

## 独子藤中 1 个新的木栓烷型三萜

宁若男<sup>1,2</sup>, 贾冬玲<sup>1</sup>, 王晓婧<sup>1</sup>, 徐佳琦<sup>3\*</sup>

1. 上海健康医学院药学院, 上海 201318

2. 上海交通大学医学院附属瑞金医院骨科, 上海市伤骨科研究所, 上海市中西医结合防治骨与关节病损重点实验室, 上海 200025

3. 上海中医药大学附属龙华医院 药学部, 上海 200032

**摘要:** 目的 研究独子藤 *Celastrus monospermus* 茎的化学成分。方法 采用乙醇浸提法进行提取, 利用溶剂萃取法和多种柱色谱法进行化合物纯化, 并运用波谱学数据鉴定化合物的结构。通过 X-射线单晶衍射确定新化合物绝对构型。结果 从独子藤茎中分离鉴定了 7 个化合物, 分别鉴定为 3-羧基-11 $\beta$ ,12 $\alpha$ -二羟基木栓烷 (1)、monospermonol (2)、3-羧基-12 $\alpha$ -羟基木栓烷 (3)、D:A-飞齐墩果-29-醇-3-酮 (4)、3-羧基-20 $\alpha$ -木栓烷酮酸 (5)、23-nor-6-oxodemethylpristimerol (6)、去甲基泽拉木醛 (7)。结论 化合物 1 为新化合物, 命名为独子藤素 I, 化合物 7 为首次从该属植物分离得到。化合物 4~6 为首次从该植物中分离得到。

**关键词:** 独子藤; 木栓烷型三萜; 单晶衍射; 独子藤素 I; D:A-飞齐墩果-29-醇-3-酮; 去甲基泽拉木醛

**中图分类号:** R284.1 **文献标志码:** A **文章编号:** 0253-2670(2022)02-0342-05

**DOI:** 10.7501/j.issn.0253-2670.2022.02.003

## A new friedelane triterpene from *Celastrus monospermus*

NING Ruo-nan<sup>1,2</sup>, JIA Dong-ling<sup>1</sup>, WANG Xiao-jing<sup>1</sup>, XU Jia-qi<sup>3</sup>

1. College of Pharmacy, Shanghai University of Medicine & Health Sciences, Shanghai 201318, China

2. Shanghai Key Laboratory for Prevention and Treatment of Bone and Joint Diseases, Shanghai Institute of Traumatology and Orthopaedics, Department of Orthopaedics, Ruijin Hospital, School of Medicine, Shanghai Jiao Tong University, Shanghai 200025, China.

3. Department of Pharmacy, Longhua Hospital, Shanghai University of Traditional Chinese Medicine, Shanghai 200032, China

**Abstract:** **Objective** To investigate the chemical constituents from the stems of *Celastrus monospermus*. **Methods** The compounds were isolate and purified by ethanol extraction, solvent extraction method and repeated column chromatography. Then the structures of obtained compounds were determined by spectral data analyses. The absolute configuration of new compound was defined via X-ray crystallography. **Results** Seven compounds were isolated from the stems of *C. monospermus* and identified as 3-oxo-11 $\beta$ ,12 $\alpha$ -dihydroxyfriedelane (1), monospermonol (2), 3-oxo-12 $\alpha$ -hydroxyfriedelane (3), D:A-friedoolean-1-en-29-ol-3-one (4), 3-oxo-friedelan-20 $\alpha$ -carboxylic acid (5), 23-nor-6-oxodemethylpristimerol (6) and demethylzeylasteral (7), respectively. **Conclusion** Compound 1 is a new friedelane named celasmonolane I. Compound 7 is isolated from the genus of *Celastrus* for the first time. Compounds 4—6 are separated from this plant for the first time.

**Key words:** *Celastrus monospermus* Roxb.; friedelane triterpene; X-ray crystallography; celasmonolane I; D: A-friedoolean-1-en-29-ol-3-one; demethylzeylasteral

收稿日期: 2021-12-03

**基金项目:** 上海高校教师产学研实践计划 (A3-2601-20-311001-8); 上海市卫生健康委员会卫生行业临床研究专项 (20184Y0138); 上海市青年科技英才扬帆计划 (20YF1418300); 上海市卫生健康委员会卫生行业临床研究专项 (20184Y0255); 龙华医院第二批药剂人才培养计划 (RC-2020-03-05)

**作者简介:** 宁若男 (1990—), 女, 博士, 助理研究员, 研究方向为活性天然产物的化学与药理学研究。

Tel: 15121056979 E-mail: nm12418@rjh.com.cn

**\*通信作者:** 徐佳琦 (1986—), 男, 硕士, 主管中药师, 研究方向为中药的网络药理学及药效物质基础研究、药事管理等。

E-mail: xjq\_1986\_10\_16@163.com

独子藤 *Celastrus monospermus* Roxb. 为卫矛科 (Celastraceae) 南蛇藤属 *Celastrus* L. 植物, 生长于海拔 300~1500 m 山坡密林中或灌丛湿地上, 产于我国贵州、广东、海南、广西、云南等地, 印度、巴基斯坦、孟加拉国、缅甸和越南也有分布<sup>[1]</sup>。独子藤的化学成分主要包括三萜、倍半萜、甾醇和酚类<sup>[2]</sup>。独子藤的粗提物和单体 (如二氢沉香呋喃型倍半萜和三萜) 具有多种生物活性, 如免疫抑制、抗肿瘤、抗菌作用和延缓衰老等<sup>[3-6]</sup>。本实验室前期, 从该植物中分离获得了具有延缓衰老作用的二氢- $\beta$ -沉香呋喃型倍半萜<sup>[3]</sup>。为了进一步从该植物中寻找活性成分, 本研究对采自广东省阳春地区的独子藤进行化学成分研究。从独子藤茎中分离得到了 7 个化合物 (图 1), 分别鉴定为 3-羰基-11 $\beta$ ,12 $\alpha$ -二羟基木栓烷 (3-oxo-11 $\beta$ ,12 $\alpha$ -dihydroxyfriedelane, **1**)、monospermonol (**2**)、3-羰基-12 $\alpha$ -羟基木栓烷 (3-oxo-12 $\alpha$ -hydroxyfriedelane, **3**)、D:A-飞齐墩果-29-醇-3-酮 (D:A-friedoolean-1-en-29-ol-3-one, **4**)、3-羰基-20 $\alpha$ -木栓烷酮酸 (3-oxo-friedelan-20 $\alpha$ -carboxylic acid, **5**)、23-nor-6-oxodemethyl-pristimerol (**6**)、去甲基泽拉木醛 (demethylzeylasteral, **7**)。化合物 **1** 为 1 个新的木栓烷型三萜, 命名为独子藤素 I

(celasmonolane **1**)。化合物 **7** 为首次从该属植物分离得到。化合物 **4**~**6** 为首次从该植物中分离得到。

## 1 仪器与材料

Büchi 510 熔点仪 (Büchi 步琪公司, Flawil, 瑞士); PerkinElmer 341 旋光仪; PerkinElmer 577 红外光谱仪 (PerkinElmer 珀金埃尔默公司, Waltham, MA, 美国); Varian-MERCURY Plus-400 核磁共振仪 (Varian 瓦里安公司, Palo Alto, CA, 美国); Shimadzu LC-MS-2020 质谱仪 (Shimadzu 岛津公司, Kyoto, 日本); Waters-Micromass Q-TOF Ultima Global 质谱仪 (Waters 沃特世公司, Milford, MA, 美国); 正相硅胶 (300~400 目, 青岛海洋化工有限公司, 中国); C<sub>18</sub> 反相硅胶 (150~200 目) (Merck 默克公司, Whitehouse Station, NJ, 美国); 体积比为 10% 的硫酸乙醇溶液的显色剂; Bruker APEX-II CCD 单晶衍射仪 (Bruker 布鲁克公司, North Billerica, MA, 美国)。

独子藤茎于 2013 年 11 月采自于广东省阳春地区, 由广东中医药大学谢培山教授鉴定为卫矛科植物独子藤 *C. monospermus* Roxb. 的茎。标本 (编号 SIMM20131131-DZ) 存放于中国科学院上海药物研究所赵维民课题组实验室。

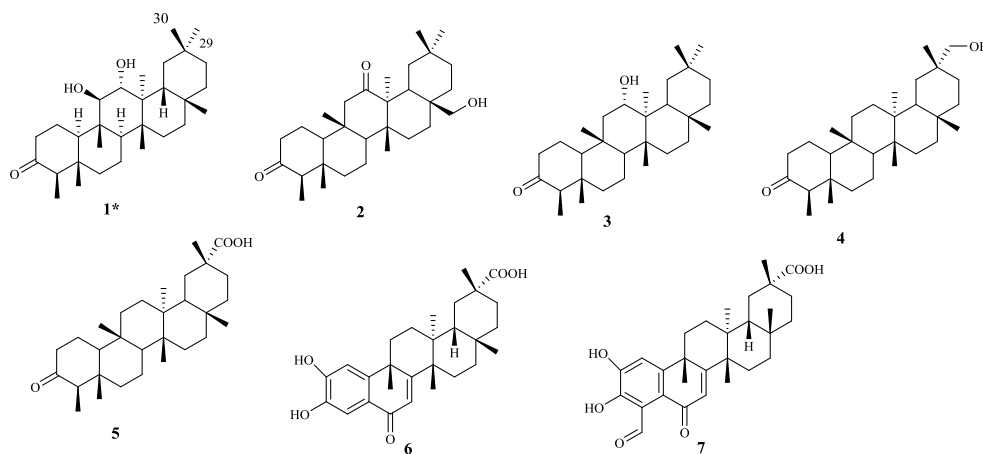


图 1 从独子藤中分离的化合物

Fig. 1 Structures of compounds from *C. monospermus*

## 2 提取与分离

用 10 L 的 95% 乙醇浸泡 2.6 kg 干燥的独子藤茎粉末, 浸提 5 次。减压浓缩得浸膏 372 g。浸膏分散在水中, 依次利用石油醚、醋酸乙酯和正丁醇进行萃取。醋酸乙酯相减压浓缩得浸膏 63 g。经减压硅胶柱色谱分离, 石油醚/丙酮溶剂体系 (10:1、8:1、6:1、4:1、2:1、1:1, 各 2 L) 进行梯度洗

脱, 得 6 个流分 (Fr. 1~6)。Fr. 2 的试管析出无色针状晶体, 即化合物 **2** (10 mg)。Fr. 3 经硅胶柱色谱分离, 石油醚-丙酮 (15:1~10:1) 进行梯度洗脱和反相 C<sub>18</sub> 柱色谱 (50%~75% 甲醇) 纯化, 得到化合物 **1** (9 mg)、**3** (8 mg)、**4** (7 mg) 和 **5** (8 mg)。Fr. 5 经反相 C<sub>18</sub> 减压柱色谱 (50%、70%、80%、90% 甲醇, 各 2 L) 和半制备 HPLC (70% 乙腈) 分离,

得到化合物 **6** (9 mg) 和 **7** (8 mg)。

### 3 晶体衍射

在室温下, 从甲醇的饱和溶液中分离出化合物 **1** 的单晶。利用 Bruker D8 VENTUREX 射线单晶衍射仪中 Cu K $\alpha$  辐射 (0.154 178 nm, 收集晶体数据。利用 Olex2 软件中 ShelXT 结构求解程序求解结构, 利用 ShelXL 优化包进行优化。完整晶体数据已上传于剑桥晶体数据中心。这些数据可以通过 CCDC 号从网站 [www.ccdc.cam.ac.uk/conts/retrieving.html](http://www.ccdc.cam.ac.uk/conts/retrieving.html) 免费获取。

单斜晶体; 晶胞参数:  $a=0.636\ 78\ (2)\ \text{nm}$ ,  $\alpha=90$ ,  $b=1.463\ 51\ (5)\ \text{nm}$ ,  $\beta=96.124\ (2)^\circ$ ,  $c=1.367\ 46\ (4)\ \text{nm}$ ,  $\gamma=90$ , 体积= $1\ 267.11\ (7)\times 10^{-3}\ \text{nm}^3$ ;  $F(000)=508$ ; 尺寸:  $0.3\ \text{mm}\times 0.2\ \text{mm}\times 0.12\ \text{mm}$ ;  $R[F^2>2\sigma(F^2)]=0.034$   $wR(F^2)=0.094$ ;  $\Delta\rho_{\text{max}}=2.9\text{e}\times 10^{-4}\ \text{nm}^{-3}$   $\Delta\rho_{\text{min}}=-1.9\text{e}\times 10^{-4}\ \text{nm}^{-3}$ ; Flack 常数:  $-0.02\ (7)$ ; CCDC 号: 1537463。

### 4 结构鉴定

化合物 **1**: 无色单斜晶体 (丙酮-氯仿 1:1), mp  $228\sim 230\ ^\circ\text{C}$ ;  $[\alpha]_{\text{D}}^{20}-49^\circ$  ( $c\ 0.04$ ,  $\text{CHCl}_3$ ); IR  $\nu_{\text{max}}^{\text{KBr}}(\text{cm}^{-1})$ : 2959, 2924, 2852, 1742, 1465, 1378, 1201, 1096  $\text{cm}^{-1}$ ;  $^1\text{H-NMR}$  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) 和  $^{13}\text{C-NMR}$  (100 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) 数据见表 1; HR-EI-MS  $m/z\ 458.375\ 4\ [\text{M}]^+$  (计算值 458.376 2,  $\text{C}_{30}\text{H}_{50}\text{O}_3$ )。根据 HR-EI-MS 和  $^{13}\text{C-NMR}$  数据, 确定其分子式为  $\text{C}_{30}\text{H}_{50}\text{O}_3$ , 不饱和度为 6。

$^{13}\text{C-NMR}$  谱显示有 30 个碳信号, 包括 2 个连氧次甲基 ( $\delta_{\text{C}}\ 78.4, 81.6$ )、8 个甲基、9 个亚甲基、4 个次甲基、6 个季碳以及 1 个羰基碳 ( $\delta_{\text{C}}\ 213.2$ ) 信号。 $^1\text{H-NMR}$  谱显示有 1 个双峰甲基信号 [ $\delta_{\text{H}}\ 0.88$  (3H, d,  $J=6.6\ \text{Hz}$ )], 2 个连氧次甲基 [ $\delta_{\text{H}}\ 3.32, 3.59$  (1H, d,  $J=8.8\ \text{Hz}$ )] 和 7 个单峰甲基 [ $\delta_{\text{H}}\ 1.21, 1.09, 1.09, 1.02, 1.00, 0.96, 0.73$  (3H, s)]。从分子式和 2 个连氧次甲基的  $^1\text{H-NMR}$  和  $^{13}\text{C-NMR}$  谱信号可知, 化合物 **1** 含有 2 个游离羟基。从  $^1\text{H-}^1\text{H}$  COSY 和 HSQC 谱可知结构中存在 6 个偶合片段, 分别是 S1: C-2/C-1/C-10; S2: C-6/C-7/C-8; S3: C-11/C-12; S4: C-15/C-16; S5: C-18/C-19; S6: C-21/C-22。如图 2 所示, S1、S2 连接方式由 HMBC 谱的远程信号 H-1, H-2, H-4/C-3、CH<sub>3</sub>-23/C-3, C-5、CH<sub>3</sub>-24/C-6 推断确定。另外, HMBC 谱的远程信号 CH<sub>3</sub>-29/C-19, C-21, C-30 说明 S5、S6 和偕二甲基 (CH<sub>3</sub>-29、CH<sub>3</sub>-30) 的连接方式。图 2 中余下的 HMBC 谱远程信号将 S2、S3、S4 和 S5 连接起来。综上所述, 化合物 **1** 为五环三萜。再根据结构中偕二甲基和多个普通甲基的取代位置, 确定该化合物为 C-3 位有羰基的木栓烷型三萜, 且 2 个羟基连接在 C-11 和 C-12 位。

通过化合物 **1** 的 NOESY 谱的 NOE 信号, H<sub>3</sub>-28 与 H<sub>3</sub>-30、H<sub>3</sub>-25 与 H-12、H<sub>3</sub>-24 与 H-23/H<sub>3</sub>-25, 可以推断 CH<sub>3</sub>-23、CH<sub>3</sub>-24、CH<sub>3</sub>-25 与 H-12 在同侧, CH<sub>3</sub>-28 和 CH<sub>3</sub>-30 在同侧。因为 H-10 与 H-4/H-11

表 1 化合物 **1** 的  $^1\text{H-NMR}$  和  $^{13}\text{C-NMR}$  数据 (400/100 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  
Table 1  $^1\text{H-NMR}$  and  $^{13}\text{C-NMR}$  data of compound **1** (400/100 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )

| 碳位 | $\delta_{\text{H}}$                  | $\delta_{\text{C}}$ | 碳位 | $\delta_{\text{H}}$                  | $\delta_{\text{C}}$ |
|----|--------------------------------------|---------------------|----|--------------------------------------|---------------------|
| 1  | 2.78 (m), 1.80 (m)                   | 24.9 (t)            | 16 | 1.61 (m), 1.36 (m)                   | 36.1 (t)            |
| 2  | 2.34 (m), 1.75 (m)                   | 41.6 (t)            | 17 |                                      | 31.0 (s)            |
| 3  |                                      | 213.2 (s)           | 18 | 1.90 (dd, $J=11.6, 5.2\ \text{Hz}$ ) | 44.2 (d)            |
| 4  | 2.25 (q, $J=6.6\ \text{Hz}$ )        | 58.2 (d)            | 19 | 1.61 (m), 1.79 (m)                   | 38.8 (t)            |
| 5  |                                      | 43.0 (s)            | 20 |                                      | 28.6 (s)            |
| 6  | 2.39 (m), 1.28 (m)                   | 41.3 (t)            | 21 | 1.48 (m), 1.43 (m)                   | 32.5 (t)            |
| 7  | 1.48 (m), 1.40 (m)                   | 17.9 (t)            | 22 | 1.48 (m), 0.93 (m)                   | 39.8 (t)            |
| 8  | 1.39 (m)                             | 52.6 (d)            | 23 | 0.88 (d, $J=6.6\ \text{Hz}$ )        | 7.0 (q)             |
| 9  |                                      | 43.6 (s)            | 24 | 0.73 (s)                             | 14.7 (q)            |
| 10 | 1.67 (dd, $J=11.6, 5.2\ \text{Hz}$ ) | 60.4 (d)            | 25 | 1.00 (s)                             | 14.9 (q)            |
| 11 | 3.32 (d, $J=8.8\ \text{Hz}$ )        | 81.6 (d)            | 26 | 1.09 (s)                             | 20.8 (q)            |
| 12 | 3.59 (d, $J=8.8$ )                   | 78.4 (d)            | 27 | 1.09 (s)                             | 12.8 (q)            |
| 13 |                                      | 45.2 (s)            | 28 | 1.21 (s)                             | 31.9 (q)            |
| 14 |                                      | 40.0 (s)            | 29 | 0.96 (s)                             | 35.3 (q)            |
| 15 | 1.58 (m), 1.39 (m)                   | 33.7 (t)            | 30 | 1.02 (s)                             | 31.7 (q)            |

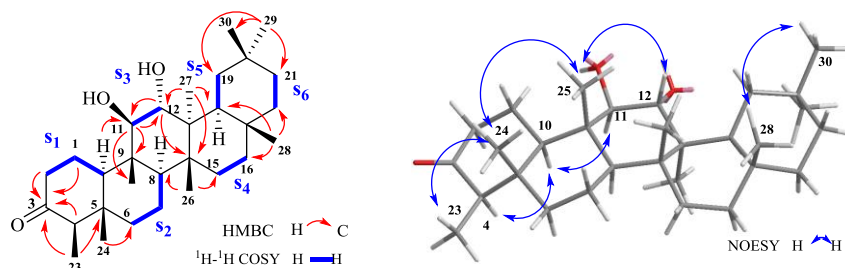


图 2 化合物 1 的关键 HMBC、 $^1\text{H}$ - $^1\text{H}$  COSY 和 NOE 相关信号

Fig. 2 Key HMBC and  $^1\text{H}$ - $^1\text{H}$  COSY and NOE correlations of compound 1

之间存在明显的 NOE 信号，并且  $\text{CH}_3$ -23 取代在 C-4 位，所以表明 H-4、H-10 与 H-11 在同侧，H-12 与 H-11 在异侧。然而  $\text{CH}_3$ -26 和  $\text{CH}_3$ -27 在  $\delta_{\text{H}}$  1.09 处的  $^1\text{H}$ -NMR 信号重叠和 H-11/H-12 与  $\delta_{\text{H}}$  1.09 的 NOE 信号，导致  $\text{CH}_3$ -26 和  $\text{CH}_3$ -27 的相对构型无法确定。最终从丙酮-氯仿 (1:1) 的混合溶剂中得到化合物 1 的晶体，利用铜靶 X 射线单晶衍射分析(图 3)确定化合物 1 的结构为 3-oxo-11 $\beta$ ,12 $\alpha$ -dihydroxy-friedelane。

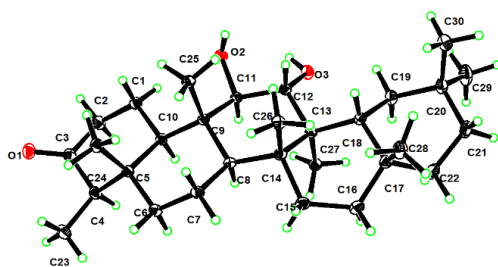


图 3 化合物 1 的 X-射线单晶衍射结构图

Fig. 3 Oak ridge thermal ellipsoid plot program (ORTEP) drawing of compound 1

化合物 2: 无色针状晶体 (氯仿), EI-MS  $m/z$ : 456  $[\text{M}]^+$ ; 分子式  $\text{C}_{30}\text{H}_{48}\text{O}_3$ ;  $^1\text{H}$ -NMR (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ : 3.68 (1H, d,  $J = 10.8$  Hz, H-28), 3.54 (1H, d,  $J = 10.8$  Hz, H-28), 2.65 (1H, m, H-11), 2.42 (1H, d,  $J = 7.3$  Hz, H-2), 2.28 (2H, dd,  $J = 13.5, 7.1$  Hz, H-4), 1.49 (3H, s, H-27), 0.99 (3H, s, H-30), 0.95 (3H, s, H-29), 0.90 (3H, d,  $J = 6.7$  Hz, H-23), 0.87 (3H, s, H-25), 0.80 (3H, s, H-26), 0.72 (3H, s, H-24);  $^{13}\text{C}$ -NMR (100 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ : 214.9 (C-12), 212.3 (C-3), 68.8 (C-28), 59.6 (C-10), 58.4 (C-4), 55.9 (C-13), 52.5 (C-8), 51.5 (C-11), 44.7 (C-9), 44.3 (C-14), 42.2 (C-5), 41.4 (C-2), 41.2 (C-6), 36.4 (C-21), 34.8 (C-17), 34.0 (C-19), 33.9 (C-30), 33.6 (C-29), 33.4 (C-18), 31.3 (C-22), 30.3 (C-15), 29.6 (C-16), 28.6 (C-30), 22.6 (C-1), 20.0 (C-27), 18.9

(C-7), 18.7 (C-25), 18.4 (C-26), 14.9 (C-24), 7.2 (C-23)。以上数据与文献报道基本一致<sup>[7]</sup>, 故化合物 2 鉴定为 monospermonol。

化合物 3: 白色无定形粉末, EI-MS  $m/z$ : 442  $[\text{M}]^+$ ; 分子式  $\text{C}_{30}\text{H}_{50}\text{O}_2$ ;  $^1\text{H}$ -NMR (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ : 3.90 (1H, dd,  $J = 11.2, 4.4$  Hz, H-12), 2.38 (1H, ddd,  $J = 13.0, 4.9, 2.0$  Hz, H-2), 2.30 (1H, m, H-2), 2.24 (1H, q,  $J = 7.0$  Hz, H-4), 1.21 (3H, s, H-28), 1.05 (3H, s, H-27), 1.03 (3H, s, H-26), 1.02 (3H, s, H-30), 0.96 (6H, s, H-29, 25), 0.88 (3H, s, H-23), 0.71 (3H, s, H-24);  $^{13}\text{C}$ -NMR (100 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ : 213.0 (C-3), 73.0 (C-12), 59.5 (C-10), 58.3 (C-4), 53.1 (C-8), 47.5 (C-11), 45.4 (C-13), 44.2 (C-18), 42.1 (C-5), 41.5 (C-2), 41.3 (C-6), 40.6 (C-14), 39.7 (C-14), 38.8 (C-19), 38.4 (C-9), 36.2 (C-16), 35.2 (C-29), 33.6 (C-15), 32.7 (C-21), 31.9 (C-30), 31.9 (C-28), 31.0 (C-17), 28.6 (C-20), 22.5 (C-1), 20.7 (C-26), 19.5 (C-25), 18.3 (C-7), 14.8 (C-24), 11.6 (C-27), 6.9 (C-23)。以上数据与文献报道基本一致<sup>[8]</sup>, 故鉴定化合物 3 为 3-羰基-12 $\alpha$ -羟基木栓烷。

化合物 4: 白色无定形粉末, EI-MS  $m/z$ : 442  $[\text{M}]^+$ ; 分子式  $\text{C}_{30}\text{H}_{50}\text{O}_2$ ;  $^1\text{H}$ -NMR (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ : 3.27 (1H, d,  $J = 1.0$  Hz, H-29), 3.25 (1H, d,  $J = 1.0$  Hz, H-29), 2.37 (1H, m, H-2), 2.30 (1H, m, H-2), 2.23 (1H, q,  $J = 7.0$  Hz, H-4), 1.22 (3H, s, H-30), 1.05 (3H, s, H-28), 1.03 (6H, s, H-26, 27), 0.88 (3H, s, H-23), 0.87 (3H, s, H-25), 0.73 (3H, s, H-24);  $^{13}\text{C}$ -NMR (100 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ : 213.4 (C-3), 74.8 (C-29), 59.4 (C-10), 58.2 (C-4), 53.4 (C-8), 42.2 (C-5), 41.8 (C-18), 41.5 (C-6), 41.3 (C-2), 39.9 (C-14), 39.5 (C-19), 38.2 (C-13), 37.4 (C-9), 35.9 (C-11), 35.6 (C-11), 33.1 (C-20), 32.7 (C-15), 32.1 (C-28), 30.6 (C-12), 30.5 (C-12), 29.8 (C-21), 27.8 (C-22), 25.8 (C-30), 22.3 (C-1), 20.8 (C-27), 18.5 (C-26), 18.2

(C-7), 17.9 (C-25), 14.7 (C-24), 6.9 (C-23)。以上数据与文献报道基本一致<sup>[9]</sup>, 故鉴定化合物 **4** 为 D:A-飞齐墩果-29-醇-3-酮。

化合物 **5**: 白色无定形粉末, EI-MS  $m/z$ : 456  $[M]^+$ ; 分子式  $C_{30}H_{48}O_3$ ;  $^1H$ -NMR (400 MHz,  $CDCl_3$ )  $\delta$ : 2.40 (1H, dd,  $J = 13.2, 5.0$  Hz, H-2), 2.34 (1H, d,  $J = 13.2$  Hz, H-2), 2.21 (1H, q,  $J = 6.9$  Hz, H-4), 0.87 (3H, d,  $J = 6.0$  Hz, H-23), 0.71 (3H, s, H-24), 0.88 (s, 3H, H-25, 26), 1.00 (3H, s, H-27), 1.09 (3H, s, H-28), 1.26 (3H, s, H-30);  $^{13}C$ -NMR (100 MHz,  $CDCl_3$ )  $\delta$ : 213.4 (C-3), 184.1 (C-29), 59.9 (C-10), 58.4 (C-4), 50.9 (C-8), 44.4 (C-18), 42.2 (C-5), 41.7 (C-2), 41.5 (C-6), 40.6 (C-20), 39.4 (C-14), 39.3 (C-13), 37.6 (C-9), 36.8 (C-22), 36.3 (C-16), 35.5 (C-11), 32.0 (C-28), 31.7 (C-30), 30.4 (C-17), 30.3 (C-15), 29.7 (C-19), 29.5 (C-21), 22.4 (C-1), 18.6 (C-26), 18.4 (C-7), 18.2 (C-25), 16.5 (C-27), 14.8 (C-24), 7.0 (C-23)。以上数据与文献报道基本一致<sup>[10]</sup>, 故鉴定化合物 **5** 为 3-羰基-20 $\alpha$ -木栓烷酮酸。

化合物 **6**: 褐色无定形粉末, EI-MS  $m/z$ : 452  $[M]^+$ ; 分子式  $C_{28}H_{36}O_5$ ;  $^1H$ -NMR (400 MHz,  $DMSO-d_6$ )  $\delta$ : 7.84 (1H, s, H-4), 6.84 (1H, s, H-1), 6.28 (1H, s, H-7), 0.48 (3H, s, H-27), 1.14 (3H, s, H-30), 1.25 (6H, s, H-26, 28), 1.47 (3H, s, H-25);  $^{13}C$ -NMR (100 MHz,  $DMSO-d_6$ )  $\delta$ : 184.3 (C-6), 180.6 (C-29), 175.0 (C-8), 152.1 (C-10), 149.8 (C-3), 145.4 (C-2), 124.7 (C-7), 123.1 (C-5), 112.6 (C-4), 111.6 (C-1), 45.7 (C-14), 44.9 (C-18), 40.6 (C-9), 40.0 (C-13), 37.6 (C-25), 37.3 (C-16), 35.7 (C-22), 34.3 (C-11), 33.5 (C-30), 32.6 (C-28), 31.3 (C-17), 31.3 (C-19), 30.6 (C-21), 30.4 (C-12), 29.6 (C-15), 21.5 (C-26), 19.2 (C-27)。以上数据与文献报道基本一致<sup>[11]</sup>, 故鉴定化合物 **6** 为 23-nor-6-oxodemethyl-pristimerol。

化合物 **7**: 褐色无定形粉末, EI-MS  $m/z$ : 480  $[M]^+$ ; 分子式  $C_{29}H_{36}O_6$ ;  $^1H$ -NMR (400 MHz,  $CDCl_3$ )  $\delta$ : 11.0 (3H, s, CHO-4), 7.24 (1H, s, H-7), 6.35 (1H, s, H-1), 1.53 (3H, s, H-9), 1.30 (3H, s, H-14), 1.20 (3H, s, H-17), 1.10 (3H, s, H-13), 0.65 (3H, s, H-20);  $^{13}C$ -NMR (100 MHz,  $CDCl_3$ )  $\delta$ : 200.4 (C-23), 186.3 (C-6), 181.4 (C-29), 174.5 (C-8), 150.7 (C-2), 149.7 (C-10), 149.3 (C-3), 125.3 (C-7), 122.9 (C-5), 117.0 (C-4), 116.2 (C-1), 45.3 (C-14), 44.3 (C-18), 40.7 (C-9), 40.2

(C-20), 39.4 (C-13), 36.6 (C-25), 36.4 (C-16), 34.7 (C-22), 33.8 (C-11), 32.7 (C-30), 31.7 (C-28), 30.9 (C-19), 30.7 (C-17), 29.8 (C-21), 29.8 (C-12), 28.8 (C-15), 20.6 (C-26), 19.0 (C-27)。以上数据与文献报道基本一致<sup>[12]</sup>, 故鉴定化合物 **7** 为去甲基泽拉木醛。

**致谢** 中国科学院上海药物研究所张在永工程师为新化合物的铜靶 X 射线单晶衍射分析提供技术支持。

**利益冲突** 所有作者均声明不存在利益冲突

#### 参考文献

- [1] 中国科学院中国植物志编辑委员会. 中国植物志 [M]. 45 卷. 北京: 科学出版社, 1999: 126.
- [2] 爱思唯尔(Elsevier)公司. Reaxys 数据库 [DB/OL]. [2021-11-01] <http://www.reaxys.com>.
- [3] Gao L, Zhang R, Lan J, et al. B-dihydroagarofuran-type sesquiterpenes from the seeds of *Celastrus monospermus* and their lifespan-extending effects on the nematode *Caenorhabditis elegans* [J]. *J Nat Prod*, 2016, 79(12): 3039-3046.
- [4] Wang K W, Zhang H, Pan Y J. Novel triterpenoids from *Microtropis triflora* with antitumor activities [J]. *Helvetica Chimica Acta*, 2007, 90(2): 277-281.
- [5] 韩天娇, 陈燕忠, 王定勇, 等. 独子藤各部位提取物体外抗癌活性研究 [J]. 食品与药品, 2015, 17(2): 99-101.
- [6] 陈铭祥, 关睿, 廖泽纯, 等. 独子藤根皮醋酸乙酯部位的化学成分研究 [J]. 中草药, 2020, 51(11): 2895-2899.
- [7] Xie H P, Chen M X, Wang D Y, et al. Three novel friedelane triterpenes with antimicrobial activity from the stems of *Celastrus monospermus* [J]. *J Chem Res*, 2013, 37(1): 14-18.
- [8] Oliveira M L G, Duarte L P, Silva G D F, et al. 3-Oxo-12 $\alpha$ -hydroxyfriedelane from *Maytenus gonoclada*: Structure elucidation by  $^1H$  and  $^{13}C$  chemical shift assignments and 2D-NMR spectroscopy [J]. *Magn Reson Chem*, 2007, 45(10): 895-898.
- [9] 杨大松, 李资磊, 魏建国, 等. 霸王鞭的化学成分研究 [J]. 中草药, 2013, 44(15): 2039-2043.
- [10] Ramaiah P A, Devi P U, Frolow F, et al. 3-Oxo-friedelan-20 $\alpha$ -oic acid from *Gymnosporia emarginata* [J]. *Phytochemistry*, 1984, 23(10): 2251-2255.
- [11] Morota T, Yang C X, Ogino T, et al. D:A-friedo-24-noroleanane triterpenoids from *Tripterigium wilfordii* [J]. *Phytochemistry*, 1995, 39(5): 1159-1163.
- [12] Gamlath C B, Gunaherath K B, Gunatilaka A A L. Studies on terpenoids and steroids. Part 10. Structures of four new natural phenol is D:A-friedo-24-noroleanane triterpenoids [J]. *J Chem Soc, Perkin Trans 1*, 1987, doi: 10.1039/P19870002849.

[责任编辑 王文倩]