

乌桕树皮亲脂性成分研究

柳润辉¹, 孔令义^{2*}

(1. 第二军医大学药学院, 上海 200433; 2. 中国药科大学天然药化教研室, 江苏 南京 210038)

乌桕 *Sapium sebiferum* (L.) Roxb. 为大戟科植物, 落叶乔木, 高达 15 m, 具乳汁。其根皮、茎皮、种子及叶子均可入药。树皮、根皮四季可采, 去栓皮, 切片晒干; 叶多鲜用或晒干, 全年可采; 秋季采收种子^[1,2]。乌桕性微温、味苦、有毒, 具有利水、消积、杀虫、解毒、通便之功效; 主治水腫、膨脹、湿疹、疥癬等。现代药理实验表明, 乌桕具有多种生理活性, 如体外抑菌、抗炎、降压、降胆固醇及促癌作用^[2]。20世纪 50年代乌桕根皮制剂治疗由晚期血吸虫病而引起的腹水病引起一些学者对其化学物质基础的研究^[3]。

文献^[4]报道乌桕树皮中主要含有黄酮、香豆素、三萜、二萜及其一些酚酸类成分。为了从中分离得到更多的活性成分, 本实验对乌桕树皮的化学成分进行了研究。从乌桕树皮乙醇提取物的石油醚萃取物中分离得到 8 个化合物, 分别鉴定为莫雷亭酮 (moretenone, I), 花椒素 (xanthoxylin, II), 正三十二醇 (*n*-dotriacontanol, III), 莫雷亭醇 (moretenol, IV), 阿魏酸正二十八烷醇酯 (1-octacosanol ferulate, V), β -谷甾醇 (β -sitosterol, VI), δ -齐墩果酸 (δ -oleanolic acid, VII) 和 baccatin (VIII)。化合物 V, VII 及 VIII 为首次从该植物中分离得到。

1 仪器与试剂

X4型显微熔点测定仪 (温度未经校正); 2051型紫外-可见分光光度仪; Nicolet Impact 410型红外光谱仪; EI-MS用 HP5989A质谱仪测定; 核磁共振使用 Bruker ACF-300, 400型核磁共振仪测定。薄层色谱和柱色谱用硅胶为青岛海洋化工厂产品, 高效薄层预制板为烟台市化学工业研究所烟台化工科技开发实验厂产品, 所用试剂均为分析纯。乌桕树皮于 1999年 10月采自南京市万寿村, 晒干, 粉碎机粉碎。药材由中国药科大学药用植物教研室龚祝南博士鉴定。

2 提取与分离

乌桕树皮干燥粉末 3 kg, 95%乙醇回流提取 3

次 (每次 3 h), 提取液合并, 减压浓缩, 浸膏分别用石油醚、醋酸乙酯、正丁醇进行萃取, 得到石油醚部分约 50 g, 醋酸乙酯部分约 120 g, 正丁醇部分约 40 g。取石油醚部分 40 g, 经过反复硅胶柱色谱, 石油醚-醋酸乙酯梯度洗脱, 经重结晶纯化, 得到化合物 I ~ VIII。

3 结构鉴定

化合物 I: 无色针晶 (石油醚-醋酸乙酯), mp 196 °C ~ 198 °C。Liebermann-Burchard 反应呈阳性。IR, ¹H-NMR 和 ¹³C-NMR 数据与文献^[6]报道的雷莫亭酮的数据基本一致。

化合物 II: 无色针晶 (石油醚-醋酸乙酯), mp 78 °C ~ 80 °C。FeCl₃ 反应呈阳性。UV, IR, ¹H-NMR 数据与文献^[7]报道的花椒素的数据基本一致。

化合物 III: 白色粉末 (石油醚-醋酸乙酯), mp 88 °C ~ 90 °C。香草醛-浓硫酸反应显紫红色; ¹H-NMR (CDCl₃) δ 0.88 (3H, t, *J* = 6.5 Hz), 1.26 (brs), 3.65 (2H, t, *J* = 6.6 Hz), 光谱数据与文献^[7]报道的正三十二烷醇的数据基本一致。

化合物 IV: 无色针晶 (石油醚-醋酸乙酯), mp 215 °C ~ 217 °C。香草醛-浓硫酸反应显紫红色, Liebermann-Burchard 反应呈阳性。IR, ¹H-NMR 和 ¹³C-NMR 光谱数据与文献^[8]报道的雷莫亭醇的数据基本一致。

化合物 V: 白色针晶 (石油醚-醋酸乙酯), mp 72 °C ~ 74 °C。香草醛-浓硫酸反应显紫红色, FeCl₃ 反应呈阳性。IR, ¹H-NMR 光谱数据与文献^[9]报道的阿魏酸正二十八烷醇酯的数据基本一致。

化合物 VI: 白色针晶, (石油醚-醋酸乙酯), mp 141 °C ~ 143 °C。红外光谱与文献^[10]报道的 β -谷甾醇的 IR 数据一致; 与 β -谷甾醇对照品对照, TLC 中 R_f 值及显色行为一致, 且混合熔点不下降, 故鉴定为 β -谷甾醇 (β -sitosterol)。

化合物 VII: 白色针晶 (石油醚-醋酸乙酯), mp 252 °C ~ 254 °C。香草醛-浓硫酸反应显紫红色,

(下转第附 2 页)

* 收稿日期: 2002-11-08

* 通讯作者

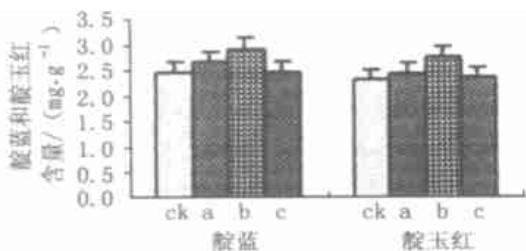


图 3 不同剂量激光预处理对大青叶中靛蓝和靛玉红含量的影响

Fig. 3 Effect of laser irradiation with different doses on content of indigo and indirubin in *I. indigotica*

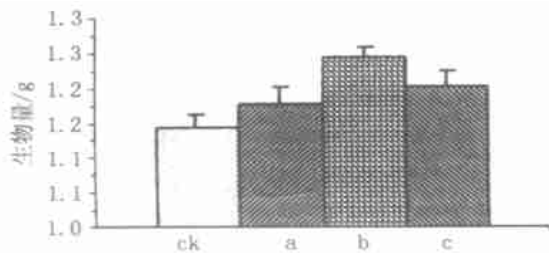


图 4 不同剂量激光预处理对大青叶生物量的影响

Fig. 4 Effect of laser irradiation with different dose on biomass of *I. indigotica*

3 讨论

从本实验结果来看, He-Ne激光处理菘蓝种子后,其大青叶中靛蓝、靛玉红和生物量都有所提高。

这可能是激光加快了菘蓝生化代谢过程的启动,提高酶的活性,有利于菘蓝生长和发育,促进大青叶产量及靛蓝和靛玉红含量的提高。本研究证明,虽然不同剂量和不同时间的激光处理均能不同程度地提高靛蓝、靛玉红含量和生物量,但综合而言,以 5.23 mW/mm^2 处理 5 min 的效果最好,这一结果将作为今后进一步研究激光对增强 UV-B辐射损伤菘蓝幼苗修复及防护作用的实验剂量,也可以用于生产实践中。

References

- [1] Chen F Y, Hu N S, Liang H. *Chinese Laser Genetic Breeding and Laser Biology* (中国激光遗传育种与激光生物学) [M]. Changsha: Hunan Normal University Press, 1991.
- [2] Li Y W, Feng W X. The effects of He-Ne laser treatment on the seeds germination and growth of atracyoides macrocephala [J]. *Appl Laser* (应用激光), 1996, 16: 37-41.
- [3] Cai S W, Qi Z, Ma X L. The effect of He-Ne laser irradiation on soluble protein synthesis of corn seeding [J]. *Chin J Laser* (中国激光), 2000, 27(3): 284-288.
- [4] Cui Z. *Pharmacognosy* (生药学) [M]. Beijing: China Medico-Pharmaceutical Science and Technology Publishing House, 1999.
- [5] Qi Z, You M, Wang X L. Effects of He-Ne laser repair on plant and damage by enhanced UV-B irradiation [J]. *Photochem Photobiol*, 2000, 59: 33-37.
- [6] Wang Y S, Ma X H, Zhou M. Method of measurement indigo and indirubin content in buccal adhesive patch for the treatment of oral lesions [J]. *Chin J Hosp Pharm* (中国医院药学杂志), 1992, 12(7): 313-315.

(上接第 986页)

Liebermann-Burchard反应呈阳性。IR, $^1\text{H-NMR}$, $^{13}\text{C-NMR}$, EI-MS光谱数据与文献^[5]报道的 δ 齐墩果酸的数据基本一致。

化合物VIII: 白色针晶(石油醚-醋酸乙酯), mp $228^\circ\text{C} \sim 230^\circ\text{C}$ 。Liebermann-Burchard反应呈阳性。IR, $^1\text{H-NMR}$, $^{13}\text{C-NMR}$ 和 EI-MS光谱数据与文献^[5,11]报道的 baccatin的数据基本一致。

References

- [1] Editorial Board of China Herbal, State Administration of Traditional Chinese Medicine, China. *China Herbal* (中华本草) [M]. Shanghai: Shanghai Science and Technology Publishers, 1999.
- [2] Guo X Z. *Dictionary of Poisons Chinese Medicine* (有毒中药大辞典) [M]. Tianjin: Tianjin Technology and Translation Press, 1999.
- [3] Zhu Y L, Xu Z L, Liu B S. A preliminary study on Chinese drug "Wu-jiu" root bark of *Sapium sebiferum* Roxb. [J]. *Acta Pharm Sin* (药学报), 1958, 6(1): 51-53.
- [4] Chen Y, Yang G Z, Zhang S L, et al. Review of the chemical constituents isolated from *Sapium sebiferum* (L.) Roxb.

- [J]. *Nat Prod Res Dev* (天然产物研究与开发), 1999, 11(5): 114-120.
- [5] Viqar U A, Atta-ur-Rahman. *Handbook of Natural Products Data* (2) [M]. 1994.
- [6] Wu Z X, Yi Y J. Isolation and identification of mortenone from *Sapium sebiferum* Roxb. [J]. *Chin Tradit Herb Drugs* (中草药), 1992, 23(1): 34.
- [7] Zhang S L, Yang G Z, Liu T C, et al. Studies on the chemical constituents of *Sapium sebiferum* [J]. *Nat Prod Res Dev* (天然产物研究与开发), 1995, 7(3): 12-15.
- [8] Kouno I, Saishoji T, Sugiyama M, et al. A xylosylglucoside of xanthoxylin from *Sapium sebiferum* root bark [J]. *Phytochemistry*, 1983, 22(3): 790-791.
- [9] Liu W Z, He F L, Ruan Z Y, et al. Studies on the chemical constituents from *Euphorbia fischeriana* Steud. [J]. *China J Chin Mater Med* (中国中药杂志), 2001, 31(1): 180-182.
- [10] Zheng W P, Tang Y P, Lou F C, et al. Studies on the constituents of *Dendrobiu chryseum* Rolfe [J]. *J China Pharm Univ* (中国药科大学学报), 2000, 31(1): 5-7.
- [11] Saha B, Naskar D B, Misra D R, et al. Baccatin, a novel nor-triterpene peroxids is isolated from *Sapium baccatum* Roxb. [J]. *Tetrahedron Lett*, 1997, (35): 3095-3098.