广西植物 Guihaia Oct. 2016, 36(10):1186-1191
http://journal.gxzw.gxib.cn
http://www.guihaia-journal.com

DOI: 10.11931/guihaia.gxzw201509026
夏梦雯, 宁德生, 黄思思,等. 石山巴豆枝叶的化学成分研究[J]. 广西植物, 2016, 36(10):1186-1191
XIA MW, NING DS, HUANG SS, et al. Chemical constituents from the branches and leaves of *Croton euryphyllus* [J]. Guihaia, 2016, 36(10):1186-1191

石山巴豆枝叶的化学成分研究

夏梦雯[1,2], 宁德生[1], 黄思思[1], 程 玲[1,2], 吕仕洪[1], 罗 蕾[2], 潘争红[1*]

(1. 广西植物功能物质研究与利用重点实验室, 广西壮族自治区中国科学院广西植物研究所, 广西 桂林 541006;
2. 云南师范大学 化学化工学院, 昆明 650500)

摘 要: 石山巴豆(*Croton euryphyllus*)为大戟科(Euphorbiaceae)巴豆属(*Croton*)植物,主要分布于西南各省的岩溶石山地区,民间用于杀虫和治疗跌打损伤。为了阐明其化学物质基础,该研究采用硅胶柱层析、Sephadex LH-20、HPLC 等方法对石山巴豆枝叶醇提物进行分离纯化。结果表明:共分离得到 16 个化合物,分别鉴定为异毛叶巴豆萜(**1**), jatrophoidin(**2**), 山藿香定(**3**), 异山藿香素(**4**), 山藿香素(**5**), 赖百当-13-烯-8,15-二醇(**6**), 7-酮基-β-谷甾醇(**7**), (22E)-5α,8β-表二氧麦角甾-6,22-二烯-3β-醇(**8**), 豆甾烷-4-烯-6β-醇-3-酮(**9**), 齐墩果烷-12-烯-2α,3β-二醇(**10**), 东莨菪内酯(**11**), 催吐萝芙木醇(**12**), lyratol F(**13**), 罗布麻酚 A(**14**), 芹菜素(**15**), 金色酰胺醇酯(**16**)。所有化合物均为首次从该植物中分离得到,其中化合物 **8-16** 为首次从巴豆属中发现。

关键词: 石山巴豆, 化学成分, 二萜, 甾醇, 结构鉴定
中图分类号: Q946.91 **文献标识码**: A **文章编号**: 1000-3142(2016)10-1186-06

Chemical constituents from the branches and leaves of *Croton euryphyllus*

XIA Meng-Wen[1,2], NING De-Sheng[1], HUANG Si-Si[1], CHENG Ling[1,2], LÜ Shi-Hong[1], LUO Lei[2], PAN Zheng-Hong[1*]

(1. *Guangxi Key Laboratory of Functional Phytochemicals Research and Utilization*, *Guangxi Institute of Botany*, *Chinese Academy of Sciences*, Guilin 541006, Guangxi, China; 2. *Faculty of Chemistry and Chemical Engineering*, *Yunnan Normal University*, Kunming 650500, China)

Abstract: *Croton euryphyllus* (Euphorbiaceae) is mainly distributed in the karst region of Southwest China and has been used as a folk medicine to cure traumatic injury and kill insects. In order to clarify the chemical constituents of *C. euryphyllus*, the ethanol extract was separated by the chromatography (silica gel, Sephadex LH-20 and HPLC) and sixteen compounds were isolated. Their structures were elucidated as: isocrotocaudin (**1**), jatrophoidin (**2**), teucvidin (**3**), isoteucvin (**4**), teucvin (**5**), labd-13E-ene-8β,15-diol (**6**), 7-oxo-β-sitosterol (**7**), (22E)-5α, 8β-epidioxyergosta-6, 22-dien-3β-ol (**8**), stigmast-4-en-6β-ol-3-one (**9**), olean-12-en-2α,3β-diol (**10**), scopoletin (**11**), vomifoliol (**12**), lyratol F (**13**), apocynol A (**14**), apigenin (**15**), aurantiamide acetate (**16**). All compounds were firstly isolated from this plant, and compounds **8-16** were isolated from the genus *Croton* for the first time.

Key words: *Croton euryphyllus*, chemical constituents, diterpenoid, sterol, structure identification

收稿日期: 2015-10-19 **修回日期**: 2015-12-29
基金项目: 国家自然科学基金(21102023);广西自然科学基金(2011GXNSFB018022);中国科学院"西部之光"人才培养计划项目(2012)[Supported by the National Natural Science Foundation of China(21102023); the Natural Science Foundation of Guangxi (2011GXNSFB018022); the West Light Foundation of the Chinese Academy of Sciences(2012)]。
作者简介: 夏梦雯(1989-),女,四川雅安人,硕士研究生,研究方向为天然产物研究,(E-mail) 1036978486@qq.com。
*通讯作者: 潘争红,博士,研究员,主要从事天然产物化学与功能研究,(E-mail) pan7260@126.com。

石山巴豆（*Croton euryphyllus*）为大戟科（Euphorbiaceae）巴豆属（*Croton*）植物，主要分布于我国西南各省，其中在广西石山地区十分常见。种子供药用，其性味辛、热，有大毒，作峻泻药，外用于恶疮、疥癣等；根、叶入药，治风湿骨痛等；民间用枝、叶作杀虫药或毒鱼等（China Flora Editorial Board, 1996）。吴新安等（2004）研究表明二萜及其内酯类、酚类是该属植物的主要化学成分，其中二萜化合物最常见，为该属植物抗癌、抗炎、杀虫等活性的有效成分。迄今为止关于石山巴豆化学成分和药理活性的研究尚未见报道。在前期的研究中，我们发现石山巴豆枝叶的粗提物有明显的抗癌作用。为了填补该植物的化学研究空白，同时为该植物的药用提供理论基础，本研究对石山巴豆枝叶的化学成分进行了研究，共分离鉴定了 16 个化合物，结构类型涉及萜类（单萜、二萜、三萜）、甾醇、黄酮、香豆素、酰胺等，其中化合物 **8**–**16** 为首次从巴豆属中发现。

1　材料与方法

1.1 材料与仪器

石山巴豆（*Croton euryphyllus*）采自广西平果县，由广西植物研究所吕仕洪副研究员鉴定并保存于广西植物功能物质研究与利用重点实验室。

硅胶（100～200 目、200～300 目）及 TLC 检测用的硅胶 GF254（青岛海洋化工厂）；BS110S 赛多利斯电子天平（北京赛多利斯天平有限公司）；Agilent 1200 半制备型高效液相色谱仪；LC/MS-IT-TOF system（Shimadzu, Tokyo, Japan）；瑞士 Bruker AVANCE Ⅲ HD-500 MHz 超导核磁共振仪；所有试剂均为分析纯。

1.2 提取与分离

干燥的石山巴豆枝叶 15 kg，用 95% 的乙醇浸提 3 次，将提取液浓缩至无醇味，将浸膏分散于水中，分别用石油醚，乙酸乙酯，正丁醇萃取，得到 3 个部分。乙酸乙酯部分（400 g）经硅胶柱层析（100～200 目），用石油醚–乙酸乙酯（25∶1～0∶1）梯度洗脱，得到 5 个组分 Fr. B1～Fr. B5。Fr. B2 经过反复硅胶柱层析（200～300 目，石油醚–乙酸乙酯 9∶1～0∶1 梯度洗脱），分别得到化合物 **6**（5 mg）、**7**（50 mg）、**8**（35 mg）、**9**（35 mg）和 **10**（15 mg）。Fr. B3 经重结晶得到化合物 **1**（115 mg），母液经过反复硅胶柱（200～300 目，石油醚–丙酮 9∶1～0∶1 梯度洗脱）和凝胶 Sephadex LH-20 层析（氯仿–甲醇，1∶1），分别得到化合物 **2**（8 mg）、**3**（13 mg）、**4**（15 mg）、**5**（20 mg）和 **16**（95 mg）。Fr. B4 经过硅胶柱（200～300 目），石油醚–丙酮（9∶1～0∶1）梯度洗脱后，重结晶得到化合物 **15**（55 mg），母液经 HPLC 半制备（乙腈/水，50%～65%，v/v）纯化，分别得到化合物 **11**（12 mg）、**12**（20 mg）、**13**（30 mg）和 **14**（8 mg）。

2　结构鉴定

化合物 **1**　ESI-MS（*m/z*）327 $[M+H]^+$，分子式为 $C_{19}H_{18}O_5$。^{1}H NMR（500 MHz, $CDCl_3$）δ：4.89（1H, m, H-6），2.24（1H, m, H-10），5.02（1H, t, J = 1.5 Hz, H-11），5.17（1H, s, H-14），1.14（3H, d, J = 4.0 Hz, Me-17）；^{13}C NMR（125 MHz, $CDCl_3$）δ：23.8（C-1），21.1（C-2），20.1（C-3），127.7（C-4），162.3（C-5），76.4（C-6），35.5（C-7），36.6（C-8），57.7（C-9），37.0（C-10），103.8（C-11），147.1（C-12），115.5（C-13），107.2（C-14），144.5（C-15），141.5（C-16），13.7（C-17），172.6（C-18），177.4（C-20）。以上数据与 Chatterjee et al（1978）的报道一致，故鉴定为异毛叶巴豆萜（isocrotocaudin）。

化合物 **2**　ESI-MS（*m/z*）409 $[M+Na]^+$，分子式为 $C_{21}H_{22}O_7$。^{1}H NMR（500 MHz, $CDCl_3$）δ：5.25（1H, m, H-6），2.72（1H, m, H-1），2.66（1H, m, H-11），2.44（1H, m, H-8），5.43（1H, m, H-12），6.37（1H, m, H-14），7.26（1H, s, H-15），7.45（1H, s, H-16），3.80（3H, s, $COOCH_3$），1.01（3H, d, J = 5.5 Hz, Me-17）；^{13}C NMR（125 MHz, $CDCl_3$）δ：29.3（C-1），20.8（C-2），20.0（C-3），129.5（C-4），158.0（C-5），78.3（C-6），35.1（C-7），33.9（C-8），52.5（C-9），56.4（C-10），37.1（C-11），72.0（C-12），124.6（C-13），108.0（C-14），144.4（C-15），139.7（C-16），17.8（C-17），172.5（C-18），170.8（C-19），174.7（C-20），53.3（COOMe）。以上数据与 Mbwambo et al（2009）的报道一致，故鉴定为 jatrophoidin。

化合物 **3**　ESI-MS（*m/z*）351 $[M+Na]^+$，分子式为 $C_{19}H_{20}O_5$。^{1}H NMR（500 MHz, $CDCl_3$）δ：2.04（1H, m, H-1α），2.00（1H, m, H-2α），2.35（2H, m, H-3β, 7β），5.01（1H, m, H-6α），3.27（1H, m, H-10α），2.60（1H, m, H-11B），5.36（1H, t, J =

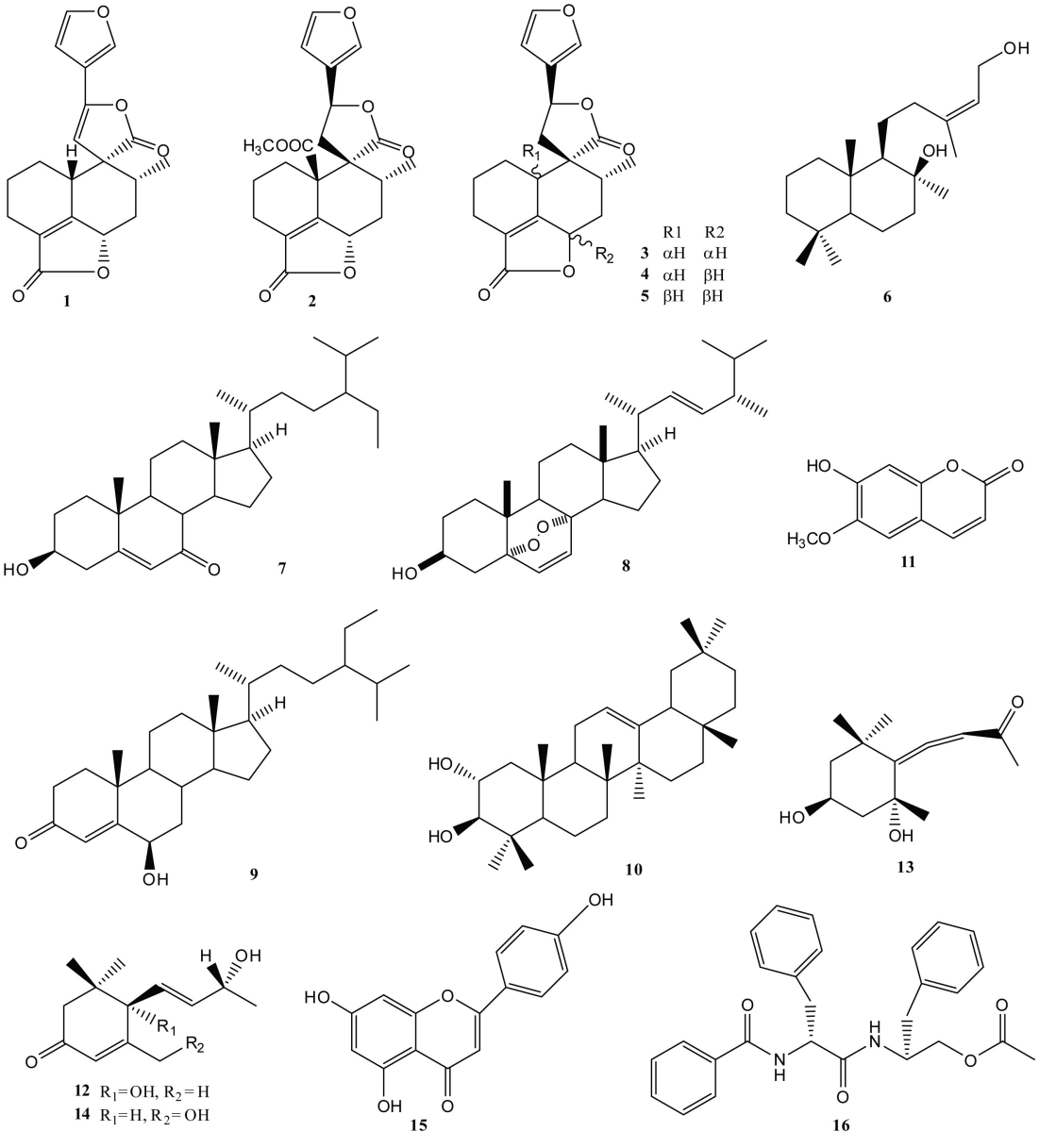

图 1 化合物 **1**–**16** 的结构图

Fig. 1 Structure of compounds **1**–**16**

7.0, 13.5 Hz, H-12), 6.35 (1H, t, J = 2.0 Hz, H-14), 7.43 (1H, s, H-15), 7.44 (1H, s, H-16), 1.35 (3H, d, J = 6.0 Hz, Me-17); ^{13}C NMR (125 MHz, $CDCl_3$) δ: 23.5 (C-1), 21.5 (C-2), 20.2 (C-3), 127.9 (C-4), 162.3 (C-5), 76.2 (C-6), 35.8 (C-7), 38.8 (C-8), 52.2 (C-9), 35.9 (C-10), 39.1 (C-11), 72.0 (C-12), 125.4 (C-13), 108.0 (C-14), 144.5 (C-15), 139.6 (C-16), 14.4 (C-17), 172.7 (C-18), 177.7 (C-20)。以上数据与 Rodriguez et al(2004)的报道一致,故鉴定为山藿香定 (teucvidin)。

化合物 **4** ESI-MS (m/z) 351 [M+Na]$^+$,分子式为 $C_{19}H_{20}O_5$。^{1}H NMR (500 MHz, $CDCl_3$) δ: 4.82 (1H, d, J = 11.0 Hz, H-6), 2.93 (1H, m, H-10), 2.71 (1H, m, H-11), 5.49 (1H, d, J = 7.0 Hz, H-12), 6.35 (1H, s, H-14), 7.43 (1H, s, H-15), 7.46 (1H, s, H-16), 1.08 (3H, d, J = 5.5 Hz, Me-17); ^{13}C NMR (125 MHz, $CDCl_3$) δ: 23.1 (C-

1), 22.5 (C-2), 19.2 (C-3), 125.2 (C-4), 166.1 (C-5), 77.0 (C-6), 34.2 (C-7), 39.0 (C-8), 47.3 (C-9), 37.8 (C-10), 40.7 (C-11), 71.8 (C-12), 126.2 (C-13), 107.9 (C-14), 144.7 (C-15), 138.9 (C-16), 19.2 (C-17), 173.1 (C-18), 176.9 (C-20)。以上数据与 Mbwambo et al(2009)的报道一致,故鉴定为异山藿香素 (isoteucvin)。

化合物 **5**　ESI-MS (m/z) 351 [M+Na]$^+$,分子式为 $C_{19}H_{20}O_5$。^{1}H NMR (500 MHz, $CDCl_3$) δ: 4.77 (1H, m, H-6β), 2.69 (1H, m, H-10β), 2.56 (2H, m, H-11A, 11B), 5.46 (1H, t, J = 7.0, 15.0 Hz, H-12), 6.39 (1H, s, H-14), 7.44 (1H, s, H-15), 7.46 (1H, s, H-16), 1.07 (3H, d, J = 6.0 Hz, Me-17); ^{13}C NMR (125 MHz, $CDCl_3$) δ: 24.9 (C-1), 21.8 (C-2), 19.7 (C-3), 126.6 (C-4), 161.7 (C-5), 78.4 (C-6), 35.4 (C-7), 36.0 (C-8), 53.6 (C-9), 42.2 (C-10), 41.0 (C-11), 71.9 (C-12), 125.0 (C-13), 108.1 (C-14), 144.4 (C-15), 139.7 (C-16), 17.1 (C-17), 173.2 (C-18), 175.8 (C-20)。以上数据与 Rodriguez et al (2004)的报道一致,故鉴定为山藿香素 (teucvin)。

化合物 **6**　ESI-MS (m/z) 309 [M+H]$^+$,分子式为 $C_{20}H_{36}O_2$。^{1}H NMR (500 MHz, $CDCl_3$) δ: 5.45 (1H, d, J = 4.5 Hz, H-14), 1.66 (3H, s, H_3-16), 1.36 (3H, s, H_3-17), 0.93 (3H, s, H_3-18), 0.86 (3H, s, H_3-19), 1.06 (3H, s, H_3-20); ^{13}C NMR (125 MHz, $CDCl_3$) δ: 39.4 (C-1), 16.6 (C-2), 42.2 (C-3), 33.4 (C-4), 56.1 (C-5), 18.5 (C-6), 42.4 (C-7), 73.4 (C-8), 59.0 (C-9), 39.1 (C-10), 18.4 (C-11), 43.5 (C-12), 140.6 (C-13), 123.3 (C-14), 59.6 (C-15), 24.1 (C-16), 30.4 (C-17), 33.6 (C-18), 21.8 (C-19), 15.3 (C-20)。以上数据与 Albert et al(2007)的报道一致,故鉴定为赖百当-13-烯-8,15-二醇 (labd-13E-ene-8β, 15-diol)。

化合物 **7**　ESI-MS (m/z) 451 [M+Na]$^+$,分子式为 $C_{29}H_{48}O_2$。^{1}H NMR (500 MHz, $CDCl_3$) δ: 5.38 (1H, m, H-6), 0.64 (3H, s, H-18), 1.03 (3H, s, H-19), 0.89 (3H, m, H-21), 0.88 (3H, m, H-27), 0.85 (3H, m, H-29); ^{13}C NMR (125 MHz, $CDCl_3$) δ: 36.5 (C-1), 31.4 (C-2), 70.7 (C-3), 42.0 (C-4), 165.2 (C-5), 126.3 (C-6), 202.4 (C-7), 45.6 (C-8), 50.2 (C-9), 38.4 (C-10), 21.4 (C-11), 38.9 (C-12), 43.3 (C-13), 50.1 (C-14), 26.5 (C-15), 28.7 (C-16), 54.9 (C-17), 12.1 (C-18), 17.5 (C-19), 36.2 (C-20), 18.9 (C-21), 34.1 (C-22), 26.3 (C-23), 46.0 (C-24), 29.3 (C-25), 19.1 (C-26), 20.0 (C-27), 23.2 (C-28), 12.1 (C-29)。以上数据与马晓莉等(2009)的报道一致,故鉴定为 7-酮基-β-谷甾醇 (7-oxo-β-sitosterol)。

化合物 **8**　ESI-MS (m/z) 429 [M+H]$^+$,分子式为 $C_{28}H_{44}O_3$。^{1}H NMR (500 MHz, $CDCl_3$) δ: 4.02 (1H, m, H-3α), 4.89 (1H, m, H-22), 5.24 (1H, m, H-23), 0.81 (3H, s, Me-18), 0.88 (3H, s, Me-19), 1.00 (3H, d, J = 5.5 Hz, Me-21), 0.84 (3H, m, Me-26), 0.78 (3H, m, Me-27), 0,92 (3H, d, J = 3.0 Hz, Me-28); ^{13}C NMR (125 MHz, $CDCl_3$) δ: 34.9 (C-1), 30.3 (C-2), 66.6 (C-3), 37.1 (C-4), 82.3 (C-5), 135.6 (C-6), 130.9 (C-7), 79.6 (C-8), 51.3 (C-9), 37.1 (C-10), 20.8 (C-11), 39.5 (C-12), 44.7 (C-13), 51.9 (C-14), 23.6 (C-15), 28.8 (C-16), 56.4 (C-17), 13.0 (C-18), 18.3 (C-19), 39.9 (C-20), 21.0 (C-21), 135.4 (C-22), 132.5 (C-23), 42.9 (C-24), 33.2 (C-25), 19.8 (C-26), 20.1 (C-27), 17.7 (C-28)。以上数据与姜北等(2002)的报道一致,故鉴定为(22E)-5α, 8β-表二氧麦角甾-6, 22-二烯-3β-醇 ((22E)-5α, 8β-epidioxyergosta-6, 22-dien-3β-ol)。

化合物 **9**　ESI-MS (m/z) 451 [M+Na]$^+$,分子式为 $C_{29}H_{48}O_2$。^{1}H NMR (500 MHz, $CDCl_3$) δ: 5.81 (1H, s, H-4), 4.34 (1H, s, H-6), 0.74 (3H, s, Me-18), 1.37 (3H, s, Me-19), 0.93 (3H, d, J = 5.5 Hz, Me-21), 0.83 (1H, s, H-26), 0.82 (3H, d, J = 6.0 Hz, Me-27), 0.85 (3H, d, J = 6.0 Hz, Me-29); ^{13}C NMR (125 MHz, $CDCl_3$) δ: 37.3 (C-1), 34.4 (C-2), 200.5 (C-3), 126.5 (C-4), 168.6 (C-5), 73.4 (C-6), 38.8 (C-7), 29.9 (C-8), 53.8 (C-9), 38.2 (C-10), 21.1 (C-11), 39.8 (C-12), 42.7 (C-13), 56.1 (C-14), 24.3 (C-15), 28.3 (C-16), 56.2 (C-17), 12.1 (C-18), 20.0 (C-19), 36.3 (C-20), 18.9 (C-21), 34.1 (C-22), 26.3 (C-23), 46.0 (C-24), 29.3 (C-25), 19.7 (C-26), 19.2 (C-27), 23.3 (C-28), 12.2 (C-29)。以上数据与吴少华等(2008)的报道一致,故鉴定为豆甾烷-4-烯-6β-醇-3-酮 (stigmast-4-en-6β-ol-3-one)。

化合物 **10**　ESI-MS (m/z) 465 [M+Na]$^+$,分子式为 $C_{30}H_{50}O_2$。^{1}H NMR (500 MHz, $CDCl_3$) δ: 4.32

(1H, d, J = 12.5 Hz, H-2), 5.42 (1H, m, H-12), 1.58 (3H, s, Me-23), 0.87 (3H, s, Me-24), 1.34 (3H, s, Me-25), 1.20 (3H, s, Me-26), 1.66 (3H, s, Me-27), 0.94 (3H, s, Me-28), 1.10 (3H, s, Me-29), 1.15 (3H, s, Me-30); ^{13}C NMR (125 MHz, $CDCl_3$) δ: 46.7 (C-1), 69.1 (C-2), 84.1 (C-3), 39.4 (C-4), 55.4 (C-5), 18.6 (C-6), 32.7 (C-7), 40.1 (C-8), 47.8 (C-9), 38.4 (C-10), 23.8 (C-11), 121.7 (C-12), 145.4 (C-13), 41.9 (C-14), 26.3 (C-15), 27.1 (C-16), 32.6 (C-17), 47.4 (C-18), 47.0 (C-19), 31.6 (C-20), 35.0 (C-21), 37.3 (C-22), 28.8 (C-23), 19.9 (C-24), 17.0 (C-25), 17.0 (C-26), 26.2 (C-27), 28.5 (C-28), 33.5 (C-29), 23.8 (C-30)。以上数据与 Braca et al(2001)的报道一致,故鉴定为齐墩果烷-12-烯-2α, 3β-二醇 (olean-12-en-2α, 3β-diol)。

化合物 **11** ESI-MS (m/z) 193 [M+H]$^+$,分子式为 $C_{10}H_8O_4$。^{1}H NMR (500 MHz, $(CD_3)_2CO$) δ: 6.22 (1H, d, J = 7.5 Hz, H-3), 7.91 (1H, d, J = 8.0 Hz, H-4), 6.78 (1H, s, H-5), 7.21 (1H, s, H-8), 3.81 (3H, s, -OCH_3); ^{13}C NMR (125 MHz, $(CD_3)_2CO$) δ: 160.8 (C-2), 111.8 (C-3), 144.6 (C-4), 109.6 (C-5), 145.3 (C-6), 151.2 (C-7), 102.8 (C-8), 149.6 (C-9), 110.6 (C-10), 56.1 (-CH_3)。以上数据与喻蓉等(2003)的报道一致,故鉴定为东莨菪内酯 (scopoletin)。

化合物 **12** ESI-MS (m/z) 225 [M+H]$^+$,分子式为 $C_{13}H_{20}O_3$。^{1}H NMR (500 MHz, $CDCl_3$) δ: 2.44 (1H, d, J = 14.0 Hz, H-2), 2.23 (1H, d, J = 14.0 Hz, H-2), 5.89 (1H, s, H-4), 5.78 (1H, d, J = 13.0 Hz, H-7), 5.82 (1H, d, J = 4.5 Hz, H-8), 4.40 (1H, m, H-9), 1.28 (3H, d, J = 6.0 Hz, Me-10), 1.00 (3H, s, Me-11), 1.06 (3H, s, Me-12), 1.88 (3H, s, Me-13); ^{13}C NMR (125 MHz, $CDCl_3$) δ: 41.3 (C-1), 49.8 (C-2), 198.5 (C-3), 126.9 (C-4), 163.4 (C-5), 79.1 (C-6), 135.8 (C-7), 129.1 (C-8), 68.1 (C-9), 23.8 (C-10), 23.0 (C-11), 24.2 (C-12), 19.1 (C-13)。以上数据与赵雪梅等(2008)的报道一致,故鉴定为催吐萝芙木醇(vomifoliol)。

化合物 **13** ESI-MS (m/z) 247 [M+Na]$^+$,分子式为 $C_{13}H_{20}O_3$。^{1}H NMR (500 MHz, $CDCl_3$) δ: 4.34 (1H, m, H-3), 5.83 (1H, s, H-8), 2.17 (3H, s, Me-10), 1.14 (3H, s, Me-11), 1.36 (3H, s, Me-12), 1.41 (3H, s, Me-13); ^{13}C NMR (125 MHz, $CDCl_3$) δ: 36.2 (C-1), 48.8 (C-2), 63.9 (C-3), 49.0 (C-4), 72.4 (C-5), 118.8 (C-6), 198.7 (C-7), 100.9 (C-8), 209.8 (C-9), 26.5 (C-10), 29.2 (C-11), 31.0 (C-12), 31.8 (C-13)。以上数据与 Miysse et al(1987)的报道一致,故鉴定为 lyratol F。

化合物 **14** ESI-MS (m/z) 247 [M+Na]$^+$,分子式为 $C_{13}H_{20}O_3$。^{1}H NMR (500 MHz, MeOD) δ: 2.13 (1H, d, J = 16.5 Hz, H-2a), 2.52 (1H, d, J = 16.5 Hz, H-2b), 6.17(1H, s, H-4), 2.69 (1H, d, J = 7.5 Hz, H-6), 5.68 (1H, m, H-7), 5.65 (1H, m, H-8), 4.28 (1H, m, H-9), 4.20 (1H, m, H_2-11), 1.25 (3H, s, H_3-10), 1.05 (3H, s, H_3-12), 1.01 (3H, s, H_3-13); ^{13}C NMR (125 MHz, MeOD) δ: 35.8 (C-1), 48.2 (C-2), 200.6 (C-3), 121.0 (C-4), 166.9 (C-5), 50.8 (C-6), 138.8 (C-7), 126.0 (C-8), 67.4 (C-9), 22.3 (C-10), 62.7 (C-11), 26.5 (C-12), 25.9 (C-13)。以上数据与李艳平(2013)的报道一致,故鉴定为罗布麻酚 A (apocynol A)。

化合物 **15** ESI-MS (m/z) 271 [M+H]$^+$,分子式为 $C_{15}H_{10}O_5$。^{1}H NMR (500 MHz, $CDCl_3$) δ: 6.77 (1H, s, H-3), 6.19 (1H, d, J = 2.0 Hz, H-6), 6.48 (1H, d, J = 2.0 Hz, H-8), 7.92 (2H, d, J = 7.5 Hz, H-2′,6′), 6.93 (2H, d, J = 7.5 Hz, H-3′, 5′), 12.95 (1H, s, 5-OH), 10.83 (1H, s, 7-OH), 10.36 (1H, s, 4′-OH); ^{13}C NMR (125 MHz, $CDCl_3$) δ: 163.8 (C-2), 103.7 (C-3), 181.8 (C-4), 161.5 (C-5), 98.9 (C-6), 164.2 (C-7), 94.0 (C-8), 161.2 (C-9), 102.9 (C-10), 121.2 (C-1′), 128.5 (C-2′), 116.0 (C-3′), 157.3 (C-4′), 116.0 (C-5′), 128.5 (C-6′)。以上数据与王淑英(2013)的报道一致,故鉴定为芹菜素 (apigenin)。

化合物 **16** ESI-MS (m/z) 467 [M+Na]$^+$,分子式为 $C_{27}H_{28}O_4N_2$。^{1}H NMR (500 MHz, $CDCl_3$) δ: 4.83 (1H, m, H-2), 3.22 (2H, m, H-3), 7.28 (5H, m, H-5,9), 7.72 (2H, m, H-3′, 7′), 7.44 (2H, m, H-4′, 6′), 7.53 (2H, m, H-5′), 4.34 (1H, m, H-1″), 2.76 (2H, m, H-2″), 7.07 (2H, m, H-4″, 8″), 7.17 (2H, m, H-5″, 7″), 3.22 (2H, m, H-9″); ^{13}C NMR (125 MHz, $CDCl_3$) δ: 170.5 (C-1), 55.1 (C-2), 38.6 (C-3), 136.8 (C-4), 128.8 (C-5, 9), 129.5 (C-6, 8), 127.2 (C-7), 167.3 (C-1′), 133.8 (C-2′), 128.7 (C-3′, 7′), 127.2 (C-4′, 6′), 132.0 (C-5′), 49.6

(C-1″), 37.6 (C-2″), 136.9 (C-3″), 128.8 (C-4″, 8″), 129.3 (C-5″, 7″), 126.9 (C-6″), 64.7 (C-9″), 170.9 (-CO-), 20.9 ($-CH_3$)。以上数据与顾晓洁等(2007)的报道一致,故鉴定为金色酰胺醇酯 (aurantiamide acetate)。

参考文献:

ALBERT WW, VAN WYK, MICHAEL T, 2007. Davies-Coleman. Semisynthesis of labdane diterpene metabolites from the nudibranch *Pleurobranchaea meckelii* [J]. Tetrahedron, 63: 12179-12184.

BRACA A, SORTINO C, MENDEZ J,et al, 2001. Triterpenes from *Licania licanieflora* [J]. Phytochem Comm, 72: 585-587.

CHATTERJEE A, BANERJEE A, BOHLMANN F, 1978. Isocrotocaudin, a new norclerodane-type diterpene from *Croton caudatus* [J]. Phytochemistry, 17: 1777-1779

CHINA FLORA EDITORIAL BOARD, CHINESE ACADEMY OF SCIENCE, 1996. The Flora of China [M]. Beijing: Science Press: 133.

GU XJ, LI YB, LI P,et al, 2007. Studies on chemical constituents of *Prunella vulgaris* [J]. Chin J Chin Mat Med, 32(10): 923-926. [顾晓洁,李友宾,李萍, 等, 2007. 夏枯草花惠化学成分研究 [J]. 中国中药杂志, 32(10): 923-926.]

JIANG B, ZHAO QS, PENG LY, et al, 2002. Constituents from *Thamnolia vermicularis* [J]. Acta Bot Yunnan, 24 (4): 525-530. [姜北,赵勤实,彭丽艳, 等,2002. 雪茶化学成分研究 [J]. 云南植物研究, 24 (4): 525-530.]

LI YP,2013. Studies on the chemical constituents and bioactivities of three medical plants [D]. Yunnan: Kunming University of Science and Technology. [李艳平,2013. 三种药用植物的化学成分和生物活性研究 [D]. 云南:昆明理工大学.]

MA XL, LIN WB, ZHANG GL,2009. Chemical condtituents of *Osmanthus yunnanensis* [J]. Nat Prod Res Dev, 21(4): 593-599. [马晓莉,林文彬,张国林,2009. 野桂花化学成分研究 [J]. 天然产物研究与开发, 21(4): 593-599.]

MBWAMBO ZH, FOUBERT K, CHACHA M, et al, 2009. New furanoditerpenoids from *Croton jatrophoides* [J]. Plant Med, 75 (3): 262-267.

MIYSSE T,UENO A,TAKIZAWA N,et al, 1987. Studies on the Glycosides of *Epimedium grandiflorum* Morr. var. *thunbergianum* (Miq.) Mamai. I [J]. Chem Pharm Bull,35(3):1109-1117.

RODRIGUEZ B, JIMENO ML, 2004. ^{1}H and ^{13}C NMR spectral assignments and conformational analysis of 14, 19-nor-neoclerodane diterpenoids [J]. Magn Reson Chem, 42(7): 605-616.

WANG SY,2013. Study on chemical compositions of the leaves of *Dendrocalamus* [D]. Beijing: Chinese Academy Forestry. [王淑英,2013. 牡竹属竹叶化学成分研究 [D]. 北京:中国林业科学研究院.]

WU SH, SHENG YM, CHEN YW, et al, 2008. Studies on chemical condtituents from stem bark of *Trewia nudiflora* [J]. Chin J Chin Mat Med, 33(13): 1566-1568. [吴少华,沈月毛,陈有为,等,2008. 滑桃树茎皮的化学成分研究 [J]. 中国中药杂志, 33(13): 1566-1568.]

WU XA,ZHAO YM, 2004. Advance on chemical composition and pharmacological action of *Croton* [J]. Nat Prod Res Dev, 16(5): 467-472. [吴新安,赵毅民, 2004. 巴豆属植物化学成分及药理作用研究进展 [J]. 天然产物研究与开发,16(5):467-472.]

YU R, XU Q, LI BG, et al, 2003. Chemical consitituents of *Prana discifera* [J]. Nat Prod Res Dev, 15(5): 405-407. [喻蓉,许庆,李伯刚,等,2003. 搭棚藤的化学成分研究 [J]. 天然产物研究与开发, 15(5): 405-407.]

ZHAO XM, YE XQ, ZHU DY, 2008. Anovel compound isolated from the peels of *Citrus changshan-huyou* Y. B. Chang [J]. Acta Pharm Sin, 43(12): 1208-1210. [赵雪梅,叶兴乾,朱大元, 2008. 常山胡柚皮中的一个新化合物 [J]. 药学学报, 43 (12): 1208-1210.]

* *

(上接第 1204 页 Continue from page 1204)

利刚,曾凡江,刘镇,等, 2013. 极端干旱区 3 种植物液流特征及其对环境因子的响应 [J]. 干旱区研究, (1):115-121.]

ZHANG YX,LIU HR,LI MC,et al,2009. Types of freezing injury to Jujube and influence of climate factors in Akesu Area [J]. Des Oasis Meteorol,3(6):43-46. [张亚新,刘海蓉,李茂春,等, 2009. 阿克苏地区枣树冻害类型及主要气象因子的影响分析 [J]. 沙漠与绿洲气象,3(6):43-46.]

ZHANG ZG,LI H,LI J, et al ,2014. Study on effects of different dripper discharge on soil water infiltration under drip irrigation [J]. Agr Res Arid Areas,32(4):53-58. [张志刚,李宏,李疆,等, 2014. 地表滴灌条件下滴头流量对土壤水分入渗过程的影响 [J]. 干旱区农业研究, 32(4):53-58.]

ZHAO CY,SI JH,FENG Q, et al, 2014. Xylem sap flow of *Populus euphraticain* relation to environmental factors in the lower reaches of Heihe River [J]. J Des Res, (3):718-724. [赵春彦,司建华,冯起,等, 2014. 胡杨(*Populus euphratica*)树干液流特征及其与环境因子的关系 [J]. 中国沙漠, (3):718-724.]

ZHAO ZG,XIA JB,WANG RR, et al, 2013. Effects of soil moisture on characteristics of sap flow of *Securinega suffruticosa* [J]. J Des Res, (5):1385-1389. [赵自国,夏江宝,王荣荣,等, 2013. 不同土壤水分条件下叶底珠(*Securinega suffruticosa*)茎流特征 [J]. 中国沙漠, (5):1385-1389.]

ZHOU L, 2014. Study on the high efficient cultivation mode of the Xinjiang jujube [D]. Yangling: Northwest A&F University. [周丽, 2014. 新疆红枣优生区及高效栽培模式研究 [D]. 杨凌:西北农林科技大学.]

LI HONG. Forest vertical pit-type water saving irrigation method: China, ZL201210314848.2 [P]. 2012-11-28. [李宏. 林木井式节水灌溉方法:中国,ZL201210314848. 2 [P]. 2012-11-28.]

LI HONG. Forest water saving irrigation with vertical pipe: China, ZL201220437030. 5 [P]. 2013-01-30. [李宏. 林木节水灌溉用竖井管:中国, ZL201220437030. 5 [P]. 2013-01-30.]