

独子藤根皮醋酸乙酯部位的化学成分研究

陈铭祥, 关睿, 廖泽纯, 宋晶晶, 胡爱娣, 郑明彬*

广东医科大学药学院, 广东 东莞 523808

摘要:目的 研究独子藤 *Celastrus monospermus* 根皮醋酸乙酯部位的化学成分。方法 采用硅胶、反相硅胶和凝胶等柱色谱方法进行分离纯化, 通过波谱学数据鉴定化合物的结构。结果 从独子藤根皮醋酸乙酯部位中分离得到 12 个化合物, 分别鉴定为美登木酸(1)、对羟基苯甲酸(2)、4-羟基-3-甲氧基苯甲酸(3)、大子五层龙酸(4)、3-氧代-2 β -羟基木栓烷-29-酸(5)、雷公藤红素(6)、3 α ,22 β -二羟基齐墩果烷-12-烯-29-酸(7)、直楔草酸(8)、21-氧代-2 α ,3 α ,22 β -三羟基-29-降-木栓烷-24,2 β -内酯(9)、2,3-二氧代-6 α ,10-二羟基-24-降-木栓烷-4,7-二烯-29-酸(10)、2 α ,3 β ,19 α ,23-四羟基-齐墩果烷-12-烯-28-酸(11)、2 α ,3 β -二羟基-齐墩果烷-12-烯-23,28,30-三酸(12)。结论 化合物 1、3、7、10~12 为首次从本植物中分离得到, 3、11、12 为首次从本属植物中分离得到。

关键词: 独子藤; 醋酸乙酯部位; 美登木酸; 4-羟基-3-甲氧基苯甲酸; 2 α ,3 β ,19 α ,23-四羟基-齐墩果烷-12-烯-28-酸

中图分类号: R284.1 **文献标志码:** A **文章编号:** 0253-2670(2020)11-2895-05

DOI: 10.7501/j.issn.0253-2670.2020.11.006

Chemical constituents of ethyl acetate extracts from root bark of *Celastrus monospermus*

CHEN Ming-xiang, GUAN Rui, LIAO Ze-chun, SONG Jing-jing, HU Ai-di, ZHENG Ming-bin

School of Pharmacy, Guangdong Medical University, Dongguan 523808, China

Abstract: **Objective** To study the chemical constituents of ethyl acetate extracts from the root bark of *Celastrus monospermus*. **Methods** The compounds were separated and purified by repeated column chromatographic methods including silica gel, ODS and Sephadex LH-20, and the chemical structures of compounds were determined by spectral data analyses. **Results** Twelve compounds were obtained and identified as polypunonic acid (1), *p*-hydroxybenzoic acid (2), 4-hydroxy-3-methoxybenzoic acid (3), salasperric acid (4), 3-oxo-2 β -hydroxyfriedelan-29-oic acid (5), celastrol (6), 3 α ,22 β -dihydroxy-olean-12-en-29-oic acid (7), orthosphenic acid (8), 21-oxo-2 α ,3 α ,22 β -trihydroxy-29-nor-friedelan-24,2 β -lactone (9), 2,3-dioxo-6 α ,10-dihydroxy-24-nor-friedelan-4,7-dien-29-oic acid (10), 2 α ,3 β ,19 α ,23-tetrahydroxyolean-12-en-28-oic acid (11) and 2 α ,3 β -dihydroxyolean-12-en-23,28,30-trioic acid (12). **Conclusion** Compounds 1, 3, 7, 10—12 are obtained from this plant for the first time, and compounds 3, 11, 12 of them were separated from the genus *Celastrus* for the first time.

Key words: *Celastrus monospermus* Roxb.; ethyl acetate extract; polypunonic acid; 4-hydroxy-3-methoxybenzoic acid; 2 α ,3 β ,19 α ,23-tetrahydroxyolean-12-en-28-oic acid

卫矛科植物大多具有抗肿瘤、抗菌、免疫抑制、杀虫及细胞毒活性, 是寻找天然活性产物的重要来源^[1]。独子藤 *Celastrus monospermus* Roxb., 别名独籽藤, 是卫矛科南蛇藤属常绿藤本植物, 分布于我国广东、广西、海南、云南、贵州及印度等地, 主

要生长于海拔 1 000 m 以上的森林中^[2]。研究表明独子藤中主要含有生物碱和三萜类成分, 其中木栓烷型三萜类化合物是卫矛科植物化学成分的一个重要组成部分^[3], 据报道, 该类化合物具有多种生物活性, 如抗肿瘤、抗人类免疫缺陷病毒、免疫抑制、

收稿日期: 2019-04-10

基金项目: 广东省中医药局面上科研项目(20171154); 湛江市科技攻关计划项目(2017B01062); 广东医科大学科研基金面上项目(M2016005); 广东医科大学大学生创新训练项目(GDMU2017068, GDMU2017115); 广东省大学生创新训练项目(201810571068, 201810571115)

作者简介: 陈铭祥(1983—), 男, 广东清远人, 硕士, 高级实验师, 从事中药与天然药物的药效物质基础研究。

Tel: 18025171361 E-mail: cmx2003030852@126.com

***通信作者** 郑明彬(1980—), 男, 博士, 副教授, 从事化学教学与科研工作。Tel: (0769)22896560 E-mail: gdmc2190@126.com

抗溃疡、抗风湿以及抗痢疾等活性^[4-6]。为了进一步从该植物中寻找有效的活性成分,本研究对采自广东阳春的独子藤根皮醋酸乙酯部位进行化学成分研究,从中分离得到 12 个化合物,分别鉴定为美登木酸 (polpunonic acid, **1**)、对羟基苯甲酸 (*p*-hydroxybenzoic acid, **2**)、4-羟基-3-甲氧基苯甲酸 (4-hydroxy-3-methoxy-benzoic acid, **3**)、大子五层龙酸 (salaspermic acid, **4**)、3-氧代-2 β -羟基木栓烷-29-酸 (3-oxo-2 β -hydroxyfriedelan-29-oic acid, **5**)、雷公藤红素 (celastrol, **6**)、3 α ,22 β -二羟基齐墩果烷-12-烯-29-酸 (3 α ,22 β -dihydroxy-olean-12-en-29-oic acid, **7**)、直楔草酸 (orthosphenic acid, **8**)、21-氧代-2 α ,3 α ,22 β -三羟基-29-降-木栓烷-24,2 β -内酯 (21-oxo-2 α ,3 α ,22 β -trihydroxy-29-nor-friedelan-24,2 β -lactone, **9**)、2,3-二氧代-6 α ,10-二羟基-24-降-木栓烷-4,7-二烯-29-酸 (2,3-dioxo-6 α ,10-dihydroxy-24-nor-friedelan-4,7-dien-29-oic acid, **10**)、2 α ,3 β ,19 α ,23-四羟基-齐墩果烷-12-烯-28-酸 (2 α ,3 β ,19 α ,23-tetrahydroxyolean-12-en-28-oic acid, **11**)、2 α ,3 β -二羟基-齐墩果烷-12-烯-23,28,30-三酸 (2 α ,3 β -dihydroxyolean-12-en-23,28,30-trioic acid, **12**)。其中,化合物 **1**、**4**、**5**、**6**、**8**~**10** 为木栓烷型三萜化合物,**7**、**11**、**12** 为齐墩果烷三萜化合物。化合物 **1**、**3**、**7**、**10**~**12** 为首次从本植物中分离得到,其中,**3**、**11**、**12** 为首次从本属植物中分离得到。

1 仪器与材料

Perkin-Elmer Spectrum-100 FT-IR spectrometer (美国 Perkin-Elmer 公司); Bruker Avance III 500 MHz Digital NMR spectrometer (瑞士 Bruker 公司); Agilent 6120 型液相色谱-质谱联用仪 (美国安捷伦公司); 予华 SHZ-D(III) 循环水式真空泵、RE-52CS 旋转蒸发器 (巩义市英峪予华仪器厂); SK5200H 超声波清洗器 (上海科导超声仪器有限公司); ODS 反相柱色谱硅胶为德国 Merck 公司产品; Sephadex LH-20 凝胶为美国 Pharmacia 公司产品; 柱色谱硅胶 (200~300 目) 为青岛海洋化工厂产品; 其余试剂均为分析纯,天津市富宇精细化工有限公司产品。

独子藤根皮于 2015 年 8 月采自广东省阳春地区,经广东药科大学中药学院李书渊教授鉴定为独子藤 *Celastrus monospermus* Roxb. 的根皮。标本 (201508DZT) 存放于广东医科大学药学院实验中心。

2 提取与分离

5.2 kg 独子藤根皮干燥、粉碎后,用甲醇室温

浸提 (30 L×3) 3 周,减压蒸馏回收甲醇得总浸膏 216 g。浸膏分散在 1.5 L 蒸馏水中,加少量甲醇,依次用石油醚 (60~90 °C)、氯仿、醋酸乙酯萃取,60 °C 以下减压浓缩、回收溶剂至浸膏状,分别得石油醚萃取物浸膏 (52 g)、氯仿萃取物浸膏 (106 g) 和醋酸乙酯萃取物浸膏 (19 g)。

醋酸乙酯萃取物浸膏用硅胶柱色谱分离,石油醚-丙酮 (20:1→0:1) 溶剂体系进行梯度洗脱,经 TLC 跟踪检测,合并相同流分,共得 8 组不同的流分 (E1~E8)。E1 经硅胶柱色谱共分得 3 个部分 (E1-1~E1-3),E1-1 经硅胶柱色谱,石油醚-丙酮 (20:1) 洗脱部分得到化合物 **1** (12 mg); E1-2 经硅胶柱色谱,石油醚-丙酮 (20:1) 洗脱部分得化合物 **2** (28 mg); E1-3 经硅胶柱色谱,石油醚-丙酮 (20:3) 洗脱部分得化合物 **3** (22 mg)。E2 经硅胶柱色谱在石油醚-丙酮 20:4 部分得白色粉末,并经 Sephadex LH-20 凝胶纯化得化合物 **4** (12 mg)。E3 经硅胶柱色谱共得 5 部分 (E3-1~E3-5),E3-1 经硅胶柱色谱在石油醚-丙酮 (5:1) 部分得白色粉末,再经 Sephadex LH-20 凝胶纯化得化合物 **5** (26 mg); E3-2 经硅胶柱色谱在石油醚-丙酮 (4:1) 部分得橙红色固体,取其中 20 mg 经反复重结晶得化合物 **6** (12 mg); E3-3 经硅胶柱色谱,石油醚-丙酮 (3:1) 部分共得 3 部分 (E3-3-1~E3-3-3),E3-3-1 经 Sephadex LH-20 凝胶反复纯化得化合物 **7** (10 mg); E3-3-2 经 ODS 反相柱色谱、Sephadex LH-20 凝胶纯化得化合物 **8** (13 mg); E3-3-3 经 Sephadex LH-20 凝胶反复纯化得化合物 **9** (18 mg)。E4 经硅胶柱色谱在石油醚-丙酮 (2:1) 部分得白色粉末,再经 ODS 反相柱色谱、Sephadex LH-20 凝胶纯化得化合物 **10** (16 mg)。E6 经硅胶柱色谱在石油醚-丙酮 (1:1) 部分经 Sephadex LH-20 凝胶纯化得白色粉末,再经 ODS 反相柱色谱得化合物 **11** (22 mg)。E7 经硅胶柱色谱在石油醚-丙酮 (1:1) 部分经 Sephadex LH-20 凝胶纯化得白色固体,再经反复硅胶柱色谱、ODS 反相柱色谱、最后经 Sephadex LH-20 凝胶纯化得化合物 **12** (16 mg)。

3 结构鉴定

化合物 **1**: 无色针状结晶 (石油醚-丙酮), Liebermann-Burchard 反应阳性。ESI-MS *m/z*: 479.7 [M+Na]⁺, 457.7 [M+H]⁺; ¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃) δ : 1.22 (3H, s, H-30), 1.05 (3H, s, H-28), 0.96 (3H, s, H-27), 0.85 (3H, s, H-26), 0.84 (6H, s, H-24,

25), 0.67 (3H, d, $J = 6.0$ Hz, H-23); ^{13}C -NMR (125 MHz, CDCl_3) δ : 22.0 (C-1), 41.1 (C-2), 213.3 (C-3), 57.5 (C-4), 41.5 (C-5), 40.8 (C-6), 18.0 (C-7), 50.2 (C-8), 37.2 (C-9), 58.9 (C-10), 35.1 (C-11), 30.6 (C-12), 39.2 (C-13), 39.3 (C-14), 30.2 (C-15), 36.4 (C-16), 30.5 (C-17), 44.5 (C-18), 29.4 (C-19), 40.4 (C-20), 29.2 (C-21), 37.1 (C-22), 6.8 (C-23), 14.3 (C-24), 17.7 (C-25), 18.1 (C-26), 16.1 (C-27), 31.8 (C-28), 183.0 (C-29), 32.0 (C-30)。以上数据与文献报道一致^[7], 故鉴定化合物 **1** 为美登木酸。

化合物 **2**: 白色方晶 (石油醚-醋酸乙酯), IR $\nu_{\text{max}}^{\text{KBr}}$ (cm^{-1}): 3 393, 3 000~2 500 (br), 1 675, 1 608, 1 594, 1 511; ^1H -NMR (500 MHz, $\text{DMSO}-d_6$) δ : 7.90 (2H, d, $J = 8.5$ Hz, H-2, 6), 6.90 (2H, d, $J = 9.0$ Hz, H-3, 5)。以上数据与文献报道一致^[8], 故鉴定化合物 **2** 为对羟基苯甲酸。

化合物 **3**: 淡黄色针状结晶 (石油醚-丙酮), ESI-MS m/z : 191.1 $[\text{M} + \text{Na}]^+$, 169.1 $[\text{M} + \text{H}]^+$; ^1H -NMR (500 MHz, $\text{DMSO}-d_6$) δ : 12.6 (1H, brs, 1-COOH), 9.85 (1 H, brs, 4-OH), 7.46 (1H, dd, $J = 8.0, 2.0$ Hz, H-6), 7.43 (1H, d, $J = 2.0$ Hz, H-2), 6.87 (1H, d, $J = 8.0$ Hz, H-5), 3.82 (3H, s, 3-OCH₃); ^{13}C -NMR (125 MHz, $\text{DMSO}-d_6$) δ : 121.9 (C-1), 112.8 (C-2), 151.4 (C-3), 147.5 (C-4), 115.2 (C-5), 123.8 (C-6), 167.5 (1-COOH), 55.8 (3-OCH₃)。以上数据与文献报道一致^[9], 故鉴定化合物 **3** 为 4-羟基-3-甲氧基苯甲酸。

化合物 **4**: 白色粉末 (石油醚-丙酮), Liebermann-Burchard 反应阳性。ESI-MS m/z : 495.7 $[\text{M} + \text{Na}]^+$, 473.7 $[\text{M} + \text{H}]^+$; ^1H -NMR (500 MHz, $\text{DMSO}-d_6$) δ : 3.94 (1H, d, $J = 8.0$ Hz, H-24a), 3.41 (1H, d, $J = 8.0$ Hz, H-24b), 1.10 (3H, s, H-30), 1.03 (3H, s, H-28), 0.90 (3H, d, $J = 3.0$ Hz, H-23), 0.82 (3H, s, H-27), 0.81 (3H, s, H-25), 0.79 (3H, s, H-26); ^{13}C -NMR (125 MHz, $\text{DMSO}-d_6$) δ : 20.3 (C-1), 38.6 (C-2), 105.9 (C-3), 53.4 (C-4), 46.9 (C-5), 33.9 (C-6), 19.6 (C-7), 50.2 (C-8), 37.6 (C-9), 57.1 (C-10), 34.7 (C-11), 29.4 (C-12), 39.2 (C-13), 39.3 (C-14), 29.6 (C-15), 36.4 (C-16), 30.6 (C-17), 44.5 (C-18), 30.4 (C-19), 40.7 (C-20), 30.1 (C-21), 37.1 (C-22), 8.6 (C-23), 72.9 (C-24), 17.3 (C-25), 16.8 (C-26), 18.0 (C-27), 30.4 (C-28), 180.6 (C-29), 32.4 (C-30)。以上数据与文献报道一致^[10], 故鉴定化合物 **4** 为大子五层龙酸。

化合物 **5**: 白色针状结晶 (石油醚-丙酮), Liebermann-Burchard 反应阳性。ESI-MS m/z : 495.7 $[\text{M} + \text{Na}]^+$, 473.7 $[\text{M} + \text{H}]^+$; ^1H -NMR (500 MHz, $\text{DMSO}-d_6$) δ : 4.13 (1H, m, H-2), 2.28 (1H, q, $J = 8.0$ Hz, H-4), 2.43 (2H, m, H-1), 1.31 (3H, s, H-30), 1.07 (3H, s, H-28), 1.05 (3H, s, H-27), 0.99 (3H, s, H-26), 0.96 (3H, d, $J = 8.0$ Hz, H-23), 0.86 (3H, s, H-25), 0.71 (3H, s, H-24); ^{13}C -NMR (125 MHz, $\text{DMSO}-d_6$) δ : 32.6 (C-1), 75.0 (C-2), 212.4 (C-3), 55.6 (C-4), 43.1 (C-5), 41.2 (C-6), 18.1 (C-7), 53.4 (C-8), 37.5 (C-9), 56.5 (C-10), 35.3 (C-11), 30.2 (C-12), 39.7 (C-13), 38.1 (C-14), 32.8 (C-15), 35.4 (C-16), 29.6 (C-17), 42.5 (C-18), 31.3 (C-19), 40.3 (C-20), 28.2 (C-21), 38.2 (C-22), 6.5 (C-23), 14.6 (C-24), 17.9 (C-25), 20.9 (C-26), 17.7 (C-27), 31.8 (C-28), 183.3 (C-29), 32.0 (C-30)。以上数据与文献报道一致^[11], 故鉴定化合物 **5** 为 3-氧代-2 β -羟基木栓烷-29-酸。

化合物 **6**: 红色针状结晶 (醋酸乙酯-丙酮), ESI-MS m/z : 473.6 $[\text{M} + \text{Na}]^+$, 451.6 $[\text{M} + \text{H}]^+$; ^1H -NMR (500 MHz, CDCl_3) δ : 7.06 (1H, dd, $J = 7.0, 1.0$ Hz, H-6), 6.49 (1H, d, $J = 1.0$ Hz, H-1), 6.32 (1H, d, $J = 7.0$ Hz, H-7), 2.20 (3H, s, H-23), 1.42 (3H, s, H-25), 1.27 (3H, s, H-26), 1.26 (3H, s, H-30), 1.08 (3H, s, H-28), 0.57 (3H, s, H-27); ^{13}C -NMR (125 MHz, CDCl_3) δ : 120.5 (C-1), 178.3 (C-2), 120.3 (C-3), 127.5 (C-4), 147.0 (C-5), 135.3 (C-6), 118.2 (C-7), 165.0 (C-8), 39.9 (C-9), 172.6 (C-10), 28.7 (C-11), 29.3 (C-12), 39.3 (C-13), 43.0 (C-14), 29.5 (C-15), 32.4 (C-16), 45.3 (C-17), 44.3 (C-18), 33.8 (C-19), 31.1 (C-20), 34.4 (C-21), 36.3 (C-22), 10.5 (C-23), 38.4 (C-25), 21.5 (C-26), 18.7 (C-27), 31.5 (C-28), 182.5 (C-29), 30.7 (C-30)。以上数据与文献报道一致^[12], 故鉴定化合物 **6** 为雷公藤红素。

化合物 **7**: 无色针状结晶 (石油醚-丙酮), Liebermann-Burchard 反应阳性。ESI-MS m/z : 495.6 $[\text{M} + \text{Na}]^+$, 473.6 $[\text{M} + \text{H}]^+$; ^1H -NMR (500 MHz, $\text{DMSO}-d_6$) δ : 5.45 (1H, t, $J = 5.0$ Hz, H-12), 4.05 (1H, dd, $J = 5.0, 2.5$ Hz, H-22), 3.56 (1H, brs, H-3), 1.81 (3H, s, H-30), 1.26 (3H, s, H-28), 1.22 (3H, s, H-24), 1.15 (3H, s, H-27), 1.07 (3H, s, H-26), 1.00 (3H, s, H-25), 0.91 (3H, s, H-23); ^{13}C -NMR (125 MHz, $\text{DMSO}-d_6$) δ : 34.3 (C-1), 26.8 (C-2), 75.6 (C-3), 38.1 (C-4), 49.9 (C-5), 19.2 (C-6), 33.9 (C-7), 40.8 (C-8),

48.5 (C-9), 38.6 (C-10), 24.5 (C-11), 123.8 (C-12), 144.9 (C-13), 43.6 (C-14), 26.9 (C-15), 29.5 (C-16), 38.0 (C-17), 45.5 (C-18), 43.0 (C-19), 43.1 (C-20), 38.5 (C-21), 76.0 (C-22), 29.8 (C-23), 23.3 (C-24), 16.5 (C-25), 17.9 (C-26), 25.9 (C-27), 21.5 (C-28), 181.5 (C-29), 25.8 (C-30)。以上数据与文献报道一致^[13], 故鉴定化合物 **7** 为 3 α ,22 β -二羟基齐墩果烷-12-烯-29-酸。

化合物 **8**: 白色粉末 (石油醚-丙酮), Liebermann-Burchard 反应阳性。ESI-MS m/z : 511.7 $[M+Na]^+$, 489.7 $[M+H]^+$; 1H -NMR (500 MHz, DMSO- d_6) δ : 4.43 (1H, m, H-2), 4.05 (1H, d, $J = 8.0$ Hz, H-24a), 3.79 (1H, d, $J = 8.0$ Hz, H-24b), 1.45 (3H, s, H-30), 1.25 (3H, d, $J = 7.0$ Hz, H-23), 1.22 (3H, s, H-28), 1.14 (3H, s, H-27), 0.94 (3H, s, H-25), 0.85 (3H, s, H-26); ^{13}C -NMR (125 MHz, DMSO- d_6) δ : 28.6 (C-1), 72.9 (C-2), 107.3 (C-3), 52.8 (C-4), 47.1 (C-5), 33.9 (C-6), 19.6 (C-7), 50.2 (C-8), 37.2 (C-9), 46.2 (C-10), 34.7 (C-11), 29.4 (C-12), 39.2 (C-13), 39.5 (C-14), 29.3 (C-15), 36.6 (C-16), 30.6 (C-17), 44.5 (C-18), 30.4 (C-19), 40.7 (C-20), 30.1 (C-21), 37.1 (C-22), 8.2 (C-23), 71.4 (C-24), 17.3 (C-25), 16.8 (C-26), 18.0 (C-27), 31.4 (C-28), 180.5 (C-29), 32.4 (C-30)。以上数据与文献报道一致^[14], 故鉴定化合物 **8** 为直楔草酸。

化合物 **9**: 白色粉末 (石油醚-丙酮), Liebermann-Burchard 反应阳性。IR $\nu_{\max}^{KBr}$ (cm $^{-1}$): 3 579, 3 486, 3 360, 1 712, 1 696, 1 272; ESI-MS m/z : 511.3 $[M+Na]^+$, 527.3 $[M+K]^+$; 1H -NMR (500 MHz, DMSO- d_6) δ : 4.42 (1H, s, H-22), 3.02 (1H, s, H-3), 2.72 (1H, m, H-20), 1.27 (3H, s, H-27), 0.90 (3H, d, $J = 6.0$ Hz, H-30), 0.83 (3H, s, H-26), 0.80 (3H, d, $J = 7.0$ Hz, H-23), 0.78 (3H, s, H-25), 0.74 (3H, s, H-28); ^{13}C -NMR (125 MHz, DMSO- d_6) δ : 26.8 (C-1), 105.1 (C-2), 77.1 (C-3), 47.6 (C-4), 44.6 (C-5), 30.1 (C-6), 18.6 (C-7), 48.2 (C-8), 37.5 (C-9), 52.3 (C-10), 33.3 (C-11), 29.0 (C-12), 40.0 (C-13), 39.1 (C-14), 28.3 (C-15), 29.6 (C-16), 45.0 (C-17), 45.8 (C-18), 31.5 (C-19), 41.6 (C-20), 213.8 (C-21), 77.4 (C-22), 16.2 (C-23), 175.8 (C-24), 16.6 (C-25), 15.9 (C-26), 19.3 (C-27), 26.1 (C-28), 15.5 (C-30)。以上数据与文献报道一致^[15], 故鉴定化合物 **9** 为 21-氧代-2 α ,3 α ,22 β -三羟基-29-降-木栓烷-24,2 β -内酯。

化合物 **10**: 白色粉末 (石油醚-丙酮), Liebermann-Burchard 反应阳性。ESI-MS m/z : 485.3 $[M+H]^+$, 507.3 $[M+Na]^+$; 1H -NMR (500 MHz, DMSO- d_6) δ : 5.72 (1H, brs, H-6), 5.43 (1H, s, H-7), 1.76 (3H, s, H-23), 1.25 (3H, s, H-25), 1.08 (3H, s, H-30), 1.03 (3H, s, H-27), 1.01 (3H, s, H-28), 0.90 (3H, s, H-26); ^{13}C -NMR (125 MHz, DMSO- d_6) δ : 37.7 (C-1), 199.5 (C-2), 199.4 (C-3), 123.3 (C-4), 154.5 (C-5), 74.6 (C-6), 122.6 (C-7), 153.9 (C-8), 51.5 (C-9), 71.3 (C-10), 29.6 (C-11), 28.7 (C-12), 38.4 (C-13), 41.8 (C-14), 28.4 (C-15), 36.1 (C-16), 30.8 (C-17), 43.8 (C-18), 30.6 (C-19), 40.6 (C-20), 29.9 (C-21), 35.0 (C-22), 9.2 (C-23), 27.0 (C-25), 21.2 (C-26), 18.6 (C-27), 31.8 (C-28), 186.2 (C-29), 32.4 (C-30)。以上数据与文献报道一致^[16], 故鉴定化合物 **10** 为 2,3-二氧化-6 α ,10-二羟基-24-降-木栓烷-4,7-二烯-29-酸。

化合物 **11**: 白色粉末 (丙酮), Liebermann-Burchard 反应阳性。ESI-MS m/z : 485.3 $[M+H]^+$, 507.3 $[M+Na]^+$; 1H -NMR (500 MHz, DMSO- d_6) δ : 11.91 (1H, brs, COOH-28), 5.23 (1H, m, H-12), 3.50 (1H, m, H-2), 3.31 (1H, m, H-3), 3.29 (2H, s, H-23), 3.18 (1H, d, $J = 5.0$ Hz, H-19), 1.25 (3H, s, H-27), 0.92 (3H, s, H-29), 0.88 (3H, s, H-30), 0.84 (3H, s, H-25), 0.67 (3H, s, H-26), 0.55 (3H, s, H-24); ^{13}C -NMR (125 MHz, DMSO- d_6) δ : 46.3 (C-1), 67.6 (C-2), 75.8 (C-3), 42.6 (C-4), 47.5 (C-5), 17.6 (C-6), 32.3 (C-7), 38.9 (C-8), 46.5 (C-9), 37.5 (C-10), 28.0 (C-11), 122.3 (C-12), 143.5 (C-13), 41.3 (C-14), 28.4 (C-15), 23.2 (C-16), 44.8 (C-17), 43.3 (C-18), 80.2 (C-19), 35.0 (C-20), 27.3 (C-21), 32.1 (C-22), 63.9 (C-23), 13.2 (C-24), 16.9 (C-25), 16.6 (C-26), 24.6 (C-27), 179.3 (C-28), 28.1 (C-29), 24.2 (C-30)。以上数据与文献报道一致^[17], 故鉴定化合物 **11** 为 2 α ,3 β ,19 α ,23-四羟基-齐墩果烷-12-烯-28-酸。

化合物 **12**: 白色粉末 (丙酮), Liebermann-Burchard 反应阳性。IR $\nu_{\max}^{KBr}$ (cm $^{-1}$): 3 523, 2 972, 2 933, 1 702, 1 266; ESI-MS m/z : 533.3 $[M+H]^+$, 555.3 $[M+Na]^+$; 1H -NMR (500 MHz, DMSO- d_6) δ : 12.04 (3H, brs, COOH-23, 28, 30), 5.17 (1H, m, H-12), 3.51 (1H, d, $J = 9.5$ Hz, H-3), 3.44 (1H, m, H-2), 1.10 (3H, s, H-27), 1.08 (3H, s, H-29), 0.96 (3H, s, H-24), 0.92 (3H, s, H-25), 0.68 (3H, s, H-26);

^{13}C -NMR (125 MHz, $\text{DMSO}-d_6$) δ : 47.0 (C-1), 67.1 (C-2), 79.0 (C-3), 53.0 (C-4), 50.9 (C-5), 20.2 (C-6), 32.0 (C-7), 38.9 (C-8), 47.5 (C-9), 37.5 (C-10), 22.9 (C-11), 121.6 (C-12), 143.6 (C-13), 41.3 (C-14), 27.3 (C-15), 22.8 (C-16), 44.8 (C-17), 42.0 (C-18), 41.8 (C-19), 42.7 (C-20), 29.7 (C-21), 33.3 (C-22), 178.1 (C-23), 12.5 (C-24), 16.6 (C-25), 16.5 (C-26), 25.5 (C-27), 178.3 (C-28), 28.1 (C-29), 177.7 (C-30)。以上数据与文献报道一致^[18], 故鉴定化合物 **12** 为 2 α ,3 β -二羟基-齐墩果烷-12-烯-23,28,30-三酸。

4 讨论

卫矛科植物大多具有抗肿瘤、抗菌、免疫抑制、杀虫及细胞毒活性,独子藤是卫矛科南蛇藤属植物,本研究从该植物根皮醋酸乙酯部位中分离得到 12 个化合物,其中木栓烷型三萜类 7 个。木栓烷型三萜是五环三萜类化合物中的 1 个重要家族,文献报道该类化合物具有抗肿瘤、抗人类免疫缺陷病毒、免疫抑制、抗溃疡、抗风湿以及抗痢疾等药理活性。

本研究从独子藤分离得到的降碳醌甲基三萜化合物雷公藤红素具有抗肿瘤、抗氧化、抗炎等多种活性,并且 2006 年^[19]被证实可通过抑制蛋白酶体活性而发挥抗肿瘤作用,是目前抗肿瘤研究中的热点,为开发和利用该植物资源提供借鉴和参考。

参考文献

- [1] Sun C, Hu H, Xu R, *et al.* A New Friedelane type triterpene from *Euonymus hederaceus* [J]. *Molecules*, 2009, 14: 2650-2655.
- [2] 中国科学院中国植物志编辑委员会. 中国植物志 (第四十五卷第三分册) [M]. 北京: 科学出版社, 1999.
- [3] 刘锡葵, 吴大刚. 独籽藤中木栓烷三萜化学成分 [J]. *中草药*, 1993, 24(8): 395-397.
- [4] Chen K, Shi Q, Kashiwada Y, *et al.* Anti-AIDS agents, 6^l. salaspermic acid, an anti-HIV principle from *Tripterygium wilfordii*, and the structure-activity correlation with its related compound [J]. *J Nat Prod*, 1992, 55(3): 340-346.
- [5] Hiroshi N, Hideyo S, Teruhisa H, *et al.* Antitumor triterpenes of *Maytenus diversifolia* [J]. *Phytochemistry*, 1986, 25(2): 479-485.
- [6] Govindachari T R, Viswanathan N, Pai B R, *et al.* Triterpenes of *Calophyllum inophyllum* Linn [J]. *Tetrahedron*, 1967, 23(4): 1901-1910.
- [7] Ramaiah P A, Devi P U, Frolow F, *et al.* 3-Oxo-friedelan-20-oic acid from *Gymnosporia emarginata* [J]. *Phytochemistry*, 1984, 23(10): 2251-2255.
- [8] 李杰, 李振麟, 贾瑞芳, 等. 西印度醋栗叶中 1 种新三萜的分离与鉴定 [J]. *中草药*, 2020, 51(3): 571-575..
- [9] 王奎武. 三种卫矛科药用植物的化学成分研究 [D]. 杭州: 浙江大学, 2006.
- [10] 毛士龙, 桑圣民, 劳爱娜, 等. 宝兴卫矛中三萜成分研究 [J]. *中草药*, 2000, 31(10): 729-730.
- [11] Ivan A M, Sam A K, Reiner W, *et al.* A novel D: A-friedooleanane triterpenoid and other constituents of the stem bark of *Dichapetalum barteri* Engl. [J]. *Arkivoc*, 2007, doi: 10.1016/S0065-2725(06)94004-5.
- [12] Ngassapa O, Soejarto D D, Pezzuto J M, *et al.* Quinone-methide triterpenes and salaspermic acid from *Kokoona ochracea* [J]. *J Nat Prod*, 1994, 57(1): 1-8.
- [13] Nakagawa H, Takaishi Y, Fujimoto Y, *et al.* Chemical constituents from the Colombian medicinal plant *Maytenus laevis* [J]. *J Nat Prod*, 2004, 67(11): 1919-1924.
- [14] Duan H, Takaishi Y, Momota H, *et al.* Triterpenoids from *Tripterygium wilfordii* [J]. *Phytochemistry*, 2000, 53(7): 805-810.
- [15] Wang K, Zhang H, Pan Y. Novel triterpenoids from *Microtropis triflora* with antitumor activities [J]. *Helv Chim Acta*, 2007, 90: 277-281.
- [16] 向家桂. 两种南蛇藤属植物萜类化学成分研究 [D]. 杭州: 浙江工业大学, 2013.
- [17] 赵卫权, 丁立生, 王明奎. 木霉根部化学成分的研究 [J]. *中草药*, 2001, 32(10): 874-876.
- [18] Xu Q, Zhang D, Dang L, *et al.* Triterpene acids from *Cynoglossum amabile* [J]. *Chem Res Chin Univ*, 2009, 25(3): 1-3.
- [19] Yang H, Chen D, Cui Q, *et al.* Celastrol, a triterpene extracted from the Chinese "thunder of god vine," is a potent proteasome inhibitor and suppresses human prostate cancer growth in nude mice [J]. *Cancer Res*, 2006, 66(9): 4758-4765.