 -CH=C-CH<sub>2</sub>- 的结构, 在 3.0ppm(t; 2H)和 2.0ppm(m, 2H)分别为两个较长

脂肪链的一端的 -CH<sub>2</sub>-, 但当照射 2.0ppm 时, 5.35ppm 处的 3 峰变成单峰, 说明其中一个脂肪链与双键相连, 另一个与去屏蔽更强的官能团相连。1.2ppm(s, 18H), 为两个脂肪链中的 9 个 -CH<sub>2</sub>-, 0.81ppm(t, 6H), 为两个脂肪链的端甲基, 碳谱全去偶与 DEPT 可以较明确地显示出各种碳的归属, 因此推定 II 的结构如图。

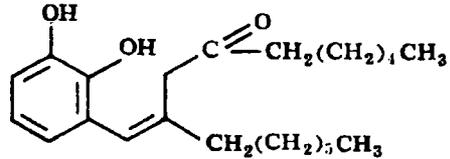


图 1 II 的化学结构式

化合物 III 为白色针晶, 醋酐-浓硫酸反应, 先呈紫色, 后逐渐变绿, 示可能为三萜或甾体化合物。分子式 C<sub>30</sub>H<sub>46</sub>O<sub>3</sub>。红外吸收光谱在 1713 和 1705cm<sup>-1</sup> 处显示两个羰基吸收峰, 1690cm<sup>-1</sup> 为双键的特征吸收。核磁共振氢峰在 0.80, 0.96, 0.99, 1.01, 1.04, 1.04 和 1.09ppm, 显示出 7 个甲基, 2.40ppm(m, 2H)为羰基邻位的 -CH<sub>2</sub>-, 5.18ppm(s, 1H)为双键上质子。这些数据提示可能为香树脂型的烯酮酸的结构, 经过碳谱及碳氢相关二维谱更进一步搞清各个质子的归属, 质谱的主要碎片裂解过程如图 2。

\* Address: Ma Tianbo, Department of Materia Medica, Shandong University of Traditional Chinese Medicine, Jinan

\*\* 本系 90 级毕业生 \*\*\* 本系 91 级毕业生

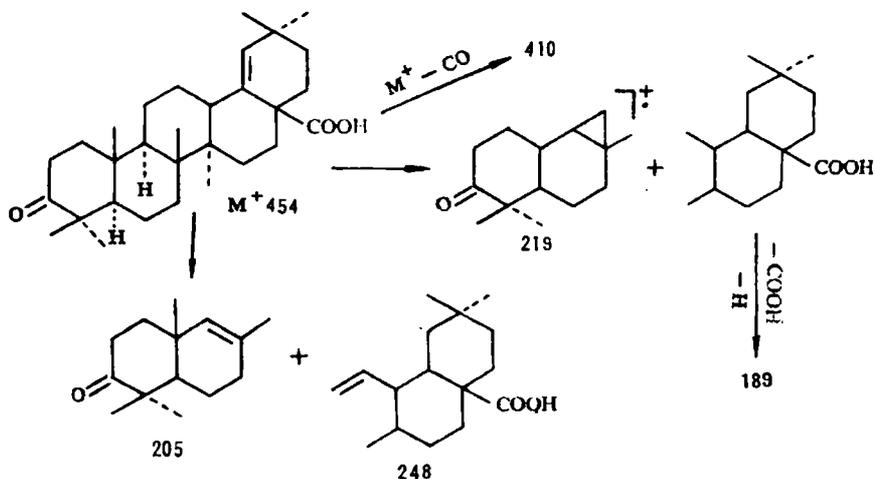


图2 III的质谱主要碎片裂解过程

III的碳谱化学位移值与文献<sup>[3]</sup>报道的 moronic acid 的甲酯数值基本吻合。

### 1 仪器和试剂

红外光谱用 Nicolet-750 型仪测定；质谱用 Finnigan-MAT-711 型仪测定；核磁共振谱用 Bruker ARX-300 型仪测定；紫外光谱用 UV-3000 型仪测定。熔点用 RY 1 型仪测定(温度计未经测定)。硅胶青岛海洋化工厂产品。

### 2 提取与分离

干燥的泰山盐肤木根皮粗粉用 70% 工业乙醇连续渗滤至色较浅为止，旋转蒸发回收溶剂至粘稠状物，加 8 倍量的水煮沸溶解，放冷，用 4% 的明胶水溶液将鞣质沉淀完全。滤取沉淀物，真空干燥，研细后加适量硅藻土拌匀，过 20 目筛，置索氏提取器中用乙酸乙酯连续回流提取 8h，得有机层甲。除鞣质后的水层用乙酸乙酯萃取多次，得有机层乙。将甲乙合并后用 5% NaHCO<sub>3</sub> 提取，碱水层用浓盐酸调 pH=2，放置一周以上，析出棕色沉淀。滤取上述沉淀，用活性炭脱色并用热水反复重结晶，得白色针晶为 I。乙酸乙酯部分经制备薄层分离，乙酸乙酯-苯-甲酸(10:40:5 上层)，展开，刮取蓝色荧光带部分，乙醇洗脱，浓缩，95% 乙醇重结晶两次，得 I。刮取 R<sub>f</sub> 值小于 I 部分的浅色色带，乙醇洗脱，95% 乙醇重结晶多次，得白色针晶为 III。

### 3 鉴定

I：无色针晶，mp230~232℃，IR $\nu_{\max}^{\text{KBr}}$  cm<sup>-1</sup>: 3400~2500(宽峰), 1690, 1600, 1550, 1480。与标准没食子酸的图谱基本相同，与标准品混合熔点不下降。MS m/z: 170(M<sup>+</sup>), 125(M<sup>+</sup>-45)。

II：淡灰色无定形粉末，mp60~62℃，遇 FeCl<sub>3</sub> 显墨绿色。UV $\lambda_{\max}^{\text{MeOH}}$  nm: 244, 310; IR $\nu_{\max}^{\text{KBr}}$  cm<sup>-1</sup>: 3400, 2920, 2840, 1680, 1600, 1430; MS m/z: 346(M<sup>+</sup>), 330, 312, 304, 274, 199, 175, 161, 147, 134, 108, 55, 43; 元素分析(%): C, 76.30, H, 9.88, O, 13.89。<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$ ppm: 10.5 (br. s, 2H, 变温实验 27℃ 升至 50℃ 时，向高场位移 0.28), 7.4~6.7 (m, 3H), 5.35 (t, J=3.6Hz, 1H), 3.0 (t, J=7.2Hz, 2H), 2.0 (m, 2H), 1.2 (s, 18H), 0.81 (t, 6H); <sup>13</sup>C-NMR: 163.3 (s), 147.6 (s), 135.1 (d), 129.7 (d), 122.6 (d), 115.7 (d), 110.6 (s), 36.3 (t), 31.9 (t), 29.6 (t), 29.2 (t), 27.1 (t), 26.8 (t), 22.6 (t), 22.2 (t), 13.9 (q), 13.8 (q)。

III：白色针晶，mp217~218℃，醋酐-浓硫酸反应呈紫色，后逐渐变绿。IR $\nu_{\max}^{\text{KBr}}$  cm<sup>-1</sup>: 3400, 1713, 1705, 1690; 元素分析值(%), C, 78.65, H, 10.40, O, 10.95。MS m/z: 454 (M<sup>+</sup>), 411, 410, 408, 248, 235, 205, 189,

163, 119, 69. <sup>1</sup>H NMR (CDCl<sub>3</sub>) δ ppm: 5.18 (s, 1H), 2.40 (m, 2H), 2.20 (m, 2H), 1.90 (m, 2H), 1.70~1.20 (m, 18H), 1.09 (s, 3H), 1.04 (s, 3H×2), 1.01 (s, 3H), 0.99 (s, 3H), 0.96 (s, 3H), 0.80 (s, 3H). <sup>13</sup>C NMR: 218.24, 182.39, 136.43, 133.06, 54.75, 50.32, 47.81, 47.14, 42.45, 41.29, 40.42, 39.70, 36.78, 33.90, 33.65, 33.79, 33.31, 33.17, 31.92, 30.21, 29.23, 28.95, 26.71, 25.88, 21.36, 20.80, 19.50, 16.36, 15.70, 14.69.

致谢: 本院高晋霞代测紫外光谱, 李全文代测红外光谱, 北京医科大学高充元、乔梁代测核磁共振谱, 北京中医药大学郭洪祝、李军林帮助检索资料, 并帮助推测Ⅲ的结构。

#### 参考文献

- 1 梁书斌. 植物研究, 1982, (2): 4
- 2 赵天增. 核磁共振氢谱. 北京: 北京大学出版社, 1983
- 3 Priyalal LM, et al. J Org Chem, 1979, 44(15): 2811

(1995-07-14 收稿)

### Studies on the Chemical Constituents of Taishan Yanfumu (*Rhus taishanensis*)

Ma Tianbo, Liu Sizhen, Liu Chuanling, et al

Three compounds were isolated from the root of *Rhus taishanensis* S. B. Liang sp. nov. They were identified by comparing with authentic samples, physical, and chemical properties, and spectrum analysis as gallic acid (I), a new compound 1-(2', 3'-dihydroxyphenyl)-2-n-heptyl-1-nonene-3-one (II) named rhusone, and moronic acid (III).

## 一品红茎叶化学成分的研究<sup>△</sup>

中国药科大学天然药物化学教研室(南京 210009) 孔令义\* 闵知大

**摘要** 从大戟科植物一品红 *Euphorbia pulcherrima* 茎叶中分得 8 个化合物, 经理化常数和光谱分析鉴定为: 5, 7-二甲氧基香豆素 (5, 7-dimethoxycoumarin, I), β-谷甾醇 (II), 邻苯二甲酸双-(2-乙基)己醇酯 (1, 2-benzenedicarboxylic acid bis(2-ethylhexyl)ester, III), 正十八烷酸 (octadecylic acid, IV), 丁香酸 (syringic acid, V), 阿魏酸 (ferulic acid, VI), 胡萝卜甙 (VII) 和芦丁 (VIII)。这些化合物均为首次从该植物中分得。

**关键词** 一品红 茎叶 化学成分

一品红 *Euphorbia pulcherrima* Willd. 为大戟科大戟属植物, 又名猩猩木, 叶象花, 老来娇等, 味苦涩, 凉, 有小毒, 为我国广泛栽培的一种观赏植物, 同时具有重要的药用价值。具有调经止血, 接骨消肿之功效, 主治月经过多, 跌打损伤, 外伤出血, 骨折等疾病<sup>(1)</sup>。虽然国内外对大戟属植物的化学成分研究较

多<sup>(2)</sup>, 但一品红化学成分的研究国内外均未见报道。作为对大戟属植物化学成分研究的一部分, 我们对一品红茎叶的化学成分进行了研究, 分离得到了 8 个化合物, 分别鉴定为 5, 7-二甲氧基香豆素 (5, 7-dimethoxycoumarin, I), β-谷甾醇 (II), 邻苯二甲酸双-(2-乙基)己醇酯 (1, 2-benzenedicarboxylic

\* Address: Kong Lingyi, Department of Medicinal Chemistry, China Pharmaceutical University, Nanjing

<sup>△</sup> 中国博士后科学基金资助课题