

研究簡报

中藥烏柏根皮之初步化学研究*

朱元龙 徐擇鄰 刘宝善

中藥烏柏根皮是大戟科植物；学名为 *Sapium sebiferum* Roxb., 在我国古代已用作为利尿剂^[1]。本草綱目上亦記載：“烏柏根皮味苦，微温有毒，性沉而降；主治暴水，症癥积聚，疗头風，利水通腸，功胜大戟”^[2]。最近应用于日本血吸虫病患者，亦証明却有迅速导泻，消除腹水，縮小肝肿大，改善全身机能的作用^[3]。

关于烏柏根皮的化学成份迄今尙未見有人报告过；現我們从安徽宁国得来的材料，进行初步化学成份研究，提取得一种白色片状晶体，熔点 80—81°C，分子式为 $C_{10}H_{12}O_4$ ，含有酚基酮基及二个甲氧基；其乙醚化物 m.p. 104—106°C；溴化物 m.p. 188—189°C，2,4-二硝基苯胺 m.p. 227—229°C。据查对文献^[4-8]，該晶体可能即为花椒素 (Xanthoxylin)。为了进一步証明其确为花椒素，我們用藤黄酚按篠田及 Pratt 氏方法^[9,10]，合成了花椒素，合成品的熔点为 79—80°C 和自烏柏根皮提出之片晶混合熔点不下降。其紫外光吸收光譜，最大吸收峰均在 286m μ 处 ($\log \epsilon = 4.25$)，圖形基本上与我們所得的花椒素一致。因此証明此白色片状結晶即为花椒素無疑。

按花椒素早已在 1854 年由 Demselben 氏从芸香科山椒中获得^[4,5,11]；以后在花椒屬及菊科植物等中亦發現过^[6-8,12,13]。

实 驗

將烏柏根皮磨成細粉，加入 3 倍量之甲醇加热迴热，趁热过滤；如此处理三次。合并滤液，放冷，即有結晶性沉淀析出；滤取沉淀并在甲醇中重結晶，即得一种高熔点無色軟針状結晶（尙未深入研究）。滤液减压濃縮成 300ml，放冷，析出沉淀，滤出沉淀并轉溶于乙醚中再过滤，乙醚濃縮即有片状結晶析出（产量 0.3%）。將此粗結晶再溶于乙醚，并用 5% Na_2CO_3 溶液洗去杂质，再用水洗去碱，然后脫水濃縮即得白色結晶；在丙酮中重結晶数次后，即成白色閃光之片状結晶。m.p. 80—81°C。 R_f 0.88（以一份正丁醇，一份吡啶与二份饱和的氯化鈉水溶液为展开剂；用 Whatman No 1 滤紙；呈色剂为 Pauly 氏試剂）。

分析： $C_{10}H_{12}O_4$

計算值%：C, 61.22; H, 6.12

分析值%：C, 61.26; 61.38; H, 6.41, 6.33

* 1957 年 6 月 27 日收到。

分子量 204.7(冰点下降法)

本品用 Ziesel 氏法測知含二个甲氧基。

本品于乙醇中对三氯化鉄試液呈紫紅色;对 Millon 氏試剂生紅色沉淀,对 Brady 氏試剂^[14]生紅色沉淀;与氢氧化鈉及碘作用生成碘仿^[15]。

乙酰化衍生物的制备:取本品 0.5gm 加醋酐 2.5ml 及無水醋酸鈉 0.25gm, 在油浴上迴流二小时,放冷,加蒸溜水 20ml, 移置于冰箱中,不久即有白色結晶析出,过滤,并以水洗滌沉淀到洗液不呈酸性为止,之后在乙醚中重結晶数次,便得白色菱形結晶。m.p.104—106°C。

分析: $C_{12}H_{14}O_5$

計算值%: C, 60.49; H, 5.92

分析值%: C, 60.00, 60.04; H, 6.20, 6.20

溴化物衍生物的制备:取本品 0.3gm 溶于四氯化碳 20ml 中,在 4°C 下滴加 1% 溴之四氯化碳溶液直到不褪色为止。此时即有沉淀析出;将此沉淀于丙酮中重結晶二次,即得淡黄色柱状晶体。m.p.188—189°C。

分析: $C_{10}H_{11}O_4Br$

計算值%: C, 43.67; H, 4.03

分析值%: C, 43.70, 43.50; H, 4.05, 4.23

2, 4-二硝基苯胺的制备:取本品 0.3gm 溶于乙醇中,加入 2.5% 之 2, 4-二硝基苯胼硫酸盐之乙醇液 30ml 左右,放置过夜,即有橘紅色沉淀析出。将此沉淀于冰醋酸中重結晶二次,即得橘紅色柱状結晶。m.p. 227—229°C。

分析: $C_{18}H_{16}O_7N_4$

計算值%: N, 14.36

分析值%: N, 14.44, 14.66

結 論

从中藥烏柏根皮中获得一种白色片状結晶, m.p. 80—81°C, 分子式为 $C_{10}H_{12}O_4$ 。經測定其化学及物理性質并和作者合成之花椒素对照;証明該晶体与花椒素同为一物。其对日本血吸虫病之疗效正在試驗中。

本文元素分析由顧采仙、王式齐等同志担任,又本工作有張垵同志参加,謹此一并志謝。

参 考 文 献

- [1] 唐慎微, 政和經史証类备用本草 (政和本草), 卷十四, 四十七頁 (万历己卯版)。
- [2] 李时珍, 本草綱目, 35 卷, 62—63 頁 (商务万有文庫版)。
- [3] 安徽宁国县血吸虫病防治站中医治疗組經驗, 中医杂志 1956 年, 8 月号, 399 頁 (健康报, 1956 年 4 月 27 日 第三版)。
- [4] Demselben, *Ann.*, 1854, **89**, 251.
- [5] Jonas, R., *Chem. Zbl.*, 1909, I, 1566.
- [6] Semmler, F. W. und Schossberger, E., *Ber.*, 1911, **44**, 2885.
- [7] Yves René Naves et Pierre Ardizio., *Bull. Soc. Chim.*, France, 1950, 673.

- [8] Schaeffer, H. J., Lauter, W. M. and Fotte, P. A., *J. Am. Pharm. Assoc.*, 1954, **43**, 43.
[9] Pratt, D. D. and Robison, R., *J. C. S.*, 1924, 193.
[10] 篠田淳三, 日本藥學杂志, 1927, **548**, 845.
[11] Stenhouse, J., *Ann.*, 1858, **104**, 236.
[12] Thoms, H., *Chem. Zbl.*, 1915, II, 1186.
[13] Smith, T. and Smith, H., *Pharm. J.*, 1927, **119**, 688 (*C. A.*, **22**, 2241).
[14] Allen, C. F. H., *J. Am. Chem. Soc.*, 1930, **52**, 2955.
[15] Fuson, R. C. and Tullock, C. W., *J. Am. Chem. Soc.*, 1934, **56**, 1638.

A PRELIMINARY STUDY ON CHINESE DRUG "WU-CHIU", ROOT BARK OF *SAPIUM SEBIFERUM* ROXB.

CHU YUANG-LUNG, HSU CHE-LIN, LIU PAO-SHUAN

Abstract

The drug Wu-Chiu-Keng described in Pen-Tsao-Kang-Mu, the Chinese Materia Medica, as purgative and hydragogue has been used as diuretic in China for centuries. It is reported recently that this drug is effective against Schistosomiasis Japonicum. In view of the fact that so far no information regarding its chemical constituent has been reported, the present investigation was undertaken.

The material for this experiment was obtained from Ningko district, Anhui province. A crystalline substance melting at 80—81°C was isolated and its molecular formula was determined to be $C_{10}H_{11}O_4$. According to its chemical and physical properties it was identified to be xanthoxylin.