

• 化学成分 •

贡山三尖杉枝叶中倍半萜类化学成分研究

曾仁韬, 何毅仁, 沈云亨*

第二军医大学药学院, 上海 200433

摘要: 目的 研究贡山三尖杉 *Cephalotaxus lanceolata* 枝叶的化学成分。方法 运用硅胶色谱、凝胶柱色谱、中压制备液相、高压制备液相等方法进行分离纯化, 通过波谱技术和化学方法鉴定化合物的结构。结果 从贡山三尖杉枝叶 95%乙醇提取物中分离得到 11 个倍半萜类化合物, 分别鉴定为贡山三尖杉倍半萜 A (1)、贡山三尖杉倍半萜 B (2)、贡山三尖杉倍半萜 C (3)、9-hydroxy-4,7-megastigmadien-3-one (4)、corchoionol C (5)、9,10-dihydroxy-4,7-megastigmadien-3-one (6)、5,12-epoxy-9-hydroxy-7-megastigmen-3-one (7)、5,12-epoxy-6,9-hydroxy-7-megastigmen-3-one (8)、loliolide (9)、(3*S*,5*R*,8*S*)-5,8-epoxy-6-megastigmadien-3,9-diol (10)、clovandiol (11)。结论 化合物 1 为未见文献报道的新化合物, 2、3 为 2 个尚未命名的新的天然产物, 4~11 均为首次从该种植物中分离得到。

关键词: 贡山三尖杉; 倍半萜; 贡山三尖杉倍半萜 A; 贡山三尖杉倍半萜 B; 贡山三尖杉倍半萜 C; loliolide; clovandiol

中图分类号: R284.1 **文献标志码:** A **文章编号:** 0253-2670(2015)03-0320-05

DOI: 10.7501/j.issn.0253-2670.2015.03.002

Sesquiterpenoids from branches and leaves of *Cephalotaxus lanceolata*

ZENG Ren-tao, HE Yi-ren, SHEN Yun-heng

School of Pharmacy, Second Military Medical University, Shanghai 200433, China

Abstract: **Objective** To isolate and identify the chemical constituents from the branches and leaves of *Cephalotaxus lanceolata*. **Methods** The compounds were separated and purified by column chromatography with silica gel, Sephadex LH-20, MPLC, and HPLC. Their structures were elucidated on the basis of spectroscopic methods. **Results** Eleven sesquiterpenoids were isolated from 95% ethanol extract of the branches and leaves of *C. lanceolata* and identified as lanceoloside A (1), lanceoloside B (2), lanceoloside C (3), 9-hydroxy-4,7-megastigmadien-3-one (4), corchoionol C (5), 9,10-dihydroxy-4,7-megastigmadien-3-one (6), 5,12-epoxy-9-hydroxy-7-megastigmen-3-one (7), 5,12-epoxy-6,9-hydroxy-7-megastigmen-3-one (8), loliolide (9), (3*S*,5*R*,8*S*)-5,8-epoxy-6-megastigmadien-3,9-diol (10), and clovandiol (11) respectively. **Conclusion** Compounds 1 is identified as a new sesquiterpenoid, while compounds 2—3 are two new natural products. Compounds 4—11 are isolated from this plant for the first time.

Key words: *Cephalotaxus lanceolata* K. M. Feng; sesquiterpenoids; lanceoloside A; lanceoloside B; lanceoloside C; loliolide; clovandiol

贡山三尖杉 *Cephalotaxus lanceolata* K. M. Feng 是三尖杉科 (Cephalotaxaceae) 三尖杉属 *Cephalotaxus* Sieb. et Zucc. ex Endl. 植物, 其果实入药有润肺、止咳、消积之效^[1]。国内外对该属植物的研究主要集中在生物碱^[2-8]、黄酮^[9]、二萜^[10-12]等成分, 而对其倍半萜类成分报道很少; 对贡山三尖杉的研究也很少^[13]。为了寻找更多结构新颖的活性成分, 本课题组对产自云南省贡山县高黎贡山的贡山三尖杉枝叶 95%乙醇提取物进行系统化学成分研究, 从中分离

得到 11 个倍半萜类化合物 (图 1), 分别鉴定为贡山三尖杉倍半萜 A (lanceoloside A, 1)、贡山三尖杉倍半萜 B (lanceoloside B, 2)、贡山三尖杉倍半萜 C (lanceoloside C, 3)、9-hydroxy-4,7-megastigmadien-3-one (4)、corchoionol C (5)、9,10-dihydroxy-4,7-megastigmadien-3-one (6)、5,12-epoxy-9-hydroxy-7-megastigmen-3-one (7)、5,12-epoxy-6,9-hydroxy-7-megastigmen-3-one (8)、loliolide (9)、(3*S*,5*R*,8*S*)-5,8-epoxy-6-megastigmadien-3,9-diol (10)、clovandiol (11)。

收稿日期: 2014-12-18

作者简介: 曾仁韬, 硕士在读, 研究方向为天然药物化学。E-mail: rentaozeng09@sina.com

*通信作者 沈云亨, 男, 博士, 副教授, 硕士生导师, 主要从事结构新颖天然产物小分子的发现及功能研究, 生物活性小分子结构修饰及构效关系研究。E-mail: shenyunheng@hotmail.com

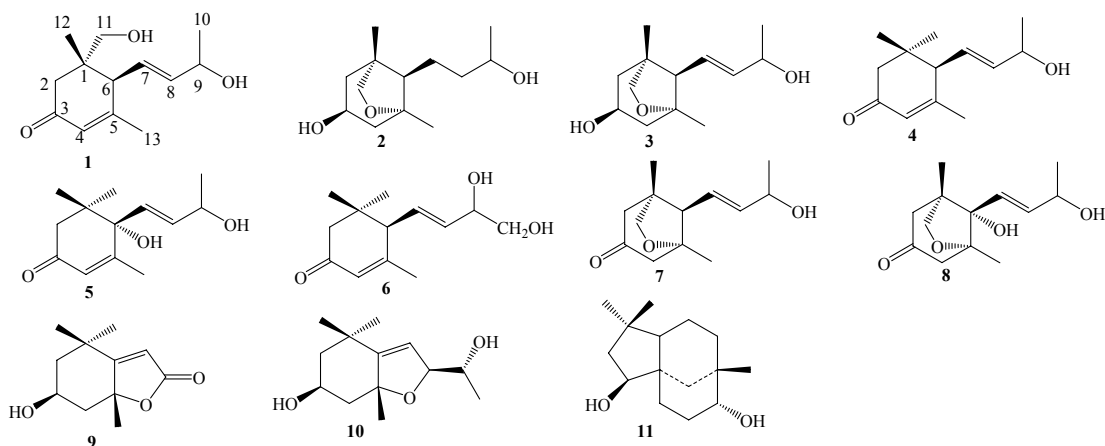


图1 化合物1~11的结构

Fig. 1 Structures of compounds 1—11

化合物 **1** 为未见文献报道的新化合物, 化合物 **2~3** 为 2 个新天然产物, 化合物 **4~11** 均为首次从该种植物中分离得到。

1 仪器与材料

薄层色谱硅胶 GF₂₅₄ (烟台江友硅胶开发有限公司)、柱色谱硅胶 (200~300 目); Sephadex LH-20 (40~70 μm) 填料 (美国 GE 公司), ODS 填料 (日本 YMC 公司); 薄层色谱制备板 (烟台江友硅胶开发有限公司); AVANCE-400、500 MHz 核磁共振波谱仪 (瑞士 Bruker 公司); Agilent LC/MSD 和 Agilent Q-TOF 高分辨质谱仪 (美国 Agilent 公司); Bruker FTIR Vector 22 红外光谱仪 (瑞士 Bruker 公司); Shimadzu UV-2550 分光光度计 (日本 Shimadzu 公司); Perkin-Elmer 341 数字旋光仪 (美国 Perkin-Elmer 公司); Buchi Sepacore C-615 中压制备色谱系统 (瑞士 Buchi 公司)。

贡山三尖杉全草于 2010 年 8 月采自云南省怒江州贡山县高黎贡山, 经云南省怒江州民族医药研究所周元川所长鉴定为贡山三尖杉 *Cephalotaxus lanceolata* K. M. Feng, 植物标本 (201008070) 现保存在第二军医大学药学院天然药化教研室标本室。

2 提取与分离

贡山三尖杉干燥枝叶 9.3 kg, 粉碎, 用 95% 乙醇冷浸提取 3 次, 每次 48 h, 提取液浓缩后以 2%~3% HCl 调节 pH 至 2~3, 滤过, 滤液用 CHCl_3 萃取除去非生物碱成分后水层用饱和 Na_2CO_3 调节 pH 至 10, CHCl_3 萃取得到总生物碱 9 g, 不溶于 HCl 的滤渣和 CHCl_3 萃取过的水层分别用石油醚、醋酸乙酯萃取, 减压回收得醋酸乙酯部位 135 g; 将醋酸乙酯部位经常压硅胶柱色谱分离, 石油醚-醋酸乙酯

(100:1、50:1、30:1、10:1、5:1、1:1) 梯度洗脱, 得到 8 个流分 Fr. 1~8。将 Fr. 3 (7.2 g) 依次经过 Sephadex LH-20 (甲醇) 及硅胶柱色谱分离, 得到化合物 **1** (15 mg)、**4** (6 mg)、**6** (21 mg)、**9** (3 mg); Fr. 5 (12.8 g) 经过反相中压制备色谱, 甲醇-水 (40%~100%) 梯度洗脱, 得到 6 个部分 Fr. 5-1~5-6。将 Fr. 5-2 (140 mg) 经过 Sephadex LH-20 (甲醇) 及硅胶柱色谱分离纯化, 得到化合物 **2** (7 mg)、**3** (9 mg)、**7** (15 mg) 和 **8** (7 mg); 将 Fr. 5-5 (270 mg) 依次经过 Sephadex LH-20 (甲醇) 及硅胶柱色谱分离纯化, 得到化合物 **5** (30 mg)、**10** (5 mg)、**11** (13 mg)。

3 结构鉴定

化合物 **1**: 白色无定形粉末, $[\alpha]_D^{20} +117.8^\circ$ (c 0.09, MeOH); IR $\nu_{\text{max}}^{\text{KBr}}$ (cm^{-1}): 3 376, 2 931, 1 639, 1 076, 1 037。高分辨质谱 HR-ESI-MS 给出准分子离子峰 $[\text{M}+\text{H}]^+ m/z$: 225.141 2 (计算值 225.141 7), 结合 $^1\text{H-NMR}$ 和 $^{13}\text{C-NMR}$, 确定分子式为 $\text{C}_{13}\text{H}_{20}\text{O}_3$, 不饱和度为 4。根据 $^1\text{H-NMR}$ 、 $^{13}\text{C-NMR}$ 和 DEPT 谱 (表 1) 中的信息, 可以判断该化合物含有 3 个季碳, 其中 2 个 sp^2 季碳 (δ_{C} 201.8 s, 165.9 s) 和 1 个 sp^3 季碳 (δ_{C} 42.3 s); 5 个次甲基, 其中 1 个连氧的次甲基 (δ_{H} 4.29 m, δ_{C} 68.9 d); 2 个亚甲基, 其中有 1 个连氧的亚甲基 [δ_{H} 3.37 (d, $J=10.9$ Hz); 3.34 (d, $J=10.9$ Hz), δ_{C} 68.8 t]; 3 个甲基 [δ_{H} 1.93 (d, $J=10.9$ Hz), δ_{C} 23.9 q]; [δ_{H} 1.25 (d, $J=6.4$ Hz), δ_{C} 23.8 q]; (δ_{H} 0.96 s, δ_{C} 21.9 q)。通过 HMBC 谱 (图 2), 比较 3 个甲基的相关信号, 可以推测出连氧的亚甲基可能在 C-11 或 C-12 位。由此化合物 **1** 的平面结构基本确定。再分析化合物的 CD $[\theta]_{25} (c$ 0.5, MeOH):

表1 化合物1的¹H-NMR (400 MHz, CD₃OD)、¹³C-NMR (100 MHz, CD₃OD) 和 DEPT 谱数据Table 1 ¹H-NMR (400 MHz, CD₃OD), ¹³C-NMR (100 MHz, CD₃OD), and DEPT spectroscopic data of compound 1

碳位	δ _H	δ _C (DEPT)	碳位	δ _H	δ _C (DEPT)
1		42.3 (s)	8	5.72 (ddd, <i>J</i> = 15.3, 7.0, 0.5 Hz)	140.8 (d)
2	2.28 (s)	44.6 (t)	9	4.29 (m)	68.9 (d)
3		201.8 (s)	10	1.25 (d, <i>J</i> = 6.4 Hz)	23.8 (q)
4	5.89 (brs)	126.5 (d)	11	3.37 (d, <i>J</i> = 10.9 Hz)	68.8 (t)
5		165.9 (s)		3.34 (d, <i>J</i> = 10.9 Hz)	
6	2.98 (d, <i>J</i> = 9.3 Hz)	50.8 (d)	12	0.96 (s)	21.9 (q)
7	5.57 (ddd, <i>J</i> = 15.3, 9.3, 1.2 Hz)	126.8 (d)	13	1.93 (d, <i>J</i> = 0.8 Hz)	23.9 (q)

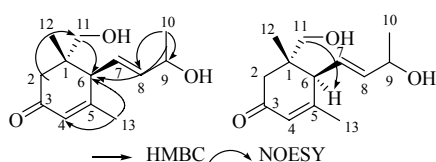


图2 化合物1关键的HMBC和NOESY相关信号

Fig. 2 Key HMBC and NOESY correlations of compound 1

+57 000 (246), -3 600 (319), 与已知化合物 9-hydroxy-4,7-megastigmadien-3-one 基本一致^[14], 可以判断 6 位 H 的构型为 α。在 NOESY 谱 (图 2) 中, H-6 与连氧亚甲基的 2 个 H 分别相关, 由此可以确定 -OH 与 C-11 相连。综上所述, 确定化合物 1 的结构 (图 1), 命名为贡山三尖杉倍半萜 A (lanceoloside A)。

化合物 2: 无色油状物。ESI-MS *m/z*: 251 [M+Na]⁺, 227 [M-H]⁻, 推测其相对分子质量为 228。结合 ¹H-NMR 和 ¹³C-NMR 推测其分子式为 C₁₃H₂₄O₃, 不饱和度为 2。¹H-NMR (400 MHz, CD₃OD) δ: 1.82 (1H, dd, *J* = 13.2, 7.1 Hz, H-2a), 1.64 (1H, brt, *J* = 13.0 Hz, H-2b), 4.17 (1H, m, H-3), 1.98 (1H, dd, *J* = 13.1, 7.0 Hz, H-4a), 1.56 (1H, dd, *J* = 13.1, 10.0 Hz, H-4b), 1.35 (1H, m, H-6), 1.49 (1H, m, H-7a), 1.84 (1H, m, H-7b), 1.70 (1H, m, H-8a), 1.78 (1H, m, H-8b), 4.28 (1H, m, H-9), 1.25 (3H, d, *J* = 6.5 Hz, H-10), 0.94 (3H, s, H-11), 3.46 (1H, dd, *J* = 8.0, 2.0 Hz, H-12a), 3.76 (1H, d, *J* = 8.1 Hz, H-12b), 1.16 (3H, s, H-13); ¹³C-NMR (100 MHz, CD₃OD) δ: 45.9 (C-1), 49.8 (C-2), 67.1 (C-3), 50.5 (C-4), 86.1 (C-5), 56.8 (C-6), 22.5 (C-7), 40.5 (C-8), 69.1 (C-9), 23.6 (C-10), 20.4 (C-11), 77.3 (C-12), 23.8 (C-13)。以上数据与文献报道基本一致^[15], 故鉴定化合物 2 为 1 个新的天然产物, 之前并未命名, 故将其命名为贡山三尖杉倍半萜 B (lanceoloside B)。

化合物 3: 无色油状物。ESI-MS *m/z*: 249 [M+

Na]⁺, 推测其相对分子质量为 226。结合 ¹H-NMR 和 ¹³C-NMR 推测其分子式为 C₁₃H₂₂O₃, 不饱和度为 3。¹H-NMR (400 MHz, CD₃OD) δ: 1.81 (1H, dd, *J* = 13.1, 7.0 Hz, H-2a), 1.64 (1H, brt, *J* = 13.1 Hz, H-2b), 4.17 (1H, m, H-3), 1.97 (1H, dd, *J* = 13.0, 7.0 Hz, H-4a), 1.55 (1H, dd, *J* = 13.0, 10.0 Hz, H-4b), 2.04 (1H, d, *J* = 9.0 Hz, H-6), 5.51 (1H, ddd, *J* = 15.4, 10.3, 1.1 Hz, H-7), 5.61 (1H, dd, *J* = 15.4, 5.9 Hz, H-8), 4.28 (1H, m, H-9), 1.24 (3H, d, *J* = 6.5 Hz, H-10), 0.95 (3H, s, H-11), 3.46 (1H, dd, *J* = 8.0, 2.0 Hz, H-12a), 3.76 (1H, d, *J* = 8.0 Hz, H-12b), 1.11 (3H, s, H-13); ¹³C-NMR (100 MHz, CD₃OD) δ: 45.5 (C-1), 48.7 (C-2), 67.1 (C-3), 49.3 (C-4), 85.6 (C-5), 61.9 (C-6), 127.5 (C-7), 139.6 (C-8), 69.2 (C-9), 23.9 (C-10), 20.6 (C-11), 77.6 (C-12), 24.1 (C-13)。以上数据与文献报道基本一致^[16], 故鉴定化合物 3 为 1 个新的天然产物, 之前未命名, 故将其命名为贡山三尖杉倍半萜 C (lanceoloside C)。

化合物 4: 无色油状物。ESI-MS *m/z*: 231 [M+Na]⁺, 207 [M-H]⁻, 推测其相对分子质量为 208。结合 ¹H-NMR 和 ¹³C-NMR 推测其分子式为 C₁₃H₂₀O₂, 不饱和度为 4。¹H-NMR (400 MHz, CD₃OD) δ: 2.06 (1H, d, *J* = 16.8 Hz, H-2a), 2.32 (1H, d, *J* = 16.8 Hz, H-2b), 5.89 (1H, s, H-4), 2.54 (1H, d, *J* = 8.2 Hz, H-6), 5.54 (1H, dd, *J* = 15.5, 8.2 Hz, H-7), 5.56 (1H, dd, *J* = 15.5, 5.6 Hz, H-8), 4.34 (1H, m, H-9), 1.28 (3H, d, *J* = 6.6 Hz, H-10), 1.03 (3H, s, H-11), 0.97 (3H, s, H-12), 1.88 (3H, d, *J* = 1.2 Hz, H-13); ¹³C-NMR (100 MHz, CD₃OD) δ: 37.3 (C-1), 48.5 (C-2), 202.1 (C-3), 126.3 (C-4), 166.2 (C-5), 56.8 (C-6), 127.3 (C-7), 140.4 (C-8), 68.9 (C-9), 23.9 (C-10), 27.4 (C-11), 28.2 (C-12), 23.8 (C-13)。以上数据与文献报道基本一致^[14], 故鉴定化合物 4 为

9-hydroxy-4,7-megastigmadien-3-one。

化合物 **5**: 无色油状物。ESI-MS m/z : 247 $[M+Na]^+$, 223 $[M-H]^-$, 推测相对分子质量为 224。结合 1H -NMR 和 ^{13}C -NMR 推测其分子式为 $C_{13}H_{20}O_3$, 不饱和度为 4。 1H -NMR (400 MHz, CD_3OD) δ : 2.14 (1H, d, $J = 17.2$ Hz, H-2a), 2.5 (1H, d, $J = 17.0$ Hz, H-2b), 5.86 (1H, s, H-4), 5.78 (1H, overlap, H-7), 5.78 (1H, overlap, H-8), 4.31 (1H, m, H-9), 1.22 (3H, d, $J = 6.5$ Hz, H-10), 1.02 (3H, s, H-11), 0.99 (3H, s, H-12), 1.91 (3H, d, $J = 1.4$ Hz, H-13); ^{13}C -NMR (100 MHz, CD_3OD) δ : 42.6 (C-1), 50.8 (C-2), 201.3, (C-3), 127.1 (C-4), 167.6 (C-5), 80.0 (C-6), 130.1 (C-7), 137.0 (C-8), 68.8 (C-9), 24.0 (C-10), 23.9 (C-11), 24.6 (C-12), 19.7 (C-13)。以上数据与文献报道基本一致^[17], 故鉴定化合物 **5** 为 corchoionol C。

化合物 **6**: 无色油状物。ESI-MS m/z : 247 $[M+Na]^+$, 223 $[M-H]^-$, 推测相对分子质量为 224。结合 1H -NMR 和 ^{13}C -NMR 推测其分子式为 $C_{13}H_{20}O_3$, 不饱和度为 4。 1H -NMR (400 MHz, CD_3OD) δ : 2.09 (1H, d, $J = 16.4$ Hz, H-2a), 2.33 (1H, d, $J = 16.8$ Hz, H-2b), 5.91 (1H, s, H-4), 2.55 (1H, d, $J = 9.0$ Hz, H-6), 5.71 (1H, dd, $J = 15.2, 9.0$ Hz, H-7), 5.62 (1H, dd, $J = 15.2, 5.5$ Hz, H-8), 4.30 (1H, m, H-9), 3.69 (1H, dd, $J = 11.0, 3.5$ Hz, H-10a), 3.50 (1H, dd, $J = 11.0, 7.4$ Hz, H-10b), 1.03 (3H, s, H-11), 0.96 (3H, s, H-12), 1.90 (3H, d, $J = 1.6$ Hz, H-13); ^{13}C -NMR (100 MHz, CD_3OD) δ : 42.3 (C-1), 44.6 (C-2), 201.8 (C-3), 126.8 (C-4), 165.9 (C-5), 50.8 (C-6), 126.5 (C-7), 140.8 (C-8), 68.9 (C-9), 68.8 (C-10), 23.8 (C-11), 23.9 (C-12), 21.9 (C-13)。以上数据与文献报道基本一致^[18], 故鉴定化合物 **6** 为 9,10-dihydroxy-4,7-megastigmadien-3-one。

化合物 **7**: 无色油状物。ESI-MS m/z : 247 $[M+Na]^+$, 471 $[2M+Na]^+$, 推测相对分子质量为 224。结合 1H -NMR 和 ^{13}C -NMR 推测其分子式为 $C_{13}H_{20}O_3$, 不饱和度为 4。 1H -NMR (400 MHz, CD_3OD) δ : 1.94 (1H, d, $J = 16.6$ Hz, H-2a), 2.31 (1H, d, $J = 16.6$ Hz, H-2b), 2.21 (1H, dt, $J = 17.1, 1.6$ Hz, H-4a), 2.57 (1H, d, $J = 17.1$ Hz, H-4b), 2.41 (1H, d, $J = 9.1$ Hz, H-6), 5.74 (1H, overlap, H-7), 5.74 (1H, overlap, H-8), 4.30 (1H, m, H-9), 1.22 (3H, d, $J = 6.2$ Hz, H-10), 1.03 (3H, s, H-11), 3.61 (1H, dd, $J = 8.0, 2.8$ Hz, H-12a), 3.68 (1H, d, $J = 8.0$ Hz, H-12b), 1.16 (3H, s, H-13); ^{13}C -NMR (100 MHz, CD_3OD) δ : 45.4 (C-1), 49.9

(C-2), 211.8 (C-3), 51.1 (C-4), 85.0 (C-5), 59.6 (C-6), 123.4 (C-7), 143.3 (C-8), 69.0 (C-9), 24.1 (C-10), 20.5 (C-11), 80.0 (C-12), 24.5 (C-13)。以上数据与文献报道基本一致^[19], 故鉴定化合物 **7** 为 5,12-epoxy-9-hydroxy-7-megastigmen-3-one。

化合物 **8**: 无色油状物。ESI-MS m/z : 263 $[M+Na]^+$, 239 $[M-H]^-$, 推测相对分子质量为 240。结合 1H -NMR 和 ^{13}C -NMR 推测其分子式为 $C_{13}H_{24}O_4$, 不饱和度为 4。 1H -NMR (400 MHz, CD_3OD) δ : 1.91 (1H, d, $J = 16.6$ Hz, H-2a), 2.35 (1H, d, $J = 16.6$ Hz, H-2b), 2.21 (1H, dt, $J = 17.1, 1.6$ Hz, H-4a), 2.57 (1H, d, $J = 17.1$ Hz, H-4b), 6.08 (1H, d, $J = 16.3$ Hz, H-7), 6.04 (1H, dd, $J = 16.3, 5.1$ Hz, H-8), 4.37 (1H, m, H-9), 1.22 (3H, d, $J = 6.5$ Hz, H-10), 0.96 (3H, s, H-11), 3.67 (1H, dd, $J = 8.0, 2.8$ Hz, H-12a), 3.75 (1H, d, $J = 8.0$ Hz, H-12b), 1.12 (3H, s, H-13); ^{13}C -NMR (100 MHz, CD_3OD) δ : 48.6 (C-1), 52.9 (C-2), 208.7 (C-3), 53.7 (C-4), 82.1 (C-5), 86.5 (C-6), 125.1 (C-7), 140.7 (C-8), 68.2 (C-9), 24.3 (C-10), 15.7 (C-11), 77.9 (C-12), 19.4 (C-13)。以上数据与文献报道基本一致^[20], 故鉴定化合物 **8** 为 5,12-epoxy-6,9-hydroxy-7-megastigmen-3-one。

化合物 **9**: 无色油状物。ESI-MS m/z : 219 $[M+Na]^+$, 415 $[2M+Na]^+$, 231 $[M+Cl]^-$, 推测相对分子质量为 196。结合 1H -NMR 和 ^{13}C -NMR 推测其分子式为 $C_{11}H_{16}O_3$, 不饱和度为 4。 1H -NMR (400 MHz, CD_3OD) δ : 1.55 (1H, dd, $J = 3.6, 14.4$ Hz, H-2a), 2.01 (1H, dd, $J = 2.4, 14.4$ Hz, H-2b), 4.24 (1H, m, H-3), 1.77 (1H, dd, $J = 4.0, 13.6$ Hz, H-4a), 2.44 (1H, dd, $J = 2.8, 13.6$ Hz, H-4b), 5.77 (1H, s, H-7), 1.78 (3H, s, H-9), 1.29 (3H, s, H-10), 1.48 (3H, s, H-11); ^{13}C -NMR (100 MHz, CD_3OD) δ : 37.3 (C-1), 48.0 (C-2), 67.3 (C-3), 46.5 (C-4), 89.0 (C-5), 185.7 (C-6), 113.4 (C-7), 174.5 (C-8), 27.1 (C-9), 27.5 (C-10), 31.1 (C-11)。以上数据与文献报道基本一致^[21], 故鉴定化合物 **9** 为 loliolide。

化合物 **10**: 无色油状物。ESI-MS m/z : 249 $[M+Na]^+$, 225 $[M-H]^-$, 推测相对分子质量为 226。结合 1H -NMR 和 ^{13}C -NMR 推测其分子式为 $C_{13}H_{22}O_3$, 不饱和度为 3。 1H -NMR (400 MHz, CD_3OD) δ : 1.52 (1H, dd, $J = 3.3, 13.8$ Hz, H-2a), 2.05 (1H, brd, $J = 14.0$ Hz, H-2b), 4.49 (1H, m, H-3), 1.98 (1H, dd, $J = 4.0, 13.8$ Hz, H-4a), 2.62 (1H, brd, $J = 14.0$ Hz, H-4b),

5.76 (1H, s, H-7), 4.76 (1H, brd, $J = 7.2$ Hz, H-8), 3.94 (1H, m, H-9), 1.43 (3H, d, $J = 6.6$ Hz, H-10), 1.42 (3H, s, H-11), 1.13 (3H, s, H-12), 1.92 (3H, s, H-13); ^{13}C -NMR (100 MHz, CD_3OD) δ : 34.3 (C-1), 51.2 (C-2), 66.5 (C-3), 51.1 (C-4), 89.3 (C-5), 154.6 (C-6), 119.7 (C-7), 88.5 (C-8), 71.3 (C-9), 19.1 (C-10), 27.6 (C-11), 31.3 (C-12), 27.5 (C-13)。以上数据与文献报道基本一致^[22], 故鉴定化合物 **10** 为 (3*S*,5*R*,8*S*)-5,8-epoxy-6-megastigmadien-3,9-diol。

化合物 **11**: 无色油状物。ESI-MS m/z : $[\text{M}+\text{Na}]^+$ 239, 推测相对分子质量为 238。结合 ^1H -NMR 和 ^{13}C -NMR 推测其分子式为 $\text{C}_{15}\text{H}_{26}\text{O}_2$, 不饱和度为 3。 ^1H -NMR (400 MHz, CD_3OD) δ : 3.78 (1H, dd, $J = 10.6, 5.9$ Hz, H-2), 1.60 (1H, m, H-3a), 1.74 (1H, m, H-3b), 1.29 (1H, m, H-5), 1.16 (1H, m, H-6a), 1.06 (1H, m, H-6b), 1.32 (1H, m, H-7a), 1.18 (1H, m, H-7b), 3.24 (1H, brs, H-9), 1.86 (1H, m, H-10a), 1.71 (1H, m, H-10b), 2.47 (1H, m, H-11a), 1.21 (1H, m, H-11b), 1.60 (2H, m, H-12), 1.03 (3H, s, H-13), 0.93 (3H, s, H-14), 1.04 (3H, s, H-15); ^{13}C -NMR (100 MHz, CD_3OD) δ : 45.6 (C-1), 81.6 (C-2), 48.3 (C-3), 36.0 (C-4), 52.2 (C-5), 27.0 (C-6), 34.6 (C-7), 37.9 (C-8), 76.1 (C-9), 28.0 (C-10), 21.9 (C-11), 36.8 (C-12), 29.3 (C-13), 31.9 (C-14), 25.9 (C-15)。以上数据与文献报道基本一致^[23], 故鉴定化合物 **11** 为 clovandiol。

参考文献

- [1] 国家中医药管理局《中华本草》编委会. 中华本草 [M]. 上海: 上海科学技术出版社, 1999.
- [2] Paudler W W, Kerley G I, McKay J. The Alkaloids of *Cephalotaxus drupacea* and *Cephalotaxus fortunei* [J]. *J Org Chem*, 1963, 28(9): 2194-2197.
- [3] Powell R G, Weisleder D, Smith Jr C R, et al. Structures of harringtonine, isoharringtonine, and homoharringtonine [J]. *Tetrahedron Lett*, 1970, 61(8): 815-818.
- [4] Mikolajczak K L, Powell R G, Smith Jr C R. Deoxyharringtonine, a new antitumor alkaloid from *Cephalotaxus*: Structure and synthetic studies [J]. *Tetrahedron*, 1972, 28(7): 1995-2001.
- [5] Powell R G, Weisleder D, Smith C R. Antitumor alkaloids from *Cephalotaxus harringtonia*: Structure and activity [J]. *J Pharm Sci*, 1972, 61(8): 1227-1230.
- [6] Paudler W W, McKay J. The structures of some of the minor alkaloids of *Cephalotaxus fortunei* [J]. *J Org Chem*, 1973, 38(11): 2110-2112.
- [7] 梅文莉, 吴 娇, 戴好富. 三尖杉属植物化学成分与药理活性研究进展 [J]. 中草药, 2006, 37(3): 452-458.
- [8] Cardama Q A, Kantarjian H, Cortes J. Homoharringtonine, omacetaxine mepesuccinate, and chronic myeloid leukemia circa [J]. *Cancer*, 2009, 115: 5382-5393.
- [9] Wang L W, Su H J, Yang S Z, et al. New alkaloids and a tetraflavonoid from *Cephalotaxus wilsoniana* [J]. *J Nat Prod*, 2004, 67(7): 1182-1185.
- [10] He Y R, Shen Y H, Shan L, et al. Diterpenoid lanceolatin A-G from *Cephalotaxus lanceolata* and their anti-inflammatory and anti-tumor activities [J]. *RSC Adv*, 2015(5): 4126-4134.
- [11] Politi M, Braca A, De Tommasi N, et al. Antimicrobial diterpenes from the seeds of *Cephalotaxus harringtonia* var. *drupacea* [J]. *Planta Med*, 2003, 69(5): 468-469.
- [12] Kuo Y H, Lin C H, Hwang S Y, et al. A novel cytotoxic C-methylated biflavone from the stem of *Cephalotaxus wilsoniana* [J]. *Chem Pharm Bull*, 2000, 48(3): 440-441.
- [13] He Y R, Shen Y H, Li B, et al. Alkaloids from *Cephalotaxus lanceolata* and their cytotoxicities [J]. *Chem Biodivers*, 2013, 10(4): 584-595.
- [14] D'Abrosca B, DellaGreca M, Fiorentino A, et al. Structure elucidation and phytotoxicity of C13 nor-isoprenoids from *Cestrum parqui* [J]. *Phytochemistry*, 2014, 65(4): 497-505.
- [15] Matsunami K, Otsuka H, Kondo K, et al. Absolute configuration of (+)-pinoresinol 4-*O*-[6"-*O*-galloyl]- β -d-glucopyranoside, macarangiosides E, and F isolated from the leaves of *Macaranga tanarius* [J]. *Phytochemistry*, 2009, 70(10): 1277-1285.
- [16] Morikawa H, Kasai R, Otsuka H, et al. Terpenic and phenolic glycosides from leaves of *Breynia officinalis* Hemsl [J]. *Chem Pharm Bull*, 2004, 52(9): 1086-1090.
- [17] Gonzalez A G, Guillermo J A, Ravelo A G, et al. 4, 5-Dihydroblumenol A, a new nor-isoprenoid from *Perrottetia multiflora* [J]. *J Nat Prod*, 1994, 57(3): 400-402.
- [18] Greger H, Pacher T, Brem B, et al. Insecticidal flavaglines and other compounds from Fijian *Aglaia* species [J]. *Phytochemistry*, 2001, 57(1): 57-64.
- [19] Fernández I, Pedro J R, Vidal R. Norisoprenoids from *Centaurea aspera* and *C. salmantica*. [J]. *Phytochemistry*, 1993, 34(3): 733-736.
- [20] Powell R G, Smith Jr C R. An investigation of the antitumor activity of *Sesbania drummondii* [J]. *J Nat Prod*, 1981, 44(1): 86-90.
- [21] Valdes III L J. Lolilide from *Salvia divinorum* [J]. *J Nat Prod*, 1986, 49(1): 171.
- [22] Marukami T, Kishi A, Yoshikawa M. Medicinal flowers. IV. Marigold. (2): Structures of new ionone and sesquiterpene glycosides from Egyptian *Calendula officinalis* [J]. *Chem Pharm Bull*, 2001, 49(8): 974-978.
- [23] Shi J G, Shi Y P, Jia Z J. Sesquiterpenoids from *Euphorbia wangii* [J]. *Phytochemistry*, 1997, 45(2): 343-347.