

## 鸡骨香化学成分研究

朱耀魁<sup>1,2</sup>, 胡颖<sup>2</sup>, 程妮<sup>1,2</sup>, 岑颖洲<sup>2\*</sup>

1. 暨南大学第一附属医院 妇产科, 广东 广州 510632

2. 暨南大学生命科技学院 化学系, 广东 广州 510632

**摘要:** 目的 研究鸡骨香 *Croton crassifolius* 的化学成分。方法 通过萃取、硅胶柱色谱及重结晶等方法, 对鸡骨香的乙醇提取物进行了分离纯化, 并根据化合物的理化性质和波谱分析鉴定其结构。结果 从鸡骨香中分离鉴定了 10 个化合物, 分别是 cyperenoic acid (1)、 $\beta$ -谷甾醇 (2)、羽扇豆醇 (3)、chettaphanin II (4)、9-[2-(2(5H)-呋喃酮-4-)乙基]-4, 8, 9-三甲基-1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8-八氢萘环-1-羧酸 (5)、acetyl aleuritolic acid (6)、epitaraxerol (7)、9-[2-(2(5H)-呋喃酮-4-)乙基]-4, 8, 9-三甲基-1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8-八氢萘环-1-甲酯 (8)、teucvidin (9)、豆甾醇 (10)。结论 化合物 5、8 为新化合物, 分别命名为鸡骨香酸和鸡骨香酯, 化合物 4、6、7 为首次从该植物中分离得到。

**关键词:** 鸡骨香; 鸡骨香酸; 鸡骨香酯; 羽扇豆醇; 豆甾醇

中图分类号: R284.1 文献标志码: A 文章编号: 0253-2670(2013)10- 1231 - 06

DOI: 10.7501/j.issn.0253-2670.2013.10.003

## Chemical constituents of *Croton crassifolius*

ZHU Yao-kui<sup>1,2</sup>, HU Ying<sup>2</sup>, CHENG Ni<sup>1,2</sup>, CEN Ying-zhou<sup>2</sup>

1. Department of Obstetrics and Gynecology, First Affiliated Hospital of Jinan University, Guangzhou 510632, China

2. Department of Chemistry, College of Life Science and Technology, Jinan University, Guangzhou 510632, China

**Abstract: Objective** To investigate the chemical constituents of *Croton crassifolius*. **Methods** A number of methods, such as extraction, chromatography on silica gel, and recrystallization, were utilized to isolate and purify the ethanol extract from *C. crassifolius*, and the structures of the compounds isolated were identified by physicochemical properties and spectral analyses. **Results** Ten compounds were isolated and identified as cyperenoic acid (1),  $\beta$ -sitosterol (2), lupeol (3), chettaphanin II (4), 9-[2-(2(5H)-furanone-4-yl)ethyl]-4, 8, 9-trimethyl-1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8-octahydro-naphthalene-4-carboxylic acid (5), acetyl aleuritolic acid (6), epitaraxerol (7), 9-[2-(2(5H)-furanone-4-yl)ethyl]-4, 8, 9-trimethyl-1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8-octahydronaphthalene-4-carboxylic ester (8), teucvidin (9), and stigmasterol (10). **Conclusion** Compounds 5 and 8 are newly-discovered compounds, named as crassifolius acid and crassifolius ester, and compounds 4, 6, and 7 are isolated from this plant for the first time.

**Key words:** *Croton crassifolius* Geiseler; crassifolius acid; crassifolius ester; lupeol; stigmasterol

鸡骨香 *Croton crassifolius* Geiseler 系大戟科巴豆属植物, 又名山豆根、木沉香(《生草药性备要》)、土沉香、驳骨消(《岭南采药录》)。主要分布于我国广东、广西和海南等地, 越南、老挝、泰国等也有分布。生于沿海丘陵山地较干旱山坡灌木丛中。其根可作药用, 味辛、苦, 性温, 主要用于治疗类风湿性关节炎, 还可治疗胃痛、胃肠气胀、跌打损伤、心绞痛及痛经等病症, 有理气止痛、祛风除湿、舒筋等功效<sup>[1-2]</sup>。鸡骨香作为民间常用药, 但国内外学

者对其研究甚少, 仅杨先会等<sup>[5-8]</sup>从鸡骨香中分离得到 7 个化合物。为了促进鸡骨香的开发和利用, 本实验对鸡骨香入药根茎的化学成分进行研究, 从中分离得到 10 个化合物, 分别鉴定为 cyperenoic acid (1)、 $\beta$ -谷甾醇 ( $\beta$ -sitosterol, 2)、羽扇豆醇 (3)、chettaphanin II (4)、9-[2-(2(5H)-呋喃酮-4-)乙基]-4, 8, 9-三甲基-1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8-八氢萘环-1-羧酸 (5)、9-[2-(2(5H)-furanone-4-yl)ethyl]-4, 8, 9-trimethyl-1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8-octahydronaphthalene-1-carboxylic acid,

收稿日期: 2013-01-30

基金项目: 国家自然科学基金项目(21310104, 20772047); 广东省自然科学基金项目(32210018); 广东省医学科学技术研究基金项目(A2011344)

作者简介: 朱耀魁, 男, 副教授, 副主任医师, 博士, 研究方向为天然药物开发与临床。Tel: (020)38688769 E-mail: tzhuyk@jnu.edu.cn

\*通信作者 岑颖洲, 男, 教授, 博士生导师, 研究方向为天然产物研究与开发。Tel: (020)85220223 E-mail: ofx@jnu.edu.cn

5)、acetyl aleuritolic acid(6)、epitaraxerol(7)、9-[2-(2(5H)-呋喃酮-4-乙基)-4, 8, 9-三甲基-1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8-八氢萘环-1-甲酯 (9-[2-(2(5H)-furanone-4-yl)ethyl]-4, 8, 9-trimethyl-1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8-octahydro-naphthalene-1-ester, 8)、teucvidin (9)、豆甾醇(stigmasterol, 10)。其中化合物5、8为新化合物, 分别命名为鸡骨香酸和鸡骨香酯; 化合物4、6、7为首次从该植物中分离得到。

### 1 仪器与材料

X-6型显微熔点测定仪(北京泰克仪器有限公司); ZF-6型三用紫外分析仪(上海嘉鹏科技有限公司); Bruker EQU INOX-55型红外光谱仪(美国Bruker OPTICS公司) Avance 400 MHz FT-NMR核磁共振波谱仪(瑞士Bruker公司); Trace GC-(EI) MS质谱仪(美国Thermo Finniga公司)。硅胶薄层色谱板(GF254)和柱色谱硅胶均为青岛海洋化工厂分厂产品, 有机试剂均为分析纯, 购自天津化学试剂一厂。

鸡骨香药材购自广州市清平药材市场, 由广东省中药研究所蔡岳文副主任中药师鉴定为大戟科巴豆属植物鸡骨香 *Croton crassifolius* Geiseler 根茎, 凭证标本(2011jgx)保存于暨南大学化学系天然产物研究室。

### 2 提取与分离

鸡骨香干燥根茎切片7 kg, 用95%乙醇室温浸提3次, 每次15 d, 合并提取液, 减压浓缩后得乙醇提取物(570 g)。将乙醇提取物分散于适量蒸馏水中, 依次用石油醚、醋酸乙酯、正丁醇萃取, 浓缩后得到石油醚部分(164 g)、醋酸乙酯部分(298 g)和正丁醇部分(62 g)。石油醚部分(164 g)经硅胶柱色谱, 石油醚-醋酸乙酯梯度洗脱, 甲醇冲柱, 合并得到18个组分PE<sub>1</sub>~PE<sub>18</sub>。PE<sub>3</sub>经硅胶柱色谱, 石油醚-醋酸乙酯梯度洗脱, 得到7个组分PE<sub>3-1</sub>~PE<sub>3-7</sub>, PE<sub>3-3</sub>经硅胶柱色谱, 石油醚-醋酸乙酯(9:1)等梯度洗脱, 用醋酸乙酯重结晶得化合物1(3.6 g)。PE<sub>4</sub>经硅胶柱色谱, 石油醚-醋酸乙酯梯度洗脱, 得到12个组分(PE<sub>4-1</sub>~PE<sub>4-12</sub>), PE<sub>4-5</sub>经硅胶柱色谱, 石油醚-醋酸乙酯(10:0→9:1)梯度洗脱, 合并得到8个组分PE<sub>4-5-1</sub>~PE<sub>4-5-8</sub>, 其中PE<sub>4-5-3</sub>与PE<sub>4-5-6</sub>反复纯化, 醋酸乙酯重结晶得化合物2(110 mg)和3(70 mg)。PE<sub>5</sub>经硅胶柱色谱, 石油醚-醋酸乙酯梯度洗脱, 得到6个组分PE<sub>5-1</sub>~PE<sub>5-6</sub>, PE<sub>5-3</sub>经硅胶柱色谱, 石油醚-醋酸乙酯(10:0→8:

2) 梯度洗脱, 醋酸乙酯重结晶得化合物4(1.2 g)。PE<sub>6</sub>经硅胶柱色谱, 石油醚-醋酸乙酯梯度洗脱, 合并得到7个组分PE<sub>6-1</sub>~PE<sub>6-7</sub>, PE<sub>6-3</sub>经硅胶柱色谱, 石油醚-醋酸乙酯(10:0→7:3)梯度洗脱, 醋酸乙酯重结晶得化合物8(120 mg)。醋酸乙酯部分(173 g)经硅胶柱色谱, 依次以石油醚-醋酸乙酯、醋酸乙酯-甲醇梯度洗脱, 合并得到21个组分EA<sub>1</sub>~EA<sub>21</sub>。EA<sub>2</sub>经硅胶柱色谱, 石油醚-醋酸乙酯(10:0→9:1)梯度洗脱, 得到5个组分EA<sub>2-1</sub>~EA<sub>2-5</sub>, EA<sub>2-3</sub>用醋酸乙酯重结晶得化合物6(90 mg)。EA<sub>3</sub>用石油醚-醋酸乙酯(10:0→8:2)梯度洗脱, 得到7个组分EA<sub>3-1</sub>~EA<sub>3-7</sub>, EA<sub>3-5</sub>经硅胶柱色谱, 石油醚-醋酸乙酯(10:0→8:2)梯度洗脱, 得到16个组分(EA<sub>3-5-1</sub>~EA<sub>3-5-16</sub>), EA<sub>3-5-8</sub>经醋酸乙酯重结晶得化合物7(150 mg)。EA<sub>4</sub>经硅胶柱色谱, 石油醚-醋酸乙酯梯度洗脱, 得到12个组分(EA<sub>4-1</sub>~EA<sub>4-12</sub>), EA<sub>4-6</sub>经硅胶柱色谱, 石油醚-醋酸乙酯(10:0→8:2)梯度洗脱, 得到12个组分(EA<sub>4-6-1</sub>~EA<sub>4-6-10</sub>), EA<sub>4-6-7</sub>经反复纯化, 醋酸乙酯重结晶得化合物5(80 mg)。EA<sub>5</sub>经硅胶柱色谱, 石油醚-醋酸乙酯梯度洗脱, 合并得到6个组分EA<sub>5-1</sub>~EA<sub>5-6</sub>, EA<sub>5-3</sub>经硅胶柱色谱, 石油醚-醋酸乙酯(10:0→7:3)梯度洗脱, 再经醋酸乙酯重结晶得化合物9(2.1 g)。PE<sub>6</sub>经硅胶柱色谱, 石油醚-醋酸乙酯梯度洗脱, 合并得到9个组分EA<sub>6-1</sub>~EA<sub>6-9</sub>, EA<sub>6-5</sub>经硅胶柱色谱, 用石油醚-醋酸乙酯(10:0→6:4)梯度洗脱, 合并得到12个组分(EA<sub>6-5-1</sub>~EA<sub>6-5-12</sub>), EA<sub>6-5-9</sub>经醋酸乙酯重结晶得化合物10(120 mg)。

### 3 结构鉴定

化合物1: 无色晶体(石油醚-醋酸乙酯), mp 161~162 °C。EI-MS *m/z*: 234 [M]<sup>+</sup>, 191, 178, 163, 133, 91, 分子式为C<sub>15</sub>H<sub>22</sub>O<sub>2</sub>。<sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ: 2.67~2.86 (2H, m, H-3a, 3b), 2.67~2.86 (1H, m, H-6b), 2.26 (1H, m, H-6a), 2.07 (1H, m, H-10), 1.97 (1H, m, H-7), 1.88 (1H, m, H-8b), 1.77 (1H, m, H-2b), 1.57 (1H, m, H-2a), 1.54 (1H, m, H-9b), 1.37 (1H, m, H-8a), 1.33 (1H, m, H-9a), 0.99 (3H, s, H-13), 0.86 (3H, d, *J* = 6.6 Hz, H-14), 0.83 (3H, s, H-12); <sup>13</sup>C-NMR (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ: 68.2 (C-1), 25.7 (C-2), 36.3 (C-3), 123.0 (C-4), 173.0 (C-5), 31.2 (C-6), 48.1 (C-7), 26.8 (C-8), 27.8 (C-9), 35.9 (C-10), 41.7 (C-11), 26.1 (C-12), 19.2 (C-13),

17.9 (C-14), 170.7 (C-15)。以上数据与文献报道基本一致<sup>[5]</sup>, 故鉴定化合物 **1** 为 cyperenoic acid。

化合物 **2**: 无色针状晶体 (石油醚-醋酸乙酯), Liebermann-Burchard 反应呈阳性。mp 139~140 °C。EI-MS  $m/z$ : 414  $[M]^+$ , 396, 381, 329, 303, 255, 213, 145, 107, 85, 分子式为  $C_{29}H_{50}O$ 。 $^1H$ -NMR (400 MHz,  $CDCl_3$ )  $\delta$ : 5.40 (1H, d,  $J = 5.2$  Hz, H-6), 3.56 (1H, m, H-3), 1.01 (3H, s, H-19), 0.92 (3H, d,  $J = 6.5$  Hz, H-21), 0.88 (3H, d,  $J = 6.6$  Hz, H-18), 0.85 (3H, d,  $J = 6.8$  Hz, H-26), 0.82 (3H, d,  $J = 6.6$  Hz, H-29);  $^{13}C$ -NMR (100 MHz,  $CDCl_3$ )  $\delta$ : 37.3 (C-1), 31.8 (C-2), 71.8 (C-3), 43.9 (C-4), 140.8 (C-5), 121.7 (C-6), 31.9 (C-7), 31.6 (C-8), 50.2 (C-9), 36.5 (C-10), 21.2 (C-11), 39.8 (C-12), 42.3 (C-13), 56.8 (C-14), 24.4 (C-15), 28.3 (C-16), 56.1 (C-17), 12.0 (C-18), 19.5 (C-19), 36.2 (C-20), 19.0 (C-21), 34.0 (C-22), 26.1 (C-23), 46.0 (C-24), 29.2 (C-25), 18.8 (C-26), 19.8 (C-27), 23.1 (C-28), 12.0 (C-29)。以上数据与文献报道一致<sup>[7]</sup>, 故鉴定化合物 **2** 为  $\beta$ -谷甾醇。

化合物 **3**: 无色针状晶体 (石油醚-醋酸乙酯)。mp 223~224 °C。EI-MS  $m/z$ : 426  $[M]^+$ , 411, 315, 207, 189, 135, 121, 分子式为  $C_{30}H_{50}O$ 。 $^1H$ -NMR (400 MHz,  $CDCl_3$ )  $\delta$ : 4.69, 4.57 (2H, s, H-29), 3.21 (1H, s, H-3), 1.69 (3H, s, 30- $CH_3$ ), 1.03 (3H, s, 26- $CH_3$ ), 0.99 (3H, s, 23- $CH_3$ ), 0.95 (3H, s, 27- $CH_3$ ), 0.83 (3H, s, 25- $CH_3$ ), 0.79 (3H, s, 28- $CH_3$ ), 0.76 (3H, s, 24- $CH_3$ );  $^{13}C$ -NMR (100 MHz,  $CDCl_3$ )  $\delta$ : 38.7 (C-1), 27.4 (C-2), 79.0 (C-3), 38.9 (C-4), 55.3 (C-5), 18.3 (C-6), 34.3 (C-7), 40.9 (C-8), 50.5 (C-9), 37.2 (C-10), 20.9 (C-11), 25.2 (C-12), 38.1 (C-13), 42.8 (C-14), 27.5 (C-15), 35.6 (C-16), 43.0 (C-17), 48.3 (C-18), 48.0 (C-19), 151.0 (C-20), 29.9 (C-21), 40.0 (C-22), 29.7 (C-23), 15.4 (C-24), 16.1 (C-25), 16.0 (C-26), 14.6 (C-27), 18.0 (C-28), 19.3 (C-29), 109.3 (C-30)。以上数据与文献报道基本一致<sup>[7]</sup>, 故鉴定化合物 **3** 为羽扇豆醇。

化合物 **4**: 黄色晶体 (氯仿-醋酸乙酯), mp 122~123 °C。EI-MS  $m/z$ : 340  $[M]^+$ , 281, 225, 197, 165, 115, 分子式为  $C_{21}H_{24}O_4$ 。 $^1H$ -NMR (400 MHz,  $CDCl_3$ )  $\delta$ : 8.56 (1H, s, H-16), 7.43 (1H, m, H-15), 7.01 (1H, dd,  $J = 1.9, 0.7$  Hz, H-14), 3.57 (3H, s, - $COOCH_3$ ), 2.82 (1H, d,  $J = 15.7$  Hz, H-3), 2.73 (1H, d,  $J = 17.0$  Hz, H-11a), 2.65 (d,  $J = 11.6$  Hz, H-11b),

2.44 (1H, d,  $J = 15.8$  Hz, H-3b), 2.36 (1H, dd,  $J = 18.5, 6.8$  Hz, H-6), 1.68 (1H, ddd,  $J = 9.5, 7.9, 1.5$  Hz, H-7a), 1.59 (1H, m, H-7b), 1.58 (1H, m, H-8), 1.38 (3H, s, H-19), 0.99 (3H, s, H-20), 0.97 (3H, d,  $J = 6.2$  Hz, H-17);  $^{13}C$ -NMR (100 MHz,  $CDCl_3$ )  $\delta$ : 128.0 (C-1), 195.0 (C-2), 52.2 (C-3), 48.51 (C-4), 125.2 (C-5), 23.8 (C-6), 27.1 (C-7), 37.2 (C-8), 42.49 (C-9), 150.4 (C-10), 50.4 (C-11), 139.7 (C-12), 121.9 (C-13), 111.0 (C-14), 142.7 (C-15), 146.3 (C-16), 16.4 (C-17), 174.7 (C-18), 22.4 (C-19), 20.4 (C-20), 52.3 (- $COOCH_3$ )。以上数据与文献报道基本一致<sup>[9]</sup>, 故鉴定化合物 **4** 为 chettaphanin II。

化合物 **5**: 无色晶体 (氯仿-甲醇),  $[\alpha]_D^{20} +8.0^\circ$  ( $c$  0.12,  $CHCl_3$ ), mp 118~119 °C。HR-EI-MS  $m/z$ : 332.198 4  $[M]^+$ , 结合  $^1H$ -NMR 和  $^{13}C$ -NMR 数据确定分子式为  $C_{20}H_{28}O_4$ , 不饱和度为 7, 初步确定为二萜类化合物。IR  $\nu_{max}^{KBr}$  ( $cm^{-1}$ ): 3 395~3 050  $cm^{-1}$  为  $\nu_{O-H}$  振动吸收, 1 732  $cm^{-1}$  为  $\nu_{C=O}$  振动吸收, 1 625  $cm^{-1}$  为  $\nu_{C=C}$  振动吸收。 $^1H$ -NMR (400 MHz,  $CDCl_3$ )  $\delta$ : 1.69 (1H, m, H-1a), 2.13 (1H, m, H-1b), 1.66 (1H, m, H-2), 1.47 (1H, m, H-3a), 2.08 (1H, m, H-3b), 1.86 (1H, brd,  $J = 16.9$  Hz, H-6a), 2.07 (1H, m, H-6b), 1.49 (2H, m, H-7), 1.59 (1H, m, H-8), 1.66 (1H, m, H-11), 2.00 (1H, m, H-12a), 2.31 (1H, dt,  $J = 17.0, 7.9$  Hz, H-12b), 5.84 (1H, t,  $J = 1.7$  Hz, H-14), 4.73 (2H, d,  $J = 1.7$  Hz, H-16), 0.89 (3H, d,  $J = 6.8$  Hz, H-17), 1.29 (3H, s, H-19), 0.93 (3H, s, H-20);  $^{13}C$ -NMR (100 MHz,  $CDCl_3$ )  $\delta$ : 25.2 (C-1), 20.0 (C-2), 36.5 (C-3), 47.5 (C-4), 132.6 (C-5), 27.7 (C-6), 26.8 (C-7), 33.8 (C-8), 41.1 (C-9), 135.2 (C-10), 33.4 (C-11), 23.7 (C-12), 171.0 (C-13), 115.1 (C-14), 174.1 (C-15), 73.1 (C-16), 16.1 (C-17), 182.7 (C-18), 24.3 (C-19), 20.7 (C-20)。 $^1H$ -NMR 谱中可见 1 个烯碳氢信号 5.84 (1H, t,  $J = 1.7$  Hz), 2 个连氧氢信号 4.73 (2H, d,  $J = 1.7$  Hz), 3 个甲基信号 0.89 (3H, d,  $J = 6.9$  Hz), 1.29 (3H, s), 0.93 (3H, s); 结合 IR 图谱数据与  $^{13}C$ -NMR (100 MHz,  $CDCl_3$ ) 可推断部分碳信号: 1 个羧基信号  $\delta$  182.7, 1 个酯羰基信号  $\delta$  174.1, 4 个烯碳信号  $\delta$  115.1、132.6、135.6、171.0, 1 个连氧碳信号  $\delta$  73.1。DEPT 谱显示有 20 个碳信号, 其中有 3 个甲基、8 个亚甲基、2 个次甲基、7 个季碳。由 HMBC 谱 (图 1) 可知  $\delta_H$  4.73 (H-16) 与  $\delta_C$  171.0 (C-13), 115.1 (C-14), 174.12 (C-15) 相关,  $\delta_H$  5.84 (H-14) 与  $\delta_C$

171.0 (C-13), 174.1 (C-15), 73.1 (C-16) 相关,推断存在1个内酯环片段结构;  $\delta_H$  2.00, 2.31 (H-12) 与  $\delta_C$  41.1 (C-9), 33.4 (C-11), 115.1 (C-14), 73.1 (C-16) 相关,推断内酯连接位置为 C-9 ( $\delta_C$  41.14);  $\delta_H$  0.89 (H-17), 0.93 (H-20) 与 C-9 相关,从而确定了 C-17 与 C-19 的位置,结合文献报道<sup>[3]</sup>,推断为克罗烷型结构。另一个双键(季碳原子)位置,可根据 HMBC 谱知 H-11 ( $\delta_H$  1.66) 与 C-10 ( $\delta_C$  135.2) 相关, C-5 和 C-10 分别为季碳,从而确定了 C-10 ( $\delta_C$  135.2), C-5 ( $\delta_C$  132.6) 双键的位置。 $\delta_H$  1.29 (3H, s, H-19) 与  $\delta_C$  182.7 (C-18), 47.5 (C-4), 135.2 (C-10) 相关,从而确定了该甲基位于 C-5 的两侧,且通过 HMBC 谱图甲基与羧基连在同一个季碳  $\delta_C$  47.48 上,因  $\delta_H$  1.59 (H-8) 与  $\delta_C$  47.48 无相关,故确定  $\delta_C$  47.48 在 C-4 位上。在 NOESY 谱中, H-17 与 H-20 相关, H-17 与 H-19, H-20 与 H-19 相关,可判断 H-17、H-19、H-20 均在直立键上。综上所述,可推断化合物 **5** 为 9-[2-(2(5*H*)-呋喃酮-4-)-乙基]-4, 8, 9-三甲基-1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8-八氢萘环-1-羧酸, 为新化合物, 命名为鸡骨香酸。其结构式见图 2。

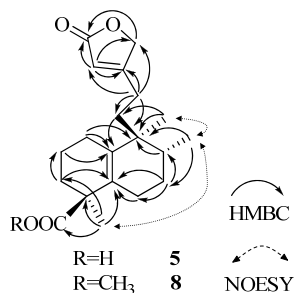


图1 化合物 5 和 8 的重要 HMBC 和 NOESY 相关

Fig. 1 Key HMBC and NOESY correlations of compounds 5 and 8

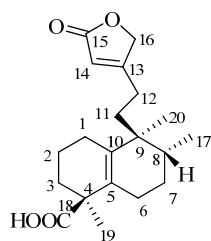


图2 化合物 5 的结构

Fig. 2 Structure of compound 5

化合物 **6**: 白色丝状固体 (石油醚-醋酸乙酯), mp 268~270 °C。ESI-MS  $m/z$ : 497 [M-H]<sup>+</sup>, 分子式为 C<sub>32</sub>H<sub>50</sub>O<sub>4</sub>。<sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$ : 5.53

(1H, dd,  $J$  = 7.9, 3.4 Hz, H-15), 4.48 (1H, dd,  $J$  = 10.0, 5.9 Hz, H-3), 2.37 (1H, dd,  $J$  = 13.5, 7.1 Hz, H-16a), 2.28 (1H, dd,  $J$  = 14.0, 2.8 Hz, H-16b), 2.03 (3H, s, -OCH<sub>3</sub>), 0.95, 0.95, 0.94, 0.92, 0.91, 0.88, 0.85 (各 3H, s, 7×-CH<sub>3</sub>); <sup>13</sup>C-NMR (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$ : 37.4 (C-1), 23.5 (C-2), 80.9 (C-3), 37.7 (C-4), 55.6 (C-5), 18.8 (C-6), 40.8 (C-7), 39.1 (C-8), 49.1 (C-9), 38.0 (C-10), 17.3 (C-11), 33.4 (C-12), 37.4 (C-13), 160.6 (C-14), 116.9 (C-15), 31.4 (C-16), 51.5 (C-17), 41.5 (C-18), 35.4 (C-19), 29.3 (C-20), 33.7 (C-21), 30.7 (C-22), 28.0 (C-23), 16.6 (C-24), 15.7 (C-25), 26.2 (C-26), 22.5 (C-27), 183.3 (C-28), 31.9 (C-29), 28.7 (C-30), 171.0 (CH<sub>3</sub>COO), 21.3 (CH<sub>3</sub>COO)。以上数据与文献报道基本一致<sup>[10]</sup>, 故鉴定该化合物为 acetyl aleuritolic acid。

化合物 **7**: 无色针状晶体 (石油醚-醋酸乙酯)。mp 268~270 °C。EI-MS  $m/z$ : 426 [M]<sup>+</sup>, 分子式为 C<sub>30</sub>H<sub>50</sub>O。<sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$ : 5.53 (1H, d,  $J$  = 8.2, 3.2 Hz, H-15), 3.19 (1H, dd,  $J$  = 11.0, 4.7 Hz, H-3), 1.09, 0.98, 0.95, 0.93, 0.91, 0.91, 0.82, 0.80 (各 3H, s, 8×-CH<sub>3</sub>); <sup>13</sup>C-NMR (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$ : 37.8 (C-1), 27.2 (C-2), 79.1 (C-3), 38.0 (C-4), 55.6 (C-5), 18.8 (C-6), 37.8 (C-7), 39.1 (C-8), 49.3 (C-9), 37.6 (C-10), 17.5 (C-11), 35.2 (C-12), 38.8 (C-13), 158.1 (C-14), 116.9 (C-15), 36.7 (C-16), 35.8 (C-17), 48.8 (C-18), 41.4 (C-19), 28.8 (C-20), 33.7 (C-21), 33.1 (C-22), 28.0 (C-23), 15.5 (C-24), 15.4 (C-25), 29.9 (C-26), 25.9 (C-27), 29.9 (C-28), 33.4 (C-29), 21.3 (C-30)。以上数据与文献报道基本一致<sup>[11]</sup>, 故鉴定化合物 **7** 为 3-表-蒲公英赛醇。

化合物 **8**: 无色晶体 (氯仿-甲醇),  $[\alpha]_D^{20}$  +5.7° ( $c$  0.1, CHCl<sub>3</sub>), mp 100~101 °C。HR-EI-MS  $m/z$ : 346.213 5 [M]<sup>+</sup>, 结合 <sup>1</sup>H-NMR 和 <sup>13</sup>C-NMR 数据确定分子式为 C<sub>21</sub>H<sub>30</sub>O<sub>4</sub>, 不饱和度为 7, 初步确定为二萜类化合物。IR  $\nu_{max}^{KBr}$  (cm<sup>-1</sup>): 1 776、1 749 为  $\nu_{C=O}$  振动吸收, 1 638 为  $\nu_{C=C}$  振动吸收。<sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$ : 1.69 (1H, m, H-1a), 2.12 (1H, m, H-1b), 1.63 (1H, m, H-2), 1.43 (1H, m, H-3a), 2.02 (1H, m, H-3b), 1.73 (1H, brd,  $J$  = 16.9 Hz, H-6a), 2.04 (1H, m, H-6b), 1.47 (2H, m, H-7), 1.55 (1H, m, H-8), 1.67 (1H, m, H-11), 2.00 (1H, m, H-12a), 2.32 (1H, t,  $J$  = 16.7, 7.8 Hz, H-12b), 5.85 (1H, t,  $J$  = 1.7 Hz, H-14), 4.75 (2H, d,  $J$  = 1.7 Hz, H-16), 0.90 (3H, d,  $J$  = 6.8 Hz, H-17), 1.27 (3H, s, H-19), 0.94 (3H, s, H-20),

3.65 (3H, s, -OCH<sub>3</sub>); <sup>13</sup>C-NMR (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ: 25.2 (C-1), 20.1 (C-2), 36.4 (C-3), 47.7 (C-4), 133.0 (C-5), 27.6 (C-6), 26.8 (C-7), 33.8 (C-8), 41.1 (C-9), 134.6 (C-10), 33.5 (C-11), 23.7 (C-12), 171.1 (C-13), 115.1 (C-14), 174.1 (C-15), 73.1 (C-16), 16.1 (C-17), 177.9 (C-18), 24.5 (C-19), 20.7 (C-20), 51.9 (-OCH<sub>3</sub>)。 <sup>1</sup>H-NMR 谱中可见 1 个烯碳氢信号 5.85 (1H, t, *J* = 1.7 Hz)、2 个连氧氢信号 4.75 (2H, d, *J* = 1.7 Hz)、4 个甲基信号 0.90 (3H, d, *J* = 6.8 Hz), 0.94 (3H, s), 1.27 (3H, s), 3.65 (3H, s); 结合 IR 数据与 <sup>13</sup>C-NMR (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>) 可推断部分碳信号: 2 个酯羰基信号 δ 174.1, 177.9, 4 个烯碳信号 115.1, 133.0, 134.6, 171.1, 1 个连氧碳信号 73.1。DEPT 谱显示 21 个碳信号, 其中 4 个甲基、8 个亚甲基、2 个次甲基、7 个季碳。化合物 **8** 与 **5** 的 <sup>1</sup>H-NMR 和 <sup>13</sup>C-NMR 数据非常相似, 最大区别之一就是多了 1 个甲氧基信号峰 δ<sub>H</sub> 3.65 (3H, s), δ<sub>C</sub> 51.9; 对比化合物 **5**, C-18 位羧基 (δ<sub>C</sub> 182.7) 向高场位移至 δ<sub>C</sub> 177.9, 结合 HMBC 谱(图 1), 得到 δ<sub>H</sub> 3.65 与 δ<sub>C</sub> 177.9 (C-18) 相关, 可推定甲基取代了羧基上的氢变为酯基结构。由 HMBC 谱可知 δ<sub>H</sub> 4.75 (H-16) 与 δ<sub>C</sub> 171.1 (C-13), 115.1 (C-14), 174.1 (C-15) 相关, δ<sub>H</sub> 5.85 (H-14) 与 δ<sub>C</sub> 171.1 (C-13), 174.1 (C-15), 73.1 (C-16) 相关, 含 1 个内酯环片段结构; δ<sub>H</sub> 2.00 (H-12a), 2.32 (H-12b) 与 δ<sub>C</sub> 41.1 (C-9), 33.5 (C-11), 115.1 (C-14), 73.1 (C-16) 相关, 符合内酯连接位置为 C-9 (δ<sub>C</sub> 41.1); δ<sub>H</sub> 0.90 (H-17), 0.94 (H-20) 与 C-9 相关, 从而确定了 C-17 的位置; 同样通过 HMBC 可观察到 δ<sub>H</sub> 1.27 (H-19) 与 δ<sub>C</sub> 47.7 (C-4), δ<sub>C</sub> 133.0 (C-5)、δ<sub>C</sub> 177.9 (C-18) 相关, 且观察不到 δ<sub>H</sub> 1.55 (H-8) 与 δ<sub>C</sub> 47.7 (C-4) 相关。综上所述, 结合文献报道<sup>[3-4]</sup>, 可推断化合物 **8** 为 9-[2-(2 (5*H*)-呋喃酮-4-)-乙基]-4, 8, 9-三甲基-1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8-八氢萘环-1-甲酯, 为新化合物, 命名为鸡骨香酯。其结构见图 3。

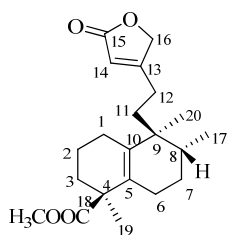


图 3 化合物 **8** 的结构

Fig. 3 Structure of compound **8**

化合物 **9**: 无色晶体 (石油醚-醋酸乙酯), mp 215~216 °C。EI-MS *m/z*: 328 [M]<sup>+</sup>, 分子式为 C<sub>19</sub>H<sub>20</sub>O<sub>5</sub>。 <sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ: 7.44 (1H, d, *J* = 1.7 Hz, H-15), 6.36 (1H, t, *J* = 1.7 Hz, H-14a), 5.35 (1H, t, *J* = 7.9 Hz, H-12a), 5.00 (1H, dd, *J* = 10.1, 8.1 Hz, H-6), 3.27 (1H, t, *J* = 6.7 Hz, H-10), 2.59 (1H, dd, *J* = 13.8, 8.4 Hz, H-11a), 1.92 (1H, dd, *J* = 14.0, 7.6 Hz, H-11b), 1.36 (3H, d, *J* = 7.3 Hz, H-17); <sup>13</sup>C-NMR (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ: 23.4 (C-1), 21.4 (C-2), 20.1 (C-3), 127.8 (C-4), 162.2 (C-5), 76.1 (C-6), 35.8 (C-7), 38.7 (C-8), 52.1 (C-9), 35.8 (C-10), 39.0 (C-11), 71.9 (C-12), 125.3 (C-13), 107.9 (C-14), 144.4 (C-15), 139.5 (C-16), 14.3 (C-17), 172.5 (C-18), 177.6 (C-19)。以上数据与文献报道基本一致<sup>[12]</sup>, 故鉴定化合物 **9** 为 teucvidin。

化合物 **10**: 无色针状晶体 (氯仿-醋酸乙酯)。mp 168~169 °C。EI-MS *m/z*: 412 [M]<sup>+</sup>, 394, 379, 351, 300, 271, 255, 213, 145, 107, 95, 分子式为 C<sub>29</sub>H<sub>48</sub>O。 <sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ: 5.35 (1H, d, *J* = 2.6 Hz, H-6), 5.20 (1H, dd, *J* = 10.1, 8.2 Hz, H-22), 5.04 (1H, dd, *J* = 10.1, 8.6 Hz, H-23), 3.52 (1H, m, H-3), 1.02 (3H, d, *J* = 7.8 Hz, H-26), 1.01 (3H, s, H-19), 0.80 (3H, d, *J* = 7.0 Hz, H-29), 0.69 (3H, d, *J* = 7.3 Hz, H-27); <sup>13</sup>C-NMR (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ: 37.3 (C-1), 31.9 (C-2), 71.8 (C-3), 42.4 (C-4), 140.8 (C-5), 121.7 (C-6), 31.7 (C-7), 31.9 (C-8), 50.2 (C-9), 36.6 (C-10), 21.1 (C-11), 39.7 (C-12), 42.4 (C-13), 56.0 (C-14), 24.4 (C-15), 28.9 (C-16), 56.9 (C-17), 12.1 (C-18), 19.4 (C-19), 40.5 (C-20), 21.1 (C-21), 138.3 (C-22), 129.3 (C-23), 51.3 (C-24), 32.0 (C-25), 21.2 (C-26), 19.0 (C-27), 25.4 (C-28), 12.3 (C-29)。以上数据与文献报道一致<sup>[7]</sup>, 故鉴定化合物 **10** 为豆甾醇。

#### 参考文献

- [1] 国家中医药管理局. 中华本草 [M]. 第一版. 上海: 上海科学技术出版社, 1999.
- [2] 邓世明. 海南常用本草目录 [M]. 第一版. 北京: 中国科学技术出版社, 2006.
- [3] Hara N, Asaki H, Fujimoto Y. Clerodance and ent-halimane diterpenes from *Polyalthia longifolia* [J]. *Phytochemistry*, 1995, 38(1): 189-194.
- [4] Kanlayavattanukul M, Ruangrunsi N. ent-Halimane diterpenes and a guaiane sesquiterpene from *Cladogynos orientalis* [J]. *J Nat Prod*, 2005, 68(7): 7-10.

- [5] Suparb B, Sophon R. X-Ray structure of cyperenoic acid from *Croton crassifolius* [J]. *J Nat Prod*, 1988, 51(4): 768-770.
- [6] Boonyarathanakornkit L, Che C T, Fong H H, *et al.* Constituents of *Croton crassifolius* roots [J]. *Planta Med*, 1988, 54(1): 61-63.
- [7] 杨先会, 陈尚文, 邓世明. 鸡骨香植物药的化学成分研究 [J]. 时珍国医国药, 2009, 20(3): 515-517.
- [8] 陈书红, 任风芝, 李丽红, 等. 鸡骨香化学成分研究 [J]. 中国药学杂志, 2010, 45(24): 1907-1909.
- [9] Marcos I S, Hernandez F A, Sexmero M J, *et al.* Synthesis and absolute configuration of (-)-chettaphanin II [J]. *Tetrahedron Lett*, 2002, 43: 1243-1245.
- [10] 谢郁峰, 陶正明, 王红兵, 等. 油桐根化学成分 [J]. 中国天然药物, 2010, 8(4): 264-266.
- [11] Phan V, Vhauvan M, Hoang T H. Pentacyclic tripenoids from *Mallotus apelta* [J]. *Arch Pharm Res*, 2004, 27(11): 1109-1113.
- [12] Rodriguez B, Jimeno M L.  $^1\text{H}$  and  $^{13}\text{C}$ -NMR spectral assignments and conformational analysis of 14, 19-nor-neoclerodane diterpenoids [J]. *Magn Reson Chem*, 2004, 42: 605-616.