

独子藤叶的二氯甲烷部位化学成分分析

周琼¹, 王定勇², 张彦², 韩天娇², 陈燕忠², 吕竹芬², 谢清春^{2*}

(1. 广州市第十二人民医院, 广州 510620;

2. 广东药科大学, 广东省药物新剂型重点实验室, 广州 510006)

[摘要] 目的:研究独子藤叶二氯甲烷部位的化学成分,阐明其药效学物质基础。方法:独子藤叶甲醇提取物用二氯甲烷萃取浓缩成浸膏,经柱色谱硅胶用石油醚-乙酸乙酯溶剂体系进行梯度洗脱纯化,通过理化性质、波谱数据鉴定其结构。结果:得到 11 个化合物,分别为独子藤素 A(1),丁香酸(2),丁香醛(3),香草酸(4), β -谷甾醇(5),胡萝卜苷(6),乌苏烷-3-酮-12-烯-28-酸甲酯(7), α,β 香树脂醇(8),齐墩果烷-3-酮-12-烯-29-羧酸(9),tripterfrianon A(10), $3\alpha,28$ -dihydroxy-olean-12-en-29-oic acid(11)。结论:得到 11 个化合物,其中化合物 1 为新化合物,化合物 1~11 均为首次从独子藤叶中获得。

[关键词] 独子藤; 化学成分; 结构鉴定; 独子藤素 A; 新化合物

[中图分类号] R284.1 **[文献标识码]** A **[文章编号]** 1005-9903(2016)14-0064-06

[doi] 10.13422/j.cnki.syfjx.2016140064

[网络出版地址] <http://www.cnki.net/kcms/detail/11.3495.R.20160523.1028.026.html>

[网络出版时间] 2016-05-23 10:28

Chemical Constituents of Dichloromethane Extract From Leaf of *Celastrus monospermus*

ZHOU Qiong¹, WANG Ding-yong², ZHANG Yan², HAN Tian-jiao²,

CHEN Yan-zhong², LYU Zhu-fen², XIE Qing-chun^{2*}

(1. Guangzhou Twelfth People's Hospital, Guangzhou 510620, China; 2. Guangdong Pharmaceutical University, Guangdong Provincial Key Laboratory of Advanced Drug Delivery, Guangzhou 510006, China)

[Abstract] **Objective:** To study the chemical constituents of dichloromethane extract from the leaf of *Celastrus monospermus* and to clarify the basis of its efficacy substance. **Method:** Methanol extracts from the leaf of *C. monospermus* were obtained by using dichloromethane, and purified by gradient elution on silica gel column chromatography with petroleum ether-ethyl acetate system. Their structures were identified by their physical and chemical properties, as well as the spectral data. **Result:** Eleven compounds were isolated and identified as monosperme A (1), syringic acid (2), syringaldazin (3), vanillic acid (4), β -sitosterol (5), daucosterol (6), usu-12-en-3-one-28-methyl (7), α, β -amyrin (8), 3-oxo-olean-12-en-29-oic acid (9), tripterfrianon A (10), and $3\alpha, 28$ -dihydroxy-olean-12-en-29-oic acid (11). **Conclusion:** The 11 compounds were obtained. Compound 1 was a new compound and other compounds were separated from the leaf of this plant for the first time.

[Key words] *Celastrus monospermus*; chemical constituents; structural identification; 3-oxo-olean-12-en-29-oic acid; new compound

独子藤又名单子南蛇藤、红藤、大样红藤,卫矛科南蛇藤属的常绿藤本植物。卫矛科植物多为常绿

或落叶乔木、灌木、藤本灌木及匍匐小灌木,主要分布于热带、亚热带及温暖地区。其中卫矛科南蛇藤

[收稿日期] 20151211(002)

[基金项目] 广东省科技计划项目(粤科规财字[2015]110号)

[第一作者] 周琼,副主任药师,从事医院药学研究工作,Tel:13650997297,E-mail:2878869024@qq.com

[通讯作者] *谢清春,硕士,副研究员,从事中药分析及药物制剂研究,Tel:020-39352508,E-mail:xieqchun@163.com

属植物有 30 余种,我国约有 24 种和 2 变种,除青海、新疆暂无记载,其他各省区均有分布,尤其以长江南居多^[1]。卫矛科植物多具有抗肿瘤、免疫抑制、抗菌、杀虫及细胞毒活性等特性,是发掘天然活性产物的重要来源^[2-4]。独子藤中主要含有三萜类成分,其中的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,据大量资料报道,该类化合物除具有较好的抗肿瘤活性,同时对风湿、皮肤病和白血病存在一定效果。本课题组长期致力于独子藤的化学成分和抗癌活性研究,课题组前期已完成独子藤的根和茎的化学成分研究,主要含有三萜类成分^[5-6],其根、茎、叶和果实甲醇提取物在体外试验中均表现出抑癌活性^[7]。为了进一步了解该植物的化学成分,从该植物中寻找有效的活性成分,本文首次对其中具有较强抑癌活性的叶子部位进行系统分离,从中分离得到 11 个化合物,依据理化性质和现代波谱学鉴定了该 11 个化合物,根据现有文献检索化合物 **1** 为新发现化合物。笔者在对化合物 **1** 后续体外抗癌活性研究中发现此化合物体外具有较强的抗癌活性,有希望成为具有抗癌活性的天然化合物,为天然药物在抗癌领域的应用提供新的可能。

1 材料

实验用独子藤叶采于 2008 年 10 月广东阳春地区,由广东药学院中药学院李书渊教授鉴定为独子藤 *Celastrus monospermus* 的叶。标本编号为 DZT-2008,存放于广东药学院药科学院天然药物化学教研室。

甲醇、二氯甲烷、石油醚、乙酸乙酯为分析纯,天津市富宇精细化工有限公司。柱色谱硅胶粗孔 zcx-II,粒度 200~300 目,试剂级,青岛海洋化工有限公司。X-6 型显微熔点测定仪(北京泰克仪器有限公司), Avance III 型 500 MHz Digital NMR spectrometer(TMS 为内标物,瑞士 Bruker 公司), Spectrum-100 型傅立叶变换红外光谱仪(美国 PerkinElmer 公司)。

2 提取分离

独子藤叶部位进行干燥、粉碎后,使用甲醇加热,冷凝回流提取 3 次^[8],每次 3 h,分次滤液合并后浓缩得总浸膏。

取浸膏 30.0 g 用少量甲醇溶解后,用石油醚-乙酸乙酯(50:1,25:1,20:1,15:1,13:1,11:1,8:1,5:1 等)溶剂体系进行梯度洗脱,每 500 mL 收集 1 流分,共收集 217 个流分。经 TLC 硅胶 G 或 GF254 板跟

踪检测,合并相同流分,并经重结晶得化合物,经重结晶得 11 个化合物^[9]。

第 162~163 流分(洗脱剂体积分数为 8:1 部分),溶液挥发到一定程度后有大量白色粉末出现,洗脱白色粉末的剩余成分混合,TLC 检测,显示存在清晰主斑点,溶液挥干后加入适量的柱色谱硅胶(200~300 目)研磨均匀,进行柱色谱分离纯化,用石油醚-乙酸乙酯(20:1,15:1,13:1,10:1,8:1)溶剂体系进行梯度洗脱,洗脱剂体积分数为 13:1 部分,减压旋转蒸发并经 TLC 检测,展开剂用石油醚-二氯甲烷,硫酸显色剂显色,石油醚-乙酸乙酯体系重结晶,得化合物 **1**(10 mg)。第 62~67 流分(洗脱剂体积分数为 25:1 部分),溶液挥发到一定程度后有无色晶状体出现,该固体再经石油醚-乙酸乙酯反复重结晶得化合物 **2**(8 mg)。第 77~79 流分(洗脱剂体积分数为 20:1 部分),溶液挥发到一定程度后有白色簇晶出现,该固体再经石油醚-乙酸乙酯、乙酸乙酯-丙酮等溶剂体系反复重结晶得化合物 **3**(10 mg)。第 135 流分(洗脱剂体积分数为 13:1 部分),溶液挥发到一定程度后有黄色固体出现,该样品再经石油醚-乙酸乙酯体系重结晶得化合物 **4**(7 mg)。第 167~169 流分(洗脱剂体积分数为 8:1 部分),溶液挥干得为化合物 **5**(15 mg)。第 170~173 流分(洗脱剂体积分数为 5:1 部分),溶液挥干后加入适量的柱色谱硅胶(200~300 目)研磨均匀,进行柱色谱分离纯化,用石油醚-乙酸乙酯(15:1,10:1,8:1,5:1)溶剂体系进行梯度洗脱,洗脱剂体积分数为 10:1 部分,减压浓缩后得化合物 **6**(14 mg)。第 29~32 流分(洗脱剂体积分数为 25:1),溶液完全挥干入适量的柱色谱硅胶(200~300 目)研磨均匀,进行柱色谱分离纯化,用石油醚-乙酸乙酯(40:1,30:1,25:1)溶剂体系进行梯度洗脱,每 50 mL 收集 1 流分,第 7 流分(洗脱剂体积分数为 30:1 部分)减压旋转蒸发并经 TLC 检测,展开剂用石油醚-二氯甲烷,碘蒸气显色,浓缩液旋转蒸发完全后得化合物 **7**(5 mg)。第 35~42 流分(洗脱剂体积分数为 25:1 部分),溶液挥干后加入适量的柱色谱硅胶(200~300 目)研磨均匀,进行柱色谱分离纯化,用石油醚-乙酸乙酯(40:1,30:1,25:1)溶剂体系进行梯度洗脱,洗脱剂体积分数为 30:1 部分,减压旋转蒸发并经 TLC 检测,展开剂用石油醚-二氯甲烷,硫酸显色剂显色,浓缩液旋转蒸发完全后得化合物 **8**(8 mg)。

第 80~88 流分(洗脱剂体积分数为 15:1 部分),溶液挥干后加入适量的柱色谱硅胶(200~300

目) 研磨均匀, 进行柱色谱分离纯化, 用石油醚-乙酸乙酯(30:1, 25:1, 15:1) 溶剂体系进行梯度洗脱, 洗脱剂体积分数为 15:1 部分, 减压旋转蒸发并经 TLC 检测, 展开剂用石油醚-二氯甲烷, 硫酸显色剂显色, 浓缩液旋转蒸发完全后得化合物 **9** (9 mg)。第 102 ~ 104 流分(洗脱剂体积分数为 13:1 部分), 溶液挥干后加入适量的柱色谱硅胶(200 ~ 300 目) 研磨均匀, 进行柱色谱分离纯化, 用石油醚-乙酸乙酯(30:1, 20:1, 15:1, 13:1) 溶剂体系进行梯度洗脱, 洗脱剂体积分数为 15:1 部分, 减压旋转蒸发并经 TLC 检测, 展开剂用石油醚-二氯甲烷, 硫酸显色剂显色, 显示清晰主斑点, 但存在不清晰杂斑点, 再次进行柱色谱分离纯化, 用石油醚-乙酸乙酯(20:1, 18:1, 15:1, 13:1) 溶剂体系进行梯度洗脱, 洗脱剂体积分数为 15:1 部分, 减压旋转蒸发并经 TLC 检测, 硫酸显色剂显色, 得到清晰斑点, 浓缩液旋转蒸发完全后得化合物 **10** (6 mg)。第 182 ~ 184 流分(洗脱剂体积分数为 4:1 部分), 溶液挥发到一定程度后有白色粉末出现, 采用石油醚, 三氯甲烷, 乙酸乙酯, 甲醇, 水等溶剂溶解, 均为部分溶解, 后采用石油醚洗脱, 剩余不溶物加入大量乙酸乙酯超声波振荡及加热, 反复进行直至不溶物溶解; TLC 检测, 溶液挥干后加入适量的柱色谱硅胶(200 ~ 300 目) 研磨均匀, 进行柱色谱分离纯化, 用三氯甲烷-甲醇溶剂体系进行梯度洗脱, TLC 检测出现单斑点, 合并相同斑点化合物, 溶剂挥发到一定程度得化合物 **11** (11 mg)。

3 结构鉴定

化合物 **1** 白色无定型粉末(石油醚-乙酸乙酯), Liebermann-Burchard 反应阳性。ESI-MS m/z 467 [M - H]⁻, HR-MS 及 ¹³C-NMR 确定其分子式 C₃₀H₄₄O₄, 其 ¹H 及 ¹³C-NMR 谱与已报道化合物 3-oxo-olean-12-en-29-oic acid 相近^[10], ¹H-NMR 谱在高场区有 6 个甲基信号, δ : 1.08 (3H, s), 1.04 (6H, s), 0.79 (3H, s), 1.13 (3H, s), 1.29 (3H, s), 低场区有 1 醛基信号 δ 9.43 (1H, s), 1 烯键氢信号 δ 5.42 (1H, br s)。¹³C-NMR 谱中显示有 30 个碳信号, 高场区有 25 个碳信号, 低场区有 5 个碳信号, 其中 δ_c 217.8 是一酮羰基信号, δ_c 206.6 是醛基碳信号, δ_c 184.0 是羧酸碳信号, δ_c 124.1 及 δ_c 141.8 的烯键信号是齐墩果烷型三萜的特征信号。与 3-oxo-olean-12-en-29-oic acid 相比, 由于 C-17 的信号向低场区位移到 48.8 ppm, 说明 C-28 位存在醛基, 这一结果进一步由 HMBC H-28 (δ 9.43) 和 C-17 (δ_c 48.8)/C-18 (δ_c 39.1)/C-16 (δ_c 22.3) 所证实。综

上所述, 化合物 **1** 的结果被确定为 3-oxo-olean-12-en-28-al-29-oic acid, 为新化合物, 命名为独子藤素 A, 该化合物的 ¹H (500 MHz) 及 ¹³C-NMR (125 MHz) 数据见表 1, 结构式见图 1。

表 1 化合物 **1** 的 ¹H (500 MHz) 和 ¹³C-NMR (125 MHz) 数据
Table 1 ¹H (500 MHz) and ¹³C-NMR (125 MHz) data of compound **1**

No.	δ_H	δ_C	HMBC
1		39.0	H-25
2		34.1	
3		217.8	H-23, 24
4		47.4	H-23, 24
5		55.3	H-23, 24, 25
6		19.5	
7		32.2	H-26
8		39.1	H-26, 27
9		46.8	H-25, 26
10		36.7	H-25
11		23.5	
12	5.42 (1H, br s)	124.1	
13		141.8	H-27
14		41.8	H-27
15		26.7	
16		22.3	H-28
17		48.8	H-28
18		39.1	H-27, 28
19		39.6	H-30
20		42.0	H-30
21		27.5	H-30
22		26.6	
23	1.04 (3H, s)	26.5	H-24
24	1.08 (3H, s)	21.5	H-23
25	1.04 (3H, s)	15.1	
26	0.79 (3H, s)	16.9	
27	1.13 (3H, s)	25.3	
28	9.43 (H, s)	206.6	
29		184.0	H-30
30	1.29 (3H, s)	19.1	

化合物 **2** 白色结晶(三氯甲烷-甲醇), mp 205 ~ 207 °C。¹H-NMR (500 MHz, CD₃OD) δ : 7.33 (1H, s) 为苯环氢的化学位移, 3.89 (3H, s) 为甲氧基氢质子化学位移, 所以苯环氢和甲氧基的个数比为 1:1, 参考文献[11] 确定化合物 **2** 为丁香酸

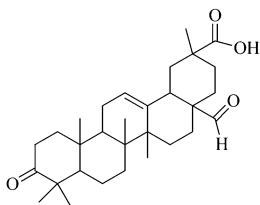


图 1 化合物 1 的化学结构

Fig.1 Chemical structure of compound 1

(syringic acid)。

化合物 3 无色方晶(石油醚-乙酸乙酯), mp 110 ~ 112 °C。¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃) δ: 9.83 (1H, s) 为醛基活泼氢的化学位移, 3.99 (6H, s) 为 2 个甲氧基氢质子的化学位移, 参考文献[12] 确定化合物 3 为丁香醛(syringaldazin)。

化合物 4 淡黄色针晶, mp 208 ~ 209 °C, ¹H-NMR (500 MHz, CD₃OD) δ: 7.57 (2H, dt, J = 2.0, 8.0 Hz), 6.85 (1H, d, J = 8.5 Hz), 3.91 (3H, s) 为甲氧基氢质子, 参考文献[13] 确定化合物 4 为香草酸(vanillic acid)。

化合物 5 化合物为无色针晶, mp 138 ~ 141 °C; 10% 硫酸-乙醇显色剂加热为紫红色, Liebermann-Burchard 反应阳性。¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃) δ: 5.35 (1H, d, J = 5.2 Hz), 1.01 (3H, s), 0.91 (3H, m), 0.85 ~ 0.69 (4 个 CH₃); ¹³C-NMR (125 MHz, CDCl₃) δ_c: 37.4 (C-24), 31.8 (C-7), 71.9 (C-3), 42.4 (C-13), 140.9 (C-5), 121.8 (C-6), 32.0 (C-8), 50.2 (C-9), 36.6 (C-10), 21.2 (C-28), 39.9 (C-12), 56.9 (C-14), 24.5 (C-23), 28.4 (C-11), 56.2 (C-17), 19.2 (C-25), 12.0 (C-26), 36.3 (C-1), 19.6 (C-2), 34.0 (C-22), 26.2 (C-15), 29.3 (C-16), 19.9 (C-19), 18.9 (C-29), 23.2 (C-27), 12.1 (C-18)。参考文献[14] 确定该化合物为 β-谷甾醇(β-sitosterol)。

化合物 6 白色粉末, mp 303 ~ 305 °C; 在多种溶剂中不易溶解, 不溶于石油醚, 微溶于三氯甲烷、乙酸乙酯、乙醇、甲醇, 溶于热甲醇、热乙醇, 能溶于吡啶; 与胡萝卜苷对照品共薄层, 比移值一致, 混合熔点不下降。¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃) δ: 5.35 (1H, m), 4.59 (1H, dd, J = 11.6, 2.0 Hz), 4.45 (1H, dd, J = 11.6, 5.2 Hz), 4.28 ~ 4.33 (2H, m), 4.06 (1H, t, J = 8.0 Hz), 3.95 ~ 4.00 (3H, m), 2.74 (1H, dd, J = 13.2, 2.4 Hz), 2.50 (1H, t, J = 11.6 Hz), 1.76, 2.12 (2H, m), 0.85, 0.66 (3H, s), 参考文献[15] 确定为胡萝卜苷(daucosterol)。

化合物 7 化合物为白色无定形粉末(石油醚-乙酸乙酯), mp 173.5 ~ 175.3 °C, Liebermann-Burchard 反应为阳性。在红外光谱 IR 中, IR_{ν_{max}^{KBr}}: 3 379 cm⁻¹ 有 1 个弱峰和 1 697 cm⁻¹ 可初步推出含有碳碳双键(-C=C-), 1 730 cm⁻¹ 有 1 个吸收峰推测为酯羰基吸收峰, 1 697 cm⁻¹ 有 1 个吸收峰推测为酮羰基吸收峰, 2 857, 1 461, 1 385 cm⁻¹ 等峰说明有-CH₃。结合 IR 谱由此推测该化合物为含有酮羰基和酯羰基的乌苏烷型三萜类化合物^[16]。¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃) δ: 0.80 (3H, s), 0.86 (3H, s), 0.87 (3H, s), 0.94 (3H, s), 0.95 (3H, s), 1.04 (3H, s), 1.05 (3H, s), 3.61 (3H, s), 5.27 (1H, s)。其¹H-NMR 数据与乌苏烷-3-酮-12-烯-28-酸甲酯(3-oxo-urs-12-en-28-oic acid methyl ester) 波谱数据相符^[17], 故推断该化合物为乌苏烷-3-酮-12-烯-28-酸甲酯。

化合物 8 化合物为白色固体(石油醚-乙酸乙酯), mp 135 ~ 136 °C。¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃) δ: 4.77 (1H, dd, H-3), 5.13 (1H, t), 5.19 (1H, t), 0.79 (3H, s), 0.83 (3H, s), 0.91 (3H, s), 0.93 (3H, s), 0.94 (3H, s), 1.01 (3H, s), 1.13 (3H, s), 1.25 (3H, s), 0.79 (3H, s), 0.80 (3H, s), 0.87 (3H, s), 0.95 (3H, s), 0.97 (3H, s), 1.07 (6H, s), 1.25 (3H, s); ¹³C-NMR (125 MHz, CDCl₃) δ_c: 38.7/38.2 (C-1), 26.8 (C-2), 83.3 (C-3), 38.2 (C-4), 55.6 (C-5), 18.4 (C-6), 33.1/33.5 (C-7), 40.0/39.8 (C-8), 47.9/47.8 (C-9), 38.0 (C-10), 23.5/23.6 (C-11), 124.5/121.9 (C-12), 139.8/145.4 (C-13), 41.8/40.0 (C-14), 28.3/26.8 (C-15), 26.8 (C-16), 33.6/33.1 (C-17), 59.3/47.5 (C-18), 39.8/47.5 (C-19), 39.2/31.5 (C-20), 31.5/33.7 (C-21), 41.8/38.0 (C-22), 28.3/28.4 (C-23), 15.9 (C-24), 15.9 (C-25), 17.1/17.0 (C-26), 23.1/26.8 (C-27), 28.9/28.4 (C-28), 17.8/33.6 (C-29), 21.6 (C-30), 参考文献[18] 与化合物 3-O-carboxybenzoate of α, β-amyrin 波谱数据除支链碳原子外均相同, 推断该化合物为 olean-12-en-3β-ol (6Cl, 8Cl), urs-12-en-3β-ol (6Cl, 8Cl) 混合物。

化合物 9 化合物为无色针状晶体(石油醚-乙酸乙酯), mp 248 ~ 250 °C; Liebermann-Burchard 反应阳性。¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃) δ: 0.81 (3H, s), 0.93 (3H, s), 1.03 (3H, s), 1.05 (3H, s), 1.08 (3H, s), 1.15 (3H, s), 1.26 (3H, s), 2.82 (1H, dd, J = 4.5, 14.4 Hz, C₁₈-H), 5.30 (1H, s, H-12); ¹³C-

NMR(125 MHz, CDCl₃) δ_c: 218.4 (C-3), 184.7 (C-29), 143.6 (C-13), 122.4 (C-12), 55.4 (C-5), 47.4 (C-9), 46.9 (C-18), 46.6 (C-19), 45.9 (C-22), 41.8 (C-14), 41.1 (C-4), 39.3 (C-8), 39.1 (C-1), 36.9 (C-10), 34.1 (C-2), 33.9 (C-21), 33.0 (C-7), 32.5 (C-17), 32.2 (C-23), 30.7 (C-20), 29.7 (C-28), 27.8 (C-16), 26.5 (C-15), 25.8 (C-27), 23.6 (C-11), 23.0 (C-30), 21.4 (C-25), 19.6 (C-6), 17.0 (C-26), 15.0 (C-24); 其¹H-NMR 及¹³C-NMR 与参考文献[19]一致, 确定该化合物齐墩果烷-3-酮-12-烯-29-羧酸。

化合物 10 化合物为白色无定形粉末, mp 270 ~ 272 °C。¹H-NMR 谱表明有醛基氢信号 9.45 (1H, s) 和 3.26 (2H, br s) 的 -OCH₂- 结构信号。¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃) δ: 0.68 (3H, s), 0.71 (3H, s), 0.84 (3H, s), 0.87 (3H, d, J = 6.7 Hz), 0.98 (3H, s), 1.08 (3H, s) 表明该化合物含有 6 个甲基; ¹³C-NMR (125 MHz, CDCl₃) δ_c: 22.4 (C-1), 42.0 (C-2), 213.4 (C-3), 58.4 (C-4), 42.3 (C-5), 41.4 (C-6), 18.6 (C-7), 53.5 (C-8), 37.6 (C-9), 59.6 (C-10), 36.0 (C-11), 30.7 (C-12), 38.4 (C-13), 40.1 (C-14), 27.9 (C-15), 35.8 (C-16), 39.6 (C-17), 41.7 (C-18), 30.7 (C-19), 32.9 (C-20), 29.9 (C-21), 33.2 (C-22), 7.0 (C-23), 14.8 (C-24), 18.0 (C-25), 18.4 (C-26), 20.9 (C-27), 207.2 (C-28), 25.9 (C-29), 74.9 (C-30)。以上数据与文献[20]对照, 结构鉴定为 3-oxo-30-hydroxyfriedelan-28-al。

化合物 11 化合物为无定形粉末, ¹H-NMR (500 MHz, DMSO) 数据, δ: 5.17 (1H, br s), 0.77 (3H, s), 0.84 (3H, s), 0.89 (6H, s), 1.10 (3H, s), 1.13 (3H, s); ¹³C-NMR (125 MHz, DMSO), δ_c: 1 个羧基(179.6), 1 对烯碳(143.6, 122.3), 2 个连氧碳原子(73.8, 67.0); 48.6 (C-20), 48.2 (C-5), 46.8 (C-9), 41.6 (C-14), 41.2 (C-18), 40.6 (C-19), 40.3 (C-8), 36.9 (C-4), 36.5 (C-10), 36.4 (C-17), 32.8 (C-1), 32.2 (C-7), 29.8 (C-22), 28.7 (C-21), 28.4 (C-23), 25.7 (C-2), 25.2 (C-15), 24.9 (C-27), 23.0 (C-11), 22.3 (C-16), 21.8 (C-24), 19.3 (C-30), 17.8 (C-6), 16.5 (C-26), 15.2 (C-25), 以上数据与文献[21]一致, 确定化合物为 3α, 28-dihydroxy-olean-12-en-29-oic acid。

3 结果与讨论

3.1 分离化合物分类 本文从独子藤叶中分离并鉴定了 11 个化合物, 化合物 1 为新化合物, 其他 10

个化合物均为首次从独子藤叶中分离得到。化合物 2~4 为芳香化合物; 化合物 5, 6 为甾体类化合物; 化合物 1, 7~11 为三萜类化合物。其中化合物 7 为乌苏烷型三萜化合物, 化合物 10 为木栓烷型三萜化合物, 化合物 1, 9, 11 为齐墩果烷型三萜化合物; 化合物 8 是 α-amyrin 和 β-amyrin 的混合物, 其中 α-amyrin 为乌苏烷型三萜化合物, β-amyrin 为齐墩果烷型三萜化合物。

3.2 独子藤叶研究意义 中药化学成分复杂, 易于从其中发现新的结构, 是创新药物及其先导化合物的重要来源^[22]。目前国内外对独子藤的研究较少, 对这种植物的化学成分、药理活性的研究更少, 笔者的研究表明这种植物的叶部位具有显著的抗癌活性^[7], 且富含三萜类成分, 因而这种植物极具研究和开发潜力^[23], 会成为天然活性产物的重要来源。

[参考文献]

- [1] 阎克里, 路平, 方翠芬, 等. 中药南蛇藤的研究进展[J]. 西北药学杂志, 2003, 18(4): 187-189.
- [2] 黄军海, 刘国强, 白红进, 等. 13 种卫矛科植物杀虫活性研究[J]. 西北植物学报, 2004, 24(4): 688-692.
- [3] 杨征敏, 吴文君, 钮绪燕. 卫矛科植物苦皮藤杀菌活性研究初报[J]. 西北农林科技大学学报: 自然科学版, 2002, 30(5): 74-76.
- [4] 姬志勤, 胡兆农, 刘国强, 等. 卫矛科植物苦皮藤杀虫化学成分研究新进展[J]. 西北植物学报, 2004, 24(4): 748-753.
- [5] 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): 651-655.
- [6] 陈铭祥, 喻文进, 林晓, 等. 独子藤茎的化学成分研究[J]. 中国药房, 2013, 24(3): 259-261.
- [7] 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.
- [8] Fancourt B A, Hawkins C E, Cameron E Z, et al. Devil declines and catastrophic cascades: is mesopredator release of feral cats inhibiting recovery of the eastern quoll? [J]. PLoS One, 2015, 10(3): 1-25.
- [9] 尹永芹, 沈志滨. 中药化学成分提取分离方法的研究进展[J]. 中国药业, 2012(2): 19-21.
- [10] Kaneda N, Pezzuto, J M, Kinghorn, A D, et al. Plant Anticancer agents L. cytotoxic triterpenes from *Sandoricum koetjape* Stems [J]. J Nat Prod, 1992, 55(5): 654-659.

- [11] 张琳, 蔡晓茵, 高慧媛, 等. 益母草化学成分的分离与鉴定[J]. 沈阳药科大学学报, 2009, 26(1): 15-18.
- [12] 延在昊, 成亮, 孔令义, 等. 黑老虎化学成分及其抗氧化活性研究[J]. 中草药, 2013, 44(21): 2969-2973.
- [13] 陈艳, 张国刚, 毛德双, 等. 半枝莲的化学成分研究(I)[J]. 中国药物化学杂志, 2008, 18(1): 48-50.
- [14] 宋建平, 崔秀明, 曾江, 等. 三七种子脂溶性化学成分研究[J]. 时珍国医国药, 2010, 21(3): 565-567.
- [15] 马柱坤, 牛宝静, 张蓓蓓, 等. 斑唇马先蒿化学成分的研究[J]. 中草药, 2013, 44(4): 403-407.
- [16] Ruggiero M T, Bardon T, Strlic M, et al. The role of terahertz polariton absorption in the characterization of crystalline iron sulfate hydrates [J]. Phys Chem, 2015.
- [17] Ma C M, Cai S Q, Cui J R, et al. The cytotoxic activity of ursolic acid derivatives[J]. Eur J Med Chem, 2005, 40(6): 582-589.
- [18] Barros F W A, Bandeira P N, Lima D J B, et al. Amyrin esters induce cell death by apoptosis in HL-60 leukemia cells[J]. Bioorg Med Chem, 2011, 19(3): 1268-1276.
- [19] Zhang Z X, Ding L. Study on the male antifertility constituents of *Tripterygium hypoglaucum* (levl.) Hutch [J]. J Pharm Sci, 1993, 2(2): 144-147.
- [20] Yang J H, Luo S D, Wang Y S, et al. Triterpenes from *Tripterygium wilfordii* hook [J]. J Asian Nat Prod Res, 2006, 8(5): 425-429.
- [21] Duan H, Takaishi Y, Momota H, et al. Immunosuppressive terpenoids from extracts of *Tripterygium wilfordii* [J]. Tetrahedron, 2001, 57(40): 8413-8424.
- [22] 冯磊, 张莲芬, 严婷, 等. 中药虎杖中抗癌活性物质研究[J]. 中药材, 2006, 29(7): 689-691.
- [23] 张云峰, 魏东, 邓雁如, 等. 三萜皂苷的生物活性研究新进展[J]. 中成药, 2006, 28(9): 1349-1353.

[责任编辑 邹晓翠]