

云实种子中 1 个新异构卡山烷二萜

向芳芳¹, 刘一涵¹, 田云刚¹, 王建霞¹, 魏 华^{1,2,3*}

1. 吉首大学生物资源与环境科学学院, 湖南 吉首 416000

2. 吉首大学 植物资源保护与利用湖南省高校重点实验室, 湖南 吉首 416000

3. 国家中药现代化工程技术研究中心土家医药分中心, 湖南 吉首 416000

摘要: 目的 研究民间药用植物云实 *Caesalpinia decapetala* 种子的化学成分。方法 采用硅胶、Sephadex LH-20 等柱色谱技术对云实种子的乙醇提取物进行前处理, 运用半制备高效液相进行分离制备, 根据 NMR、ESI-MS、CD 等波谱数据鉴定化合物结构。结果 从云实种子的氯仿部位浸膏中分离得到了 8 个卡山烷二萜类化合物, 分别鉴定为 1 α ,6 α ,7 β -triacetox-14 α -methoxy-vouacapen-5 α -ol (1)、caesalmin F (2)、neocaesalpin MP (3)、1-deacteoxy-1-oxocaesalmin C (4)、neocaesalpin AA (5)、bonducellpin C (6)、bonducellpin E (7)、neocaesalpin N (8)。结论 化合物 1 为 1 个新化合物, 命名为云实二萜 A, 化合物 1 和 2 为 1 对 C-14 位差向异构体; 化合物 3~7 为首次从云实种子中分离得到。

关键词: 豆科; 云实; 卡山烷型二萜; 云实二萜 A; 差向异构体

中图分类号: R284.1 文献标志码: A 文章编号: 0253-2670(2018)15-3567-05

DOI: 10.7501/j.issn.0253-2670.2018.15.014

A new isomerism cassane diterpenes from seeds of *Caesalpinia decapetala*

XIANG Fang-fang¹, LIU Yi-han¹, TIAN Yun-gang¹, WANG Jian-xia¹, WEI Hua^{1,2,3}

1. College of Biology and Environmental Science, Jishou University, Jishou 416000, China

2. Key Laboratory of Plant Resources Conservation and Utilization, Jishou University, Jishou 416000, China

3. Tujia Medicine Research Center, National Engineering Research Center for Modernization of Traditional Chinese Medicine, Jishou 416000, China

Abstract: Objective To study the chemical constituents from the medicinal herb of *Caesalpinia decapetala*. **Methods** Silica gel and Sephadex LH-20 column chromatography techniques were used as pretreatments for ethanol extract of the seeds of *C. decapetala*, and then semi-preparative HPLC technique was used. **Results** Eight cassane diterpenes were isolated from the chloroform extract of *C. decapetala*. According to NMR, ESI-MS, and CD spectrum data, they were identified as 1 α ,6 α ,7 β -triacetox-14 α -methoxy-vouacapen-5 α -ol (1), caesalmin F (2), neocaesalpin MP (3), 1-deacteoxy-1-oxocaesalmin C (4), neocaesalpin AA (5), bonducellpin C (6), bonducellpin E (7), and neocaesalpin N (8). **Conclusion** Compound 1 is a new compound and named as caediterpene A, compound 1—2 are a pair of epimeric diterpenes, and compounds 3—7 are obtained for the first time from the seeds of *C. decapetala*. **Key words:** Fabaceae; *Caesalpinia decapetala* (Roth) Alston; Cassane-type diterpenes; caediterpene A; epimer

云实 *Caesalpinia decapetala* (Roth) Alston 为豆科 (Leguminosae) 云实属 *Caesalpinia* Linn. 植物, 又名“药王子”“牛王刺”“朝天子”“倒挂刺”等^[1], 在我国南部地区常野生于山坡、岩旁、林边、河边或灌木丛中^[2], 具有清热、除湿、杀虫之功效, 民间常用于治疗痢疾、疟疾、消渴、小儿疳积等疾病。

目前, 有关云实化学成分的研究报道较少, 只有少数学者从中发现了黄酮和甾体类物质^[3-4], 然而, 该属其他植物的种子中被发现含有大量结构新颖的卡山烷二萜类化合物, 该类结构具有显著的药理活性, 包括抗肿瘤、抗炎、抗病毒、抗菌等^[5-11]。因此, 为了寻找该类活性成分, 课题组基于同属植物化学

收稿日期: 2018-04-07

基金项目: 湖南省教育厅优秀青年项目 (16B213); 中药饮片质量保障系统研究 (一) 项目 (201507002); 湖南省重点学科建设项目 (JSU0713); 吉首大学科研平台开放基金项目 (JSK2017YX008)

作者简介: 向芳芳 (1990—), 女, 在读硕士, 研究方向为民族药活性成分。Tel: 18211001359 E-mail: 270188308@qq.com

*通信作者 魏 华, 副教授, 硕士生导师, 研究方向为民族药活性成分。Tel: (0743)8564416 E-mail: weihua20@126.com

成分相近的原则对云实种子进行了化学成分研究, 从其乙醇提取物氯仿部位浸膏中分离得到8个卡山烷二萜类化合物, 分别鉴定为 1 α ,6 α ,7 β -triacetox-14 α -methoxy-vouacapen-5 α -ol (1)、caesalmin F (2)、neocaesalpin MP (3)、1-deacteoxy-1-oxocaesalmin C (4)、neocaesalpin AA (5)、bonducellpin C (6)、bonducellpin E (7)、neocaesalpin N (8)。其中, 化合物1为1新化合物, 命名为云实二萜A; 与化合物2为1对C-14位差向异构体, 结构见图1。化合物3~7为首次从云实种子中分离得到。

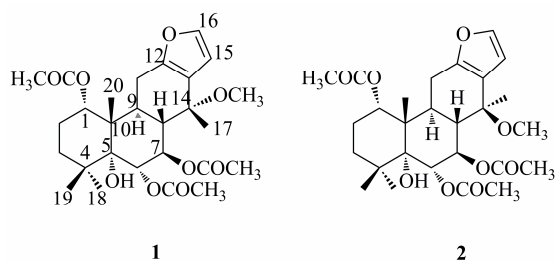


图1 化合物1和2的结构

Fig. 1 Structures of compounds 1—2

1 仪器与材料

Bruker Avance III 600 型核磁共振波谱仪 (布鲁克仪器有限公司); 赛默飞世尔 LTQ-Orbitrap XL 液质联用仪 (赛默飞世尔科技有限公司); BYLABUV-III 紫外灯 (北京炳洋科技有限公司); Shimadzu UV2550 紫外光谱仪; FTIR-8400S 红外光谱仪; Lumtech 高效液相色谱仪 (K501 四元低压半制备); RE-2000A 型旋转蒸发仪 (上海振捷实验设备有限公司); 柱色谱用硅胶, 薄层色谱用硅胶 G、H、GF₂₅₄ 均为青岛海洋化工有限公司; Sephadex LH-20 凝胶为 Pharmacia 公司产品; ODS 填料为日本三菱化学公司产品, 常规试剂均为分析纯。

云实种子采于广西南宁市, 经吉首大学生物资源与环境科学学院张代贵教授鉴定为云实 *Caesalpinia decapetala* (Roth) Alston 的干燥种子, 标本 (JIU.WU20130912) 现保存于湖南吉首大学。

2 提取与分离

云实种子 (1.0 kg) 干燥后粉碎过 80 目筛, 药材粉末加 10 倍量乙醇加热回流提取 3 次, 每次 2 h, 合并提取液, 减压回收溶剂, 浓缩后得总浸膏 62.0 g。云实种子总浸膏经 100~200 目硅胶拌样, 依次用石油醚、氯仿、醋酸乙酯、丙酮和甲醇洗脱, 洗脱液减压浓缩至干。最终得到石油醚部位浸膏 12.6 g、氯仿部位浸膏 8.7 g、醋酸乙酯部位浸膏 6.3 g、

丙酮部位浸膏 5.9 g、甲醇部位浸膏 17.4 g。

取氯仿部位浸膏 8.7 g 经硅胶柱色谱 (100~200 目) 分离, 氯仿-甲醇 (1:0→0:1) 梯度洗脱, 得到 9 个流分 Fr A~I。Fr. B (0.6 g) 部位经 Sephadex LH-20 色谱洗脱, 进一步经 ODS 中压色谱柱依次用 30%、50%、70%、80%、90%、100% 甲醇洗脱, 分离得到化合物 3 (17.2 mg)、5 (1.4 mg)、6 (27.8 mg)、8 (14.4 mg); Fr. D (1.3 g) 部位经硅胶 (300~400 目) 柱色谱反复分离纯化得到化合物 7 (7.2 mg); Fr. F (1.2 g) 部位经硅胶 (200~300 目) 柱色谱反复分离得到化合物 4 (8.1 mg); Fr. H (0.74 g) 部位经 Sephadex LH-20 柱色谱洗脱, 除去色素类物质, 进一步经 ODS 中压色谱柱依次用 30%、50%、60%、70%、80%、90% 甲醇洗脱。70% 甲醇洗脱液经高效液相色谱分离纯化 (YMC-Pack ODS-A, 250 mm×10 mm, 5 μ m), 流动相为甲醇-水, 体积流量 2 mL/min, 检测波长 210 nm, 得到 C-14 位 R 与 S 异构体的混合物 11.6 mg (t_R =27.8 min), 混合物进一步经手性柱 (CHIRALPAK® AD-H, 250 mm×10 mm, 5 μ m) 分离得到化合物 1 (3.1 mg, t_R =17.6 min) 和 2 (6.8 mg, t_R =17.9 min)。

3 结构鉴定

化合物 1: 白色粉末 (氯仿)。mp 175~176 °C; $[\alpha]_D^{20} +65.4^\circ$ (c 0.10, MeOH); HR-ESI-MS m/z : 529.240 7 $[M + Na]^+$ (计算值 529.241 4, C₂₇H₃₈O₉Na), 确定分子式为 C₂₇H₃₈O₉, 不饱和度为 9。UV 末端吸收峰 λ_{max} (log ϵ): 228 (3.72) nm。红外光谱显示结构中存在羟基 (3 551 cm⁻¹)、甲基 (2 938, 2 862 cm⁻¹)、酯键 (1 720 cm⁻¹)、双键 (1 644 cm⁻¹) 等特征信号峰。

¹H-NMR 谱 (表 1) 显示结构中存在 8 个甲基信号, 包括 4 个角甲基 δ_H 1.12 (3H, s), 1.13 (3H, s), 1.22 (3H, s), 1.38 (3H, s); 3 个乙酰甲基 δ_H 1.96 (3H, s), 2.07 (6H, s); 1 个甲氧基 δ_H 3.15 (3H, s); 3 个连氧次甲基信号 δ_H 4.85 (1H, d, J = 1.2 Hz, H-1), 5.46 (1H, d, J = 8.4 Hz, H-6), 5.82 (1H, d, J = 8.4 Hz, H-7)。2 个相互耦合的烯氢质子 δ_H 6.34 (1H, d, J = 1.8 Hz, H-15), 7.24 (1H, d, J = 1.8 Hz, H-16) 提示结构中存在稠合呋喃环结构单元。¹³C-APT 谱 (表 1) 共给出 27 个碳信号, 包括 8 个甲基碳 (4 个角甲基碳 δ_C 17.0, 25.1, 30.7, 33.9; 3 个酰甲基 δ_C 21.5, 21.9, 21.9; 1 个甲氧基 δ_C 51.5); 3 个亚甲基碳, 7 个次甲基碳 (包括 3 个连氧碳 δ_C 72.4、76.0、76.2, 2

表 1 化合物 1 和 2 的 NMR 数据 (600/150 MHz, CDCl₃)Table 1 NMR Data (600/150 MHz, CDCl₃) for compounds 1 and 2

碳位	1		2	
	δ_C , type	δ_H	δ_C , type	δ_H
1	72.4, CH	4.85 (d, $J = 1.2$ Hz)	73.4, CH	4.86 (d, $J = 1.2$ Hz)
2	23.1, CH ₂	1.72 (m), 1.89 (m)	22.8, CH ₂	1.73 (m), 1.87 (m)
3	32.5, CH ₂	1.06 (m), 1.78 (m)	32.4, CH ₂	1.08 (m), 1.76 (m)
4	38.7, C		38.6, C	
5	79.1, C		79.3, C	
6	76.0, CH	5.46 (d, $J = 8.4$ Hz)	75.5, CH	5.44 (d, $J = 8.4$ Hz)
7	76.2, CH	5.82 (t, $J = 8.4$ Hz)	75.9, CH	5.75 (d, $J = 8.4$ Hz)
8	38.8, CH	2.12 (m)	39.0, CH	2.28 (m)
9	35.2, CH	2.92 (m)	35.8, CH	2.68 (m)
10	44.5, C		45.1, C	
11	22.3, CH ₂	2.33 (m), 2.39 (m)	22.2, CH ₂	2.40 (m), 2.44 (m)
12	151.1, C		150.0, C	
13	119.9, C		122.5, C	
14	72.7, C		78.2, C	
15	109.4, CH	6.34 (d, $J = 1.8$ Hz)	108.1, CH	6.22 (d, $J = 1.8$ Hz)
16	141.1, CH	7.24 (d, $J = 1.8$ Hz)	142.0, CH	7.23 (d, $J = 1.8$ Hz)
17	33.9, CH ₃	1.38 (s)	25.0, CH ₃	1.49 (s)
18	30.7, CH ₃	1.13 (s)	30.7, CH ₃	1.15 (s)
19	25.1, CH ₃	1.12 (s)	25.3, CH ₃	1.14 (s)
20	17.0, CH ₃	1.22 (s)	17.5, CH ₃	1.28 (s)
OCOCH ₃ -1	29.5, CH ₃	2.07 (s)	20.2, CH ₃	2.06 (s)
OCOCH ₃ -1	170.3, C		170.9, C	
OCOCH ₃ -6	20.9, CH ₃	1.96 (s)	20.4, CH ₃	1.98 (s)
OCOCH ₃ -6	170.9, C		171.3, C	
OCOCH ₃ -7	20.9, CH ₃	2.07 (s)	20.8, CH ₃	2.08 (s)
OCOCH ₃ -7	171.1, C		171.2, C	
OCH ₃ -14	51.5, CH ₃	3.15 (s)	50.2, CH ₃	3.00 (s)

个烯碳 δ_C 109.4、141.1), 9 个季碳 (包括 2 个烯碳 δ_C 151.1, 119.9; 3 个酯碳 δ_C 169.3, 170.9, 171.1; 2 个连氧碳 δ_C 79.1, 72.7)。上述碳数目说明化合物 1 为典型的二萜结构类型, 结合关键碳信号包括耦合呋喃环和乙酰基, 推断该二萜的基本结构为含有乙酰基取代的四环类耦合呋喃型卡山烷二萜^[12-14]。

¹H-¹H COSY (图 2) 显示 H-1/H-2/H-3 存在相关; H-6/H-7/H-8/H-9/H-11 存在相关; H-15/H-16 存在相关, 3 个片段进一步证实了上述结构类型。HMBC 谱中发现, δ_H 4.85 (d, $J = 1.2$ Hz, H-1) 与 δ_C 169.3 (-OCO-) 存在远程相关, δ_H 5.46 (d, $J = 8.4$ Hz, H-6) 与 δ_C 170.9 (-OCO-) 存在远程相关, δ_H 5.82 (d, $J = 8.4$ Hz, H-7) 与 δ_C 171.1 (-OCO-) 存在远程相关, 说明 3 个乙酰基分别取代在 C-1、C-6 和 C-7 位上。进一步分析 HMBC 谱(图 2)显示, δ_H 3.1 (3H,

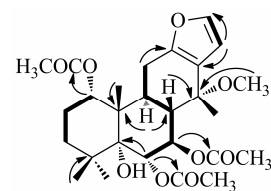


图 2 化合物 1 的重要 ¹H-¹H COSY (—) 和 HMBC (↷) 相关

Fig. 2 Key ¹H-¹H COSY (—) and HMBC (↷) correlations of compound 1

s) 与 δ_C 72.7 (C-14) 存在远程相关, 判定甲氧基取代在 C-14 位。该化合物的相对构型由 NOESY 谱确定。在 NOESY 谱中, H-1 与 H₃-20 存在远程相关, 提示 1-OAc 处于 α 位; H-6 与 H-8、H-7 与 H-9 分别存在相关, 说明 6-OAc 处于 α 位, 7-OAc 处于 β 位; 另外 H₃-17 和 H-8 存在相关, 说明 H₃-17 处于

β 位, 考虑到卡山烷类二萜为云实属植物的特征性成分, 已发现的此类二萜中 H-5、H-9 均为 α 构型, H-8、H₃-20 为 β 构型, 因此基于生物合成途径的考虑, 化合物 **1** 立体构型如图 1 所示。通过比较两者的数据发现化合物 **1** 为 **2** 的 C-14 位差向异构体^[15]。然而, 目前报道的卡山烷二萜中 C-14 位多为 *S* 构型, *R* 构型较为少见, 为了进一步对两者 C-14 的构型进行确定, 将两者的 CD 光谱进行了比对。在 CD 谱中, 由于稠合呋喃环的 π - π 电子跃迁效应, 化合物 **1** 在 223 nm ($\Delta\epsilon$ +9.8) 处出现正的 Cotton 效应, 化合物 **2** 在 223 nm ($\Delta\epsilon$ -7.3) 处出现负的 Cotton 效应, 提示化合物 **1** 的 C-14 为 *R* 构型^[16]。综上所述, 将化合物 **1** 的结构确定为 1 α ,6 α ,7 β -triacetox-14 α -methoxyvouacapen-5 α -ol, 命名为 epimer-caesalmin F, 该化合物为一较为少见的 C-14 位为 *R* 构型的新卡山烷二萜类化合物。

化合物 **2**: 白色粉末 (氯仿)。mp 173~174 °C; $[\alpha]_D^{20}$ +27.6° (*c* 0.25, MeOH); ESI-MS m/z : 529 $[M+Na]^+$, 确定分子式为 C₂₇H₃₈O₉, 不饱和度为 9。UV 末端吸收峰 λ_{max} (log ϵ): 220 (3.75) nm。红外光谱显示结构中存在羟基 (3 448 cm⁻¹)、甲基 (2 932, 2 854 cm⁻¹)、酯键 (1 726 cm⁻¹)、双键 (1 641 cm⁻¹) 等特征信号峰。NMR 数据见表 1。以上数据与文献报道一致^[15], 故将化合物 **2** 鉴定为 caesalmin F。

化合物 **3**: 无色粉末, 易溶于氯仿、甲醇。ESI-MS m/z : 561 $[M+Na]^+$ 。¹H-NMR (600 MHz CDCl₃) δ : 4.84 (1H, d, J = 2.4 Hz, H-1), 5.42 (1H, d, J = 8.4 Hz, H-6), 5.62 (1H, t, J = 8.4 Hz, H-7), 6.06 (1H, s, H-15), 1.53 (3H, s, H-17), 1.09 (3H, s, 18-CH₃), 1.09 (3H, s, 19-CH₃), 1.13 (3H, s, 20-CH₃), 2.10 (3H, s, 1-OCOCH₃), 1.96 (3H, s, 6-OCOCH₃), 2.04 (3H, s, 7-OCOCH₃) 3.13 (3H, s, 12-OCH₃); ¹³C-NMR (150 MHz, CDCl₃) δ : 72.7 (C-1), 22.5 (C-2), 32.4 (C-3), 38.7 (C-4), 79.4 (C-5), 75.0 (C-6), 75.4 (C-7), 51.0 (C-8), 33.8 (C-9), 44.7 (C-10), 37.4 (C-11), 106.7 (C-12), 172.5 (C-13), 75.1 (C-14), 116.9 (C-15), 168.9 (C-16), 20.1 (C-17), 30.6 (C-18), 24.6 (C-19), 16.9 (C-20), 169.2, 21.2 (1-OCOCH₃), 170.5, 21.7 (6-OCOCH₃), 170.9, 21.5 (7-OCOCH₃), 50.9 (12-OCH₃)。以上数据与文献报道一致^[17], 故鉴定化合物 **3** 为 neocaesalpin MP。

化合物 **4**: 无色固体, 易溶于氯仿、甲醇。ESI-MS m/z : 453 $[M+Na]^+$ 。¹H-NMR (600 MHz, CDCl₃) δ : 5.59 (1H, m, H-6), 5.52 (1H, t, J = 8.4 Hz, H-7), 6.39

(1H, d, J = 1.8 Hz, H-15), 7.21 (1H, d, J = 1.8 Hz, H-16), 5.03 (1H, d, J = 2.4 Hz, H-17a), 4.77 (1H, d, J = 2.4 Hz, H-17b), 1.15 (3H, s, 18-CH₃), 1.29 (3H, s, 19-CH₃), 1.52 (3H, s, 20-CH₃), 1.96 (3H, s, 6-OCOCH₃), 2.10 (3H, s, 7-OCOCH₃); ¹³C-NMR (150 MHz, CDCl₃) δ : 212.3 (C-1), 35.6 (C-2), 39.4 (C-3), 39.1 (C-4), 82.9 (C-5), 75.2 (C-6), 74.1 (C-7), 42.3 (C-8), 39.3 (C-9), 55.2 (C-10), 21.3 (C-11), 152.4 (C-12), 119.3 (C-13), 138.9 (C-14), 106.6 (C-15), 141.8 (C-16), 104.8 (C-17), 29.3 (C-18), 21.9 (C-19), 16.5 (C-20), 170.0, 21.5 (6-OCOCH₃), 171.4, 21.8 (7-OCOCH₃)。以上数据与文献报道一致^[17], 故鉴定化合物 **4** 为 1-deacteoxy-1-oxocaesalmin C。

化合物 **5**: 白色粉末, 易溶于氯仿、甲醇。ESI-MS m/z : 503 $[M+Na]^+$ 。¹H-NMR (600 MHz, CDCl₃) δ : 5.25 (1H, d, J = 2.4 Hz, H-1), 5.27 (1H, m, H-2), 1.41 (3H, s, 17-CH₃), 1.09 (3H, s, 18-CH₃), 1.10 (3H, s, 19-CH₃), 1.15 (3H, s, 20-CH₃), 2.16 (3H, s, 1-OCOCH₃), 1.97 (3H, s, 2-OCOCH₃), 3.14 (3H, s, 12-OCH₃); ¹³C-NMR (150 MHz, CDCl₃) δ : 74.5 (C-1), 67.2 (C-2), 35.9 (C-3), 40.3 (C-4), 76.7 (C-5), 25.3 (C-6), 19.2 (C-7), 47.5 (C-8), 34.3 (C-9), 45.1 (C-10), 37.2 (C-11), 107.2 (C-12), 172.9 (C-13), 74.9 (C-14), 115.5 (C-15), 169.0 (C-16), 20.3 (C-17), 28.3 (C-18), 25.7 (C-19), 17.0 (C-20), 169.0, 21.1 (1-OCOCH₃), 170.4, 20.9 (2-OCOCH₃), 50.9 (12-OCH₃)。以上数据与文献报道一致^[18], 故鉴定化合物 **5** 为 neocaesalpin AA。

化合物 **6**: 白色粉末, 易溶于氯仿、甲醇。ESI-MS m/z : 443 $[M+Na]^+$ 。¹H-NMR (600 MHz, CDCl₃) δ : 4.88 (1H, brs, H-1), 6.13 (1H, d, J = 1.8 Hz, H-15), 7.21 (1H, d, J = 1.8 Hz, H-16), 1.02 (3H, s, 18-CH₃), 1.06 (3H, s, 19-CH₃), 1.16 (3H, s, 20-CH₃), 2.08 (3H, s, 1-OCOCH₃), 3.71 (3H, s, 17-OCH₃); ¹³C-NMR (150 MHz, CDCl₃) δ : 75.7 (C-1), 22.6 (C-2), 30.1 (C-3), 38.8 (C-4), 78.7 (C-5), 36.2 (C-6), 73.4 (C-7), 42.6 (C-8), 36.7 (C-9), 43.8 (C-10), 21.6 (C-11), 150.2 (C-12), 113.9 (C-13), 46.6 (C-14), 108.7 (C-15), 141.5 (C-16), 176.1 (C-17), 28.1 (C-18), 25.1 (C-19), 17.8 (C-20), 169.1, 21.5 (1-OCOCH₃), 52.2 (17-OCH₃)。以上数据与文献报道一致^[19], 故鉴定化合物 **6** 为 bonducellpin C。

化合物 **7**: 无色粉末状固体, 易溶于氯仿、甲醇。ESI-MS m/z : 457 $[M+Na]^+$ 。¹H-NMR (600 MHz,

CDCl₃) δ : 4.05 (1H, d, J = 8.4 Hz, H-6), 5.09 (1H, t, J = 8.4 Hz, H-7), 6.09 (1H, d, J = 1.8 Hz, H-15), 7.20 (1H, d, J = 1.8 Hz, H-16), 1.26 (3H, s, 18-CH₃), 1.39 (3H, s, 19-CH₃), 1.44 (3H, s, 20-CH₃), 2.06 (3H, s, 7-OCOCH₃), 3.71 (3H, s, 17-OCH₃); ¹³C-NMR (150 MHz, CDCl₃) δ : 212.8 (C-1), 35.4 (C-2), 37.5 (C-3), 37.3 (C-4), 81.8 (C-5), 74.4 (C-6), 80.8 (C-7), 38.5 (C-8), 37.8 (C-9), 54.9 (C-10), 24.2 (C-11), 151.6 (C-12), 112.0 (C-13), 46.0 (C-14), 108.3 (C-15), 141.4 (C-16), 173.6 (C-17), 28.8 (C-18), 27.7 (C-19), 14.8 (C-20), 170.8, 21.1 (7-OCOCH₃), 52.1 (17-OCH₃)。以上数据与文献报道一致^[20], 故鉴定化合物 **7** 为 bonducellpin E。

化合物 **8**: 无色粉末, 易溶于氯仿、甲醇。ESI-MS m/z : 475 [M+Na]⁺。¹H-NMR (600 MHz, CDCl₃) δ : 4.87 (1H, s, H-1), 4.04 (1H, m, H-7), 1.02 (3H, s, 18-CH₃), 1.03 (3H, s, 19-CH₃), 1.05 (3H, s, 20-CH₃), 2.14 (3H, s, 1-OCOCH₃), 3.74 (3H, s, 17-OCH₃); ¹³C-NMR (150 MHz, CDCl₃) δ : 75.1 (C-1), 22.9 (C-2), 30.1 (C-3), 38.4 (C-4), 78.8 (C-5), 36.6 (C-6), 72.0 (C-7), 48.3 (C-8), 36.1 (C-9), 43.6 (C-10), 21.7 (C-11), 104.6 (C-12), 165.7 (C-13), 48.9 (C-14), 114.9 (C-15), 169.8 (C-16), 172.7 (C-17), 28.0 (C-18), 24.8 (C-19), 17.6 (C-20), 169.7, 21.7 (1-OCOCH₃), 52.6 (17-OCH₃)。以上数据与文献报道一致^[21], 故鉴定化合物 **8** 为 neocaesalpin N。

参考文献

- [1] 魏小华. 云实的化学成分研究进展 [J]. 广州化工, 2012, 40(6): 25-27.
- [2] 南京中医药大学. 中药大辞典 [M]. 上海: 上海科学技术出版社, 2005.
- [3] 张琼, 刘雪婷, 梁敬钰, 等. 云实的化学成分 [J]. 中国天然药物, 2008, 6(3): 168-172.
- [4] 李茂星, 贾正平, 张承忠, 等. 云实化学成分研究 (II) [J]. 中草药, 2004, 25(11): 741-742.
- [5] Kalauni S K, Awale S, Tezuka Y, et al. Antimalarial activity of cassane-and norcassane-type diterpenes from *Caesalpinia crista* and their structure-activity relationship [J]. *Biol Pharm Bull*, 2006, 29(5): 1050-1052.
- [6] Dickson R A, Houghton P J, Hylands P J. Antibacterial and antioxidant cassane diterpenoids from *Caesalpinia benthamiana* [J]. *Phytochemistry*, 2007, 68(10): 1436-1441.
- [7] Jabbar A, Zaman M A, Iqbal Z, et al. Anthelmintic activity of *Chenopodium album* (L.) and *Caesalpinia crista* (L.) against trichostrongylid nematodes of sheep [J]. *J Ethnopharmacol*, 2007, 114(1): 86-91.
- [8] Hou Y, Cao S, Brodie P, et al. Antiproliferative Cassane diterpenoids of *Cordyla madagascariensis* ssp. *madagascariensis* from the Madagascar Rainforest [J]. *J Nat Prod*, 2008, 71(1): 150-152.
- [9] Yadav P P, Maurya R, Sarkar J, et al. Cassane diterpenes from *Caesalpinia bonduc* [J]. *Phytochemistry*, 2009, 70(2): 256-261.
- [10] Promsawan N, Kittakoop P, Boonphong S, et al. Antitubercular cassane furanoditerpenoids from the roots of *Caesalpinia pulcherrima* [J]. *Planta Med*, 2003, 69(8): 776-777.
- [11] Dimayuga R E, Espinoza J A, Garcia A, et al. Two new cassane-type diterpenes from *Calliandra californica* with antituberculosis and cytotoxic activities [J]. *Planta Med*, 2006, 72(8): 756-761.
- [12] Jiang R W, But P P H, Ma S C, et al. Structure and antiviral properties of macrocaesalmin, a novel cassane furanoditerpenoid lactone from the seeds of *Caesalpinia minax* Hance [J]. *Tetrahedron Lett*, 2002, 43(13): 2415-2418.
- [13] Jiang R W, But P P H, Ma S C, et al. Furanoditerpenoid lactones from the seeds of *Caesalpinia minax* Hance [J]. *Phytochemistry*, 2001, 57(4): 517-521.
- [14] Wei H, Zhang J, Liu Y, et al. Cassane diterpenes from the seeds of *Caesalpinia decapetala* [J]. *Acta Pharm Sinica*, 2016, 51(9): 1441-1444.
- [15] Dong R, Yuan J, Wu S, et al. Anti-inflammation furanoditerpenoids from *Caesalpinia minax* Hance [J]. *Phytochemistry*, 2015, 117: 325-331.
- [16] Mitsui T, Ishihara R, Hayashi K, et al. New cassane-type diterpenoids of *Caesalpinia echinata* (Leguminosae) exhibiting NF- κ B inhibitory activities [J]. *Chem Pharm Bull*, 2014, 62(3): 267-263.
- [17] Kalauni S K, Awale S, Tezuka Y, et al. Methyl migrated cassane-type furanoditerpenes of *Caesalpinia crista* from Myanmar [J]. *Chem Pharm Bull*, 2005, 53(10): 1300-1304.
- [18] Ma G X, Xu X D, Ca L, et al. Cassane-type diterpenes from the seeds of *Caesalpinia minax* with their antineoplastic activity [J]. *Planta Med*, 2012, 78(12): 1288-1289.
- [19] Sonia R P, Winston F T. Bonducellpins A-D, new cassane furanoditerpenes of *Caesalpinia bonduc* [J]. *J Nat Prod*, 1997, 60(12): 1220-1221.
- [20] Pudhom K, Sommit D, Suwankitti N, et al. Cassane furanoditerpenoids from the seed kernels of *Caesalpinia bonduc* from Thailand [J]. *J Nat Prod*, 2007, 70(9): 1542-1544.
- [21] Li D M, Ma L, Liu G M, et al. Cassane diterpene lactones from the seed of *Caesalpinia minax* Hance [J]. *Chem Biodivers*, 2006, 3(11): 1260-1265.