

# 漆叶化学成分的分​​离鉴定

穆怡含, 毕敬豆, 屈晓宇, 邓小宽, 高平

(四川大学生命科学学院 生物资源与生态环境教育部重点实验室, 成都 610065)

**摘要:** 为研究漆树(*Toxicodendron vernicifluum*)叶中的化学成分,利用硅胶柱色谱、C18中压柱色谱、高压制备色谱对漆树叶乙醇提取物的乙酸乙酯萃取部位进行分离纯化,根据化合物的波谱数据鉴定其结构.从中分离出8个化合物,分别鉴定为:没食子酸(1)、1,3,6-O-三没食子酰葡萄糖(2)、1,2,4,6-O-四没食子酰葡萄糖(3)、紫云英苷(4)、1,2,3,4,6-O-五没食子酰葡萄糖(5)、 $\beta$ -谷甾醇(6)、莽草酸(7)、黄杞苷(8).其中,化合物2、3、4、7、8是首次从该种植物中分离得到,化合物1、5、6为首次从该植物的叶中分离得到.

**关键词:** 漆树叶; 化学成分; 分离鉴定

中图分类号: R284.1

文献标识码: A

DOI: 10.19907/j.0490-6756.2022.026003

## Separation and identification of the chemical constituents of *Toxicodendron vernicifluum* leaves

MU Yi-Han, BI Jing-Dou, QU Xiao-Yu, DENG Xiao-Kuan, GAO Ping

(Key Laboratory of Bio-Resource and Eco-Environment of Ministry of Education,

College of Life Sciences, Sichuan University, Chendu 610065, China)

**Abstract:** In order to study the chemical constituents of *Toxicodendron vernicifluum* leaves, silica gel column chromatography, C18 medium pressure column chromatography and high pressure preparative chromatography were used to separate and purify the ethyl acetate portion of the ethanol extract from *Toxicodendron vernicifluum* leaves, and the structures of the compounds were identified by spectrum data. Eight compounds were isolated and identified as: gallic acid (1), 1,3,6-tri-O-galloyl- $\beta$ -D-glucose (2), 1,2,4,6-tetra-O-galloyl- $\beta$ -D-glucose (3), astragalins (4), 1,2,3,4,6-penta-O-galloyl- $\beta$ -D-glucose (5),  $\beta$ -sitosterol (6), shikimic acid (7), engeletin (8). Among them, compounds 2, 3, 4, 7 and 8 were isolated from this plant for the first time, and compounds 1, 5 and 6 were isolated from the leaves of the plant for the first time.

**Keywords:** Leaves of *Toxicodendron vernicifluum*; Chemical constituents; Separation and identification

## 1 引言

漆树(*Toxicodendron vernicifluum*)是漆树科(Anacardiaceae)漆属(*Toxicodendron*)植物,该植物为落叶乔木<sup>[1]</sup>.漆树在我国已有大约3000年

的栽培历史<sup>[2]</sup>,20世纪80年代筛选出农家品种97个、优良品种46个<sup>[3]</sup>,种质资源丰富.漆树具有重要的经济价值和文化意义,其树皮可分泌生漆,作为天然的树脂涂料,果皮可制漆蜡,果核可制取漆油,树干可作优质木料,树叶可作饲料<sup>[4,5]</sup>;髹漆艺

收稿日期: 2021-05-18

基金项目: 四川大学-自贡市人民政府战略合作项目(2019CDZG-17)

作者简介: 穆怡含(1996-),女,四川省攀枝花人,硕士研究生,主要研究领域为药用天然产物. E-mail:704802330@qq.com

通讯作者: 高平. E-mail:gaop@scu.edu.cn

术为人类积淀了丰富的文化财富<sup>[2]</sup>. 另外漆树还具有较高的药用价值. 据医药典籍记载, 其根、木心、皮、花、叶、籽等部位均可入药, 具有止血化瘀、镇痛、杀虫、治疗吐泻腹痛等功效<sup>[6]</sup>. 研究表明, 漆树的木质部富含黄酮, 生漆中的主要化学成分为: 漆酶、漆酚、漆多糖等<sup>[7,8]</sup>.

漆叶作为漆树的重要副产物, 尚未得到充分开发利用, 相关研究也未见报道. 本课题组前期研究发现漆叶具有较好的抑菌活性, 尤其是漆叶乙醇提取物的乙酸乙酯萃取部位抑菌效果最佳. 为深入研究漆叶的抑菌成分, 本实验选取漆叶乙醇提取物的乙酸乙酯萃取部位进行系统的化学成分研究, 以期提高漆叶的利用价值, 也为其相关产品的开发提供理论依据.

## 2 材料与方法

### 2.1 材料

2.1.1 实验材料 漆叶由四川蓝伯特生物技术有限责任公司鉴定并提供.

2.1.2 实验试剂 所有试剂均为分析纯或色谱纯、柱色谱用硅胶 200~300 目, 购于成都科龙化工试剂厂.

2.1.3 实验仪器 小型粉碎机(铂欧五金厂), R201D 真空旋转蒸发仪(巩义英峪高科仪器厂), SHZ 循环水式真空泵(巩义予华有限责任公司), 创新通恒 LC3000 高效液相色谱仪(UV3000 紫外检测器, P3000 高压输液泵), C<sub>18</sub> 柱(YMC-C18-10 μm), 超导脉冲傅立叶变换核磁共振波谱仪(Bruker AV II-400/600 MHz, 德国 Bruker 公司).

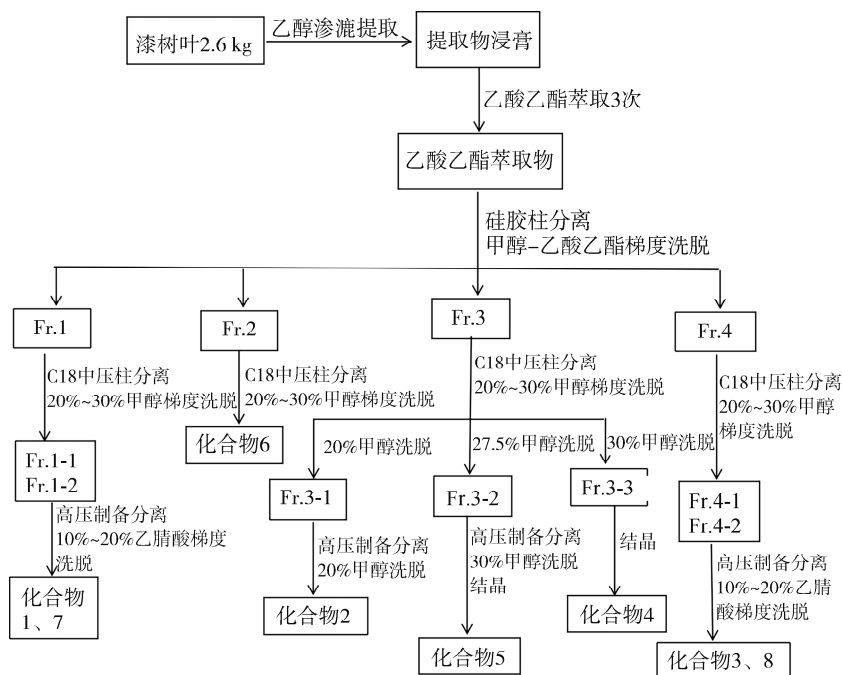


图 1 漆叶乙醇提取物乙酸乙酯萃取相的分离流程图

Fig. 1 Isolation procedures of ethylacetate fraction of ethanol extract from *Toxicodendron vernicifluum* L.

### 2.2 方法

2.2.1 提取 取干燥的漆叶 2.6 kg, 用粉碎机粉碎. 将粉碎后的漆叶用乙醇进行渗漉, 渗漉得到的药液经旋转蒸发仪浓缩, 直至没有醇味后加入少量水混悬, 用乙酸乙酯连续萃取 3 次, 合并萃取液旋转蒸干, 得到乙酸乙酯萃取物.

2.2.2 分离纯化 乙酸乙酯萃取物经甲醇溶解后加入硅胶搅拌均匀, 进行干法上样. 用甲醇-乙酸乙酯梯度洗脱, 经 TLC 薄层和 HPLC 检测后合并相似成分, 得到 4 个活性段(Fr. 1~Fr. 4). Fr. 1 经 C18 中压色谱柱, 用 20%~30% 甲醇梯度洗脱, 得

到 Fr. 1-1 和 Fr. 1-2 组分; Fr. 1-1 和 Fr. 1-2 经高压制备色谱, 以 10%~20% 乙腈梯度洗脱, 得到化合物 1 和化合物 7. Fr. 2 经 C18 中压色谱柱, 用 20%~30% 甲醇梯度洗脱, 得到化合物 6. Fr. 3 经 C18 中压色谱柱, 用 20%~30% 甲醇梯度洗脱, 得到 Fr. 3-1、Fr. 3-2 和 Fr. 3-3 组分, 将 Fr. 3-1 和 Fr. 3-2 经高压制备色谱, 分别用 20%、30% 的甲醇洗脱, 得到化合物 2 和 5; Fr. 3-3 结晶得到化合物 4. Fr. 4 经 C18 中压色谱柱, 用 20%~30% 甲醇梯度洗脱, 得到 Fr. 4-1 和 Fr. 4-2 组分; 经高压制备色谱, 以 10%~20% 乙腈梯度洗脱, 得到化合物 3 和 8.

### 3 化合物结构鉴定

化合物 1: 白色粉末,  $^1\text{H-NMR}$  (600 MHz,  $\text{CD}_3\text{OD}$ )  $\delta$ : 7.02 (2H, s, H-2, H-6);  $^{13}\text{C-NMR}$  (125 MHz,  $\text{CD}_3\text{OD}$ )  $\delta$ : 120.59 (C-1), 108.91 (C-2, 6), 145.81 (C-3, 5), 138.37 (C-4), 169.92 (C-7). 将该数据与文献[9]中的化合物没食子酸进行比对, 发现结构基本一致, 因此可以确定该化合物为没食子酸。

化合物 2: 白色粉末,  $^1\text{H-NMR}$  (500 MHz,  $\text{DMSO-d}_6$ )  $\delta$ : 7.16 (2H, s, H-2', 6'), 7.07 (2H, s, H-2'', 6''), 5.93 (1H, d,  $J=8.2$  Hz, H-1), 5.25 (1H, dd,  $J=9.1, 9.0$  Hz, H-2), 5.71 (1H, dd,  $J=8.2, 7.9$  Hz, H-3), 3.91 (1H, m, H-4), 3.95 (1H, m, H-5), 4.45 (1H, m, H-6a), 4.59 (1H, m, H-6b);  $^{13}\text{C-NMR}$  (125 MHz,  $\text{DMSO-d}_6$ )  $\delta$ : 93.44 (C-1), 71.13 (C-2), 76.10 (C-3), 64.21 (C-4), 75.38 (C-5), 63.82 (C-6), 140.55 (C-4'), 139.1 (C-4'', 4'''), 118.26 (C-1'), 119.72 (C-1''), 119.91 (C-1'''), 109.75 (C-2', 6'), 109.52 (C-2'', 6''), 109.48 (C-2''', 6'''), 145.89 (C-3', 5'), 146.47 (C-3'', 3''', 5'', 5'''), 164.84 (C-7'), 166.02 (C-7''), 166.89 (C-7'''). 将该数据与文献[10]中的化合物 1,3,6-O-三没食子酰葡萄糖进行比对, 发现结构基本一致, 因此可以确定该化合物为 1,3,6-O-三没食子酰葡萄糖。

化合物 3:  $^1\text{H-NMR}$  (400 MHz,  $\text{CD}_3\text{OD}$ )  $\delta$ : 7.12, 7.11, 7.07, 7.05 (each 2H, s, galloyl-H), 6.07 (1H, d,  $J=8.4$  Hz, H-1), 5.35 (1H, dd,  $J=8.4, 9.6$ , H-2), 5.32 (1H, t,  $J=9.5$  Hz, H-3), 4.56 (1H, dd,  $J=9.6, 9.9$  Hz, H-4), 4.21 (1H, m, H-5), 4.27 (1H, d,  $J=11.2$  Hz, H-6);  $^{13}\text{C-NMR}$  (100 MHz,  $\text{CD}_3\text{OD}$ )  $\delta$ : 92.49 (C-1), 73.21 (C-2), 73.17 (C-3), 72.42 (C-4), 70.75 (C-5), 62.30 (C-6), 120.57, 120.41, 120.34, 119.67 (C-1'  $\times 4$ ), 109.67, 109.67, 109.31, 109.16 (C-2'  $\times 4$  & C-6'  $\times 4$ ), 145.15, 145.18, 145.07, 145.09 (C-3'  $\times 4$  & C-5'  $\times 4$ ), 165.61, 164.98, 164.77, 164.23 (C-7'  $\times 4$ ). 将该数据与文献[11]中的化合物 1,2,4,6-O-四没食子酰葡萄糖进行比对, 发现结构基本一致, 因此可以确定该化合物为 1,2,4,6-O-四没食子酰葡萄糖。

化合物 4: 淡黄色粉末, 与盐酸-镁粉反应, 颜色变为红色; 与碘化铋钾反应, 无颜色变化。ESI-MSm/z: 692.38  $[\text{M} + \text{Na}]^+$ , 689.47  $[\text{M} - \text{H}]^-$ .  $^1\text{H-NMR}$  (500 MHz,  $\text{DMSO-d}_6$ )  $\delta$ : 8.02 (2H, d,  $J=8.9$  Hz, H-2', 6'), 6.86 (2H, d,  $J=8.8$  Hz, H-3', 5'), 12.68 (1H, s, 5-OH), 6.18 (1H, d,  $J=2.1$  Hz, H-

6), 6.40 (1H, d,  $J=2.1$  Hz, H-8), 5.43 (1H, d,  $J=7.5$  Hz, Glc-H-1), 3.06 ~ 3.53 (6H, m, Glc-H);  $^{13}\text{C-NMR}$  (125 MHz,  $\text{DMSO-d}_6$ )  $\delta$ : 177.89 (C-4), 161.69 (C-5), 164.22 (C-7), 160.34 (C-4'), 156.81 (C-8a), 156.37 (C-2), 133.21 (C-3), 130.64 (C-2', 6'), 121.06 (C-1'), 115.28 (C-3', 5'), 104.47 (C-4a), 101.43 (C-1''), 98.12 (C-6), 94.08 (C-8), 77.90 (C-3''), 76.43 (C-5''), 73.86 (C-2''), 69.34 (C-4''), 60.28 (C-6''). 将该数据与文献[12]中的化合物紫云英苷进行比对, 发现结构基本一致, 因此可以确定该化合物为紫云英苷。

化合物 5: 白色无定型粉末, 与三氯化铁反应为阳性, ESI-MSm/z: 963.88  $[\text{M} + \text{Na}]^+$ , 939.78  $[\text{M} - \text{H}]^-$ .  $^1\text{H-NMR}$  (600 MHz,  $\text{DMSO-d}_6$ )  $\delta$ : 6.96 (2H, s, H-2''''), 6.90 (2H, s, H-2'''), 6.83 (2H, s, H-2''), 6.80 (2H, s, H-2'), 6.75 (2H, s, H-2'), 6.35 (1H, d,  $J=9.7$  Hz, H-1), 5.42 (1H, dd,  $J=2.0, 9.7$  Hz, H-2), 5.93 (1H, t,  $J=9.6$  Hz, H-3), 5.44 (d,  $J=9.7$  Hz, H-4), 4.56 (m, H-5), 4.57 (1H, d,  $J=9.7$  Hz, H-6a), 4.29 (d,  $J=5.0$  Hz, H-6b).  $^{13}\text{C-NMR}$  (151 MHz,  $\text{DMSO-d}_6$ )  $\delta$ : 92.82 (C-1), 71.43 (C-2), 72.98 (C-3), 69.12 (C-4), 73.58 (C-5), 62.44 (C-6), 118.41 (C-1'), 109.22 (C-2', 6'), 146.16 (C-3', 5'), 139.54 (C-4'), 164.83 (C-7'), 118.81 (C-1''), 109.36 (C-2'', 6''), 146.03 (C-3'', 5''), 139.11 (C-4''), 165.64 (C-7''), 119.02 (C-1'''), 109.51 (C-2''', 6'''), 145.97 (C-3''', 5'''), 138.83 (C-4'''), 166.01 (C-7'''), 118.93 (C-1''''), 109.14 (C-2''', 6'''), 145.93 (C-3''', 5'''), 138.97 (C-4'''), 165.71 (C-7'''), 119.83 (C-1''''), 109.38 (C-2''', 6'''), 145.85 (C-3''', 5'''), 138.75 (C-4'''), 166.65 (C-7'''). 将该数据与文献[13]中的已知化合物 1,2,3,4,6-O-五没食子酰葡萄糖进行比对, 发现结构基本一致, 因此可以确定该化合物为 1,2,3,4,6-O-五没食子酰葡萄糖。

化合物 6: 无色针晶,  $^1\text{H-NMR}$  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ : 5.37 (1H, d,  $J=5.3$  Hz, H-6), 1.04 (3H, s, H-19), 0.97 (3H, d,  $J=6.8$  Hz, H-21), 0.86 (3H, d,  $J=7.8$  Hz, H-29), 0.84 (3H, d,  $J=7.0$  Hz, H-26), 0.85 (3H, d,  $J=6.4$  Hz, H-27), 0.66 (3H, s, H-18);  $^{13}\text{C-NMR}$  (100 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ : 36.79 (C-1), 29.16 (C-2), 71.84 (C-3), 39.77 (C-4), 140.71 (C-5), 121.73 (C-6), 31.84 (C-7), 31.76 (C-8), 50.10 (C-9), 36.27 (C-10), 20.13 (C-11), 37.45 (C-12), 42.31 (C-13), 56.88 (C-14), 24.07 (C-15),

28.92(C-16), 56.03(C-17), 11.84(C-18), 19.12(C-19), 37.76(C-20), 18.82(C-21), 34.07(C-22), 26.25(C-23), 45.88(C-24), 29.13(C-25), 19.92(C-26), 19.87(C-27), 23.14(C-28), 12.83(C-29). 将该数据与文献[14]中的已知化合物 $\beta$ -谷甾醇进行比对,发现结构基本一致,因此可以确定该化合物为 $\beta$ -谷甾醇.

化合物 7: 白色针晶.  $^1\text{H-NMR}$ (600 MHz,  $\text{CD}_3\text{OD}$ ) $\delta$ : 6.78(1H, s, H-2), 4.35(1H, s, H-3), 3.98(1H, dd,  $J=12.0, 5.2$  Hz, H-4), 3.67(1H, dd,  $J=7.2, 4.2$  Hz, H-5), 2.69(1H, dd,  $J=17.9, 4.8$  Hz, H-6a), 2.11(1H, dd,  $J=17.9, 5.3$  Hz, H-6b);  $^{13}\text{C-NMR}$ (125 MHz,  $\text{CD}_3\text{OD}$ ) $\delta$ : 129.27(C-1), 137.75(C-2), 72.13(C-3), 68.24(C-4), 67.18(C-5), 31.57(C-6), 167.98(C-7). 将该数据与文献[15]中的已知化合物莽草酸进行比对,发现结构基本一致,因此可以确定该化合物为莽草酸.

化合物 8: 白色粉末.  $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz,  $\text{DMSO}$ ) $\delta$ : 1.04(1H, d,  $J=6.0$  Hz, H-6''), 3.12~3.94(4H, m, H-2''~5''), 4.45(1H, brs, H-1''), 4.72(1H, d,  $J=10.4$  Hz, H-3), 5.18(1H, d,  $J=10.4$  Hz, H-2), 5.87(1H, d,  $J=2.0$  Hz, H-6), 5.91(1H, d,  $J=2.0$  Hz, H-8), 6.78(2H, d,  $J=8.4$  Hz, H-3', 5'), 7.31(2H, d,  $J=8.4$  Hz, H-2', 6'), 9.67(1H, s, 4'-OH), 10.87(1H, s, 7-OH), 11.82(1H, s, 5-OH);  $^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz,  $\text{DMSO}$ ) $\delta$ : 81.16(C-2), 75.63(C-3), 195.69(C-4), 163.60(C-5), 96.92(C-6), 167.36(C-7), 95.24(C-8), 162.31(C-9), 100.63(C-10), 126.58(C-1'), 128.62(C-2', 6'), 115.49(C-3', 5'), 157.87(C-4'), 101.14(C-1''), 70.29(C-2''), 70.51(C-3''), 71.56(C-4''), 68.80(C-5''), 17.47(C-6''). 将该数据与文献[16]中的已知化合物黄杞苷进行比对,发现结构基本一致,因此可以确定该化合物为黄杞苷.

## 4 结 论

此次分离得到的化合物主要分为三大类,即黄酮类、酚酸类和甾醇类物质. 其中化合物 2、3、4、7、8 是首次从该种植物中分离得到,化合物 1、5、6 是

首次从该种植物的叶中分离得到. 此结果拓宽了对于漆叶物质基础的认识,同时为漆叶抑菌产品质量控制标准的制定及合理有效的开发利用该资源提供了科学依据.

## 参考文献:

- [1] 郑勉, 闵天禄. 中国植物志[M]. 北京: 科学出版社, 1980: 45.
- [2] 贺娜, 张飞龙, 张瑞琴. 漆树资源、环境与人类文化[J]. 中国生漆, 2011, 30: 19.
- [3] 张鹏, 廖声熙, 崔凯, 等. 中国漆树资源与品种现状及产业发展前景[J]. 世界林业研究, 2013, 26: 65.
- [4] 张婷婷, 李艳, 任红艳, 等. 漆树果实资源的开发和利用[J]. 中国生漆, 2020, 39: 34.
- [5] 吕虎强, 李艳, 刘帅, 等. 生漆的生物学活性与结构修饰研究进展[J]. 化学研究与应用, 2020, 32: 896.
- [6] 车鸿钧. 干漆的药用价值[J]. 中国生漆, 1984(3): 45.
- [7] 张娟妮, 任红艳, 李艳, 等. 漆树的药用保健价值[J]. 中国生漆, 2021, 40: 40.
- [8] Oshima R, Kumanotani J. Structural studies of plant gum from sap of the lac tree, *Rhus verniciifera* [J]. Carbohydr Res, 1984, 127: 43.
- [9] 方勇. 海南产大叶仙茅化学成分的研究[D]. 合肥: 安徽医科大学, 2019.
- [10] 赵锐, 郭安军, 李新路, 等. 老鹳草的化学成分研究[J]. 中国现代中药, 2018, 20: 262.
- [11] Sugimoto K, Nakagawa K, Hayashi S, et al. Hydrolyzable tannins as antioxidants in the leaf extract of eucalyptus globulus possessing tyrosinase and hyaluronidase inhibitory activities [J]. Food Sci Technol Res, 2009, 15: 331.
- [12] 刘雨. 野棉花化学成分研究[D]. 恩施: 湖北民族大学, 2019.
- [13] 任源. 没食子化学成分及溃结安灌肠剂的研究[D]. 乌鲁木齐: 新疆医科大学, 2005.
- [14] 赵锐, 郭安军, 李新路, 等. 老鹳草的化学成分研究[J]. 中国现代中药, 2018, 20: 262.
- [15] 杨智, 孙国太, 邸迎彤, 等. 茶褐牛肝菌化学成分研究[J]. 热带亚热带植物学报, 2018, 26: 309.
- [16] 陆弘, 周福军, 单淇, 等. 黄杞叶化学成分的分离与鉴定[J]. 沈阳药科大学学报, 2016, 33: 945.

### 引用本文格式:

中文: 穆怡含, 毕敬豆, 屈晓宇, 等. 漆叶化学成分的研究[J]. 四川大学学报: 自然科学版, 2022, 59: 026003.

英文: Mu Y H, Bi J D, Qu X Y, et al. Separation and identification of the chemical constituents of *Toxicodendron verniciifluum* leaves [J]. J Sichuan Univ: Nat Sci Ed, 2022, 59: 026003.