

163, 119, 69. ¹H NMR (CDCl₃) 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). ¹³C 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: 本院高鲁霞代测紫外光谱, 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[△]

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^[1]。虽然国内外对大戟属植物的化学成分研究较

多^[2], 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

△ 中国博士后科学基金资助课题

acid, **II**), 正十八烷酸(octadecylic acid, **VI**), 丁香酸(syringic acid, **V**), 阿魏酸(ferulic acid, **VI**), 胡萝卜甙(**VI**)和芦丁(**VII**)。这些化合物均为首次从该植物中分离得到。

化合物 **II** 为白色针晶, IR 中 1580cm^{-1} 和 1455cm^{-1} 示含有苯环。 ^1H NMR 出现 δppm 7.51 (2H, dd, $J=8.5\text{Hz}$, 1.8Hz), 7.69 (2H, dd, $J=8.5\text{Hz}$, 1.8Hz) 表明 **II** 为二取代的芳香化合物, 因 4 个芳香质子出现两种氢信号, 说明可能为 1,2-二取代苯衍生物, 且 1,2 两个位置的取代基完全相同。IR 中 1725cm^{-1} 吸收峰, ^{13}C NMR 中 δ 168.12ppm 以及 67.82ppm 的信号均说明 **II** 的苯环上连有羰基, 且为邻苯二甲酸酯类化合物。 ^{13}C NMR 中除苯环 3 种碳信号及羰基信号外, 出现 11.52, 14.78, 22.75, 23.61, 28.79, 30.25, 38.28, 67.82ppm 的 8 种碳信号, 说明邻苯二甲酸酯的醇部分为含有 8 个碳的脂肪醇。将 **II** 进行碱水解后, 中性部分进行 GC-MS 分析, 结果证明只生成 2-乙基己醇一个化合物, 进一步说明邻苯二甲酸的两个羟基均和 2-乙基己醇成酯。综上所述, **II** 的结构鉴定为邻苯二甲酸双-(2-乙基)-己醇酯^[3]。

1 仪器和材料

熔点用 WL-1 型显微熔点测定仪, 未校正。紫外光谱用 Shimadzu UV-300 型紫外可见分光光度计。红外光谱用 Perkin-Elmer 983 型红外分光光度计。核磁共振谱用 Bruker-AM-400 型核磁共振仪。质谱及气质联用分析用 Hewlett Packard 5988A 型气质联用仪。薄层层析用硅胶 H, 柱层析用硅胶(200~300 目)均为青岛海洋化工厂生产, 层析用溶剂均为 AR 级。

一品红茎叶药材 1994-01 采自广西南宁。

2 提取和分离

干燥粉碎的一品红药材 7.6kg, 用工业乙醇回流提取 4 次, 醇提物加适量水溶解后, 依次用石油醚, 氯仿, 正丁醇反复萃取, 得石油醚萃取物 52.5g, 氯仿萃取物 38.6g 和正

丁醇萃取物 64.5g。

将氯仿萃取物 25.0g, 反复进行低压硅胶柱层析, 石油醚-丙酮梯度洗脱, 石油醚-丙酮(95:5)洗脱部分经纯化得 **I** 21mg 和 **II** 45mg。石油醚-丙酮(90:10)洗脱部分经纯化得 **III** 25mg。石油醚-丙酮(85:15)洗脱部分经纯化得 **IV** 56mg。

将正丁醇萃取物 25.0g, 反复进行低压硅胶柱层析, 氯仿-甲醇梯度洗脱, 氯仿-甲醇(95:5)洗脱部分经纯化后得 **V** 36mg。氯仿-甲醇(90:10)洗脱部分经纯化后得 **VI** 42mg。氯仿-甲醇(85:15)洗脱部分经纯化后得 **VII** 78mg。氯仿-甲醇(80:20)洗脱部分经纯化后得 **VIII** 31mg。

3 结构鉴定

化合物 **I**: 白色针晶, mp145.5~147.0℃(石油醚-丙酮)。IR (KBr) cm^{-1} : 2964, 2925, 1702, 1625, 1560, 1508, 1442, 1365, 1286, 1205, 1135, 1045, 938, 906, 815。 ^1H NMR (400MHz, CDCl_3) δppm : 6.15 (1H, d, $J=9.5\text{Hz}$, $\text{C}_3\text{-H}$), 7.95 (1H, d, $J=9.5\text{Hz}$, $\text{C}_4\text{-H}$), 6.28 (1H, d, $J=2.5\text{Hz}$, $\text{C}_6\text{-H}$), 6.40 (1H, d, $J=2.5\text{Hz}$, $\text{C}_8\text{-H}$), 3.86 (3H, s, OCH_3), 3.90 (3H, s, OCH_3)。EIMS m/z (%): 206 (M^+ , 100), 178 (61.2), 163 (25.5), 135 (13.8), 120 (3.9), 92 (8.5), 89 (9.3)。综上分析, 鉴定为 5,7-二甲氧基香豆素。

化合物 **II**: 白色针晶, mp137.0~138.0℃(氯仿)。Liebermann-Burchard 反应阳性。IR (KBr) cm^{-1} : 3372, 2903, 2868, 2800, 1458, 1365, 1048, 1002, 941, 820。与 β -谷甾醇标准品混熔点不下降, TLC 3 种不同展开剂 R_f 值均一致。

化合物 **III**: 白色针晶, mp220.0~221.5℃(石油醚-丙酮)。IR (KBr) cm^{-1} : 2960, 2861, 1725, 1580, 1455, 1264, 1105, 1056, 938。 ^1H NMR (400MHz, CDCl_3) δppm : 7.51 (2H, dd, $J=8.5\text{Hz}$, 1.8Hz , $2\times\text{Ar-H}$), 7.69 (2H, dd, $J=8.5\text{Hz}$, 1.8Hz , $2\times\text{Ar-H}$), 4.20 (4H, d, $J=6.5\text{Hz}$, $2\times\text{OCH}_2$), 1.20~1.70

(多个 H, m, 多个 CH₂, CH), 0.88 (12H, m, 4 × CH₃)。¹³CNMR (100MHz, CDCl₃) δppm: 128.33 (2 × Ar-C), 130.25 (2 × Ar-C), 133.21 (2 × Ar-C), 168.10 (2 × C=O), 67.82 (2 × OCH₂), 38.28 (2 × CH), 30.25 (2 × CH₂), 28.79 (2 × CH₂), 23.61 (2 × CH₂), 22.75 (2 × CH₂), 14.78 (2 × CH₃), 11.52 (2 × CH₃)。EIMS m/z (%): 279 (9.3), 167 (32.0), 149 (100), 113 (9.7), 104 (5.8), 83 (13.1), 71 (23.0), 69 (24.6), 67 (22.3), 57 (17.1), 55 (19.5)。

■ 10mg 溶于 1ml 二氧六环中, 加入 1ml 0.5mol/L KOH 溶液, 反应液搅拌加热至 80℃, 反应 1h, 冷却后用氯仿反复萃取, 萃取液蒸去氯仿, 残留物进行 GC-MS 分析, 通过计算机检索证明碱水解产物为 2-乙基己醇。

综上分析, 鉴定 ■ 为邻苯二甲酸双-2-乙基己醇酯^[3]。

化合物 N: 无色方晶, mp 67.5~69.0℃ (氯仿-丙酮)。IR (KBr) cm⁻¹: 3200~2800, 1690, 1461, 1435, 1410, 1340, 1265, 1248, 1204, 1126, 1091, 920。¹HNMR (40MHz, CDCl₃) δppm: 2.32 (2H, t, J=7.5Hz, CH₂), 1.61 (2H, m, CH₂), 1.24 (28H, brs, 14 × CH₂), 2.86 (3H, t, J=7.2Hz, CH₃)。EIMS m/z (%): 284 (M⁺, 15.7), 241 (5.8), 185 (9.2), 129 (4.9), 85 (28.4), 73 (74.3), 57 (100), 43 (92.6)。鉴定为正十八烷酸。

化合物 V: 白色片晶, mp 196.5~198.5℃ (氯仿-甲醇)。IR (KBr) cm⁻¹: 3400~3200, 2968, 2945, 1692, 1615, 1520, 1204, 1115, 871。¹HNMR (400MHz, CDCl₃) δppm: 7.36 (2H, s, C_{2,5}-H), 3.94 (6H, s, 2 × OCH₃)。EIMS m/z (%): 198 (M⁺, 100), 183 (42.8), 155 (8.3), 127 (32.5), 109 (27.4), 97 (22.6)。综上, 鉴定为丁香酸, 即 3,5-二甲氧

基-4-羟基苯甲酸。

化合物 VI: 白色方晶, mp 169.5~171.5℃ (氯仿-丙酮)。UVλ_{max} (MeOH) nm: 218.2, 230.6, 288.1, 315.4。IR (KBr) cm⁻¹: 3600~3100, 2950, 1675, 1655, 1612, 1586, 1455, 1428, 1320, 1200, 1095, 1045, 852, 804。¹HNMR (400MHz, CDCl₃) δppm: 7.04 (1H, d, J=1.5Hz, C₂-H), 6.82 (1H, d, J=8.4Hz, C₅-H), 7.09 (1H, dd, J=8.4Hz, 1.5Hz, C₆-H), 7.57 (1H, d, J=16.0Hz, C₇-H), 6.25 (1H, d, J=16.0Hz, C₈-H), 3.90 (3H, s, OCH₃)。EIMS m/z (%): 194 (M⁺, 100), 179 (8.5), 177 (11.3), 133 (15.2), 105 (8.4), 77 (10.5), 51 (7.8)。综上, 并参考文献^[4]鉴定为阿魏酸, 即 3-甲氧基-4-羟基反式苯丙烯酸。

化合物 VII: 白色无定形粉末, mp > 300℃, Liebermann-Burchard 反应和 Molish 反应均为阳性。IR (KBr) cm⁻¹: 3600~3200, 2962, 2925, 2851, 1545, 1471, 1382, 1165, 1104, 1020, 805。VII 在 10% HCl/MeOH 溶液中水解, 产物经薄层层析检测生成葡萄糖和 β-谷甾醇, 鉴定为胡萝卜甙。

化合物 VIII: 黄色针晶, mp 186.0~187.5℃ (氯仿-甲醇), IR、¹H、¹³CNMR 光谱数据与文献^[5]对照一致, 故鉴定为芦丁。

致谢: 一品红茎叶由广西中医药研究所饶伟源先生协助采集并鉴定, 本校中药学院 1994 届毕业生梁军参加部分实验工作, 中国科学院上海药物研究所代测部分光谱。

参考文献

- 1 《全国中草药汇编》编写组. 全国中草药汇编. 下册. 北京: 人民卫生出版社, 1978. 758
- 2 焦莹, 等. 中草药. 1990, 21(2): 39
- 3 Chernykh E A, et al. Khim Prirod Soedin, 1980, (2): 247
- 4 饶高雄, 等. 云南植物研究, 1990, 12(3): 335
- 5 张雯洁, 等. 云南植物研究, 1995, 17(2): 204

(1995-08-18 收稿)

Studies on the Chemical Constituents of Stem and Leaf of Common Poinsettia (*Euphorbia pulcherrima*)

Eight compounds were isolated from the aerial parts of *Euphorbia pulcherrima*. By combination of physical constants, chemical reaction and spectral analyses, they were identified as 5,7-dimethoxycoumarin (I), β -sitosterol (II), 1,2-benzenedicarboxylic acid bis(2-ethylhexyl)ester (III), octadecylic acid (IV), syringic acid (V), ferulic acid (VI), daucosterol (VII) and rutin (VIII). All of them are isolated from the plant for the first time.

茶芎挥发油中抗惊有效成分的分离和鉴定[△]

江西中医学院(南昌 330006) 罗永明* 潘家祜 丁科平** 严志明**

摘 要 从中药茶芎 *Ligusticum sinense* Oliv. cv. Chaxiong 的挥发油中分得 5 个具抗惊活性的苯酞类化合物,经化学和光谱分析鉴定为丁烯基苯酞(I)、藁本内酯(II)、丁基苯酞(III)、新蛇床内酯(IV)和东川芎内酯(V)。

关键词 茶芎 抗惊厥 丁烯基苯酞 藁本内酯 丁基苯酞 新蛇床内酯 东川芎内酯

中药茶芎为伞形科藁本属植物茶芎 *Ligusticum sinense* Oliv. cv. Chaxiong 的根茎。具有行气活血、祛风止痛的功效,是江西特产中药之一^[1]。茶芎药材香气浓郁,挥发油含量较高。药理研究证明茶芎挥发油对心血管、子宫平滑肌有明显生理活性,近来又发现茶芎挥发油有较好的抗惊厥作用,且毒性较低^[2,3]。茶芎挥发油经气相层析研究和化学成分予试表明主要由苯酞类和萜类化学成分组成,且苯酞类成分的含量占挥发油的 90% 左右,近年也有报道认为苯酞类是一类母核不含 N 的新型抗惊成分^[4],因此,苯酞类成分可能是茶芎挥发油抗惊的主要活性成分。为了探讨茶芎挥发油中各个苯酞成分抗惊活性,我们对茶芎挥发油中的苯酞类成分进行了系统的分离,从中分离出五种苯酞类化合物并分别鉴定为丁烯基苯酞(butylidenephthalide, I)、藁本内酯(ligustilide, II)、丁基苯酞(butylphthalide, III)、新蛇床内酯(neoc-

nidilide, IV) 和东川芎内酯(senkyunolide, V)。这些首次从茶芎挥发油分到的成分均有较好的抗惊活性,能抑制海人酸引起的化学惊厥和提高小鼠抗电惊厥的阈值,而且这种抗惊作用与母核和侧链的不饱和程度有关,详细的药理研究结果另报。

1 材料和仪器

本实验所用药材购自江西省瑞昌市医药公司,由我院中药鉴定教研室张治针老师鉴定品种。紫外光谱用岛津 UV-265 型测定;红外光谱用 BIO-RAD, FTS-40 型测定;质谱用 JMS-D300 型测定。柱层析用硅胶为上海五四化学试剂厂出品;薄层层析用硅胶和硅胶 G 为青岛海洋化工厂出品。

2 提取与分离

将当年产茶芎药材切成薄片,进行水蒸气蒸馏,将馏出液加入适量氯化钠盐析,用乙醚萃取 3 次,合并萃取液水洗数次,经无水硫酸钠干燥后回收乙醚即得浅黄色具浓郁香味

* Address: Luo Yongming, Department of Materia Medica, Jiangxi College of Traditional Chinese Medicine, Nanchang

[△] 国家自然科学基金资助课题

** 本校药学专业 99 届毕业生