

鬼箭羽化学成分的研究(III)

刘 赞¹, 周 欣^{1,2*}, 龚小见^{1,2}, 赵 超^{1,2}, 陈华国^{1,2}

(1 贵州师范大学天然药物质量控制研究中心, 贵州 贵阳 550001; 2 贵州师范大学贵州省山地环境信息系统与生态环境保护重点实验室, 贵州 贵阳 550001)

摘 要:目的 研究鬼箭羽 *Euonymus alatus* 的化学成分。方法 采用硅胶、Sephadex LH-20、大孔树脂、制备高效液相色谱仪等柱色谱及重结晶等方法分离纯化, 通过理化常数测定和光谱分析鉴定化合物的结构。结果 从中分离得到 10 个化合物, 分别鉴定为 3 β -羟基-21 α H-何帕-22(29)-烯-30-醇(1)、2 α , 3 β -二羟基乌苏-12-烯-28-酸(2)、1, 30-三十烷二醇(3)、正辛烷(4)、正壬烷(5)、正二十四烷酸(6)、 β -胡萝卜苷(7)、羽扇豆醇(8)、山柰酚(9)、2, 4-二羟基-3, 6-二甲基苯甲酸甲酯(10)。结论 化合物 1~6 为首次从该植物中得到, 其中化合物 1~5 首次从该属植物中分离得到。

关键词: 鬼箭羽; 3 β -羟基-21 α H-何帕-22(29)-烯-30-醇; 2 α , 3 β -二羟基乌苏-12-烯-28-酸

中图分类号: R284.1

文献标识码: A

文章编号: 0253-2670(2010)11-1780-02

鬼箭羽为卫矛科卫矛属植物卫矛 *Euonymus alatus* (Thunb.) Sieb. 具翅状物的枝条或翅状附属物, 是一味传统的中药, 收载于《贵州省中药材、民族药材质量标准》(2003 年版)^[1-2]。药理研究表明鬼箭羽具有降血糖、调血脂、延缓动脉粥样硬化、抑菌、抗炎及抗氧化作用等, 近年来, 临床用于治疗糖尿病、高血脂症、动脉硬化等, 效果显著^[3-4]。本实验对其化学成分进行研究, 分离得到 10 个化合物, 经理化鉴定和波谱分析, 分别鉴定为 3 β -羟基-21 α H-何帕-22(29)-烯-30-醇(1)、2 α , 3 β -二羟基乌苏-12-烯-28-酸(2)、1, 30-三十烷二醇(3)、正辛烷(4)、正壬烷(5)、正二十四烷酸(6)、 β -胡萝卜苷(7)、羽扇豆醇(8)、山柰酚(9)、2, 4-二羟基-3, 6-二甲基苯甲酸甲酯(10)。化合物 1~6 为首次从该植物中得到, 其中化合物 1~5 首次从该属植物中分离得到。

1 材料和仪器

鬼箭羽(市售)经贵州师范大学天然药物质量控制研究中心陈华国老师鉴定为卫矛科卫矛属植物卫矛 *Euonymus alatus* (Thunb.) Sieb.。

Inovo 400 MHz 核磁共振波谱仪(美国 Varian 公司), JOEL-ECX500 型 500 MHz 核磁共振仪(日本电子株式会社), 以 TMS 为内标; XT-4 型显微熔点测定仪, 北京泰克仪器有限公司; GCM-QP2010 质谱仪联用仪(日本岛津公司); Waters 2545 制备高效液相色谱仪(美国 Waters 公司)。Sephadex LH-20(瑞典 Amersham 公司); 薄层色谱硅胶 H, GF₂₅₄ (10~40 μ m), 柱色谱硅胶(200~300

目)均为青岛海洋化工厂产品。其余试剂均为分析纯。

2 提取与分离

鬼箭羽的茎和叶(26 kg)经粉碎后, 用 80% 乙醇回流提取 3 次, 分别提取 2、1、1 h, 提取液浓缩成膏, 加水分散, 然后分别用醋酸乙酯、正丁醇萃取。其中醋酸乙酯部分得浸膏 480 g, 经硅胶柱色谱分离, 用石油醚-醋酸乙酯(50:1 $\rightarrow$ 10:1 $\rightarrow$ 1:1)梯度洗脱, TLC 检测合并相同组分, 并经多次硅胶柱色谱、葡聚糖 Sephadex LH-20 柱色谱及结晶纯化, 得化合物 1(30 mg)、2(20 mg)、3(37 mg)、4(11 mg)、5(7 mg)、6(20 mg)、8(31 mg)、10(19 mg); 正丁醇部位得浸膏 370 g, 经大孔树脂 D-101 柱色谱, 依次用水及 10%、30%、50%、70%、95% 乙醇洗脱, 经反复硅胶柱色谱、葡聚糖 Sephadex LH-20 柱色谱分离得到化合物 7(170 mg)、9(29 mg)。

3 结构鉴定

化合物 1: 白色晶体(石油醚-醋酸乙酯), EIMS m/z : 472 [M]⁺, ¹H-NMR(500 MHz, CDCl₃) δ : 0.76(3H, s, CH₃), 0.78(3H, s, CH₃), 0.82(3H, s, CH₃), 0.94(3H, s, CH₃), 0.97(3H, s, CH₃), 1.03(3H, s, CH₃), 3.18(1H, d, J = 11.5 Hz, H-3), 4.12(2H, d, J = 6.9 Hz, H-30), 4.95(1H, s, 29-H α), 4.90(1H, s, 29-H β); ¹³C-NMR(125 MHz, CDCl₃) δ : 27.8(C-1), 29.5(C-2), 79.1(C-3), 38.9(C-4), 49.5(C-5), 17.8(C-6), 34.4(C-7), 38.8(C-8), 43.1(C-9), 37.2(C-10), 28.1(C-11), 27.5(C-12), 42.8

①收稿日期: 2010-05-28

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(30760293); 贵州省发展和改革委员会项目(黔发改高技[2008]1600号)

* 通讯作者 周 欣 Tel: (0851) 6690018 E-mail: alice9800@sina.com

(C-13), 38. 1(C-14), 31. 8(C-15), 26. 7(C-16), 50. 5(C-17), 39. 9(C-18), 35. 5(C-19), 29. 7(C-20), 40. 9(C-21), 154. 9(C-22), 16. 2(C-23), 16. 1(C-24), 21. 1(C-25), 15. 5(C-26), 14. 5(C-27), 18. 4(C-28), 106. 9(C-29), 55. 3(C-30)。以上数据与文献报道的 β -羟基-21 α H-何帕-22(29)-烯-30-醇^[5]相符, 故鉴定化合物 1 为 β -羟基-21 α H-何帕-22(29)-烯-30-醇。

化合物 2: 白色粉末(氯仿-甲醇), mp 265~267 °C; EIMS m/z : 472[M]⁺, 248, 233, 219, 203, 189, 133. ¹H-NMR(400 MHz, DMSO- d_6) δ : 1. 00, 0. 90, 0. 88, 0. 87, 0. 78, 0. 71, 0. 67(7 $\times$ CH₃), 2. 69(1H, d, J =9. 6 Hz, H-3), 3. 34(1H, m, H-2), 5. 12(1H, m, H-12), 11. 95(1H, br s, 28-COOH); ¹³C-NMR(100 MHz, DMSO- d_6) δ : 47. 0(C-1), 67. 2(C-2), 82. 3(C-3), 38. 9(C-4), 54. 7(C-5), 18. 1(C-6), 32. 7(C-7), 40. 1(C-8), 47. 1(C-9), 37. 6(C-10), 23. 3(C-11), 124. 5(C-12), 138. 3(C-13), 41. 7(C-14), 27. 5(C-15), 23. 3(C-16), 46. 9(C-17), 52. 4(C-18), 38. 4(C-19), 38. 5(C-20), 30. 2(C-21), 36. 4(C-22), 28. 9(C-23), 16. 5(C-24), 17. 0(C-25), 17. 1(C-26), 23. 8(C-27), 178. 4(C-28), 17. 2(C-29), 21. 1(C-30)。以上数据与文献报道的数据^[6]一致, 故化合物 2 鉴定为 2 α , 3 β -二羟基乌苏-12-烯-28-酸。

化合物 3: 白色粉末(石油醚-醋酸乙酯), mp 77~78 °C。EIMS m/z : 454[M]⁺, 418, 390~55 为以相差 14 递减的[C_nH_{2n}⁺]和[C_nH_{2n-1}⁺]系列烃基碎片离子; ¹H-NMR(CDCl₃) δ : 3. 64(4H, m, J =6. 8 Hz), 故鉴定为 1, 30-三十烷二醇。

化合物 4: 无色透明油状液体。EIMS m/z : 113[M]⁺及一系列失去 CH₂ 的碎片峰: 113, 99, 85, 71, 57, 43. ¹H-NMR(400 MHz, CDCl₃) δ : 0. 94(6H, t, CH₃ $\times$ 2), 1. 15~1. 25(12H, m, CH₂ $\times$ 6), 为典型的长链脂肪烷烃氢谱特征, 进一步参考文献报道^[7]鉴定该化合物为正辛烷。

化合物 5: 无色透明油状液体。EIMS m/z : 127[M]⁺及一系列失去 CH₂ 的碎片峰: 113, 99, 85, 71, 57, 43. ¹H-NMR(400 MHz, CDCl₃) δ : 0. 95(6H, t, J =7. 2 Hz, 2CH₃), 1. 14~1. 25(14H, m, CH₂ $\times$ 7), 为典型的长链脂肪烷烃氢谱特征, 进一步参考文献报道^[8]鉴定该化合物为正壬烷。

化合物 6: 无色油状液体(石油醚), 硫酸-乙醇显色显紫红色。EIMS m/z : 368[M]⁺, 344(7. 3),

353(16. 3), 297(3. 9), 241(5. 4)。¹H-NMR(CDCl₃) δ : 0. 88(3H, t, J =6. 8 Hz), 1. 25(4H, br s), 1. 63(2H, m), 2. 35(2H, t, J =7. 4 Hz)。以上数据与已知化合物正二十四烷酸进行比较, 质谱数据基本一致^[9], 故鉴定为正二十四烷酸。

化合物 7: 白色粉末(氯仿-甲醇), mp 293~296 °C。该化合物的核磁数据与文献报道胡萝卜苷的核磁数据^[10]基本一致, 故鉴定化合物 7 为 β -胡萝卜苷。

化合物 8: 无色晶体(石油醚-醋酸乙酯), mp 174~175 °C。该化合物的核磁数据与文献报道羽扇豆醇的核磁数据^[11]基本一致, 故鉴定化合物 8 为羽扇豆醇。

化合物 9: 黄色晶体(氯仿-甲醇), mp 258~260 °C。盐酸-镁粉反应显阳性; 与对照品共 TLC, 其 R_f 值一致, 混合熔点不下降, 故确定化合物 9 为山柰酚。

化合物 10: 无色晶体(石油醚-醋酸乙酯), mp 139~140 °C。该化合物的核磁数据与文献报道的核磁数据^[12]基本一致, 故鉴定化合物为 10 为 2, 4-二羟基-3, 6-二甲基苯甲酸甲酯。

致谢: 中国科学院贵州省天然产物重点实验室张建新副研究员和王道平助理研究员在核磁数据和质谱数据测试方面给予的支持。

参考文献:

- [1] 江苏新医学院. 中药大辞典[M]. 上海: 上海科学技术出版社, 1986
- [2] 贵州省药品监督管理局. 贵州省中药材、民族药材质量标准(2003年版)[M]. 贵阳: 贵州科技出版社, 2003
- [3] 郎素梅, 朱丹妮, 徐伯阳, 等. 中药鬼箭羽降糖有效部位的药效学和化学研究[J]. 中国药科大学学报, 2003, 34(2): 128-131
- [4] 彭利, 李忠业, 鲍宜桂. 复方鬼箭羽汤改善高血压病胰岛素抵抗和血液流变学的临床研究[J]. 广州中医药大学学报, 2007, 24(1): 14-17
- [5] Lui W H, Li M M. Two new triterpenoids from *Rhodomystus tomentosa* [J]. *Phytochemistry*, 1976, 15: 1741-1743
- [6] 谈满良, 汪治, 周立刚, 等. 蓝桉果实中的五环三萜化学成分[J]. 天然产物研究与开发, 2007, 19: 232-234
- [7] 于德泉, 杨峻山. 分析化学手册[M]. 核磁共振波谱分析. 北京: 化学工业出版社, 1999
- [8] 董彩霞, 史社坡, 武可泗, 等. 棉团铁线莲化学成分研究 I [J]. 中国中药杂志, 2006, 31(20): 1696-1699
- [9] 朴慧顺, 金光洙. 小叶锦鸡儿石油醚提取物化学成分研究[J]. 时珍国医国药, 2007, 18(1): 111-112
- [10] 巩红飞, 杨爱梅, 柳军玺, 等. 甘肃棘豆的化学成分研究[J]. 中草药, 2010, 41(2): 187-190
- [11] 董胜强, 黄娟, 王冰岚, 等. 肿节风化学成分的研究[J]. 中草药, 2010, 41(2): 198-201
- [12] 方振峰, 李占林, 王宇, 等. 鬼箭羽的化学成分研究[J]. 中草药, 2007, 38(6): 810-812