十雄角果木树皮的二萜类化学成分研究

王 慧[1, 3, 4]，吴 军[2*]

1. 中国科学院南海海洋研究所 海洋生物资源可持续利用中国科学院重点实验室，广东 广州 510301
2. 暨南大学药学院 海洋药物研究中心，广东 广州 510632
3. 三峡大学 天然产物研究与利用湖北省重点实验室，湖北 宜昌 443002
4. 中国科学院大学，北京 100049

摘 要：目的 研究角果木属植物十雄角果木 *Ceriops decandra* 树皮的二萜类化学成分。**方法** 采用正反相硅胶色谱、高效液相色谱技术进行分离纯化，根据理化性质和波谱数据鉴定化合物的结构。**结果** 从十雄角果木树皮的 95%乙醇提取物中分离得到 13 个二萜类化合物，分别鉴定为 7, 13-松香二烯-3β-醇（**1**）、18-羟基-8, 11, 13-松香三烯-7-酮（**2**）、8, 11, 13-松香三烯-3, 7-二酮（**3**）、3β-羟基-8, 11, 13-松香三烯-7-酮（**4**）、15, 18-二羟基-8, 11, 13-松香三烯-7-酮（**5**）、8, 11, 13-松香三烯-7β, 18-二醇（**6**）、8, 11, 13-松香三烯-3β, 18-二醇（**7**）、8, 11, 13-松香三烯-7α, 18-二醇（**8**）、13β-羟基-8(14)-松香烯-3, 7-二酮 （**9**）、13β, 18-二羟基-8(14)-松香烯-7-酮（**10**）、*ent*-8(17), 13*E*-半日花二烯-15-醇（**11**）、*ent*-8(14)-海松烯-15*R*, 16-二醇（**12**）、(5*S**, 8*S**, 9*S**, 10*R**, 13*S**)-3-hydroxy-16-nor-2-oxodolar-3-ene-15-oic acid（**13**）。**结论** 所有化合物均首次从该植物中分离得到。

关键词：十雄角果木；二萜类；7, 13-松香二烯-3β-醇；15, 18-二羟基-8, 11, 13-松香三烯-7-酮；*ent*-8(14)-海松烯-15*R*, 16-二醇

中图分类号：R284.1 **文献标志码：**A **文章编号：**0253 - 2670(2013)05 - 0532 - 05

DOI: 10.7501/j.issn.0253-2670.2013.05.006

Diterpenoids from barks of *Ceriops decandra*

WANG Hui[1, 3, 4], WU Jun[2]

1. Key Laboratory of Marine Bio-resources Sustainable Utilization, South China Sea Institute of Oceanology, Chinese Academy of Sciences, Guangzhou 510301, China
2. Marine Drugs Research Center, College of Pharmacy, Jinan University, Guangzhou 510632, China
3. Hubei Key Laboratory of Natural Products Research and Development, China Three Gorges University, Yichang 443002, China
4. University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China

Abstract: Objective To investigate the chemical constituents from the barks of *Ceriops decandra*. **Methods** Various chromatographic techniques, including silica gel column chromatography and HPLC, were used. The structures of the compounds were identified by means of spectroscopic and chemical data. **Results** Thirteen diterpenoids were identified as 7, 13-abietadien-3β-ol (**1**), 7-oxodehydro-abietinol (**2**), margocin (**3**), 3β-hydroxy-abieta-8, 11, 13-trien-7-one (**4**), 15, 18-dihydroxyabieta-8, 11, 13-trien-7-one (**5**), 7β, 18-dihydroxy-dehydroabietanol (**6**), 4-*epi*-triptobezene L (**7**), 7α, 18-dihydroxydehydroabietanol (**8**), sabiperone E (**9**), 13β, 18-dihydroxy-abiet-8(14)-ene-7-one (**10**), *ent*-labd-8(17), 13*E*-dien-15-ol (**11**), *ent*-8(14)-pimarene-15*R*, 16-diol (**12**), and (5*S**, 8*S**, 9*S**, 10*R**, 13*S**)-3-hydroxy-16-nor-2-oxodolar-3-ene-15-oic acid (**13**), respectively. **Conclusion** All the compounds are obtained from this plant for the first time.

Key words: *Ceriops decandra* (Griff.) Ding Hou; diterpenoids; 7, 13-abietadien-3β-ol; 15, 18-dihydroxyabieta-8, 11, 13-trien-7-one; *ent*-8(14)-pimarene-15*R*, 16-diol

角果木属 *Ceriops* Arn. 植物为生长在热带、亚热带海岸潮间带的红树科（Rhizophoraceae）真红树植物。该属植物全球有 5 个种：角果木 *Ceriops tagal* (Perr.) C. B. Robinson、十雄角果木 *C. decandra* (Griff.) Ding Hou、澳洲角果木 *C. australis* (White) Ballment, Smith & Stoddart、*C. zippeliana* Blume 和

收稿日期：2012-10-09

基金项目：广东省重大科技专项“珍稀红树植物及其内生真菌来源的靶向性天然化合物库的构建与创新药物研发”（2011A080403020，2012-2014）

作者简介：王 慧（1981—），女，博士研究生，研究方向为海洋天然产物化学。E-mail: alice0507@yeah.net

*通信作者 吴 军，教授，博士生导师，国家杰出青年基金获得者。E-mail: wwujun68@163.com

C. pseudodecandra sp. nov. Sheue, Liu, Tsai & Yang。角果木和十雄角果木广泛分布于非洲、马达加斯加、亚洲南部和南太平洋岛屿的海岸上；澳洲角果木为澳大利亚沿海区域所特有的一个物种；*C. zippeliana* 分布于亚洲西南部地区，而 *C. pseudodecandra* 主要分布于澳大利亚、新几内亚和斯兰岛[1-4]。该属植物在我国仅有一个物种，即角果木，仅分布于海南省[5-6]。在我国角果木的叶子煎熬后用于治疗疟疾[5-6]；在印度十雄角果木作为一种民间草药用于治疗腹泻、阿米巴病、出血和恶性溃疡[7]。药理实验表明，十雄角果木的叶子和呼吸根的醇提物在口服剂量为 250 mg/kg 和 500 mg/kg 时，对小鼠表现出很强的体内抗炎活性[8]。据报道，从十雄角果木的根和树叶中分离鉴定了 28 个化合物，包括 12 个二萜类化合物[9-11,13]（5 个贝壳杉烷，4 个贝叶烷和 3 个海松烷）和 16 个羽扇豆烷型三萜化合物[12-13]。为了深入研究十雄角果木的化学成分，本实验首次对该植物树皮 95%乙醇提取物的化学成分进行了研究，共分离得到了 13 个二萜类化合物（包括 10 个松香烷、1 个半日花烷、1 个海松烷和 1 个 dolabrane 型二萜），分别鉴定为 7, 13-松香二烯-3β-醇（7, 13-abietadien-3β-ol，**1**）、18-羟基-8, 11, 13-松香三烯-7-酮（7-oxodehydro-abietinol，**2**）、8, 11, 13-松香三烯-3, 7-二酮（margocin，**3**）、3β-羟基-8, 11, 13-松香三烯-7-酮（3β-hydroxyabieta-8, 11, 13-trien-7-one，**4**）、15, 18-二羟基-8, 11, 13-松香三烯-7-酮（15, 18-dihydroxyabieta-8, 11, 13-trien-7-one，**5**）、8, 11, 13-松香三烯-7β, 18-二醇（7β, 18-dihydroxydehydro-abietanol，**6**）、8, 11, 13-松香三烯-3β, 18-二醇（4-*epi*-triptobezene L，**7**）、8, 11, 13-松香三烯-7α, 18-二醇（7α, 18-dihydroxy-dehydro-abietanol，**8**）、13β-羟基-8(14)-松香烯-3, 7-二酮（sabiperone E，**9**）、13β, 18-二羟基-8(14)-松香烯-7-酮 [13β, 18-dihydroxyabiet-8(14)-ene-7-one，**10**]、*ent*-8(17), 13*E*-半日花二烯-15-醇 [*ent*-labd-8(17), 13*E*-dien-15-ol，**11**]、*ent*-8(14)-海松烯-15*R*, 16-二醇 [*ent*-8(14)-pimarene-15*R*, 16-diol，**12**]、(5S^*, 8S^*, 9S^*, 10R^*, 13S^*)-3-hydroxy-16-nor-2-oxodolar-3-ene-15-oic acid（**13**）。

1 仪器与材料

Bruker AV—400 核磁共振仪，Bruker AV—500 核磁共振仪（瑞士 Bruker 公司）；Waters 600 高效液相色谱仪，2996 检测器，Empower 色谱工作站；AB API2000 液质联用仪；薄层硅胶 GF254 和柱色谱硅胶（100～200 目）为青岛海洋化工厂产品；ODS 反相硅胶为日本 YMC 公司产品；高效液相色谱所用试剂为色谱纯，其余均为分析纯。

实验材料于 2009 年采集于印度 Godavari 河口红树林湿地，并经印度红树分类学家 Prof. Satyanandamurty T 鉴定为十雄角果木 *Ceriops decandra* (Griff.) Ding Hou 的树皮。植物标本（CD-001）存放于暨南大学药学院海洋药物研究中心。

2 提取与分离

干燥十雄角果木树皮 7.4 kg 粉碎后，用 95%乙醇浸提 5 次，每次 48 h。提取液合并后减压蒸干。提取物经水混悬后，分别用醋酸乙酯、正丁醇萃取 3 次。取醋酸乙酯部位浸膏加水混悬，氯仿萃取得到氯仿萃取部位浸膏（65.2 g）。该部位浸膏经正相硅胶柱色谱分离，石油醚-丙酮系统（100∶0→1∶2）梯度洗脱得到 285 个流分。其中流分 66～68 合并，经高效液相色谱（YMC-Pack ODS-5-A，250 mm×10 mm，5 μm）分离，乙腈-水系统（60∶40→60∶40）洗脱得到化合物 **1**（12.5 mg）。流分 78～113 合并，经过反相硅胶柱色谱分离，丙酮-水系统（30∶70→100∶0）梯度洗脱得到 190 个流分，其中流分 49～66 合并经高效液相色谱（YMC-Pack ODS-5-A，250 mm×4.6 mm，5 μm）制备，甲醇-水系统（55∶45）洗脱得到化合物 **3**（16.5 mg）、**11**（1.3 mg）。流分 131～146 合并，经过反相硅胶柱色谱分离，丙酮-水系统（50∶50→100∶0）梯度洗脱得到 67 个流分，其中流分 15～17 合并经高效液相色谱（YMC-Pack ODS-5-A，250 mm×4.6 mm，5 μm）制备，甲醇-水系统（65∶35）洗脱得到化合物 **4**（9.8 mg）；流分 18～19 合并，经高效液相色谱（YMC-Pack ODS-5-A，250 mm×4.6 mm，5 μm）制备，乙腈-水系统（55∶45）洗脱得到化合物 **2**（5.6 mg）；流分 23 经过重结晶得到化合物 **12**（17.6 mg）。流分 173～204 合并经反相硅胶柱色谱分离，丙酮-水系统（30∶70→100∶0）梯度洗脱得到 61 个流分，其中流分 15～20 合并经高效液相色谱（YMC-Pack ODS-5-A，250 mm×4.6 mm，5 μm）制备，乙腈-水系统（55∶45）洗脱得到化合物 **5**（8.9 mg）、**6**（4.0 mg）、**7**（12.6 mg）、**8**（3.9 mg）、**9**（9.2 mg）、**10**（10.7 mg）、**13**（4.0 mg）。

3 结构鉴定

化合物 **1**：无色固体（氯仿），分子式为 $C_{20}H_{32}O$。ESI-MS *m/z*: 289 $[M+H]^+$。^{1}H-NMR (500 MHz,

$CDCl_3$) δ: 5.79 (1H, s, H-14), 5.43 (1H, t, J = 2.5 Hz, H-7), 3.26 (1H, dd, J = 11.5, 4.5 Hz, H-3α), 1.01 (6H, d, J = 7.0 Hz, 16, 17-CH_3), 0.98 (3H, s, 20-CH_3), 0.89 (3H, s, 18-CH_3), 0.79 (3H, s, 19-CH_3)；^{13}C-NMR (125 MHz, $CDCl_3$) δ: 145.4 (C-13), 135.3 (C-8), 122.3 (C-14), 121.2 (C-7), 79.2 (C-3), 50.9 (C-9), 49.8 (C-5), 38.8 (C-4), 37.4 (C-1), 34.9 (C-15), 34.8 (C-10), 28.0 (C-18), 27.5 (C-2), 27.5 (C-12), 23.7 (C-6), 22.7 (C-11), 21.4 (C-17), 20.9 (C-16), 15.2 (C-19), 13.7 (C-20)。以上数据与文献报道一致[14]，故鉴定化合物 **1** 为 7, 13-松香二烯-3β-醇。

化合物 **2**：无色固体（氯仿），分子式为 $C_{20}H_{28}O_2$，ESI-MS m/z: 301 $[M+H]^+$。^{1}H-NMR (400 MHz, $CDCl_3$) δ: 7.82 (1H, d, J = 2.1 Hz, H-14), 7.37 (1H, dd, J = 8.2, 2.1 Hz, H-12), 7.27 (1H, d, J = 8.2 Hz, H-11), 3.44 (1H, d, J = 11.0 Hz, H-18), 3.14 (1H, d, J = 11.0 Hz, H-18), 1.25 (3H, s, 20-CH_3), 1.23 (3H, d, J = 6.8 Hz, 17-CH_3), 1.21 (3H, d, J = 6.8 Hz, 16-CH_3), 0.93 (3H, s, 19-CH_3)；^{13}C-NMR (100 MHz, $CDCl_3$) δ: 199.7 (C-7), 153.7 (C-9), 146.6 (C-13), 132.4 (C-12), 130.7 (C-8), 124.9 (C-14), 123.6 (C-11), 70.8 (C-18), 42.5 (C-5), 37.7 (C-4), 37.5 (C-1), 37.5 (C-10), 35.9 (C-6), 34.7 (C-3), 33.5 (C-15), 23.8 (C-17), 23.8 (C-16), 23.7 (C-20), 18.2 (C-2), 17.2 (C-19)。以上数据与文献报道一致[15]，故鉴定化合物 **2** 为 18-羟基-8, 11, 13-松香三烯-7-酮。

化合物 **3**：无色固体（氯仿），分子式为 $C_{20}H_{26}O_2$。ESI-MS m/z: 299 $[M+H]^+$。^{1}H-NMR (400 MHz, $CDCl_3$) δ: 7.87 (1H, d, J = 2.0 Hz, H-14), 7.39 (1H, dd, J = 8.2, 2.0 Hz, H-12), 7.24 (1H, d, J = 8.2 Hz, H-11), 1.41 (3H, s, 20-CH_3), 1.22 (6H, d, J = 6.8 Hz, 16, 17-CH_3), 1.18 (3H, s, 18-CH_3), 1.11 (3H, s, 19-CH_3)；^{13}C-NMR (100 MHz, $CDCl_3$) δ: 214.4 (C-3), 198.3 (C-7), 151.1 (C-9), 147.5 (C-13), 132.8 (C-12), 130.4 (C-8), 125.1 (C-14), 124.2 (C-11), 49.4 (C-5), 47.3 (C-4), 37.4 (C-10), 36.9 (C-1), 36.4 (C-6), 34.6 (C-2), 33.6 (C-15), 25.0 (C-18), 23.7 (C-16), 23.7 (C-17), 22.7 (C-20), 21.4 (C-19)。以上数据与文献报道一致[16]，故鉴定化合物 **3** 为 8, 11, 13-松香三烯- 3, 7-二酮。

化合物 **4**：无色固体（氯仿），分子式为 $C_{20}H_{28}O_2$。ESI-MS m/z: 301 $[M+H]^+$。^{1}H-NMR (400 MHz, $CDCl_3$) δ: 7.87 (1H, d, J = 2.0 Hz, H-14), 7.40 (1H, dd, J = 8.0, 2.0 Hz, H-12), 7.27 (1H, d, J = 8.0 Hz, H-11), 3.35 (1H, dd, J = 11.5, 4.5 Hz, H-3α), 2.93 (1H, m, H-15), 1.26 (3H, d, J = 6.8 Hz, 17-CH_3), 1.24 (3H, d, J = 6.8 Hz, 16-CH_3), 1.24 (3H, s, 20-CH_3), 1.05 (3H, s, 18-CH_3), 0.98 (3H, s, 19-CH_3)；^{13}C-NMR (100 MHz, $CDCl_3$) δ: 199.4 (C-7), 152.9 (C-9), 147.0 (C-13), 132.6 (C-12), 130.5 (C-8), 124.9 (C-14), 123.8 (C-11), 78.1 (C-3), 48.6 (C-5), 38.9 (C-4), 37.6 (C-10), 36.2 (C-1), 35.9 (C-6), 33.6 (C-15), 27.6 (C-2), 27.5 (C-18), 23.8 (C-16), 23.7 (C-17), 23.4 (C-20), 14.9 (C-19)。以上数据与文献报道一致[17]，故鉴定化合物 **4** 为 3β-羟基-8, 11, 13-松香三烯-7-酮。

化合物 **5**：无色固体（氯仿），分子式为 $C_{20}H_{28}O_3$。ESI-MS m/z: 317 $[M+H]^+$。^{1}H-NMR (400 MHz, $CDCl_3$) δ: 8.04 (1H, d, J = 2.2 Hz, H-14), 7.72 (1H, dd, J = 8.3, 2.2 Hz, H-12), 7.37 (1H, d, J = 8.3 Hz, H-11), 3.46 (1H, d, J = 10.9 Hz, H-18), 3.19 (1H, d, J = 10.9 Hz, H-18), 1.59 (3H, s, 17-CH_3), 1.58 (3H, s, 16-CH_3), 1.28 (3H, s, 20-CH_3), 0.96 (3H, s, 19-CH_3)；^{13}C-NMR (100 MHz, $CDCl_3$) δ: 199.4 (C-7), 154.5 (C-9), 147.1 (C-13), 130.6 (C-8), 130.5 (C-12), 123.8 (C-11), 123.0 (C-14), 72.3 (C-15), 71.0 (C-18), 42.5 (C-5), 37.8 (C-4), 37.6 (C-10), 37.5 (C-1), 36.0 (C-6), 34.8 (C-3), 31.7 (C-16), 31.6 (C-17), 23.9 (C-20), 18.2 (C-2), 17.3 (C-19)。以上数据与文献报道一致[18]，故鉴定化合物 **5** 为 15, 18-二羟基-8, 11, 13-松香三烯-7-酮。

化合物 **6**：无色固体（氯仿），分子式为 $C_{20}H_{30}O_2$。ESI-MS m/z: 303 $[M+H]^+$。^{1}H-NMR (400 MHz, $CDCl_3$) δ: 7.38 (1H, brs, H-14), 7.18 (1H, d, J = 8.0 Hz, H-11), 7.09 (1H, dd, J = 8.0, 2.0 Hz, H-12), 4.85 (1H, t, J = 9.6 Hz, H-7α), 3.49 (1H, d, J = 10.8 Hz, H-18), 3.22 (1H, d, J = 10.8 Hz, H-18), 1.29 (3H, s, 20-CH_3), 1.23 (6H, d, J = 6.8 Hz, 16, 17-CH_3), 0.89 (3H, s, 19-CH_3)；^{13}C-NMR (100 MHz, $CDCl_3$) δ: 147.2 (C-9), 146.4 (C-13), 137.7 (C-8), 125.8 (C-12), 125.1 (C-14), 124.4 (C-11), 71.8 (C-18), 71.0 (C-7), 42.5 (C-5), 38.4 (C-1), 38.1 (C-10), 37.5 (C-4), 34.8 (C-3), 33.7 (C-15), 30.0 (C-6), 25.8 (C-20), 24.1 (C-16), 23.9 (C-17), 18.5 (C-2), 17.5 (C-19)。以上数据与文献报道一致[19]，故鉴定化合物 **6** 为 8, 11, 13-松香三烯-7β, 18-二醇。

化合物 **7**：无色固体（氯仿），分子式为

$C_{20}H_{30}O_2$。ESI-MS *m/z*: 325 $[M+Na]^+$。^{1}H-NMR (400 MHz, $CDCl_3$) δ: 7.16 (1H, d, *J* = 8.4 Hz, H-11), 6.99 (1H, dd, *J* = 8.4, 2.0 Hz, H-12), 6.89 (1H, brs, H-14), 3.83 (1H, d, *J* = 10.4 Hz, H-18), 3.71 (1H, t, *J* = 7.4 Hz, H-3α), 3.49 (1H, d, *J* = 10.4 Hz, H-18), 1.22 (6H, d, *J* = 6.8 Hz, 16, 17-CH_3), 1.21 (3H, s, 20-CH_3), 1.02 (3H, s, 19-CH_3)；^{13}C-NMR (100 MHz, $CDCl_3$) δ: 146.5 (C-13), 145.9 (C-9), 134.5 (C-8), 126.8 (C-14), 124.3 (C-11), 124.0 (C-12), 77.0 (C-3), 72.3 (C-18), 44.6 (C-5), 42.1 (C-4), 37.2 (C-10), 36.7 (C-1), 33.5 (C-15), 30.4 (C-7), 27.6 (C-2), 25.2 (C-20), 24.0 (C-16), 24.0 (C-17), 19.1 (C-6), 11.1 (C-19)。以上数据与文献报道一致[20]，故鉴定化合物 **7** 为 8, 11, 13-松香三烯-3β, 18-二醇。

化合物 **8**：无色固体（氯仿），分子式为 $C_{20}H_{30}O_2$。ESI-MS *m/z*: 325 $[M+Na]^+$。^{1}H-NMR (400 MHz, $CDCl_3$) δ: 7.22 (1H, d, *J* = 8.0 Hz, H-11), 7.15 (1H, s, H-14), 7.13 (1H, d, *J* = 8.0 Hz, H-12), 4.81 (1H, t, *J* = 2.7 Hz, H-7β), 3.60 (1H, d, *J* = 11.4 Hz, H-18), 3.05 (1H, d, *J* = 11.4 Hz, H-18), 1.24 (6H, d, *J* = 6.8 Hz, 16, 17-CH_3), 1.17 (3H, s, 20-CH_3), 0.82 (3H, s, 19-CH_3)；^{13}C-NMR (100 MHz, $CDCl_3$) δ: 147.5 (C-9), 146.6 (C-13), 136.0 (C-8), 127.7 (C-14), 126.8 (C-12), 124.9 (C-11), 71.0 (C-18), 68.8 (C-7), 38.4 (C-1), 37.9 (C-10), 37.5 (C-5), 37.3 (C-4), 34.7 (C-3), 33.6 (C-15), 27.6 (C-6), 24.1 (C-16), 24.1 (C-20), 23.9 (C-17), 18.8 (C-2), 17.7 (C-19)。以上数据与文献报道一致[21]，故鉴定化合物 **8** 为 8, 11, 13-松香三烯-7α, 18-二醇。

化合物 **9**：无色固体（氯仿），分子式为 $C_{20}H_{30}O_3$。ESI-MS *m/z*: 357 $[M+K]^+$。^{1}H-NMR (400 MHz, $CDCl_3$) δ: 6.80 (1H, t, *J* = 2.2 Hz, H-14), 2.78 (1H, m, H-2b), 2.52 (2H, m, H-6), 2.34 (1H, m, H-2a), 2.17 (1H, m, H-1b), 2.01 (1H, m, H-9), 1.94 (1H, m, H-5), 1.82 (1H, m, H-15), 1.75 (1H, m, H-12b), 1.73 (1H, m, H-11b), 1.59 (1H, m, H-1a), 1.56 (1H, m, H-11a), 1.50 (1H, m, H-12a), 1.13 (3H, s, 19-CH_3), 1.10 (3H, s, 20-CH_3), 1.07 (3H, s, 18-CH_3), 0.97 (3H, d, *J* = 6.8 Hz, 17-CH_3), 0.87 (3H, d, *J* = 6.8 Hz, 16-CH_3)；^{13}C-NMR (100 MHz, $CDCl_3$) δ: 214.9 (C-3), 199.1 (C-7), 140.9 (C-14), 137.5 (C-8), 71.8 (C-13), 50.5 (C-9), 50.5 (C-5), 47.4 (C-4), 37.9 (C-15), 37.6 (C-6), 37.2 (C-1), 35.8 (C-10), 34.3 (C-2), 29.4 (C-12), 24.4 (C-18), 21.5 (C-19), 18.9 (C-11), 17.4 (C-16), 16.1 (C-17), 13.9 (C-20)。以上数据与文献报道一致[22]，故鉴定化合物 **9** 为 13β-羟基-8(14)-松香烯-3, 7-二酮。

化合物 **10**：无色固体（氯仿），分子式为 $C_{20}H_{32}O_3$。ESI-MS *m/z*: 321 $[M+H]^+$。^{1}H-NMR (400 MHz, $CDCl_3$) δ: 6.73 (1H, t, *J* = 2.3 Hz, H-14), 3.37 (1H, d, *J* = 10.9 Hz, H-18), 3.11 (1H, d, *J* = 10.9 Hz, H-18), 2.52 (1H, dd, *J* = 18.6, 5.1 Hz, H-6), 2.32 (1H, dd, *J* = 18.6, 13.5 Hz, H-6), 0.96 (3H, d, *J* = 6.8 Hz, 17-CH_3), 0.87 (3H, s, 20-CH_3), 0.86 (3H, d, *J* = 6.8 Hz, 16-CH_3), 0.85 (3H, s, 19-CH_3)；^{13}C-NMR (100 MHz, $CDCl_3$) δ: 200.4 (C-7), 139.8 (C-14), 138.7 (C-8), 71.9 (C-13), 70.9 (C-18), 51.6 (C-9), 42.6 (C-5), 38.5 (C-1), 37.8 (C-15), 37.7 (C-4), 37.1 (C-6), 35.7 (C-10), 35.2 (C-3), 29.6 (C-12), 18.5 (C-2), 18.0 (C-11), 17.4 (C-19), 17.2 (C-16), 16.2 (C-17), 14.7 (C-20)。以上数据与文献报道一致[23]，故鉴定化合物 **10** 为 13β, 18-二羟基-8(14)-松香烯-7-酮。

化合物 **11**：无色固体（氯仿），分子式为 $C_{20}H_{34}O$。ESI-MS *m/z*: 329 $[M+K]^+$。^{1}H-NMR (400 MHz, $CDCl_3$) δ: 5.35 (1H, t, *J* =7.0 Hz, H-14), 4.83 (1H, s, H-17), 4.51 (1H, s, H-17), 4.15 (2H, d, *J* = 6.9 Hz, H-15), 1.68 (3H, s, 16-CH_3), 0.89 (3H, s, 18-CH_3), 0.80 (3H, s, 19-CH_3), 0.68 (3H, s, 20-CH_3)；^{13}C-NMR (100 MHz, $CDCl_3$) δ: 148.7 (C-8), 140.7 (C-13), 123.0 (C-14), 106.2 (C-17), 59.5 (C-15), 56.3 (C-5), 55.6 (C-9), 42.2 (C-3), 39.7 (C-10), 39.1 (C-1), 38.4 (C-7), 38.4 (C-12), 33.6 (C-4), 33.6 (C-18), 24.5 (C-6), 21.8 (C-11), 21.7 (C-19), 19.4 (C-2), 16.4 (C-16), 14.5 (C-20)。以上数据与文献报道一致[24]，故鉴定化合物 **11** 为 *ent*-8(17), 13*E*-半日花二烯-15-醇。

化合物 **12**：无色固体（氯仿），分子式为 $C_{20}H_{34}O_2$。ESI-MS *m/z*: 329 $[M+Na]^+$。^{1}H-NMR (400 MHz, $CDCl_3$) δ: 5.26 (1H, brs, H-14), 3.70 (1H, dd, *J* = 9.5, 2.3 Hz, H-16), 3.60 (1H, dd, *J* = 9.0, 2.0 Hz, H-15), 3.52 (1H, d, *J* = 9.5 Hz, H-16), 0.90 (3H, s, 17-CH_3), 0.88 (3H, s, 18-CH_3), 0.84 (3H, s, 19-CH_3), 0.77 (3H, s, 20-CH_3)；^{13}C-NMR (100 MHz, $CDCl_3$) δ: 140.2 (C-8), 126.9 (C-14), 78.1 (C-15), 63.8 (C-16), 54.6 (C-5), 50.4 (C-9), 42.1 (C-3), 39.3 (C-1), 38.5 (C-10), 37.2 (C-13), 36.4 (C-7), 33.8 (C-18), 33.5 (C-4), 32.5 (C-12), 23.8 (C-17), 22.7 (C-6), 22.1

(C-19), 18.7 (C-2), 18.6 (C-11), 15.2 (C-20)。以上数据与文献报道一致[25]，故鉴定化合物 **12** 为 *ent*-8(14)-海松烯-15*R*, 16-二醇。

化合物 **13**：无色固体（氯仿），分子式为 $C_{19}H_{28}O_4$。ESI-MS *m*/*z*: 321 $[M+H]^+$。^{1}H-NMR (400 MHz, $CDCl_3$) δ: 2.84 (1H, dd, *J* = 18.7, 6.5 Hz, H-1), 2.71 (1H, dd, *J* = 18.7, 6.5 Hz, H-1), 2.16 (1H, m, H-6), 1.92 (1H, dd, *J* = 14.2, 4.4 Hz, H-6), 1.87 (3H, s, 18-CH_3), 1.27 (3H, s, 17-CH_3), 1.24 (3H, s, 19-CH_3), 0.64 (3H, s, 20-CH_3)；^{13}C-NMR (100 MHz, $CDCl_3$) δ: 192.9 (C-2), 183.7 (C-15), 144.6 (C-3), 135.5 (C-4), 54.3 (C-10), 41.5 (C-13), 41.1 (C-8), 39.0 (C-5), 37.8 (C-1), 37.8 (C-9), 35.7 (C-6), 33.6 (C-11), 33.2 (C-14), 31.7 (C-19), 28.5 (C-12), 26.5 (C-7), 21.2 (C-17), 13.6 (C-20), 11.6 (C-18)。以上数据与文献报道一致[26-27]，故鉴定化合物 **13** 为 (5S^*, 8S^*, 9S^*, 10R^*, 13S^*)-3-hydroxy-16-nor-2-oxodolar-3-ene-15-oic acid。

参考文献

[1] Wu J, Xiao Q, Xu J, *et al*. Natural products from true mangrove flora: Source, chemistry and bioactivities [J]. *Nat Prod Rep*, 2008, 25: 955-981.

[2] Huang Y L, Tan F X, Su G H, *et al*. Population genetic structure of three tree species in the mangrove genus *Ceriops* (Rhizophoraceae) from the Indo West Pacific [J]. *Genetica*, 2008, 133: 47-56.

[3] Sheue C R, Liu H Y, Tsai C C, *et al*. On the morphology and molecular basis of segregation of *Ceriops zippeliana* and *C. decandra* (Rhizophoraceae) from Asia [J]. *Blumea*, 2009, 54: 220-227.

[4] Sheue C R, Liu H Y, Tsai C C, *et al*. Comparison of *Ceriops pseudodecandra* sp. nov. (Rhizophoraceae), a new mangrove species in Australasia, with related species [J]. *Botanical Studies*, 2010, 51: 237-248.

[5] 林 鹏，付 勤. 中国红树林环境生态及经济利用 [M]. 北京: 高等教育出版社, 1995.

[6] 中国科学院中国植物志编辑委员会. 中国植物志 [M]. 北京: 科学出版社, 2009.

[7] Rastogi R P, Mehrotra B N. *Compendium of Indian Plants* [M]. New Delhi: Publications & Information Directorate, 1991.

[8] Uddin S J, Shilpi J A, Barua J, *et al*. Antinociceptive activity of *Ceriops decandra* leaf and pneumatophore [J]. *Fitoterapia*, 2005, 76: 261-263.

[9] Anjaneyulu A S R, Rao V L, Lobkovsky E, *et al*. Ceriopsin E, a new epoxy ent-kaurene diterpenoid from *Ceriops decandra* [J]. *J Nat Prod*, 2002, 65: 592-594.

[10] Anjaneyulu A S R, Rao V L. Ceriopsin A—D, diterpenoids from *Ceriops decandra* [J]. *Phytochemistry*, 2002, 60: 777-782.

[11] Anjaneyulu A S R, Rao V L. Ceriopsin F and G, diterpenoids from *Ceriops decandra* [J]. *Phytochemistry*, 2003, 62: 1207-1211.

[12] Ponglimanont C, Thongdeeying P. Lupane-triterpene esters from the leaves of *Ceriops decandra* (Griff.) Ding Hou [J]. *Aust J Chem*, 2005, 58: 615-618.

[13] Wang H, Li M Y, Wu J. Chemical constituents and some biological activities of plants from the genus *Ceriops* [J]. *Chem Biodiv*, 2012, 9: 1-11.

[14] San Feliciano A, Miguel del Corral J M, Gordaliza M, *et al*. ^{13}C NMR Data for Abieta-7, 13-diene diterpenoids [J]. *Magn Reson Chem*, 1993, 31: 841-844.

[15] Tanaka R, Ohtsu H, and Matsunaga S. Abietane diterpene acids and other constituents from the leaves of *Larix Kaempferi* [J]. *Phytochemistry*, 1997, 46: 1051-1057.

[16] Burnell R H, Cote C, Theberge N. Approaches to the synthesis of aromatic diterpenes oxygenated in the A ring. Synthesis of margocin [J]. *J Nat Prod*, 1993, 56: 1459-1467.

[17] Seca A M L, Silva A M S, Bazzocchi I L, *et al*. Diterpene constituents of leaves from *Juniperus brevifolia* [J]. *Phytochemistry*, 2008, 69: 498-505.

[18] Ohtsu H, Tanaka R, Matsunaga S. Abietane diterpenoids from the cones of *Larix kaempferi* [J]. *J Nat Prod*, 1998, 61: 1307-1309.

[19] Ohmoto T, Saito M, Yamaguchi K. Consituents of Pollen. XIV.[1)] Constituents of *Cedrus deodara* LOUD. (3) [J]. *Chem Pharm Bull*, 1987, 35(6): 2443-2447.

[20] Lekphrom R, Kanokmedhakul S, Kanokmedhakul K. Bioactive diterpenes from the aerial parts of *Anisochilus harmandii* [J]. *Planta Med*, 2010, 76: 726-728.

[21] Ohmoto T, Kanatani K (Inagaki n), Yamaguchi K. Constituent of Pollen. XIII. [1)] constituents of *Cedrus deodara* LOUD. (2) [J]. *Chem Pharm Bull*, 1987, 35(1): 229-234.

[22] Janar J, Nugroho A E, Wong C P, *et al*. Sabiperones A—F, new diterpenoids from *Juniperus Sabina* [J]. *Chem Pharm Bull*, 2012, 60(1): 154-159.

[23] Ohtsu H, Tanaka R, In Y, *et al*. New abietane diterpenoids from the cones of *Larix kaempferi* [J]. *Can J Chem*, 2000, 78(1): 31-40.

[24] DellaGreca M, Fiorentino A, Isidori M, *et al*. Antialgal ent-labdane diterpenes from *Ruppia maritima* [J]. *Phytochemistry*, 2000, 55: 909-913.

[25] Han L, Huang X S, Sattler I, *et al*. Three new pimaren diterpenoids from marine mangrove plant, *Bruguiera gymnorrhiza* [J]. *Pharmazie*, 2005, 60: 705-707.

[26] Kijjoa A, Polónia M A, Pinto M M M, *et al*. Dolabranes from *Endospermum diadenum* [J]. *Phytochemistry*, 1995, 40(1): 191-193.

[27] Hu W M, Li M Y, Li J, *et al*. Dolabranes from the Chinese Mangrove, *Ceriops tagal* [J]. *J Nat Prod*, 2010, 73: 1701-1705.