

烏柏根皮的化學成分 I.*

劉鑄晉 陸仁榮 吳知行

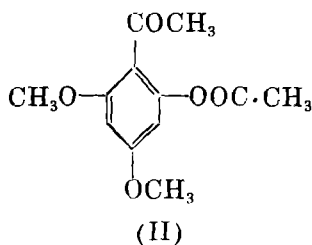
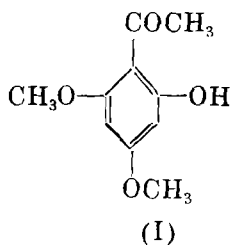
(中國科學院有機化學研究所)

(華東藥學院)

烏柏 (*Sapium sebiferum* Roxb.) 是大戟科植物。其根皮製劑近經試驗能夠治療由晚期血吸蟲病而起的腹水病^[1]。按“本草綱目”記載^[2]，烏柏木根皮主治暴水癥結積聚。我們從烏柏根皮提出兩種結晶成分：一種熔點 81° (以下簡稱烏-1)；另一種含量很少，熔點 200° 。前者是一種已知物。後者因為量太少，還沒有着手研究。

由元素分析及分子量測定證明烏-1 的分子式為 $C_{10}H_{12}O_4$ ；由 Zeisel 法測定其中有兩個甲氧基。溶解度及對於三氯化鐵的顏色反應顯示酚類的性質，並能與乙酐反應生成單乙酰衍生物。又能與羥氨反應生成單肟，但與醛類試劑不起作用。碘仿反應是陰性的。對濃硝酸呈特殊的顏色反應。

按文獻記載^[3]，對稱-苯三酚乙酐-2,4-雙甲醚(I)的性質與烏-1 極為相似，我們認為烏-1 與化合物 I 可能是同一物質。



茲參照前人的方法^[4]合成了化合物 I 及其乙酰衍生物(II)。並分別與烏-1 及其乙酰衍生物作了混熔點測定，結果都沒有降低。我們又將合成物(I)和烏-1 的紫外吸收光譜作了比較**，證明兩者是一樣的。因此，肯定烏-1 就是化合物 I。

據文獻記載^[5]，這化合物有殺滅腸蟲的功效。至於是否對血吸蟲有效，正在試驗中。

實驗部分

烏-1 的分離：將新採烏柏根皮(一九五六年六月採)於 70° 乾燥後，磨成粉末。取

* 1957 年二月二十三日收到。

** 文獻[6]記載的光譜因為數據不全不便比較。

630 克, 以 95% 乙醇 (3.8 升) 冷浸九日, 過濾。殘渣再以 95% 乙醇 (2.5 升) 冷浸九日, 再過濾。將兩次濾液合併, 減壓濃縮至糖漿狀, 加無水乙醇 150 毫升使溶, 過濾。濾液減壓除去溶劑, 殘留物以乙醚提取。醚提取液蒸去溶劑, 將殘留油狀物溶於石油醚 180 毫升中。過濾後, 濃縮至原體積的六分之一, 放置之, 即有無色柱狀結晶析出, 於石油醚中重結晶二次, 再於環己烷中重結晶一次。熔點 81° , 得 0.6 克 (約 0.1%)。本品不溶於水及 5% 碳酸氫鈉水溶液, 可溶於 5% 氫氧化鈉水溶液, 易溶於乙醚、氯仿、丙酮及乙醇中。對三氯化鐵溶液呈紫紅色。遇濃硝酸初呈藍色, 加熱轉呈紅色, 稀釋後再加氫氧化鈉生成不穩定的暗綠色。

分析: $C_{10}H_{12}O_4$

計算值%: C, 61.21; H, 6.17; $-OCH_3$, 31.63

實驗值%: C, 61.58; H, 6.42; $-OCH_3$, 31.36

分子量測定 (Rast 法):

計算值, 196

實驗值, 188

烏-1 脞: 取烏-1 結晶 110 毫克, 鹽酸脞氨 245 毫克, 加於吡啶及無水乙醇各一毫升的混合溶液中, 在水浴上迴流一小時, 放置冷卻。加 2N 鹽酸至微酸性, 即有結晶析出。濾出, 於乙醚及石油醚的混合物中重結晶, 得淡黃色柱狀晶體, 熔點 $108-110^{\circ}$ 。

分析: $C_{10}H_{13}O_4N$

計算值 %: C, 56.62; H, 6.38; N, 6.93

實驗值 %: C, 56.86; H, 6.20; N, 6.63

乙酰烏-1: 將烏-1 結晶 300 毫克, 無水醋酸鈉 150 毫克, 及乙酐 2 毫升混合, 於油

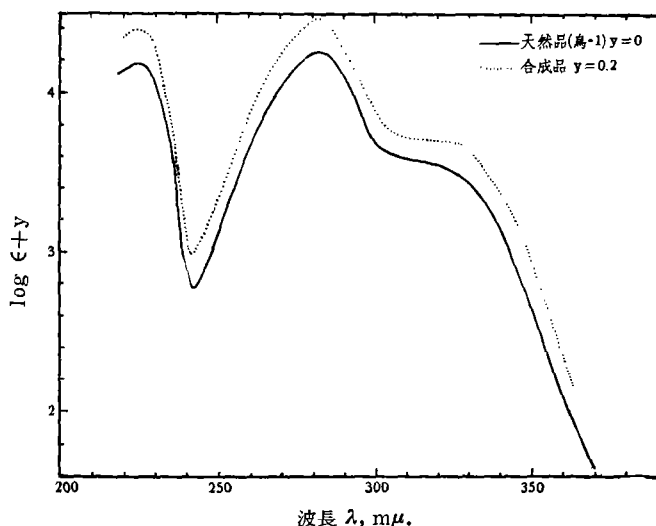


圖 1

浴上迴流四小時，放冷，傾入冰水中，即有沉澱析出。濾取沉澱，水洗後，乾燥。於無水乙醇中重結晶二次，得無色菱形晶體。熔點 $106-108^{\circ}$

分析： $C_{12}H_{14}O_5$

計算值 %：C, 60.50; H, 5.92

實驗值 %：C, 60.41; H, 5.97

對稱-苯三酚乙酮-2,4-雙甲醚(I)：按照 Belton 等的方法^[4]製備。熔點 81° 。與烏-1 混熔時熔點不變。其乙酰衍生物(II)熔點 $106-108^{\circ}$ ，與乙酰烏-1 混熔時熔點仍不變。

烏-1 及化合物 I 的紫外吸收光譜：用 Unicam SP 500 型分光光度計測定，以環己烷作溶劑。見圖 1。

摘 要

從治療腹水病的中藥烏桕根皮中提出兩種結晶成分，熔點分別為 81° 及 200° 。前者已經證明為已知物對稱-苯三酚乙酮-2,4-雙甲醚，後者尚待研究。

參 考 文 獻

- [1] 中醫雜誌, 399 (1956)。
- [2] 李時珍, “本草綱目”, 1173 頁(世界書局)。
- [3] Beilstein, “*Handbuch der org. Chem.*” 4th ed. **8**, 394, and Supplements, Springer, Berlin.
- [4] J. G. Belton, N. V. Nowlan and T. S. Wheeler, *Sci. Proc. Roy. Dublin Soc.*, **25**, 19(1949); *C. A.*, **43**, 7000 (1949).
- [5] A. R. Penfold and R. Grant, *Perfum. Essent. Oil Rec.*, **18**, 101 (1926); *Chem. Zentr.* **1927 I**, 3039; *J. Proc. Roy. Soc. N. S. Wales*, **60**, 169 (1926).
- [6] H. J. Schaeffer, W. M. Lauter and P. A. Foote, *J. Am. Pharm. Assoc.*, **43**, 43 (1954).

CHEMICAL INVESTIGATION OF THE ROOT BARK OF *SAPIUM SEBIFERUM* ROXB.

LIU CHU-TSIN and LOH JEN-YUNG

(*Institute of Organic Chemistry, Academia Sinica, Shanghai*)

and WU CHIH-HSING

(*East China Pharmaceutical College, Nanking*)

ABSTRACT

The isolation and identification of phloracetophenone 2,4-dimethyl ether from the root bark of *Sapium sebiferum* Roxb. (Chinese tallow tree) are reported.