

本文引用: 张 鲜, 屈婉婷, 杨希雄, 彭 佩, 皮慧芳. 过山枫果实化学成分研究[J]. 湖南中医药大学学报, 2026, 46(5): 907-914.

过山枫果实化学成分研究

张 鲜¹, 屈婉婷¹, 杨希雄², 彭 佩², 皮慧芳^{1*}

1. 华中科技大学同济医学院药学院, 湖北省天然药物化学与资源评价重点实验室, 湖北 武汉 430030;

2. 荆楚理工学院化工与药学院, 湖北 荆门 448000

〔摘要〕 **目的** 探究过山枫(*Celastrus aculeatus*)果实的化学成分及细胞毒活性。**方法** 运用多种色谱分离技术对过山枫果实醇提物进行分离纯化, 借助核磁共振波谱和质谱技术鉴定所得化合物的结构。同时, 采用 MTT 法检测倍半萜类化合物对急性粒细胞白血病细胞 HL-60、人宫颈癌细胞 HeLa 和人肝癌细胞 BEL-7402 的细胞毒活性。**结果** 从过山枫果实中分离得到 17 个化合物, 包含 12 个 β -二氢沉香呋喃型倍半萜类化合物: 1 β , 6 α , 8 β , 13-四乙酰氧基-9 β -苯甲酰氧基- β -二氢沉香呋喃(1)、Ejap-4(2)、Chiapen C(3)、Ejap-3(4)、Ejap-2(5)、1 β , 6 α , 13-三乙酰氧基-9 α -苯甲酰氧基- β -二氢沉香呋喃(6)、Ejap-10(7)、Celaspene A(8)、6 α -乙酰氧基-1 β , 9 β -二苯甲酰氧基-8 β -羟基- β -二氢沉香呋喃(9)、1 β , 8 α , 13-三乙酰氧基-9 β -苯甲酰氧基- β -二氢沉香呋喃(10)、Angulatueoid B(11)、1 β , 8 α -二乙酰氧基-9 α -苯甲酰氧基-12 β -O-烟酰基- β -二氢沉香呋喃(12)及 3 个三萜类化合物 β -香树脂醇(13)、11-甲氧基-3-乙酰氧基齐墩果烷(14)、11 α -甲氧基- β -香树脂醇(15)和 2 个甾体类化合物 β -甾醇(16)、胡萝卜苷(17)。除化合物 13、16、17 外, 其余化合物均为首次从该植物中分离得到。与阳性药依托泊苷相比, 所测试化合物对 HL-60、HeLa、BEL-7402 肿瘤细胞的细胞毒活性均较弱。**结论** 过山枫果实含有丰富的 β -二氢沉香呋喃型倍半萜及三萜类化合物。尽管分离的倍半萜类化合物对肿瘤细胞未表现明显细胞毒性, 但本研究丰富了过山枫果实的化学物质基础, 为其药用部位的拓展提供了科学依据。

〔关键词〕 过山枫; 果实; 化学成分; β -二氢沉香呋喃型倍半萜; 细胞毒活性

〔中图分类号〕 R284.1

〔文献标志码〕 A

〔文章编号〕 doi:10.3969/j.issn.1674-070X.2026.05.005

Chemical constituents in the fruits of *Celastrus aculeatus*

ZHANG Xian¹, QU Wanting¹, YANG Xixiong², PENG Pei², PI Hui Fang^{1*}

1. School of Pharmacy, Tongji Medical College, Huazhong University of Science and Technology, Hubei Key Laboratory of Natural Medicinal Chemistry and Resource Evaluation, Wuhan, Hubei 430030, China; 2. School of Chemical Engineering and Pharmacy, Jingchu University of Technology, Jingmen, Hubei 448000, China

〔Abstract〕 **Objective** To investigate the chemical constituents in the fruits of *Celastrus aculeatus* and evaluate their cytotoxic activities. **Methods** Various chromatographic separation techniques were employed to isolate and purify the ethanol extract of *Celastrus aculeatus* fruits. The structures of obtained compounds were identified through nuclear magnetic resonance spectroscopy and mass spectrometry. The MTT assay was used to test the cytotoxic activities of isolated sesquiterpenoids against acute myeloid leukemia HL-60 cells, human cervical cancer HeLa cells, and human hepatocellular carcinoma BEL-7402 cells. **Results** A total of 17 compounds were isolated from the fruits of *Celastrus aculeatus*, including 12 dihydro- β -agarofuran-type sesquiterpenoids: (1) 1 β , 6 α , 8 β , 13-tetraacetoxy-9 β -benzoyloxy- β -dihydroagarofuran, (2) Ejap-4, (3) Chiapen C, (4) Ejap-3, (5) Ejap-2, (6) 1 β , 6 α , 13-triacetoxy-

〔收稿日期〕 2025-12-12

〔基金项目〕 荆门市科技计划项目(2023YEZD012)。

〔通信作者〕 * 皮慧芳, 女, 博士, 副教授, 硕士研究生导师, E-mail: phf@hust.edu.cn。

9 α -benzoyloxy- β -dihydroagarofuran, (7) Ejap-10, (8) Celaspene A, (9) 6 α -acetoxy-1 β , 9 β -dibenzoyloxy-8 β -hydroxy- β -dihydroagarofuran, (10) 1 β , 8 α , 13-triacetoxy-9 β -benzoyloxy- β -dihydroagarofuran, (11) Angulatueoid B, (12) 1 β , 8 α -diacetoxy-9 α -benzoyloxy-12 β -O-nicotinoyl- β -dihydroagarofuran; three triterpenoids (13) β -amyrin, (14) 11-methoxy-3-acetoxyoleanane, (15) 11 α -methoxy- β -amyrin and two steroidal compounds (16) β -sitosterol, (17) daucosterol. Except for compounds 13, 16, and 17, all other compounds were isolated from this plant for the first time. Compared with the positive control drug etoposide, the tested compounds exhibited very weak cytotoxic activities against the above tumor cells. **Conclusion** The fruits of *Celastrus aculeatus* contain abundant dihydro- β -agarofuran-type sesquiterpenoids and triterpenoids. Although the isolated sesquiterpenoids did not exhibit significant cytotoxic activity against the tumor cells, this study enriches the chemical constituents of this fruit and provides scientific evidence for further development of its medicinal parts.

[**Keywords**] *Celastrus aculeatus*; fruits; chemical constituents; dihydro- β -agarofuran-type sesquiterpenoids; cytotoxic activity

过山枫(*Celastrus aculeatus*)为卫矛科南蛇藤属植物,在广东、广西、云南等南方地区广泛分布^[1],其味苦、辛,性凉,具有清热解毒、祛风除湿的功效。关于过山枫的化学成分,仅有少量文献报道从其根、藤茎中分离得到三萜和苯丙素类化合物^[2-3],而果实的化学成分尚未见文献报道。本文对过山枫果实的化学成分和细胞毒活性进行研究,为促进该植物的开发利用提供参考。

1 材料

1.1 植物来源

过山枫(*Celastrus aculeatus*)果实由九江森林标本馆谭策铭馆长采集并鉴定,样品现存于华中科技大学同济医学院药学院一号楼 408 室。

1.2 试剂与仪器

石油醚(批号:20241014)、二氯甲烷(批号:20241017)、乙酸乙酯(批号:20241027)、甲醇(批号:20241025)均为分析纯,购自国药集团;甲醇(批号:WXBC9449V)、乙腈(批号:WXBC2672V)均为色谱纯,购自美国 Sigma 公司;小牛血清(批号:20241013,上海瑞楚生物科技有限公司);RPMI 1640 培养基(批号:24286656,北京兰杰科技有限公司);青霉素-链霉素(批号:68060510,100 $\times$,北京兰杰科技有限公司);Hoechst33258 染色剂(批号:24181354,北京兰杰科技有限公司);MTT 溶液(批号:12171500,5.0 mg/mL)、NADPH 还原型辅酶 II(批号:41106305)、胰岛素(批号:41126206)、胰蛋白酶(批号:41116107)均购自德国 Merck 公司;依托泊苷注射液(批号:2309121,辰欣药业股份有限公司)。

HPLC 系统-压力泵(上海伍丰科学仪器有限公司,型号:LC100);紫外检测器(上海伍丰科学仪器有限公司,型号:RID-RAD 1706);正相 HPLC 色谱柱

(型号:YMC-Pack SIL 250 mm $\times$ 10 mm)、反相 HPLC 色谱柱(型号:YMC-Pack ODS-A 250 mm $\times$ 10 mm)均购自日本 YMC 公司;核磁共振仪(德国 Bruker 公司,型号:AM-400,频率为 400 MHz);质谱仪(德国 Bruker 公司,型号:microTOF II,ESI 离子源,正离子模式扫描);酶标仪(上海闪谱生物科技有限公司,型号:3000FA)。

1.3 实验方法

1.3.1 提取分离 过山枫干燥果实 300 g,粉碎后用 95% 乙醇 500 mL 冷浸提取 3 次,将提取液减压浓缩后得到浸膏 56 g。将浸膏分散于 40 $^{\circ}$ C 温水中,使用石油醚(沸程 60~90 $^{\circ}$ C)萃取 5 次,得到石油醚部位 31.7 g。石油醚部位用硅胶柱色谱分离,以 PE/EtOAc(1:0~0:1)梯度洗脱,得到 11 个部分,编号为 F1~F11。F9(2.7 g)用 MCI 柱色谱,MeOH/H₂O(40%~100%)梯度洗脱,得到 F9-1~F9-8。其中 F9-2 经自然析出结晶,分离得到化合物 7(9.8 mg);F9-6 经自然析出结晶,得到化合物 15(7.5 mg)。F9-4 用半制备 HPLC 分离纯化,以 70%乙腈为流动相,得到化合物 4(3.5 mg)。F9-5 用同样条件半制备 HPLC 分离得到化合物 5(2.3 mg)、6(1.7 mg)和 13(4.2 mg)。F10(3.4 g)上 MCI 柱,MeOH/H₂O(40%~100%)梯度洗脱,得到 F10-1~F10-8。其中 F10-2 经自然析出结晶,分离得到化合物 16(16.3 mg);其中 F10-3 经半制备 HPLC(72% MeOH 为流动相)纯化得到化合物 8(2.6 mg)、9(4.5 mg)。F10-4 用半制备 HPLC 分离纯化(90% MeOH 为流动相),得到化合物 1(3.3 mg)、2(1.8 mg)。F10-5 用半制备 HPLC 纯化(流动相为 65%乙腈),得到化合物 3(7.2 mg)。F6(5.9 g)上硅胶柱,PE/EtOAc 梯度洗脱(1:0~0:1),得到 F6-1~F6-5。其中 F6-3 上 Sephadex LH-20 凝胶柱,以 CH₂Cl₂/MeOH(1:1)为洗脱剂,得到 F6-3-1~F6-3-4。

F6-3-2 使用半制备 HPLC, 正相洗脱(正己烷:异丙醇=95:5), 得到化合物 **14** (5.3 mg)。F11 (5.1 g) 上 MCI 柱, MeOH/H₂O (40%~100%) 梯度洗脱, 得到 F11-1~F11-5。其中 F11-1 析出结晶, 得到化合物 **10** (3.3 mg); F11-3 用半制备 HPLC (78% MeOH 为流动相) 纯化得到化合物 **11** (4.4 mg); F11-4 经 Sephadex LH-20 凝胶分离, 以 CH₂Cl₂/MeOH (1:1) 为洗脱剂, 得到化合物 **12** (3.7 mg); F11-5 析出白色粉末, 得到化合物 **17** (5.7 mg)。

1.3.2 活性测试

(1) 细胞培养 实验采用 3 种肿瘤细胞株, 分别为急性粒细胞白血病细胞 HL-60、人宫颈癌细胞 HeLa 和人肝癌细胞 BEL-7402, 均在含 100 U/mL 青霉素、100 μg/mL 链霉素以及 10% 小牛血清的 RPMI 1640 培养基中培养, 培养条件为 37 ℃、5% CO₂ 和 95% 相对湿度的无菌细胞培养箱。

(2) MTT 实验 经 24 h 培养后, 将消化后的细胞以 5×10³ 个/孔的密度种植于 96 孔板。给药组加入 50 μL 相应浓度的样品溶液, 对照组加入 50 μL 空白培养基, 阳性对照组加入 50 μL 相应浓度的依托泊苷, 继续培养 24 h, 每孔加入 10 μL MTT 溶液 (5 mg/mL), 继续培养 4 h 后, 3 000 r/min 离心 10 min, 吸弃上清液, 每孔加入 100 μL DMSO 溶液, 振荡 10 min, 于 490 nm 波长处测量 OD 值 (以 DMSO 孔调零)。初筛时样品终浓度为 50 μmol/L, 对抑制率高于 50% 的样品设置 3.125、6.25、12.5、25、50 μmol/L 浓度梯度测定 IC₅₀ 值, 各浓度均设 5 个复孔。

2 结果

2.1 化合物结构鉴定

化合物 1 白色无定形粉末; HRMS: *m/z* 597.232 [M+Na]⁺, 分子式为 C₃₀H₃₈O₁₁; ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ: 8.03 (2H, d, *J*=8.1 Hz, H-2', H-6'), 7.57 (1H, d, *J*=8.2 Hz, H-4'), 7.45 (2H, t, *J*=8.1 Hz, H-3', H-5'), 6.66 (1H, s, H-6), 5.65 (1H, d, *J*=5.9 Hz, H-9), 5.59 (1H, dd, *J*=5.9, 4.0 Hz, H-8), 5.40 (1H, dd, *J*=11.7, 4.8 Hz, H-1), 5.01 (1H, d, *J*=13.2 Hz, H_a-13), 4.50 (1H, d, *J*=13.2 Hz, H_b-13), 2.72~1.30 (7H, m, H-2~7), 2.29, 2.11, 2.04, 1.97 (各 3H, s, COCH₃), 1.57 (3H, s, H-14), 1.41 (3H, s, H-15), 1.01 (3H, d, *J*=7.3 Hz, H-12)。¹³C NMR (100 MHz, CDCl₃) δ: 77.1

(C-1), 21.5 (C-2), 25.7 (C-3), 33.7 (C-4), 90.2 (C-5), 75.6 (C-6), 53.0 (C-7), 69.8 (C-8), 71.2 (C-9), 49.5 (C-10), 82.2 (C-11), 15.5 (C-12), 60.3 (C-13), 25.6 (C-14), 30.9 (C-15), 128.8 (C-1'), 130.2 (C-2', C-6'), 128.4 (C-3', C-5'), 133.7 (C-4'), 170.1, 170.0, 169.7, 169.5, 165.0 (5×C=O), 21.4, 21.2, 20.5, 20.2 (4×COCH₃)。对比已报道文献[4]的数据, 鉴定化合物 **1** 为 1β, 6α, 8β, 13-四乙酰氧基-9β-苯甲酰氧基-β-二氢沉香呋喃。

化合物 2 白色无定形粉末; HRMS: *m/z* 655.249 [M+Na]⁺, 分子式为 C₃₂H₄₀O₁₃; ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ: 8.00 (2H, d, *J*=7.4 Hz, H-2', H-6'), 7.58 (1H, d, *J*=7.5 Hz, H-4'), 7.44 (2H, t, *J*=7.6 Hz, H-3', H-5'), 6.38 (1H, s, H-6), 5.75 (1H, d, *J*=3.9 Hz, H-1), 5.59 (1H, m, H-2), 5.52 (1H, s, H-9), 5.28 (1H, d, *J*=2.5 Hz, H-8), 5.10 (1H, d, *J*=12.9 Hz, H_a-13), 4.55 (1H, d, *J*=12.9 Hz, H_b-13), 2.50~1.30 (5H, m, H-3~7), 2.26, 2.19, 2.10, 2.07, 2.05 (各 3H, s, COCH₃), 1.56 (3H, s, H-14), 1.46 (3H, s, H-15), 1.17 (3H, d, *J*=7.6 Hz, H-12)。¹³C NMR (100 MHz, CDCl₃) δ: 78.2 (C-1), 22.5 (C-2), 26.4 (C-3), 33.5 (C-4), 89.6 (C-5), 73.1 (C-6), 53.0 (C-7), 69.8 (C-8), 73.1 (C-9), 50.9 (C-10), 82.5 (C-11), 15.5 (C-12), 60.3 (C-13), 25.9 (C-14), 30.4 (C-15), 129.0 (C-1'), 130.5 (C-2', C-6'), 128.4 (C-3', C-5'), 134.4 (C-4'), 172.1, 170.8, 170.2, 170.1, 170.0, 165.9 (6×C=O), 21.7, 21.3, 21.2, 21.1 (4×COCH₃)。对比已报道文献[5]的数据, 鉴定化合物 **2** 为 Ejap-4。

化合物 3 白色无定形粉末; HRMS: *m/z* 617.237 [M+Na]⁺, 分子式为 C₃₃H₃₈O₁₀; ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ: 8.05 (2H, d, *J*=7.2 Hz, H-2', H-6'), 7.85 (2H, d, *J*=7.3 Hz, H-2'', H-6''), 7.57 (2H, t, *J*=7.4 Hz, H-3', H-5'), 7.47 (2H, d, *J*=7.4 Hz, H-4', H-4''), 7.31 (2H, t, *J*=7.8 Hz, H-3'', H-5''), 6.33 (1H, s, H-6), 5.93 (1H, d, *J*=5.6 Hz, H-9), 5.81 (1H, m, H-8), 4.93 (1H, d, *J*=12.8 Hz, H_a-13), 4.83 (1H, d, *J*=12.8 Hz, H_b-13), 4.28 (1H, m, H-1), 2.75~1.30 (7H, m, H-2~7), 2.10, 1.93 (各 3H, s, COCH₃), 1.63 (3H, s, H-15), 1.45 (3H, s, H-14), 1.04 (3H, d, *J*=7.5 Hz, H-12)。¹³C NMR (100 MHz, CDCl₃) δ: 77.3 (C-1), 26.3 (C-2), 27.2 (C-3), 33.3 (C-4), 90.7 (C-5), 74.8 (C-6),

53.2(C-7), 71.3(C-8), 72.9(C-9), 50.8(C-10), 81.1(C-11), 30.4(C-12), 62.8(C-13), 24.6(C-14), 30.3(C-15), 132.7(C-1'), 130.2(C-1''), 129.9(C-2'), 129.7(C-6'), 129.6(C-2''), 129.4(C-6''), 128.4(C-3', C-5'), 128.3(C-3'', C-5''), 133.9(C-4'), 133.1(C-4''), 171.0、169.8、165.8、164.7(4×C=O), 21.4、21.3(2×COCH₃)。对比已报道文献[6]的数据, 鉴定化合物 **3** 为 Chiapen C。

化合物 4 白色无定形粉末; HRMS: m/z 597.304 8[M+Na]⁺, 分子式为 C₃₀H₃₈O₁₁; ¹H NMR(400 MHz, CDCl₃) δ: 8.02(2H, d, $J=7.8$ Hz, H-2', H-6'), 7.58(1H, d, $J=7.8$ Hz, H-4'), 7.44(2H, t, $J=7.8$ Hz, H-3', H-5'), 6.34(1H, s, H-6), 5.57(1H, dd, $J=11.9, 4.4$ Hz, H-1), 5.50(1H, s, H-9), 5.26(1H, d, $J=2.5$ Hz, H-8), 4.63(1H, d, $J=12.6$ Hz, H_a-13), 4.55(1H, d, $J=12.6$ Hz, H_b-13), 2.40–1.50(7H, m, H-2–7), 2.26、2.19、2.09、1.55(各 3H, s, COCH₃), 1.47(3H, s, H-15), 1.42(3H, s, H-14), 0.97(3H, d, $J=7.4$ Hz, H-12)。 ¹³C NMR(100 MHz, CDCl₃) δ: 79.3(C-1), 22.9(C-2), 26.2(C-3), 33.1(C-4), 90.5(C-5), 74.6(C-6), 53.0(C-7), 70.3(C-8), 72.7(C-9), 50.9(C-10), 81.1(C-11), 15.1(C-12), 60.9(C-13), 24.4(C-14), 30.3(C-15), 129.6(C-1'), 128.2(C-2', C-6'), 128.1(C-3', C-5'), 132.9(C-4'), 170.8、169.6、166.0、165.6、164.5(5×C=O), 21.2、21.2、21.1、21.1(4×COCH₃)。对比已报道文献[5]的数据, 鉴定化合物 **4** 为 Ejap-3。

化合物 5 白色无定形粉末; HRMS: m/z 539.339 5[M+Na]⁺, 分子式为 C₂₈H₃₆O₉; ¹H NMR(400 MHz, CDCl₃) δ: 8.05(2H, d, $J=7.7$ Hz, H-2', H-6'), 7.57(1H, t, $J=7.5$ Hz, H-4'), 7.44(2H, t, $J=7.7$ Hz, H-3', H-5'), 5.95(1H, s, H-6), 5.56(1H, dd, $J=12.4, 4.4$ Hz, H-1), 5.39(1H, d, $J=7.3$ Hz, H-9), 4.67(1H, d, $J=12.2$ Hz, H_a-13), 4.44(1H, d, $J=12.3$ Hz, H_b-13), 2.50–1.40(9H, m, H-2–8), 2.24、2.10、1.55(各 3H, s, COCH₃), 1.44(3H, s, H-15), 1.41(3H, s, H-14), 0.98(3H, d, $J=7.3$ Hz, H-12)。 ¹³C NMR(100 MHz, CDCl₃) δ: 77.8(C-1), 21.7(C-2), 25.8(C-3), 34.6(C-4), 89.3(C-5), 77.8(C-6), 52.8(C-7), 34.6(C-8), 69.5(C-9), 49.1(C-10), 82.1(C-11), 16.1(C-12), 65.2(C-13), 29.5(C-14), 29.5(C-15), 129.3(C-1'),

130.1(C-2', C-6'), 128.5(C-3', C-5'), 133.6(C-4'), 170.7、170.4、169.6、165.4(4×C=O), 23.9、21.3、20.8(3×COCH₃)。对比已报道文献[5]的数据, 鉴定化合物 **5** 为 Ejap-2。

化合物 6 白色无定形粉末; HRMS: m/z 481.318 2[M+Na]⁺, 分子式为 C₂₆H₃₄O₇; ¹H NMR(400 MHz, CDCl₃) δ: 8.06(2H, d, $J=7.7$ Hz, H-2', H-6'), 7.53(1H, t, $J=7.4$ Hz, H-4'), 7.42(2H, t, $J=7.7$ Hz, H-3', H-5'), 5.45(1H, dd, $J=12.0, 4.2$ Hz, H-1), 5.32(1H, s, H-6), 5.00(1H, d, $J=7.0$ Hz, H-9), 2.50–1.50(9H, m, H-2–8), 2.11、1.61(各 3H, s, COCH₃), 1.60(3H, s, H-15), 1.40(3H, s, H-14), 1.33(3H, s, H-13), 1.00(3H, d, $J=7.3$ Hz, H-12)。 ¹³C NMR(100 MHz, CDCl₃) δ: 73.1(C-1), 21.7(C-2), 25.9(C-3), 32.0(C-4), 91.7(C-5), 79.9(C-6), 49.2(C-7), 32.0(C-8), 72.8(C-9), 51.6(C-10), 84.5(C-11), 17.1(C-12), 18.7(C-13), 24.2(C-14), 29.8(C-15), 129.6(C-1'), 130.1(C-2', C-6'), 128.5(C-3', C-5'), 133.5(C-4'), 170.6、170.0、165.6(3×C=O), 20.9、19.8(2×COCH₃)。对比已报道文献[7]的数据, 鉴定化合物 **6** 为 1β, 6α-二乙酰基-9α-苯甲酰氧基-β-二氢沉香呋喃。

化合物 7 白色无定形粉末; HRMS: m/z 555.219 5[M+Na]⁺, 分子式为 C₂₈H₃₆O₁₀; ¹H NMR(400 MHz, CDCl₃) δ: 8.03(2H, d, $J=7.3$ Hz, H-2', H-6'), 7.56(1H, t, $J=7.4$ Hz, H-4'), 7.43(2H, t, $J=7.7$ Hz, H-3', H-5'), 6.40(1H, s, H-6), 5.59(1H, dd, $J=12.0, 4.7$ Hz, H-1), 5.30(1H, s, H-9), 4.71(1H, d, $J=12.4$ Hz, H_a-13), 4.54(1H, d, $J=12.4$ Hz, H_b-13), 4.25(1H, m, H-8), 2.80–1.50(7H, m, H-2–7), 2.25、2.11、1.65(各 3H, s, COCH₃), 2.30–1.40(5H, m, H-2, H-3, H-4), 1.43(3H, s, H-15), 1.41(3H, s, H-14), 0.99(3H, d, $J=7.4$ Hz, H-12)。 ¹³C NMR(100 MHz, CDCl₃) δ: 79.2(C-1), 22.2(C-2), 26.2(C-3), 33.1(C-4), 90.1(C-5), 75.1(C-6), 53.4(C-7), 73.9(C-8), 73.8(C-9), 50.6(C-10), 81.3(C-11), 15.4(C-12), 60.5(C-13), 25.9(C-14), 30.4(C-15), 130.1(C-1'), 129.9(C-2', C-6'), 128.9(C-3', C-5'), 133.3(C-4'), 170.7、169.7、165.4、164.4(4×C=O), 21.3、21.2、20.8(3×COCH₃)。对比已报道文献[5]的数据, 鉴定化合物 **7** 为 Ejap-10。

化合物 8 白色无定形粉末;HRMS: m/z 659.248 $3[M+Na]^+$, 分子式为 $C_{35}H_{40}O_{11}$; 1H NMR(400 MHz, $CDCl_3$) δ : 8.17(2H, d, $J=7.4$ Hz, H-2', H-6'), 8.06(2H, d, $J=7.4$ Hz, H-2'', H-6''), 7.59(2H, m, H-4', H-4''), 7.47(4H, m, H-3', H-5', H-3'', H-5''), 6.51(1H, s, H-6), 5.77(1H, brs, H-1), 5.58(1H, dd, $J=5.7, 3.7$ Hz, H-8), 5.54(1H, d, $J=5.8$ Hz, H-9), 4.66(2H, m, H-13), 2.51-1.64(6H, m, H-2~H-7), 2.11、2.07、1.65(各 3H, s, $COCH_3$), 1.49(3H, s, H-14), 1.47(3H, s, H-15), 0.97(3H, d, $J=7.4$ Hz, H-12)。 ^{13}C NMR(100 MHz, $CDCl_3$) δ : 79.5(C-1), 23.1(C-2), 26.3(C-3), 33.3(C-4), 90.7(C-5), 74.8(C-6), 53.2(C-7), 71.3(C-8), 72.8(C-9), 50.8(C-10), 81.1(C-11), 15.1(C-12), 61.0(C-13), 24.6(C-14), 30.4(C-15), 132.7(C-1'), 130.2(C-2', C-6'), 129.9(C-3', C-5'), 133.1(C-4'), 129.7(C-1''), 129.6(C-2'', C-6''), 128.3(C-3'', C-5''), 133.9(C-4''), 171.0、169.8、165.9、165.8、164.7($5 \times C=O$), 21.4、21.3、21.3($3 \times COCH_3$)。对比已报道文献[8]的数据, 鉴定化合物 8 为 Celaspene A。

化合物 9 白色无定形粉末;HRMS: m/z 559.286 $7[M+Na]^+$, 分子式为 $C_{31}H_{36}O_8$; 1H NMR(400 MHz, CD_3OD) δ : 7.66(2H, d, $J=8.2$ Hz, H-2', H-6'), 7.60(2H, d, $J=8.2$ Hz, H-2'', H-6''), 7.35(1H, t, $J=7.2$ Hz, H-4''), 7.16(3H, m, H-3', H-4', H-5'), 6.91(2H, t, $J=7.7$ Hz, H-3'', H-5''), 6.11(1H, s, H-6), 5.55(1H, d, $J=4.4$ Hz, H-9), 5.51(1H, m, H-1), 4.38(1H, t, $J=4.4$ Hz, H-8), 2.55-1.50(5H, m, H-2~4), 2.13(3H, s, $COCH_3$), 1.62(3H, s, H-13), 1.49(3H, s, H-15), 1.43(3H, s, H-14), 1.07(3H, d, $J=7.4$ Hz, H-12)。 ^{13}C NMR(100 MHz, $CDCl_3$) δ : 78.7(C-1), 22.3(C-2), 25.9(C-3), 33.2(C-4), 91.1(C-5), 74.5(C-6), 53.4(C-7), 69.7(C-8), 76.3(C-9), 48.6(C-10), 82.7(C-11), 16.5(C-12), 12.5(C-13), 25.1(C-14), 30.8(C-15), 128.9(C-1'), 130.5(C-2', C-6'), 128.3(C-3', C-5'), 134.2(C-4'), 129.7(C-1''), 129.6(C-2'', C-6''), 128.7(C-3'', C-5''), 133.3(C-4''), 169.9、166.7、165.6($3 \times C=O$), 21.3($COCH_3$)。对比已报道文献[7]的数据, 鉴定化合物 9 为 6 α -乙酰氧基-1 β , 9 β -二苯甲酰氧基-8 β -羟基- β -二氢沉香呋喃。

化合物 10 白色无定形粉末;HRMS: m/z

539.3148 $[M+Na]^+$, 分子式为 $C_{28}H_{36}O_9$; 1H NMR(400 MHz, $CDCl_3$) δ : 7.91(2H, d, $J=7.3$ Hz, H-2', H-6'), 7.53(1H, t, $J=7.4$ Hz, H-4'), 7.42(2H, m, H-3', H-5'), 6.00(1H, d, $J=9.6$ Hz, H-9), 5.50(1H, d, $J=3.8$ Hz, H-6), 5.49(1H, dd, $J=9.8, 3.3$ Hz, H-8), 5.33(1H, dd, $J=12.3, 4.3$ Hz, H-1), 4.89(1H, d, $J=12.5$ Hz, H-13), 4.41(1H, d, $J=12.5$ Hz, H-13), 2.75-1.30(8H, m, H-2~H-7), 2.29、1.87、1.20(3H, s, $COCH_3$), 1.56(3H, s, H-14), 1.52(3H, s, H-15), 1.12(3H, d, $J=7.7$ Hz, H-12)。 ^{13}C NMR(100 MHz, $CDCl_3$) δ : 75.6(C-1), 22.7(C-2), 26.4(C-3), 39.8(C-4), 88.2(C-5), 36.2(C-6), 47.1(C-7), 76.0(C-8), 78.2(C-9), 50.1(C-10), 81.5(C-11), 16.9(C-12), 61.5(C-13), 24.4(C-14), 30.7(C-15), 129.9(C-1'), 129.4(C-2', C-6'), 128.5(C-3', C-5'), 133.1(C-4'), 170.6、170.5、170.0、165.6($4 \times C=O$), 21.4、21.0、20.9($3 \times COCH_3$)。对比已报道文献[9]的数据, 鉴定化合物 10 为 1 β , 8 α , 13-三乙酰氧基-9 β -苯甲酰氧基- β -二氢沉香呋喃。

化合物 11 无色晶体;HRMS: m/z 597.224 4 $[M+Na]^+$, 分子式为 $C_{30}H_{38}O_{11}$; 1H NMR(400 MHz, $CDCl_3$) δ : 7.89(2H, d, $J=7.3$ Hz, H-2', H-6'), 7.54(1H, t, $J=7.4$ Hz, H-4'), 7.43(2H, m, H-3', H-5'), 5.98(1H, d, $J=9.6$ Hz, H-9), 5.61(1H, dd, $J=9.6, 3.3$ Hz, H-8), 5.50(1H, d, $J=3.3$ Hz, H-1), 5.41(1H, d, $J=3.3$ Hz, H-2), 4.77(2H, m, H-13), 2.80-1.60(6H, m, H-3~H-7), 2.30、2.05、1.86、1.21(各 3H, s, $COCH_3$), 1.56(3H, s, H-14), 1.52(3H, s, H-15), 1.30(3H, d, $J=7.6$ Hz, H-12)。 ^{13}C NMR(100 MHz, $CDCl_3$) δ : 75.6(C-1), 69.2(C-2), 30.8(C-3), 39.3(C-4), 87.9(C-5), 36.2(C-6), 47.3(C-7), 76.4(C-8), 76.3(C-9), 50.7(C-10), 82.0(C-11), 18.6(C-12), 61.9(C-13), 24.5(C-14), 30.8(C-15), 129.8(C-1'), 129.6(C-2', C-6'), 128.7(C-3', C-5'), 133.3(C-4'), 170.7、170.5、169.9、169.8、165.8($5 \times C=O$), 21.4、21.2、21.1、20.7($4 \times COCH_3$)。对比已报道文献[10]的数据, 鉴定化合物 11 为 Angulatueoid B。

化合物 12 白色无定形粉末;HRMS: m/z 602.263 $5[M+Na]^+$, 分子式为 $C_{32}H_{37}NO_9$; 1H NMR(400 MHz, $CDCl_3$) δ : 9.44(1H, d, $J=1.6$ Hz, H-2'), 8.85(1H, dd, $J=7.9, 1.6$ Hz, H-6'), 8.50(1H, dt, $J=8.0, 1.9$ Hz, H-4'), 7.85(2H, d, $J=7.8$ Hz, H-2'', H-6''), 7.49(2H,

m, H-5', H-4''), 7.33 (2H, t, $J=7.7$ Hz, H-3'', H-5''), 6.07 (1H, d, $J=9.7$ Hz, H-9), 5.68 (1H, dd, $J=9.7, 3.3$ Hz, H-8), 5.42 (1H, dd, $J=11.9, 4.2$ Hz, H-1), 4.96 (2H, ABq, $J=12.5$ Hz, H-13), 2.70–1.30 (8H, m, H-2~H-7), 1.86、1.57 (各 3H, s, COCH₃), 1.59 (3H, s, H-15), 1.21 (3H, s, H-14), 1.17 (3H, d, $J=7.8$ Hz, H-12)。¹³C NMR (100 MHz, CDCl₃) δ : 75.6 (C-1), 22.9 (C-2), 26.6 (C-3), 39.9 (C-4), 88.1 (C-5), 36.6 (C-6), 47.2 (C-7), 76.2 (C-8), 78.4 (C-9), 50.2 (C-10), 81.9 (C-11), 17.2 (C-12), 63.1 (C-13), 24.5 (C-14), 30.8 (C-15), 154.0 (C-2'), 125.8 (C-3'), 137.1 (C-4'), 123.7 (C-5'), 151.2 (C-6'), 129.8 (C-1''), 129.5 (C-2'', C-6''), 128.6 (C-3'', C-5''), 133.2 (C-4''), 170.6、170.0、165.6、165.5 (4 $\times$ C=O), 21.0、20.9 (2 $\times$ COCH₃)。对比已报道文献[11]的数据, 鉴定化合物 **12** 为 1 β , 8 α -二乙酰氧基-9 α -苯甲酰氧基-12 β -烟酰氧基- β -二氢沉香呋喃。

化合物 13 无色结晶; HRMS: m/z 449.545 8 [M+Na]⁺, 分子式为 C₃₀H₅₀O; ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ : 5.19 (1H, brs, H-12), 3.53 (1H, d, $J=10.9$ Hz, H-3), 3.22 (2H, m, H-18), 1.25 (3H, s, H-27), 1.16 (3H, s, H-25), 0.99 (3H, s, H-23), 0.94 (3H, s, H-26), 0.93 (3H, s, H-29), 0.89 (3H, s, H-30), 0.87 (3H, s, H-28), 0.79 (3H, s, H-24)。¹³C NMR (100 MHz, CDCl₃) δ : 38.9 (C-1), 27.3 (C-2), 79.1 (C-3), 38.7 (C-4), 55.3 (C-5), 18.5 (C-6), 32.7 (C-7), 38.9 (C-8), 47.7 (C-9), 37.0 (C-10), 23.6 (C-11), 122.5 (C-12), 144.3 (C-13), 42.4 (C-14), 26.2 (C-15), 26.7 (C-16), 33.8 (C-17), 47.7 (C-18), 46.6 (C-19), 31.1 (C-20), 34.2 (C-21), 37.0 (C-22), 28.2 (C-23), 15.5 (C-24), 15.6 (C-25), 16.8 (C-26), 23.7 (C-27), 28.5 (C-28), 33.3 (C-29), 23.7 (C-30)。对比已报道文献[12]的数据, 鉴定化合物 **13** 为 β -香树脂醇。

化合物 14 白色粉末; HRMS: m/z 521.333 8 [M+Na]⁺, 分子式为 C₃₃H₅₄O₃; ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ : 5.30 (1H, d, $J=3.4$ Hz, H-12), 4.48 (1H, dd, $J=9.3, 7.1$ Hz, H-11), 3.86 (1H, dd, $J=9.0, 3.4$ Hz, H-3), 3.18 (3H, s, OCH₃), 2.01 (3H, s, COCH₃), 1.27 (3H, s, H-27), 1.04 (3H, s, H-25), 1.18 (3H, s, H-23), 0.97 (3H, s, H-26), 0.86 (9H, s, H-28~H-30), 0.80 (3H, s, H-24)。¹³C NMR (100 MHz, CDCl₃) δ : 39.0 (C-1), 23.7 (C-2), 80.8 (C-3), 38.0 (C-4), 55.4 (C-5), 18.3

(C-6), 33.3 (C-7), 43.1 (C-8), 51.1 (C-9), 38.1 (C-10), 75.8 (C-11), 121.8 (C-12), 149.7 (C-13), 41.7 (C-14), 25.2 (C-15), 26.8 (C-16), 32.3 (C-17), 46.6 (C-18), 47.0 (C-19), 31.1 (C-20), 34.6 (C-21), 37.0 (C-22), 28.2 (C-23), 16.8 (C-24), 18.2 (C-25), 16.9 (C-26), 25.2 (C-27), 28.5 (C-28), 33.3 (C-29), 23.7 (C-30), 170.9 (C=O), 21.4 (COCH₃), 53.4 (OCH₃)。对比已报道文献[13]的数据, 鉴定化合物 **14** 为 11-甲氧基-3-乙酰氧基齐墩果烷。

化合物 15 无色结晶; HRMS: m/z 479.757 1 [M+Na]⁺, 分子式为 C₃₁H₅₂O₂; ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ : 5.35 (1H, d, $J=5.4$ Hz, H-12), 3.83 (1H, dd, $J=8.9, 5.4$ Hz, H-11), 3.23 (1H, m, H-3), 3.22 (3H, s, OCH₃), 1.21 (3H, s, H-27), 1.04 (3H, s, H-25), 1.00 (6H, s, H-23, H-26), 0.88 (6H, s, H-29, H-30), 0.84 (3H, s, H-28), 0.80 (3H, s, H-24)。¹³C NMR (100 MHz, CDCl₃) δ : 39.4 (C-1), 27.5 (C-2), 78.7 (C-3), 39.0 (C-4), 55.2 (C-5), 18.2 (C-6), 33.2 (C-7), 43.0 (C-8), 51.7 (C-9), 38.1 (C-10), 76.0 (C-11), 121.5 (C-12), 149.6 (C-13), 41.7 (C-14), 26.3 (C-15), 26.7 (C-16), 32.3 (C-17), 46.9 (C-18), 46.5 (C-19), 31.0 (C-20), 34.6 (C-21), 37.0 (C-22), 28.1 (C-23), 15.5 (C-24), 18.2 (C-25), 16.8 (C-26), 25.2 (C-27), 28.4 (C-28), 33.2 (C-29), 23.6 (C-30), 53.8 (OCH₃)。对比已报道文献[14]的数据, 鉴定化合物 **15** 为 11 α -甲氧基- β -香树脂醇。

化合物 16 无色针状结晶; m.p. 138~139 °C。以 3 种不同展开剂开展薄层色谱分析, 与实验室自制的 β -谷甾醇标准品对照鉴别, 两者的 R_f 值完全一致。两者混合后混合熔点不降低, 故可判定为 β -谷甾醇。

化合物 17 白色粉末; m.p. 299~302 °C。采用 3 种不同展开剂, 将该样品与实验室前期自制的胡萝卜苷对照品进行薄层色谱比对, 二者的 R_f 值完全一致。两者混合后混合熔点不降低, 故判定为胡萝卜苷。

从过山枫果实中总共分离得到 17 个化合物, 包含 12 个 β -二氢沉香呋喃型倍半萜类化合物、3 个三萜类化合物和 2 个甾体类化合物, 化合物 **1~17** 结构详见图 1。

2.2 细胞毒性

采用 MTT 法检测倍半萜类化合物对急性粒细胞白血病细胞 HL-60、人宫颈癌细胞 HeLa 和人肝

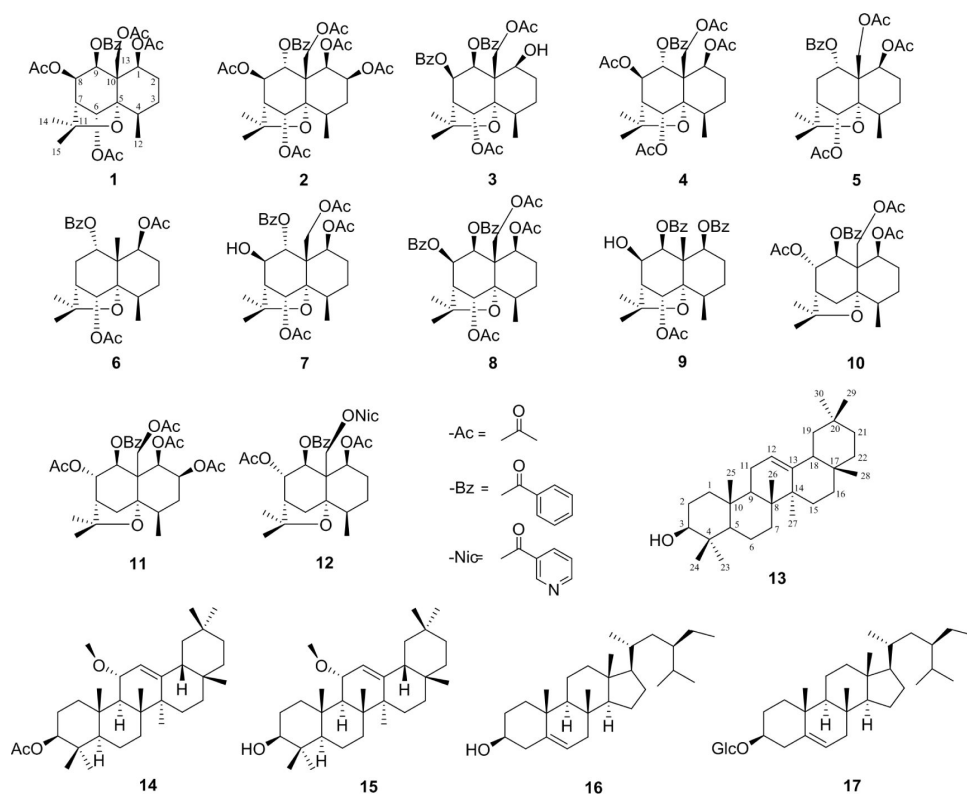


图 1 化合物 1~17 的化学结构

Fig.1 The chemical structures of compounds 1-17

癌细胞 BEL-7402 的细胞毒活性。结果显示,在浓度为 50 $\mu\text{mol/L}$ 时,与阳性药依托泊苷(VP16)相比,所测试的化合物对 3 种肿瘤细胞的细胞毒活性均很弱。详见表 1。

表 1 化合物对 HL-60、HeLa 和 BEL-7402 细胞的细胞毒活性($\bar{x} \pm s, n=3$)

Table 1 Cytotoxic activities of compounds against HL-60, HeLa, and BEL-7402 cells ($\bar{x} \pm s, n=3$)

化合物	细胞存活率/%		
	HL-60	HeLa	BEL-7402
1	60.45 $\pm$ 1.65	50.73 $\pm$ 2.05	93.59 $\pm$ 2.80
2	76.39 $\pm$ 0.47	132.13 $\pm$ 3.24	102.02 $\pm$ 0.95
3	54.27 $\pm$ 3.71	63.23 $\pm$ 2.75	104.00 $\pm$ 0.62
4	67.77 $\pm$ 0.57	53.75 $\pm$ 3.26	105.71 $\pm$ 1.35
5	63.06 $\pm$ 1.42	80.76 $\pm$ 1.44	95.61 $\pm$ 0.68
6	51.58 $\pm$ 0.31	52.97 $\pm$ 3.70	116.08 $\pm$ 2.32
7	51.68 $\pm$ 2.16	68.04 $\pm$ 1.21	97.09 $\pm$ 2.22
8	50.72 $\pm$ 1.91	53.49 $\pm$ 1.14	98.10 $\pm$ 1.16
9	71.80 $\pm$ 7.32	88.66 $\pm$ 2.50	92.32 $\pm$ 1.03
10	80.73 $\pm$ 2.58	117.26 $\pm$ 2.40	83.30 $\pm$ 0.59
11	51.55 $\pm$ 1.21	63.57 $\pm$ 1.25	95.75 $\pm$ 1.14
12	54.72 $\pm$ 1.60	61.65 $\pm$ 0.56	109.65 $\pm$ 0.72
VP16	25.27 $\pm$ 0.85	16.45 $\pm$ 0.32	29.24 $\pm$ 0.15
	(1 $\mu\text{mol/L}$)	(1 $\mu\text{mol/L}$)	(50 $\mu\text{mol/L}$)

3 讨论

南蛇藤属植物主要化学成分为 β -二氢沉香呋喃型倍半萜类化合物,研究发现,此类化合物具有广泛的生物活性,如 α -葡萄糖苷酶抑制活性、多药耐药逆转活性、细胞毒性、神经保护、免疫抑制、抗 HIV、抗炎和抗肿瘤活性等^[15-22]。本文从过山枫果实中分离得到 12 个 β -二氢沉香呋喃型倍半萜类化合物和 3 个三萜类化合物,表明果实同样富含该类成分。过山枫药用部位主要为藤茎,本研究提示果实也具有潜在的药用开发价值。MTT 结果显示,所测倍半萜类化合物在 50 $\mu\text{mol/L}$ 下对 HL-60、HeLa 和 BEL-7402 细胞的细胞毒活性均弱于阳性药依托泊苷。本研究的局限性在于:细胞种类较少;未深入探讨活性弱的机制;果实体内活性及安全性未知。未来可增加细胞系种类,探索逆转耐药、抗炎等其他生物活性,并开展体内药效学研究。

综上所述,过山枫果实富含倍半萜和三萜类化合物,虽本次细胞毒活性不强,但仍具有进一步挖掘其他活性的价值,本研究为其药用部位扩展提供了化学依据。

参考文献

- [1] 中国植物志编委会. 中国植物志: 第 37 卷[M]. 北京: 科学出版社, 1999.
- [2] 王发松, 向家桂, 黄东海, 等. 过山枫根化学成分研究[J]. 湖北民族学院学报(自然科学版), 2018, 36(2): 134–136.
- [3] 黄东海. 竹灵消和过山枫两种植物的化学成分研究[D]. 恩施: 湖北民族学院, 2016: 1–77.
- [4] WANG M A, CHEN F H. Sesquiterpene polyol esters from *Celastrus flagellaris*[J]. Journal of Natural Products, 1997, 60: 602–603.
- [5] PERJESI A, PELCZERI ARGAY G, et al. New sesquiterpene esters and alkaloids from *Euonymus japonicus*: the ‘Ejap’ series. X-Ray molecular structures of Ejap-2, -3, -4, -5, -6, and -10[J]. Journal of the Chemical Society, Perkin transactions, 1989 (1): 1079–1087.
- [6] NÚÑEZ M J, JIMÉNEZ I A, MENDOZA C R, et al. Dihydro- β -agarofuran sesquiterpenes from Celastraceae species as anti-tumour-promoting agents: Structure-activity relationship[J]. European Journal of Medicinal Chemistry, 2016, 111: 95–102.
- [7] 郭远强. 南蛇藤果实化学成分和药理活性研究[D]. 沈阳: 沈阳药科大学, 2004: 1–172.
- [8] WANG M, ZHANG Q, REN Q, et al. Isolation and characterization of sesquiterpenes from *Celastrus orbiculatus* and their antifungal activities against phytopathogenic fungi[J]. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 2014, 62(45): 10945–10953.
- [9] TU Y, HU Y. Structure of sesquiterpenoids from *Celastrus angulatus*[J]. Journal of Natural Products, 1993, 56: 126–129.
- [10] CHNG C Q, WU D G, LIU J K. Angulatueoids a–d, four sesquiterpenes from the seeds of *Celastrus angulatus*[J]. Phytochemistry, 1992, 31(8): 2777–2780.
- [11] WANG Y, YANG L, TU Y, et al. Two new sesquiterpenoids from the seeds of *Celastrus angulatus*[J]. Journal of Natural Products, 1998, 61(7): 942–944.
- [12] GOVINDAN B, JOHNSON A J, VISWANATHAN G, et al. Secondary metabolites from the unique bamboo, *Melocanna baccifera*[J]. Natural Product Research, 2018, 33: 122–125.
- [13] BARBOSA L, MATHIAS L, BRAZ-FILHO R, et al. Chemical constituents from *Aspidosperma illustre* (Apocynaceae)[J]. Journal of the Brazilian Chemical Society-JBCS, 2010, 21: 1434–1438.
- [14] FUJITA R, DUAN H Q, TAKAISHI Y. Terpenoids from *Tripterygium hypoglaucom*[J]. Phytochemistry, 2000, 53(6): 715–722.
- [15] HE Q, ZHOU L, LU L, et al. Dihydro- β -agarofuran sesquiterpenoid derivatives with anti-inflammatory activity from the leaves of *Tripterygium wilfordii*[J]. Bioorganic Chemistry, 2019, 92: 103288.
- [16] SASIKUMAR P, SHARATHNA P, PRABHA B, et al. Dihydro- β -agarofuran sesquiterpenoids from the seeds of *Celastrus paniculatus* Willd. and their α -glucosidase inhibitory activity[J]. Phytochemistry Letters, 2018, 26: 1–8.
- [17] JIANG Y, LI B, LI N, et al. Dihydro- β -agarofuran-type sesquiterpenes from the roots of *Tripterygium wilfordii* and their cytotoxic activity[J]. Phytochemistry Letters, 2020, 36: 73–79.
- [18] DONG S, LIN B, XUE X, et al. Discovery of β -dihydroagarofuran-type sesquiterpenoids from the leaves of *Tripterygium wilfordii* with neuroprotective activities[J]. Chinese Journal of Chemistry, 2021, 39(2): 337–344.
- [19] MU H, TANG S, ZUO Q, et al. Dihydro- β -agarofuran-type sesquiterpenoids from the seeds of *Celastrus virens* and their multidrug resistance reversal activity against the KB/VCR cell line[J]. Journal of Natural Products, 2021, 84(3): 588–600.
- [20] LUO Y, PU X, LUO G, et al. Nitrogen-containing dihydro- β -agarofuran derivatives from *Tripterygium wilfordii*[J]. Journal of Natural Products, 2014, 77(7): 1650–1657.
- [21] ZHOU L, HE Q, LU L, et al. Tripterfordins A–O, dihydro- β -agarofuran sesquiterpenoids from the leaves of *Tripterygium wilfordii*[J]. Journal of Natural Products, 2019, 82(10): 2696–2706.
- [22] GUTIÉRREZ-NICOLÁS F, OBERTE J C, RAVELO Á G, et al. β -agarofurans and sesquiterpene pyridine alkaloids from *Maytenus spinosa*[J]. Journal of Natural Products, 2014, 77(8): 1853–1863.

(本文编辑 苏 维)