

- Taraxacum formosanum* [J]. *Chem Pharm Bull*, 2003, 51 (5): 599-601.
- [9] Hideharu S, Chiemi I, Katsumi S, *et al.* A general synthetic route for 1-substituted 4-oxygenated-carboline (synthetic studies on indoles and related compounds) [J]. *Tetrahedron*, 1997, 53(5): 1593-1606.
- [10] Kiyosei T, Tsubasa S, Chalerm S, *et al.* Synthesis and evaluation of β -carboline cations as new antimalarial agents based on π -Delocalized lipophilic cation (DLC) hypothesis [J]. *Chem Pharm Bull*, 2005, 53(6): 653-661.
- [11] Taichi O, Kazuo K. Alkaloids from *Picrasma javanica* growing in Indonesia [J]. *Shoyakugaku Zasshi*, 1987, 41 (4): 338-340.
- [12] Kazuo K, Taichi O, Keiji I, *et al.* β -Carboline alkaloids from *Picrasma quassioides* (D. Don) Benn [J]. *Phytochemistry*, 1990, 29(9): 3060-3061.

鬼箭羽的化学成分研究

方振峰¹, 李占林¹, 王 宇¹, 李 文², 华会明^{1*}

(1. 沈阳药科大学中药学院, 辽宁 沈阳 110016; 2. 沈阳药科大学药学院, 辽宁 沈阳 110016)

摘要:目的 研究鬼箭羽 *Euonymus alatus* 的化学成分。方法 利用硅胶、Sephadex LH-20、开放 RP-C₁₈ 柱色谱以及 PTLC 分离, 经理化常数测定, 结合 ¹H-NMR、¹³C-NMR、EI-MS 鉴定结构。结果 从鬼箭羽 95% 乙醇提取物的氯仿萃取层中分得 9 个化合物, 分别鉴定为表木栓醇(I)、豆甾-4-烯-3-酮(II)、6 β -羟基-豆甾-4-烯-3-酮(III)、 β -谷甾醇(IV)、2,4-二羟基-3,6-二甲基苯甲酸甲酯(V)、2,4-二羟基-6-甲基苯甲酸甲酯(VI)、4-甲基-7-甲氧基异苯并呋喃酮(VII)、香草醛(VIII)、正二十八烷醇(IX)。结论 化合物 VII 为一新天然产物, 化合物 V~VIII 首次从该属植物中得到。

关键词: 鬼箭羽; 4-甲基-7-甲氧基-异苯并呋喃酮; 新天然产物

中图分类号: R284.1

文献标识码: A

文章编号: 0253-2670(2007)06-0810-03

Chemical constituents from wing twigs of *Euonymus alatus*

FANG Zhen-feng¹, LI Zhan-lin¹, WANG Yu¹, LI Wen², HUA Hui-ming¹

(1. School of Chinese Materia Medica, Shenyang Pharmaceutical University, Shenyang 110016, China;

2. School of Pharmacy, Shenyang Pharmaceutical University, Shenyang 110016, China)

Abstract: **Objective** To study the chemical constituents from the wing twigs of *Euonymus alatus*.

Methods Compounds were isolated and purified repeatedly on silica gel, Sephadex LH-20, open RP-C₁₈ column chromatographies and PTLC, and their chemical structures were elucidated by their physicochemical properties and spectral data, such as ¹H-NMR, ¹³C-NMR, and EI-MS. **Results** Nine compounds were obtained and identified as: epifriedelinol (I), stigmast-4-en-3-one (II), 6 β -hydroxy-stigmast-4-en-3-one (III), β -sitosterol (IV), methyl 2, 4-dihydroxy-3, 6-dimethyl benzoate (V), methyl 2, 4-dihydroxy-6-methyl benzoate (VI), 7-methoxy-4-methylphthalide (VII), vanillin (VIII), *n*-octacosanol (IX). **Conclusion**

Compound VII is first reported as a natural product. Compounds V—VIII are reported from plants of *Euonymus* L. for the first time.

Key words: *Euonymus alatus* (Thunb.) Sieb.; 7-methoxy-4-methylphthalide; new natural product

鬼箭羽又名卫矛, 为卫矛科卫矛属植物卫矛 *Euonymus alatus* (Thunb.) Sieb. 的带翅嫩枝或枝翅。其性寒, 味苦, 归肝经, 有破血、通经、杀虫之功效。主要分布于我国北部、中部及华北、西南各地区。鬼箭羽化学成分复杂, 目前国内外对其化学成分的报道有黄酮和黄酮苷、生物碱、强心苷、五环三萜、甾

体、有机酸等化合物^[1]。为促进该药用植物的开发利用, 揭示其活性物质基础, 笔者对其化学成分进行了研究, 从鬼箭羽 95% 乙醇提取物的氯仿萃取层中分离鉴定了 9 个化合物, 分别为表木栓醇(epifriedelinol, I)、豆甾-4-烯-3-酮(stigmast-4-en-3-one, II)、6 β -羟基-豆甾-4-烯-3-酮(6 β -hydroxy-stigmast-4-

en-3-one, III)、 β -谷甾醇(β -sitosterol, IV)、2,4-二羟基-3,6-二甲基苯甲酸甲酯(methyl 2,4-dihydroxy-3,6-dimethyl benzoate, V)、2,4-二羟基-6-甲基苯甲酸甲酯(methyl 2,4-dihydroxy-6-methyl benzoate, VI)、4-甲基-7-甲氧基异苯并呋喃酮(7-methoxy-4-methylphthalide, VII)、香草醛(vanillin, VIII)、正二十八烷醇(*n*-octacosanol, IX)。化合物VII为一新天然产物,化合物V~VIII为首次从该属植物中得到。

1 仪器和材料

鬼箭羽购自辽宁省药材公司,由沈阳药科大学孙启时教授鉴定为卫矛属植物卫矛 *E. alatus* (Thunb.) Sieb. 的带翅嫩枝或枝翅。

熔点用日本 Yanaco MP-S3 型显微熔点仪测定(未校正);NMR 谱用 Bruker-ARX-300 型核磁共振光谱仪测定(TMS 内标);MS 用日本岛津 GCMS-5050A 气质联用仪直接进样测定;薄层色谱及制备薄层色谱用硅胶 GF₂₅₄(10~40 μ m),柱色谱用硅胶(200~300 目)均为青岛海洋化工厂生产。Sephadex LH-20 为 Pharmacia 产品,RP-C₁₈ 为 YMC 公司产品。色谱溶剂为 AR 级。

2 提取和分离

鬼箭羽 20 kg,用 95%乙醇回流提取 3 次,分别为 3、2、2 h,提取液浓缩至无醇味,分别用石油醚、氯仿、醋酸乙酯、正丁醇等体积萃取,萃取液浓缩,得到石油醚浸膏 128 g、氯仿浸膏 270 g、醋酸乙酯浸膏 70 g、正丁醇浸膏 39.8 g。

取氯仿浸膏 200 g 经硅胶(200~300 目)柱色谱分离,用石油醚-丙酮系统梯度洗脱。100:2 洗脱部分,其中 Fr. 90~120 经氯仿重结晶得到化合物 I (8 mg)。100:3 洗脱部分,Fr. 142 得到化合物 IX (5 mg);Fr. 140~158 经 Sephadex LH-20 (CHCl₃-MeOH 1:1)、PTLC、重结晶等处理得到化合物 II (3 mg)。100:5 洗脱部分,Fr. 185~199 经反复硅胶柱色谱分离、Sephadex LH-20 (CHCl₃-MeOH 1:1)纯化,得到化合物 V (4 mg);Fr. 200~220 经硅胶柱色谱分离,得到化合物 IV (24 mg);Fr. 221~259 经 Sephadex LH-20 (CHCl₃-MeOH 1:1)分离,其中 Sub. Fr. 18~30 部分经反复硅胶柱色谱分离,得到化合物 VI (2 mg)、VIII (2 mg)。100:10 洗脱部分,经反复硅胶柱色谱分离,得到化合物 VII (3 mg)。100:20 洗脱部分,经 Sephadex LH-20 (CHCl₃-MeOH 1:1)分离,其中 Fr. 17~34 部分经硅胶柱色谱分离,再经开放 RP-C₁₈ 柱色谱分离,80%醇洗

脱部分得到化合物 III (3 mg)。

3 结构鉴定

化合物 I:无色片状晶体,mp 269~271 $^{\circ}$ C(氯仿)。与已知化合物表木栓醇比较^[2],二者光谱数据基本一致,故鉴定为表木栓醇。

化合物 II:无色针晶,mp 135~137 $^{\circ}$ C(石油醚,60~90 $^{\circ}$ C)。与已知化合物豆甾-4-烯-3-酮比较^[3],光谱数据基本一致,故鉴定该化合物为豆甾-4-烯-3-酮。

化合物 III:无色针晶。与已知化合物 6 β -羟基-豆甾-4-烯-3-酮比较^[3],二者光谱数据基本一致,故鉴定该化合物为 6 β -羟基-豆甾-4-烯-3-酮。

化合物 IV:无色针晶,mp 141~142 $^{\circ}$ C(石油醚-醋酸乙酯)。10%硫酸乙醇显紫红色,与对照品 β -谷甾醇共薄层色谱,Rf 值一致,故鉴定该化合物为 β -谷甾醇。

化合物 V:无色针晶,mp 140~141 $^{\circ}$ C(石油醚-醋酸乙酯)。¹H-NMR (CDCl₃) δ : 2.10 (3H, s, 6-CH₃), 2.46 (3H, s, 3-CH₃), 3.92 (3H, s, -COOCH₃), 6.21 (1H, s, H-5), 4.99 (1H, s, 4-OH), 12.01 (1H, s, 2-OH)。¹³C-NMR (CDCl₃) δ : 172.6 (-COOCH₃), 105.2 (C-1), 158.0 (C-2), 108.5 (C-3), 163.1 (C-4), 110.5 (C-5), 140.1 (C-6), 24.08 (6-CH₃), 7.64 (3-CH₃), 51.8 (-COOCH₃)。与已知化合物 2,4-二羟基-3,6-二甲基苯甲酸甲酯比较^[4],光谱数据基本一致,故鉴定该化合物为 2,4-二羟基-3,6-二甲基苯甲酸甲酯。

化合物 VI:无色针晶,与化合物 V 的 ¹H-NMR 图谱对照,二者比较相似,其中 δ 11.76 (1H, s) 为缔合的 2 位酚羟基,3.93 (3H, s) 为甲酯结构中的甲氧基信号;2.49 (3H, s) 为一甲基信号,5.10 (1H, s) 为一酚羟基信号;此外 ¹H-NMR 中多了 1 个芳香质子信号,而少了一个甲基信号,且 2 个芳香质子 δ 6.27, 6.23 之间偶合常数为 2.4 Hz,表明其为间位偶合,根据 2 个芳香质子偏高场的化学位移,判断芳香质子在 4、6 位,故确定 VI 的结构为 2,4-二羟基-6-甲基苯甲酸甲酯。

化合物 VII:无色片状结晶,mp 141~142 $^{\circ}$ C(石油醚-醋酸乙酯)。EI-MS *m/z*: 178 (M⁺), 97, 77, 65, 51, 推测该化合物中含有苜基。¹H-NMR (CDCl₃) δ : 7.38 (1H, d, *J* = 8.4 Hz, H-5), 6.85 (1H, d, *J* = 8.4 Hz, H-6) 为邻位偶合的 2 个芳香质子信号;3.97 (3H, s) 为 -OCH₃, 5.16 (2H, s, H-2) 为 -OCH₂-, 2.25 (3H, s) 为 -CH₃。¹³C-NMR (CDCl₃) 显示有 10 个碳信

号,其中 δ 169.6(C-1)为一酯羰基碳信号, δ 68.2(C-3)为-OCH₂-中碳信号, δ 56.0为-OCH₃, δ 16.4为-CH₃, δ 156.9(C-7),147.8(C-3a),136.7(C-5),123.3(C-4),112.9(C-7a),110.7(C-6)为6个芳香碳信号。综上所述,推测为一异苯并呋喃酮母核结构的化合物。与4-甲基-7-甲氧基异苯并呋喃酮比较^[5],二者¹H-NMR和熔点数值一致,故鉴定该化合物为4-甲基-7-甲氧基异苯并呋喃酮,即7-methoxy-4-methylphthalide。

化合物Ⅷ:无色针晶,mp 82~84℃(氯仿),三氯化铁反应为阳性。¹H-NMR(CDCl₃) δ :3.98(3H, s)为-OCH₃,9.75(1H, s)为一醛基质子,6.20(1H, s, Ar-OH),7.04(1H, d, J =8.4 Hz),7.45(1H, dd, J =8.4, 1.8 Hz),7.42(1H, d, J =1.8 Hz),推测可能为香草醛或异香草醛。根据熔点(香草醛 mp 81~84℃,异香草醛 mp 113~115℃),鉴定该化合物为香草醛。

化合物Ⅸ:白色粉末,mp 83~85℃(丙酮)。与

已知化合物正二十八烷醇进行比较^[6],光谱数据基本一致,故鉴定为正二十八烷醇。

致谢:核磁共振谱和质谱由本校测试中心测定。

References:

- [1] Jiangsu New Medical College. *Dictionary of Chinese Materia Medica* (中药大辞典) [M]. Shanghai: Shanghai Scientific and Technical Publishers, 1977.
- [2] Yuan J Z, Su Q S. A study on the chemical constituents of the leaves of *Quercus acutissima* Carruth [J]. *J Shenyang Pharm Univ* (沈阳药科大学学报), 1999, 16(1): 60-62.
- [3] Maria D G, Pietro M, Lucio P. Stigmasterols from *Typha latifolia* [J]. *J Nat Prod*, 1990, 53(6): 1430-1435.
- [4] Zheng W P, Tang Y P, Lou F C. Study on the constituents of *Dendrobium chrysseum* Rolfe [J]. *J China Pharm Univ* (中国药科大学学报), 2000, 31(1): 5-7.
- [5] Jan E, Andrzej J, Aleksandra K S. Application of organolithium and related reagents. Part 13. Synthetic strategies based on aromatic metallation. A concise regiospecific conversion of benzoic acids into 4-hydroxy-1-arylnaphthalenes [J]. *Tetrahedron*, 1993, 49(4): 929-938.
- [6] Dobhal M P, Agrawal V P, Joshi B C. Phytochemical investigation of *Euonymus pendulus*—Isolation and characterization of a new isoflavonoid (garhwalin) [J]. *Pharmazie*, 1987, 43: 558.

基于植物代谢组学混合物氢谱测定概念快速发现 先导化合物的方法学研究

王建农¹, 顾士萍¹, 谭仁祥², 王剑文²

(1. 中国中医科学院西苑医院, 北京 100091; 2. 南京大学生命科学学院, 江苏 南京 200015)

摘要:目的 建立从复杂植物样品中快速发现有意义的先导化合物的研究方法。方法 混合组分测定氢谱,用混合物氢谱测定获得的线索指导进一步分离。结果 以基于植物代谢组学概念的混合物氢谱测定方法为指导,从高原天名精中快速分离得到有价值的倍半萜类化合物,避免了天然产物化学经典分离方法的大量、无意义的重复实验,提高了发现先导化合物的效率。结论 基于植物代谢组学混合物氢谱测定指导下的分离是一种高效发现先导化合物的新方法。

关键词:高原天名精;¹H-NMR;代谢组学;先导化合物

中图分类号:R284.1

文献标识码:A

文章编号:0253-2670(2007)06-0812-03

Methodology for quick finding of leading compounds based on botanical metabonomic concept of determination for mixture by ¹H-NMR

WANG Jian-nong¹, GU Shi-ping¹, TAN Ren-xiang², WANG Jian-wen²

(1. Xiyuan Hospital, China Academy of Chinese Medical Sciences, Beijing 100091, China; 2. College of Life Science, Nanjing University, Nanjing 200015, China)

Abstract: Objective To set up a methodology for quick finding of important leading compounds from complex plant samples. **Methods** A mixture fraction was determined by ¹H-NMR techniques to find any evidence, further isolation of the fraction guided with this evidence was carried out. **Results** Based on the

收稿日期:2006-09-20

作者简介:王建农(1963—),男,博士,研究员,主要研究方向为中药化学。

Tel: (010)62875599-6427 E-mail: wangjiannong2001@tom.com

鬼箭羽的化学成分研究

作者：[方振峰](#), [李占林](#), [王宇](#), [李文](#), [华会明](#), [FANG Zhen-feng](#), [LI Zhan-lin](#), [WANG Yu](#), [LI Wen](#), [HUA Hui-ming](#)

作者单位：[方振峰, 李占林, 王宇, 华会明, FANG Zhen-feng, LI Zhan-lin, WANG Yu, HUA Hui-ming \(沈阳药科大学中药学院, 辽宁, 沈阳, 110016\)](#), [李文, LI Wen \(沈阳药科大学药学院, 辽宁, 沈阳, 110016\)](#)

刊名：[中草药](#)  

英文刊名：[CHINESE TRADITIONAL AND HERBAL DRUGS](#)

年, 卷(期): 2007, 38 (6)

被引用次数: 6次

参考文献(6条)

1. [Jiangsu New Medical College 中药大辞典](#) 1977
2. [Yuan J Z;Su Q S A study on the chemical constituents of the leaves of Quercus acutissima Carruth \[期刊论文\]-沈阳药科大学学报 1999 \(01\)](#)
3. [Maria D G;Pietro M;Lucio P Stigmasterols from Typha latifolia \[外文期刊\] 1990 \(06\)](#)
4. [Zheng W P;Tang Y P;Lou F C Study on the constituents on Dendrobium chryseum Rolfe 2000 \(01\)](#)
5. [Jan E;Andrzej J;Aleksandra K S Application of organolithium and related reagents.Part 13.Synthetic strategies based on aromatic metallation.A concise regiospecific conversion of benzoic acids into 4-hydroxy-1-arylnaphthalenes \[外文期刊\] 1993 \(04\)](#)
6. [Dobhal M P;Agrawal V P;Joshi B C Phytochemical investigation of Euonymus pendulus-Isolation and characterization of a new isoflavonoid \(garhwalin\) 1987](#)

本文读者也读过(10条)

1. [张帆 超声波及微波辅助萃取鬼箭羽中黄酮类物质 \[学位论文\] 2007](#)
2. [方振峰. 李占林. 王宇. 华会明 中药鬼箭羽的化学成分研究 \[会议论文\]-2007](#)
3. [巴寅颖. 张兰珍. 石任兵 鬼箭羽化学成分和药理作用研究进展 \[会议论文\]-2008](#)
4. [方振峰. 李占林. 王宇. 华会明 中药鬼箭羽的化学成分研究 II \[期刊论文\]-中国中药杂志 2008, 33 \(12\)](#)
5. [高媛. 方宪康. 朱丹妮. GAO Yuan. FANG Xian-kang. ZHU Dan-ni RP-HPLC法测定鬼箭羽中3种活性成分的含量 \[期刊论文\]-中华中医药学刊 2007, 25 \(7\)](#)
6. [黄德彬. 余昭芬 鬼见羽主要提取物的抗氧化作用 \[期刊论文\]-中国公共卫生 2006, 22 \(6\)](#)
7. [田永明. 杨洪涛. Tian Yong-ming. Yang Hong-tao 中药鬼箭羽的现代研究进展 \[期刊论文\]-吉林中医药 2010, 30 \(10\)](#)
8. [赵占义. 董陆陆. ZHAO Zhan-yi. DONG Lu-lu 不同产地卫矛中总黄酮的含量测定 \[期刊论文\]-中国中医药科技 2010, 17 \(3\)](#)
9. [彭学著 鬼箭羽研究现状考 \[期刊论文\]-湖南中医药导报 2003, 9 \(12\)](#)
10. [刘斌. 周欣. 龚小见. 曹桂红. LIU Yun. ZHOU Xin. GONG Xiao-jian. CAO Gui-hong 鬼箭羽药材的薄层色谱鉴别 \[期刊论文\]-贵州师范大学学报 \(自然科学版\) 2009, 27 \(3\)](#)

引证文献(6条)

1. [方振峰. 李占林. 王宇. 华会明 中药鬼箭羽的化学成分研究 II \[期刊论文\]-中国中药杂志 2008 \(12\)](#)
2. [巴寅颖. 张兰珍. 石任兵 鬼箭羽药材的指纹图谱 \[期刊论文\]-中国实验方剂学杂志 2013 \(13\)](#)
3. [白林. 徐哲. 任犇 HPLC法测定箭羽糖康片中山奈酚的含量 \[期刊论文\]-中国药物应用与监测 2011 \(3\)](#)

4. [陈立兵](#), [张继稳](#), [顾景凯](#), [葛卫红](#) [中药制剂及给药系统的物质组释放/溶出动力学原理](#) [期刊论文] - [中草药](#) 2008 (5)
5. [张树军](#), [孟磊](#), [马良](#), [王金兰](#), [赵明](#) [雀鹿蕊化学成分研究](#) [期刊论文] - [中成药](#) 2012 (2)
6. [刘赞](#), [周欣](#), [龚小见](#), [赵超](#), [陈华国](#) [鬼箭羽化学成分的研究 \(III\)](#) [期刊论文] - [中草药](#) 2010 (11)

本文链接: http://d.wanfangdata.com.cn/Periodical_zcy200706004.aspx