

苏木种子的二萜类化学成分研究

刘慧灵¹, 马国需¹, 袁经权², 杨峻山¹, 许旭东^{1*}

1. 中国医学科学院 北京协和医学院药用植物研究所, 中草药物质基础与资源利用教育部重点实验室, 北京 100193

2. 广西壮族自治区药用植物园, 广西 530023

摘要: **目的** 研究苏木 *Caesalpinia sappan* 种子的化学成分。**方法** 采用柱色谱技术对苏木种子的 95% 甲醇提取物进行分离纯化, 采用波谱技术结合化学方法进行结构鉴定。**结果** 从苏木种子提取物中分离得到了 15 个化合物, 包括 13 个卡山烷型二萜类化合物, 分别鉴定为 caesaldekaran K (1)、demethylcaesaldekaran C (2)、taepeenin H (3)、taepeenin I (4)、caesalpinista A (5)、caesalpinista B (6)、cordylane C (7)、deoxycasaldekaran C (8)、phanginin A (9)、phanginin B (10)、phanginin C (11)、phanginin D (12)、phanginin E (13) 及 β -谷甾醇 (14)、 β -胡萝卜素 (15)。**结论** 化合物 1~8、14~15 为首次从该植物中分离得到。

关键词: 云实属; 苏木; 卡山烷型二萜; caesaldekaran K; caesalpinista A; phanginin A

中图分类号: R284.1 **文献标志码:** A **文章编号:** 0253-2670(2014)20-2900-04

DOI: 10.7501/j.issn.0253-2670.2014.20.005

Diterpenoids from seeds of *Caesalpinia sappan*

LIU Hui-ling¹, MA Guo-xu¹, YUAN Jing-quan², YANG Jun-shan¹, XU Xu-dong¹

1. Key Laboratory of Bioactive Substances and Resources Utilization of Chinese Herbal Medicine, Ministry of Education, Institute of Medicinal Plant Development, Chinese Academy of Medical Sciences and Peking Union Medical College, Beijing 100193, China

2. Guangxi Botanical Garden of Medicinal Plant, Nanning 530023, China

Abstract: Objective To study the chemical constituents from the seeds of *Caesalpinia sappan*. **Methods** The constituents were isolated and purified by silica gel chromatography repeatedly, and the structures were identified by spectral analysis and chemical methods. **Results** Fifteen compounds were isolated from the seeds of *C. sappan* and the structures were identified as caesaldekaran K (1), demethylcaesaldekaran C (2), taepeenin H (3), taepeenin I (4), caesalpinista A (5), caesalpinista B (6), cordylane C (7), deoxycasaldekaran C (8), phanginins A—E (9—13), β -sitosterol (14), and β -daucosterol (15). **Conclusion** Compounds 1—8 and 14—15 are first obtained from the seeds of *C. sappan*.

Key words: *Caesalpinia* L.; *Caesalpinia sappan* Linn.; Cassane-type diterpenes; caesaldekaran K; caesalpinista A; phanginin A

苏木 *Caesalpinia sappan* Linn. 为豆科 (Leguminosae) 云实属 *Caesalpinia* L. 植物, 又名苏枋、苏方木, 原产印度、缅甸、越南、斯里兰卡等地, 我国云南、贵州、四川、广西、广东、福建和台湾等地也有栽培。苏木心材入药, 性甘、咸、平, 归心、肝、脾经, 主治行血祛瘀、消肿止痛, 临床上用于经闭痛经、产后瘀阻、胸腹刺痛、外伤肿痛等症^[1-2]。此外, 苏木作为天然色素, 广泛应用于食品、日化、皮革及织物染色等行业, 在病理实验中

还被用作细胞组织切片的染色剂^[3]。目前酚类物质是苏木中公认的活性成分, 主要包括高异黄酮、苏木素、原苏木素、苏木查耳酮及苯丙素类^[4-6]。实验室在前期对苏木进行研究的过程中发现苏木种子化学成分的研究报道较少, 且发现苏木种子中含有大量的卡山烷型二萜。因此, 课题组在前期对卡山烷类二萜研究的基础上, 选择苏木种子作为进一步研究此类二萜的物种, 从其 95% 甲醇提取物中共分离得到 15 个化合物, 其中包括 13 个卡山烷二萜

收稿日期: 2014-07-24

基金项目: “重大新药创制”科技重大专项“十二五”计划: 综合性新药研究开发技术大平台 (2012ZX09301-003)

作者简介: 刘慧灵 (1970—), 女, 北京人, 研究方向为天然药物化学。

*通信作者 许旭东 Tel: (010)57833296 E-mail: xdxu@implad.ac.cn

类化合物, 分别鉴定为 caesaldekarin K (1)、demethyl-caesaldekarin C (2)、taepeenin H (3)、taepeenin I (4)、caesalpinista A (5)、caesalpinista B (6)、cordylane C (7)、deoxycasaldekarin C (8)、phanginin A (9)、phanginin B (10)、phanginin C (11)、phanginin D (12)、phanginin E (13) 及 β -谷甾醇 (β -sitosterol, 14)、 β -胡萝卜苷 (β -daucosterol, 15)。其中, 化合物 1~8、14~15 为首次从该植物中化离得到。

1 仪器与材料

Bruker Avance III 600 型核磁共振波谱仪, 赛默飞世 (ThermoFisher) LTQ-Obitrap XL 液质联用仪, BYLABUV—III 紫外灯 (北京炳洋科技有限公司), 柱色谱用硅胶及薄层色谱用硅胶 G、H、GF₂₅₄ 和柱色谱用硅胶 (青岛海洋化工有限公司), Sephadex LH-20 凝胶为 Pharmacia 公司产品, MCI 为日本三菱化学公司产品, 常规试剂均为分析纯。

苏木种子采于广西南宁市, 经广西药用植物园袁经权研究员鉴定为苏木 *Caesalpinia sappan* Linn. 干燥种子, 样品 (130854) 保存于广西药用植物园。

2 提取与分离

苏木种子 (5.0 kg) 干燥后粉碎过 80 目筛, 药材粉末加 10 倍量甲醇加热回流提取 2 次, 每次 2 h, 合并提取液, 减压回收溶剂, 浓缩后得总浸膏 1 267 g。苏木种子总浸膏用水分散后, 依次用石油醚、氯仿、醋酸乙酯、正丁醇各萃取 3 次, 萃取液减压浓缩至干。最终得到石油醚部位浸膏 374 g、氯仿部位浸膏 201 g、醋酸乙酯部位浸膏 56 g、正丁醇部位浸膏 329 g。

取氯仿层浸膏 201 g 经硅胶柱色谱分离, 氯仿-甲醇 (1:0→0:1) 梯度洗脱, 得到 11 个馏份 Fr. SC1~SC11。其中馏份 Fr. SC1 (氯仿-甲醇 1:0) 洗脱部分经重结晶得到化合物 14 (24.1 mg), 母液经反复硅胶柱色谱得到化合物 1 (3.8 mg)、11 (12.4 mg)、3 (4.8 mg); 馏份 Fr. SC2 (氯仿-甲醇 100:1) 洗脱部分经反复硅胶柱色谱、凝胶及高效液相色谱分离纯化得到化合物 2 (3.2 mg)、4 (3.7 mg)、5 (4.3 mg)、10 (9.1 mg)、12 (5.3 mg)、13 (8.3 mg); Fr. SC3 (氯仿-甲醇 80:1) 洗脱部分经重结晶得到化合物 15 (12.6 mg), 母液经反复硅胶柱色谱及高效液相色谱分离纯化得到化合物 6 (2.9 mg)、7 (6.2 mg)、8 (1.7 mg)、9 (5.2 mg)。

3 结构鉴定

化合物 1: 白色粉末 (氯仿)。ESI-MS m/z : 413

$[M+Na]^+$ 。¹H-NMR (600 MHz, CDCl₃) δ : 1.28 (3H, s, H-17), 1.20 (3H, s, H-18), 0.86 (3H, s, H-20), 3.14, 3.29 (2H, m, 14-OCH₂CH₃), 3.69 (3H, s, 19-OCH₃), 6.28 (1H, d, J = 1.2 Hz, H-15), 7.23 (1H, d, J = 1.2 Hz, H-16); ¹³C-NMR (150 MHz, CDCl₃) δ : 32.2 (C-1), 18.7 (C-2), 32.0 (C-3), 49.0 (C-4), 76.8 (C-5), 27.7 (C-6), 20.0 (C-7), 36.0 (C-8), 40.6 (C-9), 42.0 (C-10), 22.3 (C-11), 151.0 (C-12), 122.1 (C-13), 77.3 (C-14), 107.7 (C-15), 140.9 (C-16), 25.5 (C-17), 23.9 (C-18), 177.3 (C-19), 15.1 (C-20)。以上数据与文献报道一致^[7], 故鉴定化合物 1 为 caesaldekarin K。

化合物 2: 白色粉末 (氯仿)。ESI-MS m/z : 355 $[M+Na]^+$ 。¹H-NMR (600 MHz, CDCl₃) δ : 1.02 (3H, d, J = 7.2 Hz, H-17), 1.26 (3H, s, H-18), 0.94 (3H, s, H-19), 6.19 (1H, d, J = 1.2 Hz, H-15), 7.22 (1H, d, J = 1.2 Hz, H-16); ¹³C-NMR (150 MHz, CDCl₃) δ : 32.3 (C-1), 18.6 (C-2), 32.0 (C-3), 49.0 (C-4), 77.3 (C-5), 27.8 (C-6), 24.7 (C-7), 34.6 (C-8), 37.5 (C-9), 42.0 (C-10), 22.5 (C-11), 149.4 (C-12), 122.3 (C-13), 31.6 (C-14), 109.5 (C-15), 140.4 (C-16), 17.5 (C-17), 24.1 (C-18), 181.3 (C-19), 15.3 (C-20)。以上数据与文献报道一致^[7], 故鉴定化合物 2 为 demethylcaesaldekarin C。

化合物 3: 白色粉末 (氯仿)。ESI-MS m/z : 367 $[M+Na]^+$ 。¹H-NMR (600 MHz, CDCl₃) δ : 0.99 (3H, d, J = 7.2 Hz, H-17), 0.76 (3H, s, H-20), 6.18 (1H, d, J = 1.2 Hz, H-15), 7.21 (1H, d, J = 1.2 Hz, H-16), 9.90 (1H, s, H-19), 3.73 (3H, s, 18-OCH₃); ¹³C-NMR (150 MHz, CDCl₃) δ : 38.2 (C-1), 18.1 (C-2), 29.6 (C-3), 60.7 (C-4), 51.1 (C-5), 23.8 (C-6), 31.3 (C-7), 35.8 (C-8), 44.4 (C-9), 37.0 (C-10), 22.4 (C-11), 149.1 (C-12), 122.3 (C-13), 31.4 (C-14), 109.5 (C-15), 140.4 (C-16), 17.5 (C-17), 173.7 (C-18), 199.9 (C-19), 14.2 (C-20), 52.5 (18-OCH₃)。以上数据与文献报道一致^[8], 故鉴定化合物 3 为 taepeenin H。

化合物 4: 白色粉末 (氯仿)。ESI-MS m/z : 369 $[M+Na]^+$ 。¹H-NMR (600 MHz, CDCl₃) δ : 0.96 (3H, d, J = 7.2 Hz, H-17), 0.89 (3H, s, H-20), 3.84, 3.96 (2H, d, J = 11.7 Hz, H-19), 6.17 (1H, d, J = 1.2 Hz, H-15), 7.21 (1H, d, J = 1.2 Hz, H-16), 3.74 (3H, s, 18-OCH₃); ¹³C-NMR (150 MHz, CDCl₃) δ : 38.6 (C-1), 17.6 (C-2), 29.9 (C-3), 53.5 (C-4), 50.1 (C-5), 23.9 (C-6), 31.3 (C-7), 35.5 (C-8), 46.0 (C-9), 37.0 (C-10), 22.2 (C-11), 149.2 (C-12), 122.4 (C-13), 31.4

(C-14), 109.5 (C-15), 140.4 (C-16), 17.6 (C-17), 178.6 (C-18), 61.5 (C-19), 15.1 (C-20), 52.1 (18-OCH₃)。以上数据与文献报道一致^[8], 故鉴定化合物 **4** 为 taepenin I。

化合物 **5**: 白色粉末 (氯仿)。ESI-MS m/z : 369 [M+Na]⁺。¹H-NMR (600 MHz, CDCl₃) δ : 0.90 (3H, d, $J = 7.2$ Hz, H-17), 1.57 (3H, s, H-18), 3.60, 4.25 (2H, d, $J = 12.6$ Hz, H-20), 3.89 (1H, m, H-6), 6.22 (1H, d, $J = 1.2$ Hz, H-15), 7.24 (1H, d, $J = 1.2$ Hz, H-16), 3.71 (3H, s, 19-OCH₃); ¹³C-NMR (150 MHz, CDCl₃) δ : 38.6 (C-1), 18.9 (C-2), 39.6 (C-3), 48.6 (C-4), 50.3 (C-5), 69.1 (C-6), 39.6 (C-7), 32.8 (C-8), 45.5 (C-9), 41.2 (C-10), 22.5 (C-11), 149.6 (C-12), 122.4 (C-13), 31.4 (C-14), 109.9 (C-15), 140.6 (C-16), 17.2 (C-17), 18.8 (C-18), 179.6 (C-19), 64.6 (C-20), 52.4 (19-OCH₃)。以上数据与文献报道一致^[9], 故鉴定化合物 **5** 为 caesalpinista A。

化合物 **6**: 白色粉末 (氯仿)。ESI-MS m/z : 427 [M+Na]⁺。¹H-NMR (600 MHz, CDCl₃) δ : 0.98 (3H, d, $J = 7.2$ Hz, H-17), 1.58 (3H, s, H-18), 4.30, 4.98 (2H, d, $J = 12.6$ Hz, H-20), 3.70 (3H, s, 19-OCH₃), 2.04 (3H, s, 20-OAc), 6.20 (1H, d, $J = 1.2$ Hz, H-16), 7.25 (1H, d, $J = 1.2$ Hz, H-16); ¹³C-NMR (150 MHz, CDCl₃) δ : 34.8 (C-1), 18.6 (C-2), 38.2 (C-3), 48.2 (C-4), 51.1 (C-5), 69.6 (C-6), 40.0 (C-7), 31.2 (C-8), 45.5 (C-9), 41.2 (C-10), 22.9 (C-11), 149.3 (C-12), 121.9 (C-13), 31.0 (C-14), 109.5 (C-15), 140.4 (C-16), 17.8 (C-17), 18.5 (C-18), 179.2 (C-19), 64.6 (C-20), 52.2 (19-OCH₃), 21.2/170.9 (20-OAc)。以上数据与文献报道一致^[9], 故鉴定化合物 **6** 为 caesalpinista B。

化合物 **7**: 白色粉末 (氯仿)。ESI-MS m/z : 355 [M+Na]⁺。¹H-NMR (600 MHz, CD₃OD) δ : 0.97 (3H, d, $J = 7.2$ Hz, H-17), 0.88 (3H, s, H-20), 3.46, 3.83 (2H, d, $J = 10.6$ Hz, H-19), 6.16 (1H, d, $J = 1.2$ Hz, H-16), 7.21 (1H, d, $J = 1.2$ Hz, H-16); ¹³C-NMR (150 MHz, CD₃OD) δ : 40.8 (C-1), 20.1 (C-2), 33.2 (C-3), 51.0 (C-4), 51.2 (C-5), 24.4 (C-6), 32.7 (C-7), 37.2 (C-8), 40.4 (C-9), 38.7 (C-10), 23.4 (C-11), 150.6 (C-12), 123.5 (C-13), 32.9 (C-14), 110.5 (C-15), 141.5 (C-16), 17.8 (C-17), 179.5 (C-18), 70.9 (C-19), 14.2 (C-20)。以上数据与文献报道一致^[10], 故鉴定化合物 **7** 为 cordylane C。

化合物 **8**: 白色粉末 (氯仿)。ESI-MS m/z : 353

[M+Na]⁺。¹H-NMR (600 MHz, CDCl₃) δ : 0.98 (3H, d, $J = 7.2$ Hz, H-17), 1.22 (3H, s, H-18), 0.93 (3H, s, H-20), 6.18 (1H, d, $J = 1.2$ Hz, H-15), 7.22 (1H, d, $J = 1.2$ Hz, H-15), 3.68 (3H, s, 19-OCH₃); ¹³C-NMR (150 MHz, CDCl₃) δ : 36.9 (C-1), 17.9 (C-2), 38.6 (C-3), 47.5 (C-4), 45.7 (C-5), 30.8 (C-6), 24.1 (C-7), 31.5 (C-8), 35.7 (C-9), 36.8 (C-10), 22.0 (C-11), 149.4 (C-12), 122.5 (C-13), 49.6 (C-14), 109.6 (C-15), 140.4 (C-16), 17.6 (C-17), 17.1 (C-18), 179.5 (C-19), 14.7 (C-20), 51.9 (19-OCH₃)。以上数据与文献报道一致^[11], 故鉴定化合物 **8** 为 deoxycasaldekarin C。

化合物 **9**: 白色粉末 (氯仿)。ESI-MS m/z : 353 [M+Na]⁺。¹H-NMR (600 MHz, CDCl₃) δ : 0.96 (3H, d, $J = 7.2$ Hz, H-17), 3.69, 4.37 (2H, d, $J = 12.0$ Hz, H-19), 5.01 (1H, s, H-20), 6.17 (1H, d, $J = 1.2$ Hz, H-15), 7.19 (1H, d, $J = 1.2$ Hz, H-16), 3.65 (3H, s, 18-OCH₃); ¹³C-NMR (150 MHz, CDCl₃) δ : 37.8 (C-1), 20.9 (C-2), 35.5 (C-3), 45.6 (C-4), 45.2 (C-5), 23.6 (C-6), 29.6 (C-7), 36.6 (C-8), 42.6 (C-9), 38.6 (C-10), 22.5 (C-11), 149.5 (C-12), 122.4 (C-13), 31.5 (C-14), 109.8 (C-15), 140.3 (C-16), 16.8 (C-17), 175.8 (C-18), 61.6 (C-19), 97.2 (C-20), 51.5 (18-OCH₃)。以上数据与文献报道一致^[12], 故鉴定化合物 **9** 为 phanginin A。

化合物 **10**: 白色粉末 (氯仿)。ESI-MS m/z : 383 [M+Na]⁺。¹H-NMR (600 MHz, CDCl₃) δ : 0.97 (3H, d, $J = 7.2$ Hz, H-17), 3.56, 4.16 (2H, d, $J = 12.0$ Hz, H-20), 5.33 (1H, s, H-19), 6.17 (1H, d, $J = 1.2$ Hz, H-15), 7.22 (1H, d, $J = 1.2$ Hz, H-16), 3.64 (3H, s, 18-OCH₃); ¹³C-NMR (150 MHz, CDCl₃) δ : 38.4 (C-1), 21.1 (C-2), 36.9 (C-3), 49.1 (C-4), 44.0 (C-5), 23.3 (C-6), 30.8 (C-7), 37.3 (C-8), 42.0 (C-9), 36.0 (C-10), 22.5 (C-11), 149.2 (C-12), 122.2 (C-13), 31.7 (C-14), 109.6 (C-15), 140.6 (C-16), 17.2 (C-17), 174.7 (C-18), 94.8 (C-19), 63.5 (C-20), 51.7 (18-OCH₃)。以上数据与文献报道一致^[12], 故鉴定化合物 **10** 为 phanginin B。

化合物 **11**: 白色粉末 (氯仿)。ESI-MS m/z : 397 [M+Na]⁺。¹H-NMR (600 MHz, CDCl₃) δ : 0.95 (3H, d, $J = 7.2$ Hz, H-17), 3.81, 4.03 (2H, d, $J = 12.0$ Hz, H-19), 5.02 (1H, s, H-20), 6.17 (1H, d, $J = 1.2$ Hz, H-15), 7.22 (1H, d, $J = 1.2$ Hz, H-16), 3.69 (3H, s, 18-OCH₃), 3.53 (3H, s, 20-OCH₃); ¹³C-NMR (150

MHz, CDCl₃) δ : 29.0 (C-1), 21.0 (C-2), 38.4 (C-3), 49.4 (C-4), 47.9 (C-5), 23.1 (C-6), 30.0 (C-7), 36.3 (C-8), 41.3 (C-9), 35.4 (C-10), 22.5 (C-11), 148.9 (C-12), 122.2 (C-13), 31.5 (C-14), 109.6 (C-15), 140.6 (C-16), 17.2 (C-17), 176.5 (C-18), 66.9 (C-19), 101.1 (C-20), 51.7 (18-OCH₃), 57.4 (20-OCH₃)。以上数据与文献报道一致^[12], 故鉴定化合物 **11** 为 phanginin C。

化合物 **12**: 白色粉末 (氯仿)。ESI-MS m/z : 397 [M+Na]⁺。¹H-NMR (600 MHz, CDCl₃) δ : 0.96 (3H, d, J = 7.2 Hz, H-17), 3.54 (1H, d, J = 12.0 Hz, H-20a), 4.04 (1H, d, J = 12.0 Hz, H-20b), 4.76 (1H, s, H-19), 6.17 (1H, d, J = 1.2 Hz, H-15), 7.21 (1H, d, J = 1.2 Hz, H-16), 3.70 (3H, s, 18-OCH₃), 3.35 (3H, s, 19-OCH₃); ¹³C-NMR (150 MHz, CDCl₃) δ : 38.4 (C-1), 21.1 (C-2), 36.2 (C-3), 49.7 (C-4), 44.2 (C-5), 23.8 (C-6), 30.7 (C-7), 37.0 (C-8), 42.0 (C-9), 36.0 (C-10), 22.5 (C-11), 148.9 (C-12), 122.2 (C-13), 31.6 (C-14), 109.6 (C-15), 140.5 (C-16), 17.2 (C-17), 174.9 (C-18), 102.6 (C-19), 62.7 (C-20), 51.5 (18-OCH₃), 55.5 (19-OCH₃)。以上数据与文献报道一致^[12], 故鉴定化合物 **12** 为 phanginin D。

化合物 **13**: 白色粉末 (氯仿)。ESI-MS m/z : 380 [M+Na]⁺。¹H-NMR (600 MHz, CDCl₃) δ : 0.99 (3H, d, J = 7.2 Hz, H-17), 4.24, 4.67 (2H, d, J = 12.0 Hz, H-20), 6.18 (1H, d, J = 1.2 Hz, H-15), 7.23 (1H, d, J = 1.2 Hz, H-16), 3.77 (3H, s, 18-OCH₃); ¹³C-NMR (150 MHz, CDCl₃) δ : 38.1 (C-1), 20.0 (C-2), 34.8 (C-3), 59.9 (C-4), 46.7 (C-5), 25.2 (C-6), 29.1 (C-7), 36.0 (C-8), 40.9 (C-9), 35.4 (C-10), 22.6 (C-11), 147.9 (C-12), 122.5 (C-13), 31.3 (C-14), 109.5 (C-15), 141.0 (C-16), 17.2 (C-17), 172.0 (C-18), 170.5 (C-19), 73.6 (C-20), 52.3 (18-OCH₃)。以上数据与文献报道一致^[12], 故鉴定化合物 **13** 为 phanginin E。

化合物 **14**: 无色针状结晶 (氯仿-甲醇), 10% 浓硫酸乙醇溶液喷洒, 加热显砖红色, 与 β -谷甾醇对照品共薄层, 经 3 种不同的溶剂系统展开, R_f 值均一致, 测定混合后熔点不下降, 故鉴定化合物 **14** 为 β -谷甾醇。

化合物 **15**: 白色粉末, 10% 浓硫酸乙醇溶液喷洒显紫红色, 与对照品胡萝卜苷薄层, 经 3 种不同的溶剂系统展开, R_f 值均一致, 测定混合后熔点不下降, 故鉴定化合物 **15** 为 β -胡萝卜苷。

参考文献

- [1] 江苏新医学院. 中药大辞典 [M]. 上海: 上海科学技术出版社, 1977.
- [2] Shui S H, Deng A J, Li Z H, *et al.* Two novel biphenyl dimers from the heartwood of *Caesalpinia sappan* [J]. *Fitoterapia*, 2011, 82(8): 762-766.
- [3] 赵焕新, 王元书, 刘爱芹, 等. 苏木研究进展 [J]. 齐鲁药事, 2007, 26(2): 102-105.
- [4] Nagai M, Nagumo S, Lee S, *et al.* Protosappanin A, a novel biphenyl compound from *sappan lignum* [J]. *Chem Pharm Bull*, 1986, 34(2): 1-6.
- [5] Nguyen M T T, Awale S, Tezuka Y, *et al.* Xanthine oxidase inhibitors from the heartwood of Vietnamese *Caesalpinia sappan* [J]. *Chem Pharm Bull*, 2005, 53(6): 984-988.
- [6] Namikoshi M, Nakata H, Nuno M, *et al.* Homoisoflavonoids and related compounds. III. Phenolic constituents of *Caesalpinia japonica* Sieb. et Zucc [J]. *Chem Pharm Bull*, 1987, 35(4): 3568-3575.
- [7] Lyder D L, Peter S R, Tinto W F, *et al.* Minor cassane diterpenoids of *Caesalpinia bouduc* [J]. *J Nat Prod*, 1998, 61(8): 1462-1465.
- [8] Cheenpracha S, Srisuwan R, Karalai C, *et al.* New diterpenoids from stems and roots of *Caesalpinia crista* [J]. *Tetrahedron*, 2005, 61(4): 8656-8662.
- [9] Yang Z Y, Yin Y H, Hu L H. Five new cassane-type diterpenes from *Caesalpinia crista* [J]. *Helvetica Chim Acta*, 2009, 92(5): 121-126.
- [10] Hou Y, Gao S, Brodie P, *et al.* Antiproliferative cassane diterpenoids of *Cordyla madagascariensis* ssp. *madagascariensis* from the madagascar rainforest [J]. *J Nat Prod*, 2008, 71(7): 150-152.
- [11] Dickson R A, Houghton P J, Hylands P J. Antibacterial and antioxidant cassane diterpenoids from *Caesalpinia benthamiana* [J]. *Phytochemistry*, 2007, 68(9): 1436-1441.
- [12] Yadsaoue O, Cheenpracha S, Karalai C, *et al.* Phanginin A-K, diterpenoids from the seeds of *Caesalpinia sappan* Linn. [J]. *Phytochemistry*, 2008, 69(10): 1242-1249.