

# 独子藤茎的化学成分研究

陈铭祥<sup>1\*</sup>, 喻文进<sup>2</sup>, 林 晓<sup>1</sup>, 李尚德<sup>1</sup>, 王定勇<sup>2#</sup> (1. 广东医学院化学与药学实验教学中心, 广东东莞 523808; 2. 广东药学院药科学院, 广州 510006)

中图分类号 R284.1; R917 文献标志码 A 文章编号 1001-0408(2013)03-0259-03

DOI 10.6039/j.issn.1001-0408.2013.03.24

**摘要** 目的: 研究独子藤茎的化学成分。方法: 采用溶剂提取、硅胶柱色谱及结晶法对独子藤进行化学成分的分离, 通过理化性质和波谱分析鉴定其结构。结果: 从独子藤茎中分离并鉴定出7个化合物, 分别为齐墩果烯(1)、3-氧代木栓烷(2)、3-氧代木栓烷-28-醛(3)、3,12-二氧代木栓烷(4)、3-氧代-28-羟基木栓烷(5)、3-氧代-11 $\beta$ -羟基木栓烷(6)、3-氧代-12 $\alpha$ -羟基木栓烷(7)。其中, 化合物1、4、5、6、7均为首次从该植物茎中分离得到。结论: 本研究结果可为开发和利用独子藤植物资源提供借鉴和参考。

**关键词** 独子藤; 化学成分; 成分分离; 鉴定; 木栓烷型三萜类化合物

## Study on Chemical Constituents from the Stems of *Celastrus monospermus*

CHEN Ming-xiang<sup>1</sup>, YU Wen-jin<sup>2</sup>, LIN Xiao<sup>1</sup>, LI Shang-de<sup>1</sup>, WANG Ding-yong<sup>2</sup> (1. Chemistry and Pharmacy Experimental Teaching Center, Guangdong Medical College, Guangdong Dongguan 523808, China; 2. School of Pharmacy, Guangdong Pharmaceutical University, Guangzhou 510006, China)

**ABSTRACT** OBJECTIVE: To study the chemical constituents from the stems of *Celastrus monospermus*. METHODS: The constituents were extracted with ethyl acetate, and isolated and purified by silica gel column chromatography and crystallization. Their structures were elucidated by physico-chemical properties and spectroscopic data. RESULTS: 7 compounds were isolated from this plant, and they were identified as oleanolic alkene (1), friedelane-3-one (2), friedelane-3-on-28-al (3), friedelane-3, 12-dione (4), 28-hydroxyfriedelane-3-one (5), 11 $\beta$ -hydroxy-friedelane-3-one (6), 12 $\alpha$ -hydroxy-friedelane-3-one (7). Compounds 1, 4, 5, 6, 7 were obtained from the stems of this plant for the first time. CONCLUSION: The study provide reference for development and utilization of *C. monospermus*.

**KEY WORDS** *Celastrus monospermus*; Chemical constituents; Component isolation; Identification; Friedelane

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, 是天然活性产物的重要来源<sup>[1]</sup>。独子藤 (*Celastrus monospermus* Roxb.) 别名单叶南蛇藤、大样红藤, 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, 以及南亚印度等地, 主要生长于海拔1 000 m以上的森林中<sup>[2]</sup>。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<sup>[3]</sup>。本课题组一直致力于天然活性产物的研究与开发, 此前已经对独子藤的根部分进行了较为深入的化学成分研究<sup>[4]</sup>, 但该植物茎和根的化学成分特征有较明显的不同之处。为了全面地了解该植物的化学成分, 从该植物中寻找更多有效的活性成分, 扩大该植物的药用范围, 本研究对采自广东阳春的独子藤的茎进行化学成分研究, 从中分离得到7个化合物; 并用现代波谱学方法鉴定了它们的化学结构, 全部都是三萜类化合物, 其中含6个木栓烷型三萜类化合物, 另外1个是齐墩果烷类化合物。木栓烷型三萜是五环三萜类化合物中的一个重要家族, 具有多种药理活性, 如抗肿瘤、免疫抑制、抗艾滋病毒、抗溃疡以及抗菌等<sup>[5-9]</sup>, 同时对风湿、白血病和皮肤病有一定疗效<sup>[10-11]</sup>, 因而该类化合物具有重大的研究前景。

\* 硕士研究生。研究方向: 天然药物活性成分。E-mail: cmx2003030852@126.com

# 通信作者: 教授, 博士。研究方向: 天然药物活性成分。电话: 020-39352140

## 1 材料

### 1.1 仪器

XRC-6显微熔点仪(温度计未校正, 北京泰克仪器有限公司); Spectrum-100傅里叶红外光谱(FT-IR)仪(KBr压片法, 美国Perkin-Elmer公司); Avance III 500 MHz Digital核磁共振光谱(NMR)仪(TMS为内标, 瑞士Bruker公司); 6120液相色谱-质谱(LC-MS)联用仪(美国Agilent公司); SK5200H超声清洗器(上海科导超声仪器有限公司, 频率: 53 kHz, 功率: 200 W)。

### 1.2 药材

独子藤茎于2008年9月采自广东阳春地区, 经广东药学院中药学院李书渊教授鉴定为独子藤 *C. monospermus* Roxb. 的茎, 标本存放于广东药学院药科学院天然药物化学教研室。

### 1.3 试剂

薄层色谱(TLC)用硅胶H、G、GF<sub>254</sub>, 柱色谱用硅胶(200~300目)均购于青岛海洋化工厂; 甲醇、丙酮、乙酸乙酯、三氯甲烷、石油醚(60~90℃)均为分析纯, 均购自天津市富宇精细化工有限公司。

## 2 提取与分离

称取2.53 kg独子藤茎, 经干燥、粉碎后用乙酸乙酯超声提取3次, 每次15 L, 滤液合并后浓缩得总浸膏67 g。将浸膏分散在1 500 ml蒸馏水中, 加少量甲醇助溶, 依次用石油醚(60~90℃)、氯仿、乙酸乙酯萃取, 60℃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(15.5 g)、氯仿萃取物浸膏

(31.5 g)和乙酸乙酯萃取物浸膏(7.0 g)。

取石油醚萃取物浸膏,经硅胶柱色谱分离、石油醚-乙酸乙酯(100:1→1:1, *V/V*)溶剂体系进行梯度洗脱,每250 ml收集一流出组分,经TLC跟踪检测,合并相同流出组分,并经重结晶得各化合物:在洗脱剂体积比为100:2部分得化合物1(35 mg);在洗脱剂体积比为100:16部分得化合物4(15 mg)、5(20 mg)和6(30 mg)。

取氯仿萃取物浸膏,经硅胶柱色谱分离、石油醚-乙酸乙酯(100:1→1:1, *V/V*)溶剂体系进行梯度洗脱,每250 ml收集一流出组分,经TLC跟踪检测,合并相同流出组分,并经重结晶得各化合物:在洗脱剂体积比为100:2部分得化合物2(50 mg);在洗脱剂体积比为100:4部分得化合物3(110 mg);在洗脱剂体积比为100:8部分得化合物4(750 mg)、5(25 mg)和7(550 mg)。

化合物1~7的结构式见图1。

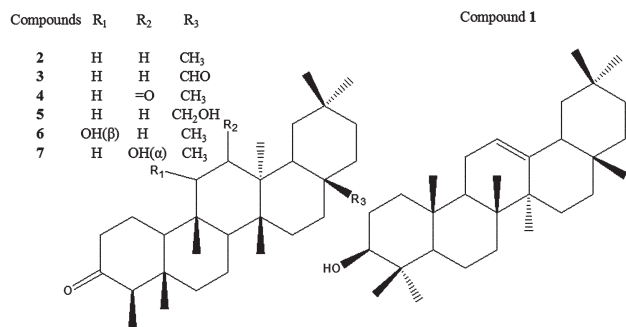


图1 化合物1~7的结构式

### 3 结构鉴定

化合物1:无色针状结晶(石油醚-乙酸乙酯),mp 173~175 °C,10%硫酸乙醇溶液喷雾烘烤显紫红色,Liebermann-Burchard反应呈阳性。IR谱中示有羟基(3 430 cm<sup>-1</sup>)和碳碳双键(1 631 cm<sup>-1</sup>);<sup>1</sup>H-NMR(CDCl<sub>3</sub>, 500 MHz) δ:5.18(1H, m), 3.21(1H, m), 1.13(3H, s), 1.00(3H, s), 0.97(3H, s), 0.94(3H, s), 0.87(6H, s), 0.83(3H, s), 0.79(3H, s);<sup>13</sup>C-NMR(CDCl<sub>3</sub>, 125 MHz) δ:145.2(C-13), 121.7(C-12), 79.0(C-3), 55.2(C-5), 47.6(C-9), 47.2(C-18), 46.8(C-19), 41.7(C-14), 39.8(C-8), 38.8(C-4), 38.6(C-1), 37.1(C-22), 36.9(C-10), 34.7(C-21), 33.3(C-29), 32.7(C-7), 32.5(C-17), 31.1(C-20), 28.4(C-15), 28.1(C-23), 27.2(C-28), 26.9(C-2), 26.2(C-16), 26.0(C-27), 23.7(C-30), 23.5(C-11), 18.4(C-6), 16.8(C-26), 15.6(C-24), 15.5(C-25)。<sup>13</sup>C-NMR谱中中低场区仅有3个碳信号,其中δ145.2和δ121.7为一对烯键碳原子信号,这是区分ursane-12-en和olean-12-en类似物的显著特征<sup>[12]</sup>,表明该化合物为olean-12-en类似物;δ79.0为一典型的连有含氧取代基的碳的信号。综合氢谱和碳谱信息并参考文献<sup>[13-14]</sup>,确定化合物1为齐墩果烯。

化合物2:无色针状结晶(石油醚),mp 230~232 °C,10%硫酸乙醇溶液喷雾烘烤显紫红色,Liebermann-Burchard反应呈阳性。电喷雾质谱(ESI-MS)中准分子离子峰(*m/z*):449.4[M+Na]<sup>+</sup>,465.4[M+K]<sup>+</sup>,因此确定其分子量为426.4。<sup>1</sup>H-NMR(CDCl<sub>3</sub>, 500 MHz) δ:2.40(1H, m), 2.26(1H, q), 2.24(1H, q), 1.98(1H, m), 1.74(1H, m), 1.69(1H, dd), 1.19(3H, s), 1.05(3H, s), 1.01(3H, s), 1.00(3H, s), 0.95(3H, s), 0.88(3H, d, *J*=7.0 Hz), 0.87(3H, s), 0.72(3H, s);<sup>13</sup>C-NMR(CDCl<sub>3</sub>, 125 MHz)

δ:213.2(C-3), 59.5(C-10), 58.2(C-4), 53.1(C-8), 42.8(C-18), 42.1(C-5), 41.5(C-2), 41.3(C-6), 39.7(C-13), 39.3(C-22), 38.3(C-14), 37.5(C-9), 36.0(C-16), 35.6(C-11), 35.3(C-19), 35.0(C-30), 32.8(C-21), 32.4(C-15), 32.1(C-28), 31.8(C-29), 30.5(C-12), 30.0(C-17), 28.2(C-20), 22.3(C-1), 20.3(C-27), 18.7(C-26), 18.2(C-7), 17.9(C-25), 14.7(C-24), 6.8(C-23)。综合氢谱和碳谱信息并参考文献<sup>[15-16]</sup>,确定化合物2为3-氧代木栓烷。

化合物3:无色针状结晶(石油醚),mp 215~216 °C,10%硫酸乙醇溶液喷雾烘烤显紫红色,Liebermann-Burchard反应呈阳性。<sup>1</sup>H-NMR(CDCl<sub>3</sub>, 500 MHz) δ:9.48(1H, s), 2.39(1H, m), 2.30(1H, m), 2.22(1H, q), 2.20(1H, m), 1.07(3H, s), 0.98(3H, s), 0.95(3H, s), 0.87(3H, d, *J*=6.5 Hz), 0.84(3H, s), 0.72(3H, s), 0.67(3H, s);<sup>13</sup>C-NMR(CDCl<sub>3</sub>, 125 MHz) δ:213.0(C-3), 209.0(C-28), 59.3(C-10), 58.2(C-4), 52.8(C-8), 47.7(C-17), 42.0(C-5), 41.5(C-2), 41.1(C-6), 39.4(C-30), 38.8(C-14), 37.7(C-13), 37.1(C-9), 36.5(C-18), 35.4(C-11), 35.0(C-19), 34.5(C-29), 33.4(C-20), 32.4(C-22), 32.4(C-16), 30.6(C-12), 28.4(C-15), 28.3(C-21), 22.3(C-1), 20.0(C-27), 18.8(C-26), 18.1(C-7), 17.2(C-25), 14.6(C-24), 6.8(C-23)。综合氢谱和碳谱信息并参考文献<sup>[17-18]</sup>,确定化合物3为3-氧代木栓烷-28-醛。

化合物4:无色针状结晶(石油醚-乙酸乙酯),mp 280~281 °C,Liebermann-Burchard反应呈阳性。ESI-MS中准分子离子峰(*m/z*):463.4[M+Na]<sup>+</sup>, 479.3[M+K]<sup>+</sup>, 441.4[M+H]<sup>+</sup>,因此确定其分子量为440.4。IR谱中示有2个羰基(1 715 cm<sup>-1</sup>和1 696 cm<sup>-1</sup>);<sup>1</sup>H-NMR(CDCl<sub>3</sub>, 500 MHz) δ:2.63(1H, d, *J*=14.0 Hz), 2.40(1H, m), 2.29(1H, q), 2.27(1H, m), 2.21(1H, q), 2.04(1H, d, *J*=14.0 Hz), 1.96(1H, d, *J*=14.0 Hz), 1.84(1H, m), 1.40(3H, s), 1.19(3H, s), 1.05(3H, s), 0.92(3H, s), 0.91(3H, s), 0.90(3H, d, *J*=6.5 Hz), 0.88(3H, s), 0.73(3H, s);<sup>13</sup>C-NMR(CDCl<sub>3</sub>, 125 MHz) δ:214.2(C-12), 212.1(C-3), 59.3(C-10), 58.1(C-4), 55.5(C-13), 53.1(C-8), 51.4(C-11), 44.0(C-14), 43.8(C-9), 42.2(C-5), 41.1(C-2), 41.0(C-6), 39.1(C-22), 36.6(C-18), 36.2(C-16), 35.6(C-15), 34.3(C-30), 33.1(C-21), 31.9(C-28), 31.8(C-29), 31.7(C-19), 29.7(C-17), 28.4(C-20), 22.3(C-1), 19.9(C-26), 19.1(C-27), 18.6(C-7), 18.2(C-25), 14.6(C-24), 6.9(C-23)。综合氢谱和碳谱信息并参考文献<sup>[19]</sup>,确定化合物4为3,12-二氧代木栓烷。

化合物5:无色针状结晶(石油醚-乙酸乙酯),mp 275~277 °C,10%硫酸乙醇溶液喷雾烘烤显紫红色,Liebermann-Burchard反应呈阳性。<sup>1</sup>H-NMR(CDCl<sub>3</sub>, 500 MHz) δ:3.63(2H, s, -CH<sub>2</sub>OH), 2.39(1H, m), 2.28(1H, q), 2.25(1H, q), 1.96(1H, m), 1.86(1H, m), 1.76(1H, m), 1.67(1H, dd), 1.13(3H, s), 0.99(3H, s), 0.98(3H, s), 0.91(3H, s), 0.88(3H, d, *J*=6.5 Hz), 0.86(3H, s), 0.72(3H, s);<sup>13</sup>C-NMR(CDCl<sub>3</sub>, 125 MHz) δ:213.4(C-3), 68.3(C-28), 59.7(C-10), 58.5(C-4), 52.7(C-8), 42.1(C-5), 41.8(C-2), 41.5(C-6), 39.7(C-18), 39.6(C-13), 38.4(C-14), 37.7(C-9), 35.7(C-11), 35.4(C-17), 34.7(C-19), 34.5(C-30), 33.6(C-22), 33.1(C-29), 31.6(C-21), 31.5(C-15), 30.4(C-12), 29.4(C-16), 28.4(C-20), 22.5(C-1), 19.5(C-27), 19.3(C-26), 18.5(C-7), 18.3(C-25), 14.9(C-24),

7.1(C-23)。综合氢谱和碳谱信息并参考文献<sup>[18,20]</sup>,确定化合物5为3-氧代-28-羟基木栓烷。

化合物6:无色针状结晶(石油醚-乙酸乙酯),mp 258~259 °C, Liebermann-Burchard 反应呈阳性。ESI-MS 中准分子离子峰( $m/z$ ): 465.370 2[M+Na]<sup>+</sup>, calcd. 465.370 3, 481.345 2[M+K]<sup>+</sup>, 443.389 3[M+H]<sup>+</sup>, 因此确定其分子式为C<sub>30</sub>H<sub>50</sub>O<sub>2</sub>。IR 谱中示有羟基(3 548 cm<sup>-1</sup>)和羰基(1 702 cm<sup>-1</sup>); <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 500 MHz) δ: 3.67(1H, dd,  $J=4.0, 11.0$  Hz), 2.79(1H, m), 2.37 (1H, m), 2.36(1H, m), 2.27(1H, q), 1.77(1H, m), 1.70(2H, m), 1.18(3H, s), 1.11(3H, s), 1.01(3H, s), 1.00(3H, s), 0.96(3H, s), 0.92(3H, s), 0.88(3H, d,  $J=7.0$  Hz), 0.74(3H, s); <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 125 MHz) δ: 213.3 (C-3), 76.9 (C-11), 60.1 (C-10), 58.1 (C-4), 52.8 (C-8), 44.1 (C-9), 43.1 (C-5), 42.5 (C-18), 42.2 (C-6), 42.0 (C-12), 41.6 (C-2), 41.1 (C-13), 39.2 (C-22), 38.2 (C-14), 35.9 (C-16), 35.4 (C-19), 35.0 (C-30), 32.7 (C-21), 32.4 (C-15), 32.0 (C-28), 31.7 (C-29), 30.0 (C-17), 28.1 (C-20), 25.0 (C-1), 20.1 (C-26), 19.5 (C-27), 17.9 (C-7), 14.8 (C-24), 12.9 (C-25), 6.9 (C-23)。综合氢谱和碳谱信息并参考文献<sup>[21]</sup>,确定化合物6为3-氧代-11β-羟基木栓烷。

化合物7:无色针状结晶(石油醚-乙酸乙酯),mp 290~292 °C, Liebermann-Burchard 反应呈阳性。IR 谱中示有羟基(3 514 cm<sup>-1</sup>)和羰基(1 717 cm<sup>-1</sup>); <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 500 MHz) δ: 3.90(1H, dd,  $J=4.5, 11.5$  Hz), 2.40(1H, m), 2.28(1H, m), 2.24(1H, q), 1.95(1H, m), 1.90(1H, q), 1.21(3H, s), 1.05(3H, s), 1.04(3H, s), 1.02(3H, s), 0.96(3H, s), 0.96(3H, s), 0.88(3H, d,  $J=7.0$  Hz), 0.72(3H, s); <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 125 MHz) δ: 212.8 (C-3), 73.1 (C-12), 59.4 (C-10), 58.2 (C-4), 52.9 (C-8), 47.4 (C-11), 45.3 (C-13), 44.1 (C-18), 41.9 (C-5), 41.4 (C-2), 41.2 (C-6), 40.4 (C-14), 39.6 (C-22), 38.7 (C-19), 38.2 (C-9), 36.1 (C-16), 35.0 (C-29), 33.5 (C-15), 32.6 (C-21), 31.8 (C-28), 31.7 (C-30), 30.8 (C-17), 28.4 (C-20), 22.3 (C-1), 20.5 (C-26), 19.3 (C-25), 18.1 (C-7), 14.6 (C-24), 11.5 (C-27), 6.8 (C-23)。综合氢谱和碳谱信息并参考文献<sup>[8]</sup>,确定化合物7为3-氧代-12α-羟基木栓烷。

#### 4 讨论

本研究从独子藤的茎中分离鉴定出7个化合物,其中化合物1、4、5、6、7均为首次从该植物茎中分离得到。除化合物1外,其余均为木栓烷型三萜类化合物(3-氧代木栓烷族类),这些成分大多具有显著的药理活性。目前国内、外对独子藤的研究较少,本研究结果可为开发和利用独子藤植物资源提供借鉴和参考。

[本文受广东医学院科研项目(Q2011006)资助]

#### 参考文献

- [1] Sun CR, Hu HJ, Xu RS, et al. A new friedelane type triterpene from *Euonymus hederaceus*[J]. *Molecules*, 2009, 14(7):2 650.
- [2] 中国科学院《中国植物志》编辑委员会. 中国植物志:第45卷第3分册[M]. 北京:科学出版社,1999:126.
- [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.
- [4] 陈铭祥,李国成,魏佳纯,等. 独子藤化学成分研究[J]. 中成药,2011,33(4):651.
- [5] Wang KW, Zhang H, Pan YJ. Novel triterpenoids from *Microtropis triflora* with antitumor activities[J]. *Helv Chi-*

*m Acta*, 2007, 90(2):277.

- [6] Chen K, Shi Q, Kashiwada Y, et al. Anti-AIDS agents, 6. 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.
- [7] Hiroshi N, Hideyo S, Teruhisa H, et al. Antitumor triterpenes of *Maytenus diversifolia*[J]. *Phytochemistry*, 1986, 25(2):479.
- [8] Oliveira ML, Duarte LP, Silva GD, et al. 3-Oxo-12α-hydroxyfriedelane from *Maytenus gonoclada*: structure elucidation by <sup>1</sup>H and <sup>13</sup>C chemical shift assignments and 2D-NMR spectroscopy [J]. *Magn Reson Chem*, 2007, 45(10):895.
- [9] Patra A, Chaudhuri SK. Studies on triterpenoids: conversion of friedelanones into some secfriedelanes [J]. *Indian J Chem*, 1989, 28B:376.
- [10] Govindachari TR, Viswanathan N, Pai BR, et al. Triterpenes of *Calophyllum inophyllum* Linn [J]. *Tetrahedron*, 1967, 23(4):1 901.
- [11] Nozaki H, Suzuki H, Lee KH, et al. Structure and stereochemistry of maytenfolic acid and maytanfoliol, two new antileukemic triterpenes from *Maytenus dioversifolia*: X-ray crystal structures [J]. *J Chem Soc*, 1982 (Chem Commun):1 048.
- [12] 汪茂田. 区别齐墩果-12-烯和乌苏-12-烯三萜的<sup>13</sup>C-NMR特征化学位移[J]. 有机化学, 1988, 8(4):352.
- [13] 于德泉,杨峻山. 分析化学手册:第7分册[M]. 2版. 北京:化学工业出版社,1999:428、797.
- [14] 邓才彬,谢庆娟,曲中堂. 余甘子化学成分研究[J]. 中国药房, 2009, 20(27):2 120.
- [15] Castola V, Bighelli A, Rezzi S, et al. Composition and chemical variability of the triterpene fraction of dichloromethane extracts of cork (*Quercus suber* L.) [J]. *Ind Crop Prod*, 2002, 15:15.
- [16] 罗艺萍,赵兴堂,赵静峰,等. 细穗兔儿风的化学成分研究[J]. 中国药房, 2010, 21(15):1 396.
- [17] Yang JH, Luo SD, Wang YS, et al. Triterpenes from *Tripterygium wilfordii* Hook [J]. *J Asian Nat Prod Res*, 2006, 8(5):425.
- [18] Hiroshi N, Hideyo S, Teruhisa H, et al. Antitumor triterpenes of *Maytenus diversifolia*[J]. *Phytochemistry*, 1986, 25(2):479.
- [19] Franco Delle Monache, Giovanni B Marini-Bettòlo, Massimo Pomponi et al. Molecular and crystal structure of prionostemmadione, a new dioxofriedelane from *Prionostemma aspera*[J]. *J Chem Soc*, 1979(Perkin Trans 1):2 649.
- [20] Ngouamegne ET, Fongang RS, Ngouela S, et al. Endodesmiadiol, a friedelane triterpenoid, and other antiplasmodial compounds from *Endodesmia calophylloides*[J]. *Chem Pharm Bull (Tokyo)*, 2008, 56(3):374.
- [21] Chen MX, Wang DY, Guo J. 3-Oxo-11β-hydroxyfriedelane from the roots of *Celastrus monospermus*[J]. *J Chem Res*, 2010, 34(2):114.

(收稿日期:2012-02-04 修回日期:2012-06-26)