

黄花三宝木中的二萜类化合物研究

黄荣韶¹, 叶春秀¹, 覃其昶¹, 蓝芳², 马仲辉¹, 李良波^{1*}

1. 广西大学农学院, 广西 南宁 530005

2. 广西大学 研究生处, 广西 南宁 530005

摘要: 目的 研究广西黄花三宝木 *Trigonostemon lutescens* 中二萜类成分。方法 用色谱分离法对黄花三宝木乙醇提取物进行分离纯化, 根据理化性质和波谱信息鉴定化合物的结构。结果 从黄花三宝木的 95%乙醇提取物中分离得到 12 个二萜类化合物, 分别鉴定为 trigoxyphin A (1)、3,16 α -二羟基-贝壳杉烷 (2)、3,16 α -二羟基-对映贝壳杉烷 (3)、10,16 α -二羟基-异贝壳杉烷 (4)、3,5,16 α -三羟基-对映贝壳杉烷 (5)、8 α -羟基-3,4-开环海松烷-4,15(18)-二烯-3-酸 (6)、8 α -羟基-3,4-开环海松烷-4,15(18)-二烯-3-酸甲酯 (7)、3,4-开环海松烷-4,8(9),15(18)-三烯-3-酸甲酯 (8)、trigoflavidone A (9)、克罗烷-2,4,11-三烯-17-酸甲酯 (10)、3 α -羟基-贝壳杉烷-16-烯 (11)、13 α -羟基-16-烯-贝壳杉烷-18-酸甲酯 (12)。结论 所有化合物均为首次从黄花三宝木中分离得到。

关键词: 黄花三宝木; 二萜; trigoxyphin A; 3,16 α -二羟基-贝壳杉烷; 3,16 α -二羟基-对映贝壳杉烷; 10,16 α -二羟基异贝壳杉烷; 3,5,16 α -三羟基-对映贝壳杉烷

中图分类号: R284.1 文献标志码: A 文章编号: 0253-2670(2016)07-1079-05

DOI: 10.7501/j.issn.0253-2670.2016.07.003

Study on daphnane diterpenoids of *Trigonostemon lutescens*

HUANG Rong-shao¹, YE Chun-xiu¹, QIN Qi-chang¹, LAN Fang², MA Zhong-hui¹, LI Liang-bo¹

1. Agricultural College of Guangxi University, Nanning 530005, China

2. Postgraduate of Guangxi University, Nanning 530005, China

Abstract: Objective To study the daphnane diterpenoids of *Trigonostemon lutescens* from Guangxi province. **Methods** The ethanol extract of *T. lutescens* was separated and purified by column chromatography, and the structures of the compounds were identified by physicochemical properties and spectral data. **Results** Twelve daphnane diterpenoids were separated and identified from *T. lutescens* as trigoxyphin A (1), 3,16 α -dihydroxy-kaurane (2), entkaurane-3,16 α -diol (3), 10,16 α -dihydroxy-isokaurane (4), entkaurane-3,5,16 α -triol (5), 8 α -hydroxy-3,4-secopimara-4,15(18)-diene-3-oic acid (6), 8 α -hydroxy-3,4-secopimara-4,15(18)-diene-3-oate (7), 3,4-secopimara-4,8(9),15(18)-triene-3-acid-methyl ester (8), trigoflavidone A (9), clerodane-2,4,11-triene-17-acid methyl ester (10), 3 α -dihydroxy-kaurane-16-ene (11), and 13 α -dihydroxy-kaurane-16-ene-18-acid methyl ester (12). **Conclusion** All these daphnane diterpenoids are first separated and identified from *T. lutescens*.

Key words: *Trigonostemon lutescens* Y. T. Chang et J. Y. Liang; diterpenoids; trigoxyphin A; entkaurane-3,16 α -diol; 10,16 α -dihydroxy-isokaurane; entkaurane-3,5,16 α -triol

黄花三宝木 *Trigonostemon lutescens* Y. T. Chang et J. Y. Liang 是大戟科 (Euphorbiaceae) 三宝木属 *Trigonostemon* BL. 植物, 主要分布在广西南部^[1]。三宝木属有多种植物是常用的草药, 在泰国, 三宝木 *Trigonostemon reidioides* Craib 常用于解蛇毒、消炎、祛痰、润肠通便以及外用防腐^[2-3], 在我国云南,

孟仑三宝木 *Trigonostemon lii* Y. T. Chang, 常用于治疗哮喘、腹泻等疾病^[4]。现代研究已报道了三宝木属植物含有多种活性化合物, 如二萜类^[5]、生物碱类^[6]、香豆素类^[5]、菲类^[7]等, 具有抗肿瘤^[5]、抗病毒^[6]、杀虫^[8]、抑菌^[9]等活性, 是一类具有很大开发潜力的药用植物资源, 其中二萜类化合物具有多种重要的

收稿日期: 2015-10-15

基金项目: 广西大学科研基金项目 (XBZ111472); 南宁市科学研究与技术开发项目 (20133009)

作者简介: 黄荣韶 (1964—), 男, 广西南宁人, 教授, 主要从事药用植物资源利用与开发、植物功能成分研究与利用等。E-mail: hrshao802@163.com

*通信作者 李良波 (1980—), 男, 湖北仙桃人, 副教授, 主要从事药用植物化学成分及活性研究工作。E-mail: llb100@126.com

药理活性,是重点研究的化学成分类型。黄花三宝木是广西特有的三宝木属植物资源,是广西民间常用药材,有文献报道其提取物及分离的化合物对金黄色葡萄球菌 *Staphylococcus aureus*、乙酰胆碱酯酶有抑制活性^[10-11]。为进一步研究黄花三宝木的化学成分,合理开发利用黄花三宝木的资源,本实验对黄花三宝木进行提取分离,得到了 12 个二萜类化合物,分别鉴定为 trigoxyphin A (1)、3,16 α -二羟基-贝壳杉烷 (3,16 α -dihydroxy-kaurane, 2)、3,16 α -二羟基-对映贝壳杉烷 (enkaurane-3,16 α -diol, 3)、10,16 α -二羟基-异贝壳杉烷 (10,16 α -dihydroxy-isokaurane, 4)、3,5,16 α -三羟基-对映贝壳杉烷 (entkaurane-3,5,16 α -triol, 5)、8 α -羟基-3,4-开环海松烷-4,15(18)-二烯-3-酸 [8 α -hydroxy-3,4-secopimara-4,15(18)-diene-3-oic acid, 6]、8 α -羟基-3,4-开环海松烷-4,15(18)-二烯-3-酸甲酯 [8 α -hydroxy-3,4-secopimara-4,15(18)-diene-3-oate, 7]、3,4-开环海松烷-4,8(9),15(18)-三烯-3-酸甲酯 [3,4-secopimara-4,8(9),15(18)-triene-3-acid methyl ester, 8]、trigoflavidone A (trigoflavidone A, 9)、克罗烷-2,4,11-三烯-17-酸甲酯 (clerodane-2,4,11-triene-17-acid methyl ester, 10)、3 α -羟基-贝壳杉烷-16-烯 (3 α -hydroxy-kaurane-16-ene, 11)、13 α -羟基-16-烯-贝壳杉烷-18-酸甲酯 (13 α -hydroxy-kaurane-16-ene-18-acid methyl ester, 12)。所有化合物均为首次从黄花三宝木中分离得到。

1 仪器与材料

VNMRS 600 MHz 核磁共振仪 (Varian 公司), ESQUIRE HCT 质谱仪 (Bruker. Daltonics 公司), Laborota 4000 型旋转蒸发仪 (Heidolph 仪器公司), MCI 柱色谱材料 MCI CHP 20P 75~150 μ m (三菱化工公司), 柱色谱硅胶 (200~300 目)、薄层色谱硅胶板 G₂₅₄ (青岛海洋化工厂), 凝胶柱色谱材料 Sephadex LH-20 (Pharmacia 公司), 反相柱色谱硅胶 RP₁₈ 40~60 μ m (Merck 公司)。

黄花三宝木新鲜枝叶于 2007 年采集自广西崇左市,经广西大学农学院黄荣韶教授鉴定为大戟科三宝木属植物黄花三宝木 *Trigonostemon lutescens* Y. T. Chang et J. Y. Liang, 材料标本 (YCX1019) 保存于广西大学农学院。

2 提取分离

称取晒干、粉碎后的黄花三宝木枝叶 30 kg, 95%乙醇回流提取 3 次,每次 3 h,合并、浓缩提取液,加水悬浮后依次用石油醚、醋酸乙酯、正丁醇

萃取,浓缩得到石油醚萃取部分 474 g,醋酸乙酯萃取部分 502 g。

石油醚萃取部分经硅胶柱色谱以石油醚-醋酸乙酯 (1:0→0:1) 梯度洗脱,得到 4 个流分 (Fr. 1~4)。Fr. 4 经硅胶柱色谱以石油醚-醋酸乙酯 (50:1→1:1) → 丙酮梯度洗脱分离得到 4 个流分 (Fr. 4-1~4-4)。Fr. 4-1 经硅胶柱色谱、重结晶得到化合物 7 (7.1 g)。Fr. 4-2 依次经反相硅胶柱色谱、硅胶柱色谱、重结晶得到化合物 4 (20 mg)、5 (10 mg)。Fr. 4-3 经反复硅胶柱色谱得到化合物 2 (11 mg)、3 (8 mg)、6 (29 mg) 和 8 (60 mg)。Fr. 4-4 经硅胶柱色谱、凝胶柱色谱得到化合物 9 (0.2 g)。

醋酸乙酯萃取部分经硅胶柱色谱以石油醚-丙酮 (50:1→0:1) 梯度洗脱得到 3 个流分 (Fr. 1~3)。Fr. 1 经硅胶柱色谱以石油醚-醋酸乙酯 (30:1→0:1) 梯度洗脱后得到 3 个流分 (Fr. 1-1~1-3)。Fr. 1-1 经硅胶柱色谱以石油醚-丙酮 (35:1→0:1) 梯度洗脱得到 3 个流分 (Fr. 1-1-1~1-1-3)。Fr. 1-1-1 经硅胶柱色谱、凝胶柱色谱得到化合物 10 (9 mg) 和 11 (71 mg)。Fr. 1-1-2 经凝胶柱色谱、硅胶柱色谱得到化合物 12 (85 mg)。Fr. 1-1-3 经硅胶柱色谱、反相硅胶柱色谱和凝胶柱色谱得到化合物 1 (5 mg)。

3 结构鉴定

化合物 1: 白色无定形粉末。¹H-NMR (600 MHz, CD₃COCD) δ : 7.58 (1H, brs, H-4''), 5.30 (1H, brs, 4-OH), 5.05 (1H, brs, 5-OH), 7.82 (2H, m, H-3'', 5''), 7.45 (2H, m, H-3', 5'), 7.42 (1H, m, H-4'), 8.05 (2H, brd, $J = 7.2$ Hz, H-2'', 6''), 7.43 (2H, m, H-2', 6'), 5.52 (1H, brd, $J = 8.0$ Hz, H-1), 4.69 (1H, brd, $J = 2.4$ Hz, H-16 α), 4.05 (1H, brs, H-12), 3.39 (1H, brd, $J = 2.4$ Hz, H-16 β), 3.17 (1H, m, H-5), 1.14 (3H, d, $J = 7.2$ Hz, H-18), 1.77 (3H, s, H-20), 1.80 (3H, s, H-17); ¹³C-NMR (150 MHz, CD₃OD) δ : 159.9 (s, C-1), 137.2 (s, C-2), 209.5 (s, C-3), 73.4 (s, C-4), 72.7 (d, C-5), 67.3 (t, C-7), 35.4 (t, C-8), 80.7 (s, C-9), 48.0 (t, C-10), 39.2 (t, C-11), 71.9 (d, C-12), 87.0 (s, C-13), 82.7 (s, C-14), 142.1 (s, C-15), 113.4 (t, C-16), 19.6 (q, C-17), 11.3 (q, C-18), 10.0 (q, C-19), 19.6 (q, C-20), 118.3 (s, C-1'), 135.3 (d, C-2'), 128.1 (d, C-3'), 126.2 (d, C-4'), 129.7 (d, C-5'), 126.2 (d, C-6'), 128.0 (d, C-7'), 165.8 (s, C-1''), 129.5 (d, C-2''), 129.8 (d, C-3'', 7''), 128.5 (d, C-4'', 6''), 133.3 (s, C-5'')。以上数据与文献报道基本一致^[12],故鉴定化合物 1 为 trigoxyphin A。

化合物 2: 白色细针晶 (丙酮)。 $^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, CD_3COCD_3) δ : 3.34 (1H, d, $J = 5.4$ Hz, 3-OH), 3.28 (1H, s, 16-OH), 3.10 (1H, dt, $J = 5.4, 11.0$ Hz, H-3), 1.84 (2H, m, H-2), 1.65 (2H, m, H-15), 1.79 (1H, m, H-13), 1.26 (3H, s, H-17), 1.04 (3H, s, H-20), 0.95 (3H, s, H-18), 0.75 (3H, s, H-19); $^{13}\text{C-NMR}$ (150 MHz, CD_3COCD_3) δ : 38.4 (t, C-1), 27.4 (t, C-2), 76.0 (d, C-3), 38.6 (s, C-4), 57.3 (d, C-5), 19.7 (t, C-6), 42.2 (t, C-7), 38.9 (s, C-8), 55.2 (d, C-9), 44.0 (s, C-10), 18.6 (t, C-11), 26.8 (t, C-12), 47.1 (d, C-13), 38, 7 (t, C-14), 57.7 (t, C-15), 77.7 (s, C-16), 32.1 (q, C-17), 28.0 (q, C-18), 17.3 (q, C-19), 15.3 (q, C-20)。以上数据与文献报道基本一致^[13], 故鉴定化合物 2 为 3,16 α -二羟基-贝壳杉烷。

化合物 3: 白色细针晶 (丙酮)。 $^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, CD_3COCD_3) δ : 3.21 (1H, d, $J = 5.4$ Hz, 3-OH), 2.99 (1H, s, 16-OH), 3.02 (1H, dt, $J = 5.4, 11.0$ Hz, H-3), 0.78 (2H, m, H-2), 1.66 (2H, m, H-15), 0.80 (1H, m, H-9), 1.09 (3H, s, H-17), 0.85 (3H, s, H-19), 0.84 (3H, s, H-20), 0.65 (3H, s, H-18); $^{13}\text{C-NMR}$ (150 MHz, CD_3COCD_3) δ : 37.6 (t, C-1), 27.0 (t, C-2), 77.9 (d, C-3), 38.6 (s, C-4), 55.6 (d, C-5), 18.3 (t, C-6), 39.8 (t, C-7), 37.2 (s, C-8), 51.1 (d, C-9), 33.3 (s, C-10), 23.2 (t, C-11), 37.9 (d, C-12), 23.7 (t, C-13), 27.0 (t, C-14), 57.6 (t, C-15), 70.2 (s, C-16), 30.0 (q, C-17), 27.8 (q, C-18), 15.3 (q, C-19), 13.6 (q, C-20)。以上数据与文献报道基本一致^[14], 故鉴定化合物 3 为 3,16 α -二羟基-对映贝壳杉烷。

化合物 4: 白色细针晶 (甲醇)。 $^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, CD_3COCD_3) δ : 3.22 (1H, s, 10-OH), 2.96 (1H, s, 16-OH), 0.63 (2H, m, H-2), 0.82 (2H, m, H-6), 0.91 (1H, m, H-1), 1.17 (3H, s, H-18); $^{13}\text{C-NMR}$ (150 MHz, CD_3COCD_3) δ : 48.5 (d, C-1), 27.2 (t, C-2), 26.7 (t, C-3), 39.2 (s, C-4), 48.9 (d, C-5), 19.7 (t, C-6), 37.2 (t, C-7), 44.8 (s, C-8), 55.2 (d, C-9), 77.4 (s, C-10), 20.0 (t, C-11), 38.6 (t, C-12), 56.9 (d, C-13), 42.1 (t, C-14), 56.9 (t, C-15), 77.6 (s, C-16), 27.9 (q, C-17), 23.9 (q, C-18), 17.2 (q, C-19), 15.2 (q, C-20)。以上数据与文献报道基本一致^[13], 故鉴定化合物 4 为 10,16 α -二羟基-异贝壳杉烷。

化合物 5: 白色固体。 $^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, CD_3COCD_3) δ : 3.21 (1H, d, $J = 5.4$ Hz, 3-OH), 2.97 (1H, s, 5-OH), 3.02 (1H, dt, $J = 5.4, 11.0$ Hz, H-3),

0.78 (2H, m, H-11), 1.66 (2H, m, H-7), 0.80 (1H, m, H-9), 1.09 (3H, s, H-17), 0.85 (3H, s, H-20), 0.84 (3H, s, H-19), 0.65 (3H, s, H-18); $^{13}\text{C-NMR}$ (150 MHz, CD_3COCD_3) δ : 37.6 (t, C-1), 27.0 (t, C-2), 77.9 (d, C-3), 38.6 (s, C-4), 55.6 (d, C-5), 18.3 (t, C-6), 39.8 (t, C-7), 37.2 (s, C-8), 51.1 (d, C-9), 33.3 (s, C-10), 23.2 (t, C-11), 37.9 (d, C-12), 23.7 (t, C-13), 27.0 (t, C-14), 57.6 (t, C-15), 70.2 (s, C-16), 30.0 (q, C-17), 27.8 (q, C-18), 15.3 (q, C-19), 13.6 (q, C-20)。以上数据与文献报道基本一致^[14], 故鉴定化合物 5 为 3,5,16 α -三羟基-对映贝壳杉烷。

化合物 6: 白色固体。 $^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, CD_3COCD_3) δ : 5.94 (1H, m, H-18 α), 5.22 (1H, m, H-18 β), 4.97 (1H, d, $J = 1.8$ Hz, H-16 α), 4.81 (1H, d, $J = 1.8$ Hz, H-16 β), 0.79 (3H, s, H-20), 1.11 (3H, s, H-17), 1.21 (3H, s, H-19); $^{13}\text{C-NMR}$ (150 MHz, CD_3COCD_3) δ : 36.9 (t, C-1), 26.6 (t, C-2), 179.0 (s, C-3), 148.1 (s, C-4), 47.6 (d, C-5), 17.2 (t, C-6), 18.3 (t, C-7), 72.3 (s, C-8), 57.3 (d, C-9), 36.8 (s, C-10), 38.0 (t, C-11), 41.4 (t, C-12), 46.7 (s, C-13), 37.8 (t, C-14), 146.2 (d, C-15), 110.3 (t, C-16), 16.2 (q, C-17), 106.8 (t, C-18), 27.5 (q, C-19), 14.2 (q, C-20)。以上数据与文献报道基本一致^[15], 故鉴定化合物 6 为 8 α -羟基-3,4-开环海松烷-4,15(18)-二烯-3-酸。

化合物 7: 白色晶体(丙酮)。 $^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, CD_3COCD_3) δ : 4.86 (1H, d, $J = 1.8$ Hz, H-18 α), 4.85 (1H, d, $J = 1.8$ Hz, H-18 β), 4.75 (1H, d, $J = 1.8$ Hz, H-16 α), 4.67 (1H, d, $J = 1.8$ Hz, H-16 β), 3.56 (3H, s, H-OCH₃), 1.01 (3H, s, H-20), 1.31 (3H, s, H-19), 1.72 (3H, s, H-17); $^{13}\text{C-NMR}$ (150 MHz, CD_3COCD_3) δ : 24.4 (t, C-1), 34.0 (t, C-2), 173.7 (s, C-3), 149.6 (s, C-4), 42.3 (d, C-5), 17.8 (t, C-6), 24.6 (t, C-7), 77.3 (s, C-8), 50.7 (d, C-9), 40.6 (s, C-10), 40.2 (t, C-11), 37.0 (t, C-12), 44.7 (s, C-13), 34.0 (t, C-14), 147.5 (d, C-15), 110.4 (t, C-16), 27.5 (q, C-17), 102.2 (t, C-18), 16.2 (q, C-19), 14.2 (q, C-20), 50.7 (q, C-OCH₃)。以上数据与文献报道基本一致^[16], 故鉴定化合物 7 为 8 α -羟基-3,4-开环海松烷-4,15(18)-二烯-3-酸甲酯。

化合物 8: 白色晶体(甲醇)。 $^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, CD_3COCD_3) δ : 4.84 (1H, d, $J = 1.8$ Hz, H-16 α), 4.82 (1H, d, $J = 1.8$ Hz, H-16 β), 4.70 (1H, d, $J = 1.8$ Hz, H-18 α), 4.64 (1H, d, $J = 1.8$ Hz, H-18 β), 1.03 (3H, s, H-19), 1.35 (3H, s, H-20), 1.75 (3H, s, H-17);

$^{13}\text{C-NMR}$ (150 MHz, CD_3COCD_3) δ : 25.5 (t, C-1), 34.2 (t, C-2), 173.5 (s, C-3), 149.8 (s, C-4), 42.6 (d, C-5), 17.9 (t, C-6), 24.6 (t, C-7), 131.2 (s, C-8), 128.7 (s, C-9), 41.6 (s, C-10), 40.9 (t, C-11), 38.0 (t, C-12), 44.7 (s, C-13), 34.0 (t, C-14), 145.6 (d, C-15), 112.3 (t, C-16), 28.5 (q, C-17), 103.2 (t, C-18), 15.2 (q, C-19), 17.2 (q, C-20). 50.5 (q, C-OCH₃). 以上数据与文献报道基本一致^[17], 故鉴定化合物 **8** 为 3,4-开环海松烷-4,8(9),15(18)-三烯-3-酸甲酯。

化合物 **9**: 白色晶体 (甲醇)。 $^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, CD_3COCD_3) δ : 6.04 (1H, s, H-14), 5.65 (1H, s, H-11), 5.94 (1H, m, H-15), 5.24 (1H, m, H-18 α), 5.21 (1H, m, H-18 β), 5.11 (1H, d, $J=2.0$ Hz, H-16 α), 4.92 (1H, d, $J=2.0$ Hz, H-16 β), 1.30 (3H, s, H-19), 1.51 (3H, s, H-17), 1.80 (3H, s, H-20); $^{13}\text{C-NMR}$ (150 MHz, CD_3COCD_3) δ : 34.1 (t, C-1), 35.9 (t, C-2), 178.4 (s, C-3), 146.6 (s, C-4), 56.6 (d, C-5), 28.2 (t, C-6), 36.7 (t, C-7), 140.2 (s, C-8), 155.5 (s, C-9), 44.0 (s, C-10), 123.0 (d, C-11), 190.0 (s, C-12), 51.2 (s, C-13), 121.3 (d, C-14), 138.6 (d, C-15), 112.3 (t, C-16), 23.6 (q, C-17), 105.8 (t, C-18), 17.2 (q, C-19), 23.4 (q, C-20)。以上数据与文献报道基本一致^[18], 故鉴定化合物 **9** 为 trigoflavidone A。

化合物 **10**: 白色粉末。 $^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, CD_3COCD_3) δ : 7.74 (1H, m, H-2), 7.65 (1H, m, H-3), 4.80 (1H, d, $J=1.8$ Hz, H-18 α), 4.75 (1H, d, $J=1.8$ Hz, H-18 β), 4.69 (1H, d, $J=1.8$ Hz, H-16 α), 4.58 (1H, d, $J=1.8$ Hz, H-16 β), 3.59 (3H, s, H-OCH₃), 1.04 (3H, s, H-15), 1.30 (3H, s, H-19), 1.06 (3H, t, $J=7.2$ Hz, H-20); $^{13}\text{C-NMR}$ (150 MHz, CD_3COCD_3) δ : 21.6 (t, C-1), 129.8 (d, C-2), 127.4 (d, C-3), 153.8 (s, C-4), 39.7 (s, C-5), 31.8 (t, C-6), 20.2 (t, C-7), 54.4 (d, C-8), 36.1 (s, C-9), 49.1 (d, C-10), 26.5 (t, C-11), 32.7 (t, C-12), 146.3 (s, C-13), 28.9 (t, C-14), 11.8 (q, C-15), 111.7 (t, C-16), 172.9 (s, C-17), 101.3 (t, C-18), 19.4 (q, C-19), 14.4 (q, C-20), 49.4 (q, C-OCH₃)。以上数据与文献报道基本一致^[19], 故鉴定化合物 **10** 为 克罗烷-2,4,11-三烯-17-酸甲酯。

化合物 **11**: 白色细针晶 (丙酮)。 $^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, CD_3COCD_3) δ : 4.85 (1H, d, $J=2.4$ Hz, H-17 α), 4.66 (1H, s, $J=2.4$ Hz, H-17 β), 3.14 (1H, m, H-3OH), 1.02 (3H, s, H-18), 1.31 (3H, s, H-19), 1.51 (3H, s, H-20); $^{13}\text{C-NMR}$ (150 MHz, CD_3COCD_3) δ : 37.7 (t, C-1), 19.2 (t, C-2), 76.0 (d, C-3), 37.0 (s, C-4), 54.0

(s, C-5), 20.5 (t, C-6), 39.8 (t, C-7), 42.8 (s, C-8), 54.0 (d, C-9), 37.8 (s, C-10), 38.0 (t, C-11), 33.3 (t, C-12), 43.0 (d, C-13), 27.4 (t, C-14), 48.0 (t, C-15), 146.3 (s, C-16), 111.7 (t, C-17), 15.6 (q, C-18), 28.4 (q, C-19), 17.6 (q, C-20)。以上数据与文献报道基本一致^[20], 故鉴定化合物 **11** 为 3 α -羟基-贝壳杉烷-16-烯。

化合物 **12**: 白色细针晶 (甲醇)。 $^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, CD_3COCD_3) δ : 4.81 (1H, d, $J=2.0$ Hz, H-17 α), 4.59 (1H, s, $J=2.4$ Hz, H-17 β), 0.95 (3H, s, H-18), 1.31 (3H, s, H-20), 3.06 (3H, s, H-OCH₃); $^{13}\text{C-NMR}$ (150 MHz, CD_3COCD_3) δ : 37.7 (t, C-1), 19.2 (t, C-2), 38.0 (t, C-3), 37.6 (s, C-4), 54.9 (d, C-5), 20.6 (t, C-6), 39.8 (t, C-7), 42.9 (s, C-8), 54.0 (d, C-9), 38.0 (s, C-10), 38.0 (t, C-11), 33.2 (t, C-12), 79.0 (s, C-13), 27.4 (t, C-14), 48.0 (t, C-15), 146.3 (s, C-16), 111.6 (t, C-17), 15.5 (q, C-18), 174.7 (s, C-19), 17.6 (q, C-20), 51.7 (s, C-OCH₃)。以上数据与文献报道基本一致^[21], 故鉴定化合物 **12** 为 13 α -羟基-16-烯-贝壳杉烷-18-酸甲酯。

4 讨论

二萜类化合物在医学界是一类重要的化合物, 通过大量植物的筛选, 美国国立肿瘤化疗服务中心认为二萜是 5 类最有开发潜力的抗癌活性成分之一。三宝木属植物中有多种二萜类化合物成分, 在抗肿瘤、抗病毒、抗菌等方面具有较强的活性, 而瑞香烷型二萜则是其中的研究重点。本研究分离得到 12 个二萜类化合物, 均为首次从黄花三宝木中分离得到, 其中的化合物 **1** (trigoxyphin A) 为瑞香烷型二萜, 已被证明对人白血病细胞 (HL-60) 和人肺癌细胞 (A549) 具有细胞毒活性^[22-24]。本研究结果能够为黄花三宝木中二萜类化学成分研究提供依据。

参考文献

- [1] 丘华兴, 陈秀香. 广西大戟科资料 [J]. 广西植物, 1992, 12(3): 209-214.
- [2] Kanchanapoom T, Kasai R, Chumsri P, et al. Lotthanongine, an unprecedented flavonoidal indole alkaloid from the roots of Thai medicinal plant, *Trigonostemon reidioides* [J]. *Tetrahedron Lett*, 2002, 43(16): 2941-2943.
- [3] Li X Y, Mei W L, Zuo W J, et al. Two new compounds from *Trigonostemon heterophyllus* [J]. *Phytochem Lett*, 2012, 5(1): 41-44.
- [4] Li S F, Di Y T, He H P, et al. Trigonoines A and B, two novel alkaloids from the leaves of *Trigonostemon lii* [J]. *Tetrahedron Lett*, 2011, 52(25): 3186-3188.
- [5] Yang B, Meng Z Q, Li Z L, et al. Three daphnane

- diterpenoids from *Trigonostemon xyphophylloides* [J]. *Phytochem Lett*, 2015, 11(1): 270-274.
- [6] Li S F, Zhang Y, Li Y, *et al.* β -Carboline alkaloids from the leaves of *Trigonostemon lii* Y. T. Chang [J]. *Bioorg Med Chem Lett*, 2012, 22(6): 2296-2299.
- [7] Zhu Q, Tang C P, Ke C Q, *et al.* Constituents of *Trigonostemon chinensis* [J]. *J Nat Prod*, 2010, 73(1): 40-44.
- [8] Jayasuriya H, Zink D L, Borris R P, *et al.* Redioides B-E, potent insecticides from *Trigonostemon reidioides* [J]. *J Nat Prod*, 2004, 67(2): 228-231.
- [9] 余 丽, 梅文莉, 左文健, 等. 剑叶三宝木枝条中的抗菌活性成分研究 [J]. 时珍国医国药, 2013, 24(3): 591-593.
- [10] 马珊珊. 黄花三宝木枝条的生物活性成分研究 [D]. 大理: 大理学院, 2013.
- [11] 何 翊. 黄花三宝木化学成份及其生物活性研究 [D]. 南宁: 广西大学, 2012.
- [12] Lin B D, Han M L, Ji Y C, *et al.* Trigoxypin A-G: Diterpenes from *Trigonostemon xyphophylloides* [J]. *J Nat Prod*, 2010, 73(7): 1301-1305.
- [13] 张德志. 万年蒿中两个新贝壳杉烷型二萜的分离与结构测定 [J]. 天然产物研究与开发, 1997, 10(4): 34-37.
- [14] 侯爱君, 姜 北, 杨 辉, 等. 旱生香茶菜中三个新的对映-贝壳杉烷型二萜 [J]. 云南植物研究, 2000, 22(2): 197-200.
- [15] 李存芳, 刘 勇, 董 玫, 等. 南方红豆杉化学成分的研究进展 [J]. 中草药, 2007, 38(8): 1121-1132.
- [16] 张 凤. 五种药用植物的化学成分研究 [D]. 上海: 第二军医大学, 2011.
- [17] 田 琪. 中药地锦草抗活性成分研究 [D]. 北京: 中国人民解放军军事医学科学院, 2010.
- [18] 唐贵华. 三宝木新化学成分与影响线虫 *coelomocvte* 表型的成分筛选 [D]. 昆明: 中国科学院昆明植物研究所, 2013.
- [19] 王 媛, 邹忠梅. 巴豆属植物中二萜类成分研究概况 [J]. 国际中医中药杂志, 2006, 28(1): 17-19.
- [20] 吴月霞, 张 伟, 李继成, 等. 尾叶香茶菜化学成分的研究 [J]. 中草药, 2011, 42(12): 2402-2406.
- [21] 王彩芳. 三张菊科植物及一众瑞香科植物化学成分研究 [D]. 杭州: 浙江大学, 2008.
- [22] Chen H D, He X F, Ai J, *et al.* Trigochilides A and B, two highly modified daphnane-type diterpenoids from *Trigonostemon chinensis* [J]. *Org Lett*, 2009, 11(18): 4080-4083.
- [23] Chen H D, Yang S P, He X F, *et al.* Trigochinins D-I: Six new daphnane-type diterpenoids from *Trigonostemon chinensis* [J]. *Tetrahedron*, 2010, 66(27): 5065-5070.
- [24] Chen H D, Yang S P, He X F, *et al.* Trigochinins A-C: Three new daphnane-type diterpenoids from *Trigonostemon chinensis* [J]. *Org Lett*, 2010, 12(6): 1168-1171.