·实验研究·

# 麻疯树地上部分中倍半萜和环肽类成分

徐俊驹[1,2],谭宁华[1]

(1 中国科学院 昆明植物研究所植物化学与西部植物资源持续利用国家重点实验室,昆明 650201;
2 云南农业大学烟草学院,昆明 650201)

[摘要] 目的:研究麻疯树(*Jatropha curcas* Linn.)地上部分的化学成分。方法:采用正/反相硅胶柱色谱和 HPLC 等色谱手段进行化学成分的分离纯化,根据波谱数据鉴定化合物结构。结果:从麻疯树地上部分的甲醇提取物中共分得 7 个倍半萜类成分和 2 个环肽类成分,鉴定其结构分别为八氢-4-羟基-3α-甲基-7-亚甲基-α-(1-甲基乙基)-1*H*-茚-1-甲醇(**1**)、10α-羟基-15-酮基-α-杜松醇(**2**)、15-酮基-T-杜松醇(**3**)、3α,4β,9β*H*-10α-甲基异胡萝卜-5-烯-11-醛(**4**)、(±)-1β,6α-二羟基-桉叶-4(15)-烯(**5**)、二氢吐叶醇(**6**)、(3*S*,5*R*,6*S*,7*E*)-3,5,6-三羟基-7-大柱烯-9-酮(**7**)、麻疯树环肽 A(**8**)、麻疯树环肽 B(**9**)。结论:倍半萜类成分 **1**~**7** 为首次从该属植物中分离得到。

[关键词] 大戟科;麻疯树;倍半萜;环肽

[中图分类号] R932 [文献标志码] A [文章编号] 1003-3734(2013)06-0713-06

# Sesquiterpenes and cyclopeptides from the aerial parts of *Jatropha curcas* Linn.

XU Jun-ju[1,2], TAN Ning-hua[1]

(1 *State Key Laboratory of Phytochemistry and Plant Resources in West China, Kunming Institute of Botany, Chinese Academy of Sciences, Kunming* 650201, *China*; 2 *College of Tobacco Science, Yunnan Agricultural University, Kunming* 650201, *China*)

[Abstract] **Objective:** To study the chemical constituents extracted from the aerial parts of *Jatropha curcas*. **Methods:** Various chromatography methods including silica gel column chromatography and HPLC were applied to isolate chemical constituents. The compounds were determined by spectroscopic methods including $^{1}$H-NMR, $^{13}$C-NMR and MS. **Results:** Seven sesquiterpenes (**1**~**7**) and two cyclopeptides (**8**~**9**) were obtained from the methanol extract of the aerial parts of *J. curcas* and elucidated as octahydro-4-hydroxy-3α-methyl-7-methylene-α-(1-methylethyl)-1*H*-indene-1-methanol (**1**), 10α-hydroxy-15-oxo-α-cadinol (**2**), 15-oxo-T-cadinol (**3**), 3α,4β,9β*H*-10α-methylisodauc-5-en-11-al (**4**), (±)1β,6α-dihydroxyeudesm-4(15)-ene (**5**), dihydrovomifoliol (**6**), (3*S*,5*R*,6*S*,7*E*)-3,5,6-trihydroxy-7-megastigmen-9-one (**7**), curcacyline A (**8**), and curcacyline B (**9**), respectively. **Conclusion:** Compounds **1**~**7** were isolated from the genus of Jatropha for the first time.

[Key words] Euphorbiaceae; *Jatropha curcas* Linn.; sesquiterpenes; cyclopeptides

大戟科麻疯树属植物约有 200 余种,主要分布于热带和亚热带地区,绝大多数生长在美洲和非洲热带地区[1-2],在我国分布于广东、广西、云南、贵州、福建等地区,主要含有萜类、木脂素、黄酮类成分[3-4]。该属植物麻疯树(*Jatropha curcas* Linn.)的茎皮、叶、根有散瘀消肿、止血止痒、止吐、止痛、解痉、杀虫利尿的功效,外用治疗跌打肿痛、创伤出血、皮肤瘙痒、麻疯、痢疾、慢性溃疡、关节挫伤、阴道滴虫、湿疹、脚癣;种子有泻下、催吐的功能[4]。目前

[基金项目] 国家杰出青年科学基金(30725048);国家 973 项目(2009CB522300);国家自然科学基金(31000159);云南省教育厅基金(2010Y337)

[作者简介] 徐俊驹,博士,副教授,主要从事植物化学成分研究。E-mail: junjuxu007@126.com。

[通讯作者] 谭宁华,研究员,博士生导师。联系电话:(0871)5223800,E-mail: nhtan@mail.kib.ac.cn。



© 1994-2013 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

文献报道该种植物中含有二萜、木脂素、环肽、黄酮、生物碱等成分[5-8]。为了进一步揭示其中的化学成分，并为今后的药理活性研究和新药研发奠定物质基础，作者从其地上部分分离得到7个倍半萜类成分(1~7)和2个环肽类成分(8~9)，其中化合物1~7为首次从该属植物中分离得到。

## 材　料

麻疯树(*Jatropha curcas* Linn.)采于云南昆明禄劝县，由中国科学研究院昆明植物研究所龙春林研究员鉴定。

Horiba SEPA-300旋光仪(日本Horiba公司)；VG Autospec－3000型质谱仪(英国VG公司)；Bruker AM－400和DRX－500核磁共振仪(TMS为内标，德国Bruker公司)。薄层和柱色谱硅胶均为青岛美高化工厂生产；Agilent 1100 ODS-A HPLC半制备柱(美国Agilent公司)；RP－18反相色谱柱(日本YMC公司)；CHP－20P MCI色谱柱(日本三菱公司)；所用试剂为色谱纯和分析纯。

## 方法与结果

### 1　样品处理

干燥的麻疯树地上部分35 kg，切碎，用甲醇回流提取3次，减压蒸馏，得浸膏1 kg；将该浸膏溶于蒸馏水中，分别用乙酸乙酯、正丁醇萃取，回收溶剂，得乙酸乙酯部分220 g。用三氯甲烷-丙酮(9∶1~1∶1)对乙酸乙酯部分进行硅胶柱色谱分离，梯度洗脱，然后经MCI柱色谱脱色，得到7个部分($F_1$~$F_7$)。对$F_2$(10 g)进行反相柱色谱分离，甲醇-水(2∶8~1∶0)梯度洗脱，再经硅胶柱色谱[三氯甲烷-甲醇(9∶1)]、HPLC[甲醇-水(8∶2)]分离，得到化合物**8**(150 mg)，**9**(50 mg)；对$F_3$(15 g)进行反相柱色谱分离，甲醇-水(15∶85~1∶0)梯度洗脱，再经硅胶柱色谱[石油醚-丙酮(2∶1，4∶1)、石油醚-乙酸乙酯(1∶1，1∶2)]、HPLC[乙腈-水(4∶6)]分离，得到化合物**2**(6 mg)，**3**(9 mg)，**4**(11 mg)，**5**(10 mg)；对$F_4$(23 g)进行反相柱色谱分离，甲醇-水(2∶8~1∶0)梯度洗脱，再经硅胶柱色谱[石油醚-乙酸乙酯(1∶1)、三氯甲烷-乙酸乙酯(4∶1)、石油醚-丙酮(2∶1)]、HPLC[乙腈-水(3∶7、18∶82)]分离，得到化合物**1**(8 mg)，**7**(10 mg)；对$F_7$(11 g)进行反相柱色谱分离，甲醇-水(2∶8~1∶0)梯度洗脱，再经硅胶柱色谱[三氯甲烷-乙酸乙酯(1∶1)]、HPLC[甲醇-水(3∶7)]分离，得到化合物**6**(7 mg)。化合物**8**~**9**的结构式见图1。

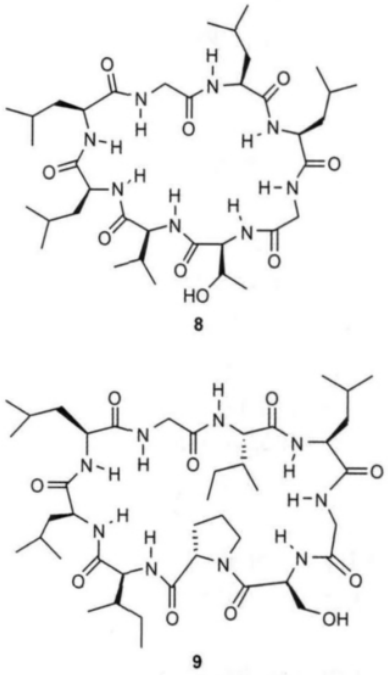


**图1　化合物8~9的结构式**

### 2　结构鉴定

化合物**1**，无色油状物　$[\alpha]_D^{19.2}$ -15.28°(*c* 0.12，$CHCl_3$)；FAB$^+$-MS *m/z*：239 $[M+1]^+$，$C_{15}H_{26}O_2$；$^1$H-NMR($CDCl_3$，400 MHz) $\delta$(ppm)：3.60(1H，dd，*J*=4.8，11.3 Hz，H-1)，1.85(1H，m，H-2a)，1.49(1H，m，H-2b)，2.32(1H，m，H-3a)，2.11(1H，m，H-3b)，1.84(1H，m，H-5)，2.31(1H，m，H-6)，3.24(1H，dd，*J*=2.2，11.3 Hz，H-7)，1.90(1H，m，H-8a)，1.32(1H，m，H-8b)，1.74(1H，m，H-9a)，1.37(1H，m，H-9b)，1.74(1H，m，H-11)，0.99(3H，d，*J*=6.9 Hz，H-12)，0.91(3H，d，*J*=6.9 Hz，H-13)，0.67(1H，s，H-14)，4.88(1H，s，H-15a)，5.01(1H，s，H-15b)；$^{13}$C-NMR($CDCl_3$，100 MHz) $\delta$(ppm)：79.0(d，C-1)，31.8(t，C-2)，34.9(t，C-3)，148.9(s，C-4)，56.4(d，C-5)，39.3(d，C-6)，82.7(d，C-7)，26.0(t，C-8)，37.3(t，C-9)，49.5(s，C-10)，31.3(d，C-11)，20.5(q，C-12)，14.7(q，C-13)，12.3(q，C-14)，107.7(t，C-15)。以上数据与文献[9]对照，确定该化合物为octahydro-4-hydroxy-3α-methyl-7-methylene-α-(1-methylethyl)-1*H*-



© 1994-2013 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved.　http://www.cnki.net

indene-1-methanol，其波谱数据通过 HSQC，$^1$H-$^1$H COSY，HMBC，NOESY 归属。

**化合物 2**，无色油状物 $[\alpha]_D^{19.0}$ -11.67°（*c* 0.10，$CHCl_3$）；FAB$^+$-MS *m/z*：237 $[M+1]^+$，$C_{15}H_{24}O_2$；$^1$H-NMR（$CDCl_3$，400 MHz）$\delta$（ppm）：1.36（1H，m，H-1），2.16（1H，m，H-2α），1.21（1H，m，H-2β），2.06（1H，m，H-3α），2.46（1H，m，H-3β），6.87（1H，s，H-5），2.01（1H，m，H-6），1.20（1H，m，H-7），1.72（1H，m，H-8α），1.23（1H，m，H-8β），1.45（1H，m，H-9α），1.84（1H，m，H-9β），2.21（1H，m，H-11），0.85（3H，d，*J* = 6.8 Hz，H-12），0.98（3H，d，*J* = 6.8 Hz，H-13），1.14（3H，s，H-14），9.43（1H，s，H-15）；$^{13}$C-NMR（$CDCl_3$，100 MHz）$\delta$（ppm）：49.6（d，C-1），21.4（t，C-2），22.2（t，C-3），141.8（s，C-4），151.7（d，C-5），41.4（d，C-6），45.6（d，C-7），22.0（t，C-8），41.8（t，C-9），72.2（s，C-10），26.2（d，C-11），15.2（q，C-12），21.4（q，C-13），20.5（q，C-14），194.6（d，C-15）。与文献[10-11]对照，确定该化合物为 10α-hydroxy-15-oxo-α-cadinol。

**化合物 3**，无色油状物 $[\alpha]_D^{22.2}$ -27.44°（*c* 0.13，$CHCl_3$）；FAB$^+$-MS *m/z*：237 $[M+1]^+$，$C_{15}H_{24}O_2$；$^1$H-NMR（$CDCl_3$，400 MHz）$\delta$（ppm）：1.35（1H，m，H-1），2.24（1H，m，H-2α），1.21（1H，m，H-2β），2.06（1H，m，H-3α），2.45（1H，m，H-3β），6.94（1H，s，H-5），2.04（1H，m，H-6），1.20（1H，m，H-7），1.55（1H，m，H-8α），1.27（1H，m，H-8β），1.47（1H，m，H-9α），1.78（1H，m，H-9β），2.35（1H，m，H-11），0.87（3H，d，*J* = 6.9 Hz，H-12），0.97（3H，d，*J* = 6.9 Hz，H-13），1.24（3H，s，H-14），9.43（1H，s，H-15）；$^{13}$C-NMR（$CDCl_3$，100 MHz）$\delta$（ppm）：47.6（d，C-1），21.2（t，C-2），22.0（t，C-3），141.1（s，C-4），152.8（d，C-5），39.3（d，C-6），45.6（d，C-7），26.4（t，C-8），40.0（t，C-9），70.6（s，C-10），28.6（d，C-11），21.2（q，C-12），15.2（q，C-13），19.9（q，C-14），194.6（d，C-15）。与文献[12]对照，确定该化合物为 15-oxo-T-cadinol。

**化合物 4**，无色油状物 $[\alpha]_D^{18.8}$ +0.84°（*c* 0.49，$CHCl_3$）；FAB$^+$-MS *m/z*：237 $[M+H]^+$，$C_{15}H_{24}O_2$；$^1$H-NMR（$CDCl_3$，400 MHz）$\delta$（ppm）：1.86（1H，m，H-1α），1.50（1H，m，H-1β），1.91（1H，m，H-2α），1.50（1H，m，H-2β），2.05（1H，m，H-3α），2.24（1H，dd，*J* = 12.8，6.2 Hz，H-4β），6.59（1H，d，*J* = 6.2 Hz，H-5），2.95（1H，m，H-7β），1.85（1H，m，H-7α），1.76（1H，m，H-8β），1.25（1H，m，H-8α），3.48（1H，dd，*J* = 4.7，14.2 Hz，H-9β），9.35（1H，s，H-11），0.73（3H，s，H-12），1.62（1H，m，H-13），0.90（3H，d，*J* = 6.9 Hz，H-14），0.88（3H，d，*J* = 6.9 Hz，H-15）；$^{13}$C-NMR（$CDCl_3$，100 MHz）$\delta$（ppm）：39.4（t，C-1），24.9（t，C-2），50.2（d，C-3），50.0（d，C-4），159.7（d，C-5），143.6（s，C-6），19.4（t，C-7），28.8（t，C-8），83.2（d，C-9），49.4（s，C-10），193.2（d，C-11），13.4（q，C-12），32.2（d，C-13），21.6（q，C-14），19.4（q，C-15）。与文献[13-14]对照，该化合物鉴定为 3α，4β，9β*H*-10α-methylisodauc-5-en-11-al，其波谱数据通过 HSQC，HMBC，NOESY 归属。

**化合物 5**，无色油状物 $[\alpha]_D^{27.0}$ 0°（*c* 0.28，$CHCl_3$）；ESI$^+$-MS *m/z*：261 $[M+Na]^+$，$C_{15}H_{26}O_2$；$^1$H-NMR（$CDCl_3$，400 MHz）$\delta$（ppm）：3.41（1H，dd，*J* = 4.7，11.5 Hz，H-1），1.84（1H，m，H-2α），1.53（1H，m，H-2β），2.32（1H，ddd，*J* = 2.2，2.5，13.0 Hz，H-3α），2.06（1H，ddd，*J* = 5.2，13.0，13.4 Hz，H-3β），1.73（1H，br d，*J* = 9.8 Hz，H-5α），3.70（1H，t，*J* = 9.8 Hz，H-6β），1.28（1H，m，H-7α），1.53（1H，m，H-8a），1.92（1H，m，H-8b），1.18（1H，m，H-9a），1.24（1H，m，H-9b），2.23（1H，m，H-11），0.86（3H，d，*J* = 6.8 Hz，$H_3$-12），0.94（1H，d，*J* = 6.8 Hz，$H_3$-13），0.70（3H，s，$H_3$-14），4.73（1H，br s，H-15a），5.01（1H，br s，H-15b）；$^{13}$C-NMR（$CDCl_3$，125 MHz）$\delta$（ppm）：79.0（d，C-1），31.9（t，C-2），35.1（t，C-3），146.2（s，C-4），55.8（d，C-5），67.0（d，C-6），49.3（d，C-7），18.1（t，C-8），36.2（t，C-9），41.6（s，C-10），25.9（d，C-11），16.1（q，C-12），21.1（q，C-13），11.6（q，C-14），107.8（t，C-15）。该化合物的碳、氢谱数据与文献[15]中报道的 1β，6α-dihydroxyeudesm-4(15)-ene 的碳氢谱数据相一致，由于其旋光值为 0，故鉴定该化合物为（±）1β，6α-dihydroxyeudesm-4(15)-ene。

**化合物 6**，无色油状物 $[\alpha]_D^{27.0}$ +3.39°（*c* 0.07，$CH_3OH$）；ESI$^+$-MS *m/z*：249 $[M+Na]^+$，$C_{13}H_{22}O_3$；



© 1994-2013 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

$^1$H-NMR (CDCl$_3$, 400 MHz) $\delta$ (ppm): 2.47 (1H, d, $J$=18.2 Hz, H-2a), 2.22 (1H, d, $J$=18.2 Hz, H-2b), 5.83 (1H, s, H-4), 1.99 (1H, m, H-7a), 1.80 (1H, m, H-7b), 1.62 (1H, m, H-8a), 1.50 (1H, m, H-8b), 3.73 (1H, m, H-9), 1.20 (3H, d, $J$=6.1 Hz, H-10), 1.08 (3H, s, H-11), 1.03 (3H, s, H-12), 2.04 (3H, s, H-13); $^{13}$C-NMR (CDCl$_3$, 100 MHz) $\delta$ (ppm): 41.7 (s, C-1), 49.9 (t, C-2), 198.3 (s, C-3), 125.8 (d, C-4), 169.0 (s, C-5), 77.0 (s, C-6), 34.7 (t, C-7), 33.4 (t, C-8), 68.4 (d, C-9), 24.2 (q, C-10), 23.6 (q, C-11), 23.8 (q, C-12), 21.9 (q, C-13)。**与文献[16-17]对照,该化合物确定为** dihydrovomifoliol。

**化合物7,无色油状物** $[\alpha]_D^{27.0}$ -1.34° (*c* 0.06, CH$_3$OH); ESI$^+$-MS *m/z*: 265 $[M+Na]^+$, $C_{13}H_{22}O_4$; $^1$H-NMR (CD$_3$OD, 500 MHz) $\delta$ (ppm): 1.57 (1H, m, H-2a), 1.28 (1H, m, H-2b), 3.77 (1H, m, H-3), 2.30 (1H, m, H-4a), 1.65 (1H, m, H-4b), 6.17 (1H, d, $J$=15.8 Hz, H-7), 7.16 (1H, d, $J$=15.8 Hz, H-8), 2.28 (3H, s, H-10), 1.17 (3H, s, H-11), 0.95 (3H, s, H-12), 1.18 (3H, s, H-13); $^{13}$C-NMR (CD$_3$OD, 125 MHz) $\delta$ (ppm): 36.1 (s, C-1), 47.7 (t, C-2), 64.4 (d, C-3), 41.3 (t, C-4), 68.8 (s, C-5), 70.9 (s, C-6), 145.4 (d, C-7), 133.8 (d, C-8), 200.2 (s, C-9), 25.2 (q, C-10), 27.4 (q, C-11), 20.0 (q, C-12), 29.8 (q, C-13)。**与文献[18-20]对照,该化合物确定为**(3*S*,5*R*,6*S*,7*E*)-3,5,6-trihydroxy-7-megastigmen-9-one。

**化合物8,白色粉末状固体;** FAB$^+$-MS *m/z*: 767 $[M+1]^+$ (26), 86 (100), $C_{37}H_{66}N_8O_9$; $^1$H-NMR **和**$^{13}$C-NMR **见表**1。**与文献**[21]**对照,确定该化合物为** curcacycline A。

**表1 化合物8的**$^1$H-NMR **和**$^{13}$C-NMR (400 MHz, DMSO) $\delta$(ppm)

| Residues | $^1$H-NMR | $^{13}$C-NMR | Residues | $^1$H-NMR | $^{13}$C-NMR |
|---|---|---|---|---|---|
| $Gly_1$ NH | 8.65 (m) | | α | 4.77 (m) | 58.2 (d) |
| CO | | 169.0 (s) | β | 4.32 (m) | 68.8 (d) |
| α | 3.90 (m) | 40.1 (t) | γCH$_3$ | 0.92 (overlaped) | 19.2 (q) |
| α′ | 3.44 (m) | | OH | 5.37 (d, $J$=11.1 Hz) | |
| $Leu_2$ NH | 7.54 (d, $J$=8.8 Hz) | | $Val_6$ NH | 7.75 (d, $J$=7.4 Hz) | |
| CO | | 172.6 (s) | CO | | 170.1 (s) |
| α | 4.63 (m) | 53.0 (d) | α | 4.09 (m) | 56.5 (d) |
| β | 1.42 (m) | 38.9 (t) | β | 2.35 (m) | 28.3 (d) |
| β′ | 1.35 (m) | | ($\gamma_1$) CH$_3$ | 0.89 (overlaped) | 18.5 (q) |
| γ | 1.53 (m) | 24.3 (d) | ($\gamma_2$) CH$_3$ | 0.85 (overlaped) | 16.6 (q) |
| ($\delta_1$) CH$_3$ | 0.83 (overlaped) | 22.4 (q) | $Leu_7$ NH | 8.23 (d, $J$=8.2 Hz) | |
| ($\delta_2$) CH$_3$ | 0.83 (overlaped) | 23.1 (q) | CO | | 172.5 (s) |
| $Leu_3$ NH | 8.57 (m) | | α | 4.31 (m) | 50.5 (d) |
| CO | | 172.5 (s) | β | 1.64 (m) | 39.4 (t) |
| α | 3.90 (m) | 52.6 (d) | β′ | 1.28 (m) | |
| β | 1.55 (m) | 39.5 (t) | γ | 1.53 (m) | 24.1 (d) |
| β′ | 1.38 (m) | | ($\delta_1$) CH$_3$ | 0.86 (overlaped) | 21.7 (q) |
| γ | 1.53 (1H, overlaped) | 24.3 (d) | ($\delta_2$) CH$_3$ | 0.78 (overlaped) | 22.6 (q) |
| ($\delta_1$) CH$_3$ | 0.89 (overlaped) | 22.3 (q) | $Leu_8$ NH | 8.10 (m) | |
| ($\delta_2$) CH$_3$ | 0.85 (overlaped) | 22.9 (q) | CO | | 172.5 (s) |
| $Gly_4$ NH | 8.74 (m) | | α | 3.90 (m) | 50.1 (d) |
| CO | | 168.8 (s) | β | 1.43 (m) | 39.1 (t) |
| α | 3.90 (m) | 40.0 (t) | β′ | 1.43 (m) | |
| α′ | 3.44 (m) | | γ | 1.53 (m) | 23.9 (d) |
| $Thr_5$ NH | 7.39 (d, $J$=10.1 Hz) | | ($\delta_1$) CH$_3$ | 0.87 (overlaped) | 21.4 (q) |
| CO | | 170.6 (s) | ($\delta_2$) CH$_3$ | 0.80 (overlaped) | 22.6 (q) |



© 1994-2013 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

**化合物9，白色粉末状固体；** FAB$^+$-MS *m/z*：864 [M + 1]$^+$(25)，86(100)，$C_{42}H_{73}N_9O_{10}$；$^1$H-NMR 和 $^{13}$C-NMR 见表2。与文献对照[22]，确定该化合物为 curcacycline B。

**表2　化合物9的$^1$H-NMR和$^{13}$C-NMR (400 MHz，DMSO)**　　δ(ppm)

| Residues | $^1$H-NMR | $^{13}$C-NMR | Residues | $^1$H-NMR | $^{13}$C-NMR |
|---|---|---|---|---|---|
| $Leu_1$ NH | 8.75 (d，$J$=2.6 Hz) | | ($\gamma_2$) $CH_3$ | 0.84 (overlaped) | 15.5 (q) |
| CO | | 172.3 (s) | ($\delta$) $CH_3$ | 0.81 (overlaped) | 10.6 (q) |
| α | 3.82 (m) | 53.5 (d) | $Leu_6$ NH | 7.50 (br s) | |
| β | 1.57 (m) | 38.8 (t) | CO | | 172.3 (s) |
| β′ | 1.51 (m) | | α | 4.47 (m) | 51.8 (d) |
| γ | 1.53 (m) | 24.2 (d) | β | 1.67 (m) | 39.7 (t) |
| ($\delta_1$) $CH_3$ | 0.89 (overlaped) | 22.0 (q) | β′ | 1.41 (m) | |
| ($\delta_2$) $CH_3$ | 0.94 (overlaped) | 22.7 (q) | γ | 1.58 (m) | 24.2 (d) |
| $Gly_2$ NH | 8.69 (m) | | ($\delta_1$) $CH_3$ | 0.83 (overlaped) | 21.0 (q) |
| CO | | 169.2 (s) | ($\delta_2$) $CH_3$ | 0.87 (overlaped) | 23.1 (q) |
| α | 3.89 (m) | 42.6 (t) | $Leu_7$ NH | 8.03 (br s) | |
| α′ | 3.32 (m) | | CO | | 172.4 (s) |
| $Ser_3$ NH | 7.70 (d，$J$=7.5 Hz) | | α | 3.94 (m) | 52.2 (d) |
| CO | | 171.5 (s) | β | 1.68 (m) | 39.5 (t) |
| α | 4.68 (m) | 52.0 (d) | β′ | 1.43 (m) | |
| β | 4.01 (m) | 61.6 (t) | γ | 1.65 (m) | 24.0 (d) |
| β′ | 3.56 (m) | | ($\delta_1$) $CH_3$ | 0.92 (overlaped) | 21.4 (q) |
| OH | 6.16 (br s) | | ($\delta_2$) $CH_3$ | 0.90 (overlaped) | 23.0 (q) |
| $Pro_4$ CO | | 172.0 (s) | $Gly_8$ NH | 8.27 (br s) | |
| α | 4.34 (m) | 60.9 (d) | CO | | 169.2 (s) |
| β | 2.14 (m) | 29.2 (t) | α | 3.82 (m) | 42.1 (t) |
| β′ | 1.90 (m) | | α′ | 3.38 (m) | |
| γ | 2.04 (m) | 24.9 (t) | $Ile_9$ NH | 6.90 (d，$J$=10.3 Hz) | |
| γ′ | 1.90 (m) | | CO | | 172.6 (s) |
| δ | 3.87 (m) | 47.1 (t) | α | 4.31 (m) | 55.7 (d) |
| $Ile_5$ NH | 7.47 (br s) | | β | 1.93 (m) | 35.2 (d) |
| CO | | 170.1 (s) | $\gamma_1$ | 1.30 (m) | 23.8 (t) |
| α | 4.18 (m) | 58.3 (d) | $\gamma_1'$ | 1.09 (m) | |
| β | 1.78 (m) | 36.7 (d) | ($\gamma_2$) $CH_3$ | 0.80 (overlaped) | 14.7 (q) |
| $\gamma_1$ | 1.41 (m) | 24.4 (t) | ($\delta$) $CH_3$ | 0.78 (overlaped) | 9.9 (q) |
| $\gamma_1'$ | 1.07 (m) | | | | |

## [参考文献]


[1] 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，1998：148.

[2] 中国科学院昆明植物所. 云南植物志[M]. 北京：科学出版社，2006：228.

[3] 李维莉，杨辉，谢金伦. 麻疯树属植物化学成分及其生物活性研究进展[J]. 中药材，2006，29(5)：500-506.

[4] 云南省药材公司. 云南中药资源名录[M]. 北京：科学出版社，1993：284.

[5] 郑科，郎南军，彭明俊，等. 麻疯树化学成分及利用研究进展[J]. 西北林学院学报，2007，22(5)：140-144.

[6] 范菊娣，杨松，宋宝安，等. 麻疯树农药和医药生物活性研究进展[J]. 农药，2006，45(5)：298-301.




© 1994-2013 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved.　http://www.cnki.net

[7] XU JJ, FAN JT, ZENG GZ, *et al*. A new tetracyclic diterpene from Jatropha curcas [J]. *Helv Chim Acta*, 2011, 94(5): 842 - 846.
[8] XU JJ, TAN NH. New Lignans from Jatropha curcas Linn [J]. *Zeitschrift für Naturforschung B*, 2012, 67(2): 176 - 180.
[9] ZHANG HJ, TAN GT, SANTARSIERO BD, *et al*. New sesquiterpenes from Litsea verticillata [J]. *J Nat Prod*, 2003, 66(5): 609 - 615.
[10] 沈志滨，马英丽，金哲雄，等. 香鳞毛蕨化学成分的研究(I) [J]. 中草药, 2006, 37(5): 678 - 679.
[11] LIJIMA T, YAOITA Y, KIKUCHI M. Five new sesquiterpenoids and a new diterpenoid from Erigeron annuus (L.) Pers., Erigeron philadelphicus L. and Erigeron sumatrensis Retz [J]. *Chem Pharm Bull*, 2003, 51(5): 545 - 549.
[12] WU CL, CHIEN SC, WANG SY, *et al*. Structure-activity relationships of cadinane-type sesquiterpene derivatives against wood-decay fungi [J]. *Holzforschung*, 2005, 59(6): 620 - 627.
[13] JSKUPOVIC J, CASTRO V, BOHLMANN F. Further sesquiterpene lactones from Costa Rican Eupatorieae [J]. *Phytochemistry*, 1987, 26(2): 451 - 455.
[14] NISHIZAWA M, INOUE A, HAYASHI Y, *et al*. Structure of aphanamols I and II [J]. *J Org Chem*, 1984: 49(19): 3660 - 3662.
[15] OHMOTO T, IKEDA K, NOMURA S, *et al*. Studies on the sesquiterpenes from Ambrosia elatior Linne [J]. *Chem Pharm Bull*, 1987, 35(6): 2272 - 2279.
[16] ANDERSSON R, LUNDGREN LN. The constituents of conifer needles. Part 13. Monoaryl and cyclohexenone glycosides from needles of Pinus sylvestris [J]. *Phytochemistry*, 1988, 27(2): 559 - 562.
[17] MIYASE T, UENO A, TAKIZAWA N, *et al*. Studies on the glycosides of Epimedium grandiflorum Morr. var. thunbergianum (Miq.) Nakai. III [J]. *Chem Pharm Bull*, 1988, 36(7): 2475 - 2784.
[18] SUN Y, ZHAN YC, SHA Y, *et al*. Norisoprenoids from Ulva lactuca [J]. *J Asian Nat Prod Res*, 2007, 9(4): 321 - 325.
[19] TAN ST, WILKINS AL, HOLLAND PT. Isolation and x-ray crystal structure of (E)-4-(r-1′,t-2′,c-4′-trihydroxy-2′,6′,6′-trimethylcyclohexyl) but-3-en-2-one, a constituent of New Zealand thyme honey [J]. *Aust J Chem*, 1989, 42(10): 1799 - 1804.
[20] BROOM SJ, EDE RM, WILKINS AL. Synthesis of (7)-E-4-(1,2,4-trihydroxy-2,6,6-trimethylcyclohexyl) but-3-en-2-one: a novel degraded carotenoid isolated from New Zealand thyme (Thymus vulgaris) honey [J]. *Tetrahedron Lett*, 1992, 33(22): 3197 - 3200.
[21] VAN DEN BERG AJ, HORSTEN SF, KETTENES-VAN DEN BOSCH JJ, *et al*. Curcacycline A, a novel cyclic octapeptide isolated from the latex of Jatropha curcas [J]. *FEBS Lett*, 1995, 358(3): 215 - 218.
[22] AUVIN C, BARAGUEY C, BLOND A, *et al*. Curcacycline B, a cyclic nonapeptide from Jatropha curcas enhancing rotamase activity of cyclophilin [J]. *Tetrahedron Lett*, 1997, 38(16): 2845 - 2848.

**编辑: 郭超伟/接受日期:** 2012 - 06 - 15

(上接第 712 页)

## [ 参 考 文 献 ]

[1] LYNN J. Fulvestrant('Faslodex')-a new hormonal treatment for advanced breast cancer [J]. *Eur J Oncol Nurs*, 2004, 8(Suppl 2): S83 - S88.
[2] HONG YY, CHEN S. Aromatase, estrone sulfatase, and 17β-hydroxysteroid dehydrogenase: Structure-function studies and inhibitor development [J]. *Mol Cell Endocrinol*, 2011, 340(2): 120 - 126.
[3] OSBORNE CK, WAKELING A, NICHOLSON RI. Fulvestrant: an oestrogen receptor antago-nist with a novel mechanism of action [J]. *Br J Cancer*, 2004, 90(Suppl 1): S2 - S6.
[4] CAMERON DA, CAMIDGE DR, OYEE J, *et al*. Economic evaluation of fulvestrant as an extra step in the treatment sequence for ER-positive advanced breast cancer [J]. *Br J Cancer*, 2008, 99(12): 1984 - 1990.
[5] BRAZIER EJ, HOGAN PJ, POWELL L, *et al*. Fulvestrant: From the laboratory to commercial-scale manufacture [J]. *Org Process Res Dev*, 2010, 4(3): 544 - 552.
[6] PIROVANO S, ENNA L, ENNA R. rocess for 7α-[9-(4,4,5,5,5-pentafluoropentylsulphinyl)-nonyl] estra-1,3,5-(10)-triene-3,17-beta-diol: WO, 013310 [P]. 2009 - 01 - 29.
[7] MACDONALD PL, BIGATTI E, ROSSETTO P. A process for the preparation of 7α-alkylated 19-norsteroids: WO, 015081 [P]. 2006 - 09 - 02.
[8] PETTERSSON L. Steroids for cancer treatment: WO, 077968 [P]. 2005 - 08 - 25.
[9] 梁占超，钟燕，王林，等. 雌激素药物中间体 6-酮雌二醇的合成 [J]. 合成化学, 2011, 19(3): 428 - 429.
[10] FANG ZL, CUSHMAN M, AGOSTON GE, *et al*. Structure elucidation by synthesis of four metabolites of the antitumor drug ENMD-1198 detected in human plasma samples [J]. *Tetrahedron*, 2009, 65(51): 10535 - 10543.
[11] JIANG XR, WANG P, ZHU BT, *et al*. Chemical synthesis and biochemical characterization of a biotinylated derivative of 17β-estradiol with a long side chain covalently attached to its C-7α position [J]. *Steroids*, 2008, 73(12): 1252 - 1261.
[12] SKADDAN MB, WUST FR, KATZENELLENBOGEN JA. Synthesis and binding affinities of novel re-containing 7α-substituted estradiol complexes: Models for breast cancer imaging agents [J]. *J Org Chem*, 1999, 64(22): 8108 - 8121.

**编辑: 郭超伟/接受日期:** 2013 - 01 - 10



© 1994-2013 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net