·化学·

小叶臭黄皮中单萜和倍半萜类成分研究

彭文文[1,2,3]，宋卫武[2]，黄茂波[2]，谭宁华[2*]

(1. 江西农业大学 江西省天然产物与功能食品重点实验室，江西 南昌 330045；
2. 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，云南 昆明 650201；
3. 江西农业大学 农学院，江西 南昌 330045)

[摘要] 研究小叶臭黄皮 *Clausena excavata* 茎和叶甲醇提取物的单萜和倍半萜类成分。小叶臭黄皮茎和叶提取物的乙酸乙酯部位经硅胶、RP-18 和 HPLC 等色谱技术分离纯化，通过理化常数和波谱数据鉴定化合物的结构。从小叶臭黄皮茎和叶中分离得到 10 个化合物，分别鉴定为：1 个单萜，命名为 excamonoterpene (**1**)；9 个倍半萜，即 (6*R*,9*S*)-9,10-dihydroxy-4-megastigmen-3-one (**2**)，(3*R*,6*R*,7*E*)-3-hydroxy-4,7-megastigmadien-9-one (**3**)，(3*S*)-3-hydroxy-7,8-dihydro-β-ionone (**4**)，(3*S*,5*R*,6*S*)-3-hydroxy-5,6-epoxy-β-ionone (**5**)，(6*R*,9*R*)-9-hydroxy-4-megastigmen-3-one (**6**)，(3*S*,5*R*)-dihydroxy-6,7-megstigmadien-9-one (**7**)，(-)-loliolide (**8**)，caryolane-1,9α-diol (**9**)，2,6-dihydroxyhumula-3(12),7(13),9(*E*)-triene (**10**)。化合物 **1** 为 1 个新的单萜，**2**～**10** 为首次从该种植物中分离得到。

[关键词] 芸香科；小叶臭黄皮；单萜；倍半萜

小叶臭黄皮 *Clausena excavata* Burm. f. 是芸香科 Rutaceae 黄皮属植物，主要分布在越南、老挝、柬埔寨、缅甸、印度和我国南方地区[1-2]。其根、叶入药，用于治疗感冒发烧、痢疾、肠炎、尿道炎等[3]。据报道黄皮属植物含有香豆素[4-5]、生物碱[6-8]、苯丙素[9]、四降三萜[10]、黄酮[11]等。之前已报道了小叶臭黄皮的香豆素和生物碱成分[12-13]。本文对小叶臭黄皮茎和叶的化学成分进行继续研究，从中分离鉴定了 10 个单萜和倍半萜化合物，**1** 为 1 个新的单萜，**2**～**10** 为首次从该种植物中分离得到。

1 材料

Bruker AM-400 型核磁共振波谱仪；VG Autospec-3000 质谱仪；Horiba SEPA-300 数字式旋光仪；Bio-Rad FTS-135 红外光谱仪；Shimadzu UV-2401A 紫外光谱仪；Agilent 1100 高效液相色谱仪，Zorbax Eclipse XDB-C_{18} (Agilent，9.4 mm×250 mm，2 mL·min^{-1}) 色谱柱；柱色谱硅胶 (100～200，200～300 目)、薄层色谱硅胶板均为青岛裕民源硅胶试剂厂产品；反向材料 Lichroprep RP-18 (40～63 μm) 为 Merk 公司产品；所用试剂均为化学纯或分析纯。

小叶臭黄皮风干的茎和叶 (32 kg) 于 2010 年采自云南省西双版纳，植物标本由中国科学院昆明植物研究所税玉民研究员鉴定为芸香科黄皮属植物小叶臭黄皮 *C. excavata*。

2 提取与分离

小叶臭黄皮风干的茎和叶 (32 kg)，粉碎后用 95% 工业甲醇回流提取 3 次，每次 35 L×3 h，减压浓缩得到甲醇提取物。加水悬浮后，依次用石油醚、乙酸乙酯和正丁醇等体积各萃取 3 次 (15 L×3 次)，回收溶剂得到石油醚部分、乙酸乙酯部分和正丁醇部分。将乙酸乙酯部分 (1.1 kg) 用石油醚-丙酮混合溶剂溶解吸附于等量硅胶上，在室温下挥干溶剂经硅胶 (100～200 目) 色谱柱分离，以石油醚-丙酮 (10∶1，5∶1，4∶1，3∶1，2∶1，1∶1，0∶1) 梯度洗脱，再换为氯仿-甲醇 (8∶2～1∶1)。经 TLC 5% 浓硫酸-无水乙醇显色后合并为 7 个部分：Fr. 1～7。Fr. 4 (34 g) 经硅胶 (200～300 目) 柱色谱，以石油醚-丙酮 (5∶1～1∶2) 梯度洗脱得到 6 个部分 Fr. 4-1～Fr. 4-6。Fr. 4-2 (98 mg) 经反相 RP-18 色谱柱，以甲醇-水 (30%～100%) 梯度洗脱得到 3 个部分 Fr. 4-2-1～Fr. 4-2-3。Fr. 4-2-1

[收稿日期] 2014-01-15
[基金项目] 国家"重大新药创制"科技重大专项 (2011ZX09307-002-02)；云南省自然科学基金项目 (2012GA003)
[通信作者] * 谭宁华，研究员，主要从事植物环肽化学与化学生物学研究，Tel：(0871) 65223800，E-mail：nhtan@mail.kib.ac.cn
[作者简介] 彭文文，博士，讲师，主要从事植物化学成分研究，E-mail：pengwenwen123@sina.com

?1994-2015 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

经 HPLC 分离和纯化，以甲醇-水（52%）梯度洗脱得到化合物 **9**（7 mg，t_R = 26 min）和 **3**（13 mg，t_R = 32 min）。Fr. 4-2-2 经 HPLC 分离和纯化，以 48% 甲醇梯度洗脱得到化合物 **4**（9 mg，t_R = 28 min）和 **8**（12 mg，t_R = 35 min）。Fr. 4-2-3 经 HPLC 分离和纯化，以 46% 甲醇梯度洗脱得到化合物 **5**（11 mg，t_R = 23 min），**6**（10 mg，t_R = 31 min）和 **10**（8 mg，t_R = 37 min）。Fr. 6（52 g）经硅胶（200 ~ 300 目）柱色谱，以石油醚-丙酮（5∶1，4∶1，3∶1，2∶1，1∶1，0∶1）梯度洗脱得到 5 个部分 Fr. 6-1 ~ Fr. 6-5，Fr. 6-2（1.1 g）经反相 RP-18 色谱柱，以甲醇-水（30% ~ 100%）梯度洗脱得到 3 个部分 Fr. 6-2-1 ~ Fr. 6-2-3。Fr. 6-2-1（230 mg）经 HPLC 分离和纯化，以 45% 甲醇梯度洗脱得到化合物 **7**（180 mg，t_R = 25 min），**1**（5 mg，t_R = 30 min）和 **2**（11 mg，t_R = 38 min）。

3 结构鉴定

化合物 1 为淡黄色油状物；$[\alpha]_D^{24.7}$ −16.7（*c* 0.23，MeOH）；UV（MeOH）λ_{max}（lgε）：208（3.97），284（2.79）；IR（KBr）：3 427，2 955，2 929，2 888，1 755，1 659，1 631，1 451，1 438，1 386，1 348，1 252，1 209，1 191，1 101，1 088，1 046，866 cm^{-1}，显示有羟基、羰基的存在；ESI-MS 显示其准分子离子峰为 *m/z* 221 $[M + Na]^+$，结合 HR-EI-MS *m/z* 198.089 2（$M^{+\cdot}$），计算值 198.089 2，推出分子式为 $C_{10}H_{14}O_4$，不饱和度 Ω = 4。化合物的 ^{1}H-NMR 谱显示有 1 个不饱和质子信号峰（δ_H 7.30，1H，d，*J* = 1.2 Hz），2 个甲基单峰（δ_H 1.87，3H，s；1.39，3H，s）。^{13}C-NMR 和 DEPT 显示 10 个碳原子信号：1 个羰基碳（δ_C 176.2，s），2 个不饱和碳（δ_C 151.6，d；130.3，s），2 个甲基（δ_C 17.0，q；10.5，q），2 个亚甲基（δ_C 61.6，t，与氧相连；43.6，t），2 个次甲基（δ_C 80.4，d；65.2，d；分别与氧相连）和 1 个季碳（δ_C 59.5，s，与氧相连）。结合不饱和度 Ω = 4 推断该化合物中还存在 2 个环。^{1}H-^{1}H COSY 谱给出 H-8（δ_H 2.94）/H-9（δ_H 3.75，3.59）；H-5（δ_H 5.16）/H-4（δ_H 7.30），H-6（δ_H 1.97，1.72）相关。HMBC 给出（H-9，8，6）/C-7；H-6/（C-4，8，11）；H-11/（C-7，8）相关，并结合 ^{1}H-^{1}H COSY 谱中 H-8/H-9 相关和不饱和度，表明化合物中存在 1 个 结构片段。HMBC 谱还给出 H-4/（C-3，10）；H-10/（C-2 ~ 4）相关，以及 ^{1}H-^{1}H COSY 谱中 H-5/H-4 相关，结合 Ω = 4 表明化合物中还存在 1 个 结构片段。综合以上分析，并结合分子量和不饱和度，化合物 **1** 的结构见图 1，命名为 excamonoterpene。化合物 **1** 的 2D NMR 主要相关图见图 1。

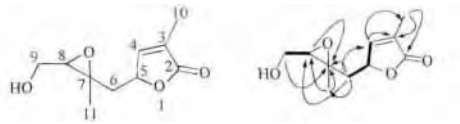

图 1 化合物 1 的化学结构与主要 ^{1}H-^{1}H COSY（H — H）和 HMBC（H→C）相关信号

Fig. 1 Structure and the key ^{1}H-^{1}H COSY（H — H）and HMBC（H→C）correlations of compound **1**

化合物 1 ^{1}H-NMR（CD_3OD，400 MHz）δ：7.30（1H，d，*J* = 1.2 Hz，H-4），5.16（1H，m，H-5），3.75（1H，dd，*J* = 12.2，4.5 Hz，H-9a），3.59（1H，dd，*J* = 12.2，6.4 Hz，H-9b），2.94（1H，m，H-8），1.97（1H，dd，*J* = 14.3，4.7 Hz，H-6a），1.87（3H，s，H-10），1.72（1H，dd，*J* = 14.3，8.9 Hz，H-6b），1.39（3H，s，H-11）；^{13}C-NMR（CD_3OD，100 MHz）δ：176.2（s，C-2），151.6（d，C-4），130.3（s，C-3），80.4（d，C-5），65.2（d，C-8），61.6（t，C-9），59.5（s，C-7），43.6（t，C-6），17.0（q，C-11），10.5（q，C-10）。

化合物 2 淡黄色油状物；$[\alpha]_D^{25.9}$ +75.4（*c* 0.23，MeOH），ESI-MS *m/z* 249 $[M + Na]^+$。^{1}H-NMR（CD_3OD，400 MHz）δ：5.71（1H，s，H-4），3.56（1H，br s，H-9），3.47（1H，dd，*J* = 10.5，4.3 Hz，H-10b），3.41（1H，m，H-10a），2.36（1H，d，*J* = 17.0 Hz，H-2b），2.00（3H，s，H-13），1.97（1H，br s，H-7b），1.95（1H，br s，H-6），1.89（1H，d，*J* = 17.0 Hz，H-2a），1.63（1H，m，H-8b），1.48（1H，m，H-7a），1.45（1H，m，H-8a），1.06（3H，s，H-11），0.98（3H，s，H-12）；^{13}C-NMR（CD_3OD，100 MHz）数据见表 1。以上数据与文献[14]的报道一致，故鉴定该化合物为（6*R*，9*S*）-9，10-dihydroxy-4-megastigmen-3-one。

化合物 3 淡黄色油状物；$[\alpha]_D^{21.1}$ +15.3（*c* 0.24，MeOH），EI-MS *m/z* 208（$M^{+\cdot}$）。^{1}H-NMR（$CDCl_3$，400 MHz）δ：6.54（1H，dd，*J* = 15.8，9.9 Hz，H-7），6.10（1H，d，*J* = 15.8 Hz，H-8），5.63（1H，br t，*J* = 1.3 Hz，H-4），4.26（1H，br s，H-3），2.50（1H，d，*J* = 9.9 Hz，H-6），2.26（3H，s，H-10），1.84（1H，dd，*J* = 13.5，5.9 Hz，H-2b），1.62（3H，s，H-13），1.39（1H，dd，*J* = 13.5，6.9 Hz，H-2a），1.03

?1994-2015 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

表 1 化合物 2 ~ 10 的碳谱数据

Table 1 ^{13}C-NMR data of compound 2-10

No.	2	3	4	5	6	7	8	9	10
1	36.8(s)	33.9(s)	37.8(s)	35.1(s)	37.4(s)	37.0(s)	35.9(s)	72.4(s)	53.4(t)
2	47.7(t)	43.8(t)	48.3(t)	46.6(t)	48.2(t)	49.9(t)	47.3(t)	42.6(d)	69.1(d)
3	198.4(s)	65.5(d)	65.0(d)	69.4(d)	202.4(s)	64.4(d)	66.7(d)	35.5(t)	155.8(s)
4	125.3(d)	125.9(d)	42.1(t)	40.5(t)	125.6(d)	49.7(t)	45.6(t)	34.2(s)	32.3(t)
5	165.8(s)	135.5(s)	124.9(s)	63.9(s)	169.8(s)	72.4(s)	86.9(s)	49.7(d)	35.7(t)
6	51.5(d)	54.3(d)	135.9(s)	67.3(s)	52.7(d)	120.0(s)	182.7(s)	22.6(t)	76.3(d)
7	26.7(t)	147.1(d)	21.8(t)	142.4(d)	26.7(t)	200.9(s)	112.8(d)	37.0(t)	152.1(s)
8	33.8(t)	133.6(d)	44.2(t)	132.5(d)	37.5(t)	101.1(d)	172.0(s)	37.4(s)	36.7(t)
9	72.6(d)	198.0(s)	208.5(s)	197.5(s)	77.7(d)	211.6(s)	30.6(q)	79.0(d)	126.1(d)
10	67.2(t)	27.2(q)	29.8(q)	29.3(q)	22.0(q)	32.3(q)	26.5(q)	22.8(t)	142.7(d)
11	21.6(q)	29.3(q)	19.8(q)	29.7(q)	25.0(q)	26.5(q)	27.0(q)	36.6(t)	35.6(s)
12	29.0(q)	24.7(q)	28.3(q)	24.9(q)	27.5(q)	29.3(q)		38.8(t)	109.2(t)
13	27.4(q)	22.7(q)	29.5(q)	19.8(q)	29.1(q)	30.8(q)		24.6(q)	114.9(t)
14								29.0(q)	31.7(q)
15								31.0(q)	25.1(q)

(3H, s, H-11), 0.89(3H, s, H-12); ^{13}C-NMR($CDCl_3$, 100 MHz)数据见表 1。以上数据与文献[15-16]的报道一致，故鉴定该化合物为(3*R*, 6*R*, 7*E*)-3-hydroxy-4, 7-megastigmadien-9-one。

化合物 4 淡黄色油状物; $[\alpha]_D^{21.7}$ -27.1(*c* 0.27, MeOH), ESI-MS *m/z* 233 [M + Na]$^+$。^{1}H-NMR($CDCl_3$, 400 MHz) δ: 3.91(1H, m, H-3), 2.45(2H, br s, H-8), 2.25(2H, br s, H-7), 2.13(3H, s, H-10), 1.91(2H, m, H-4), 1.67(1H, m, H-2b), 1.58(3H, s, H-13), 1.37(1H, m, H-2a), 1.02(3H, s, H-11), 1.00(3H, s, H-12); ^{13}C-NMR($CDC1_3$, 100 MHz)数据见表 1。以上数据与文献[17-18]的报道一致，故鉴定该化合物为 3*S*-3-hydroxy-7, 8-dihydro-β-ionone。

化合物 5 淡黄色油状物; $[\alpha]_D^{21.1}$ -69.8(*c* 0.20, MeOH), ESI-MS *m/z* 247 [M + Na]$^+$。^{1}H-NMR($CDC1_3$, 400 MHz) δ: 7.06(1H, d, *J* = 15.8 Hz, H-7), 6.27(1H, d, *J* = 15.8 Hz, H-8), 3.89(1H, m, H-3), 2.37(1H, dd, *J* = 14.1, 1.7 Hz, H-4a), 2.36(3H, s, H-10), 1.65(1H, dd, *J* = 14.1, 9.0 Hz, H-4b), 1.61(1H, dd, *J* = 12.7, 1.7 Hz, H-2a), 1.25(1H, dd, *J* = 12.7, 10.7 Hz, H-2b), 1.18(3H, s, H-13), 1.17(3H, s, H-12), 0.97(3H, s, H-11); ^{13}C-NMR($CDC1_3$, 100 MHz)数据见表 1。以上数据与文献[19-21]的报道一致，故鉴定该化合物为(3*S*, 5*R*, 6*S*)-3-hydroxy-5, 6-epoxy-β-ionone。

化合物 6 淡黄色油状物; $[\alpha]_D^{21.1}$ +9.8(*c* 0.20, MeOH), ESI-MS *m/z* 233 [M + Na]$^+$。^{1}H-NMR($CDCl_3$, 400 MHz) δ: 5.80(1H, s, H-4), 3.82(1H, m, H-9), 2.48(1H, d, *J* = 16.9 Hz, H-2b), 1.98(1H, d, *J* = 16.9 Hz, H-2a), 1.97(1H, m, H-6), 1.81(1H, m, H-7b), 1.68(1H, m, H-8b), 1.67(1H, m, H-7a), 1.61(1H, m, H-8a), 1.25(3H, d, *J* = 6.3 Hz, H-10), 1.07(3H, s, H-13), 1.02(3H, s, H-12), 1.09(3H, s, H-11); ^{13}C-NMR($CDCl_3$, 100 MHz)数据见表 1。以上数据与文献[22]的报道一致，故鉴定该化合物为(6*R*, 9*R*)-9-hydroxy-4-megastigmen-3-one。

化合物 7 黄色油状物; $[\alpha]_D^{21.2}$ -49.9(*c* 0.62, MeOH), ESI-MS *m/z* 247 [M + Na]$^+$。^{1}H-NMR(CD_3OD, 400 MHz) δ: 5.83(1H, s, H-8), 4.21(1H, m, H-3), 2.17(1H, m, H-4a), 1.93(1H, m, H-2a), 1.39(1H, m, H-2b), 1.38(1H, m, H-4b), 2.19, 1.40, 1.40, 1.15(各 3H, $-CH_3$ × 4); ^{13}C-NMR(CD_3OD, 100 MHz)数据见表 1。以上数据与文献[23-24]的报道一致，故鉴定该化合物为(3*S*, 5*R*)-dihydroxy-6, 7-megstigmadien-9-one。

化合物 8 淡黄色油状物; $[\alpha]_D^{21.3}$ -66.8(*c* 0.18, MeOH), EI-MS *m/z* 196($M^{+\cdot}$)。^{1}H-NMR($CDCl_3$, 400 MHz) δ: 5.70(1H, s, H-7), 4.34(1H, d, *J* = 3.7 Hz, H-3), 2.48(1H, dt, *J* = 13.9, 2.6 Hz, H-4b), 2.00(1H, dt, *J* = 14.6, 2.6 Hz, H-2b), 1.80(1H, dd, *J* = 13.9, 4.0 Hz, H-4a), 1.79(3H, s, H-11), 1.54(1H, dd, *J* = 14.6, 3.7 Hz, H-2a), 1.48

?1994-2015 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

(3H, s, H-10), 1.28 (3H, s, H-9); ^{13}C-NMR ($CDCl_3$, 100 MHz) 数据见表 1。以上数据与文献 [25] 的报道一致，故鉴定该化合物为 (−)-loliolide。

化合物 9 淡黄色油状物; $[\alpha]_D^{21.1}$ −4.2 (*c* 0.22, MeOH), ESI-MS *m/z* 261 $[M+Na]^+$。^{1}H-NMR (CD_3OD, 400 MHz) δ: 3.37 (1H, m, H-9), 2.42 (1H, ddd, *J* = 11.4, 7.5, 4.2 Hz, H-2), 1.94 (1H, m, H-11a), 1.80 (1H, m, H-10b), 1.79 (1H, m, H-3b), 1.78 (1H, m, H-12a), 1.77 (1H, m, H-5), 1.63 (1H, m, H-10a), 1.57 (1H, m, H-3a), 1.45 (1H, m, H-7b), 1.38 (2H, m, H-6), 1.37 (1H, br d, *J* = 13.6 Hz, H-12b), 1.29 (1H, m, H-11b), 1.12 (3H, s, H-14), 1.03 (1H, dd, *J* = 13.9, 12.6 Hz, H-7a), 0.94 (3H, s, H-15), 0.87 (3H, s, H-13); ^{13}C-NMR (CD_3OD, 100 MHz) 数据见表 1。以上数据与文献 [26] 的报道一致，故鉴定该化合物为 caryolane-1, 9α-diol。

化合物 10 淡黄色油状物; $[\alpha]_D^{21.1}$ −2.7 (*c* 0.20, MeOH), ESI-MS *m/z* 259 $[M+Na]^+$。^{1}H-NMR ($CDCl_3$, 400 MHz) δ: 5.59 (1H, d, *J* = 15.9 Hz, H-10), 5.55 (1H, s, H-12a), 5.45 (1H, m, H-9), 5.30 (1H, s, H-13a), 5.04 (1H, s, H-12b), 5.03 (1H, s, H-13a), 4.38 (1H, dd, *J* = 8.9, 4.7 Hz, H-6), 4.35 (1H, s, H-2), 3.23 (1H, dd, *J* = 13.8, 7.8 Hz, H-8a), 2.81 (1H, dd, *J* = 13.8, 8.4 Hz, H-8b), 2.27 (2H, m, H-4), 2.16 (1H, m, H-5a), 2.00 (1H, dd, *J* = 14.0, 5.4 Hz, H-1a), 1.93 (1H, m, H-5b), 1.88 (1H, dd, *J* = 14.0, 2.1 Hz, H-1b), 1.09 (3H, s, H-14), 1.01 (3H, s, H-15); ^{13}C-NMR ($CDCl_3$, 100 MHz) 数据见表 1。以上数据与文献 [27] 的报道一致，故鉴定该化合物为 2, 6-dihydroxyhumula-3 (12), 7 (13), 9 (*E*)-triene。

[参考文献]

[1] 吴征镒，陈书坤，朱维明，等. 云南植物志 [M]. 北京：科技出版社，1997：768.

[2] 中国科学院中国植物志编辑委员会. 中国植物志. 第 43 卷. 第 2 册 [M]. 北京：科学出版社，1999：128.

[3] Institutum Botanicum Kunmingense Academiae Sinicae Edita. Flora Yunnanica. Tomus 6. Spermatophyta [M]. Beijing: Science Press, 1995: 759.

[4] Wu T S, Huang S C, Wu P L. Carbazole-pyranocoumarin dimer and binary cabazole alkaloid from *Clauaena excavata* [J]. Tetrahedron Lett, 1996, 37 (43): 7819.

[5] He H P, Shen Y M, Zuo G Y, et al. Two new *O*-terpenoidal coumarins, excavacoumarin A and B from *Clausena excavata* [J]. Chin Chem Lett, 2000, 11 (6): 539.

[6] Ngadjui B T, Ayafor J F, Sondengam B L, et al. Prenylated coumarins from the leaves of *Clauaena anisata* [J]. J Nat Prod, 1989, 52 (2): 243.

[7] He H P, Shen Y M, He Y N, et al. Six new *O*-terpenoidal coumarins from *Clausena excavata* [J]. Heterocycles, 2000, 53 (9): 2067.

[8] Ito C, Itogawa M, Katsuno S, et al. Chemical constituents of *Clauaena excavata*: isalation and structure elucidation of novel furanone-coumarins with ihhibitory efects fortumor-promotion [J]. J Nat Prod, 2000, 63 (9): 1218.

[9] 张建新，何红平，沈月毛，等. 小叶臭黄皮中的苯丙素苷和降类胡萝卜素苷 [J]. 贵州科学，2005，23 (4)：78.

[10] He H P, Zhang J X, Shen Y M, et al. Tetranortriterpenoids from *Clauaena excavata* [J]. Helv Chim Acta, 2002, 85 (2): 671.

[11] 何红平，朱伟明，沈月毛，等. 小叶臭黄皮的黄酮甙成分 [J]. 云南植物研究，2001，23 (2)：256.

[12] Peng W W, Zheng Y Q, Chen, Y S, et al. Coumarins from roots of *Clausena excavata* [J]. J Asian Nat Prod Res, 2013, 15 (3): 215.

[13] Peng W W, Zeng G Z, Song W W, et al. A new cytotoxic carbazole alkaloid and two new other alkaloids from *Clausena excavata* [J]. Chem Biodivers, 2013, 10 (7): 1317.

[14] Pan L, Acuña U M, Li J, et al. Bioactive flavaglines and other constituents isolated from *Aglaia perviridis* [J]. J Nat Prod, 2013, 76: 394.

[15] Machida K, Kikuchi M. Norisoprenoids from *Viburnum dilatatum* [J]. Phytochemistry, 1996, 41 (5): 1333.

[16] 袁兆慧，韩丽君，范晓，等. 红枣扇形叉枝藻中的降碳倍半萜及其衍生物 [J]. 中国中药杂志，2002，31 (24)：2046.

[17] Macías F A, Lacret R, Varela R M, et al. Bioactive apocarotenoids from *Tectona grandis* [J]. Phytochemistry, 2008, 69 (15): 2708.

[18] 孙杰，韩丽君，史大永，等. 三列凹丁藻化学成分研究 [J]. 中国中药杂志，2007，32 (2)：120.

[19] 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.

[20] Nakabayashi R, Kusano M, Kobayashi M, et al. Metabolomics-oriented isolation and structure elucidation of 37 compounds including two anthocyanins from *Arabidopsis thaliana* [J]. Phytochemistry, 2009, 70 (8): 1017.

[21] 张德武，戴胜军，李贵海，等. 野葛藤的化学成分研究 [J]. 中草药，2011 (4)：649.

[22] D'Abrosca B, DellaGreca M, Fiorentino A, et al. Structure elucidation and phytotoxicity of C-13 nor-isoprenoids from *Cestrum parqui* [J]. Phytochemistry, 2004, 65 (4): 497.

[23] Liu Y B, Cheng X R, Qin J J, et al. Chemical constituents of *Toona ciliata* var. *pubescens* [J]. Chin J Nat Med, 2011, 9 (2): 115.

[24] 崔锡强，李杏翠，王磊，等. 蚕沙化学成分研究 [J]. 中国中药杂志，2008，33 (21)：2493.

?1994-2015 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

[25] Zhou B, Kong C H, Li Y H, et al. Crabgrass (*Digitaria sanguinalis*) allelochemicals that interfere with crop growth and the soil microbial community [J]. J Agric Food Chem, 2013, 61(22): 5310.

[26] Heymann H, Tezuka Y, Kikuchi T, et al. Constituents of *Sindora sunatrana* Miq. 1. Isolation and NMR spectral-analysis of sesquiterpenes from the dried pods [J]. Chem Pharm Bull, 1994, 42(1): 138.

[27] Kitajima J, Suzuki N, Satoh M, et al. Sesquiterpenoids of *Torilis japonica* fruit [J]. Phytochemistry, 2002, 59 (8): 811.

Monoterpenes and sesquiterpenes from *Clausena excavata*

PENG Wen-wen[1,2,3], SONG Wei-wu[2], HUANG Mao-bo[2], TAN Ning-hua[2*]

(1. *Jiangxi Key Laboratory of Natural Products and Functional Food*, *Jiangxi Agricultural University*, *Nanchang* 330045, *China*;
2. *State Key Laboratory of Phytochemistry and Plant Resources in West China*, *Kunming Institute of Botany*, *Chinese Academy of Sciences*, *Kunming* 650201, *China*;
3. *College of Agriculture*, *Jiangxi Agricultural University*, *Nanchang* 330045, *China*)

[Abstract] To investigate monoterpenes and sesquiterpenes of the stems and leaves of *Clausena excavata*, an AcOEt fraction of the methanol extract was subjected on column chromatographies including silica gel and RP-18, as well as preparative HPLC. The structures of compounds isolated were identified on the basis of spectroscopic data as excamonoterpene(**1**), (6*R*, 9*S*)-9, 10-dihydroxy-4-megastigmen-3-one(**2**), (3*R*, 6*R*, 7*E*)-3-hydroxy-4, 7-megastigmadien-9-one (**3**), (3*S*)-3-hydroxy-7, 8-dihydro-β-ionone (**4**), (3*S*,5*R*,6*S*)-3-hydroxy-5,6-epoxy-β-ionone(**5**), (6*R*,9*R*)-9-hydroxy-4-megastigmen-3-one(**6**), (3*S*, 5*R*)-dihydroxy-6, 7-megstigmadien-9-one(**7**), (-)-loliolide(**8**), caryolane-1,9α-diol(**9**) and 2, 6-dihydroxyhumula-3(12), 7(13), 9(*E*)-triene(**10**), were isolated from the stems and leaves of *C. excavata*. Compound **1** is a new monoterpene, named as excamonoterpene. Compounds **2-10** were isolated from this plant for the first time.

[Key words] Rutaceae; *Clausena excavata*; monoterpenes; sesquiterpenes

doi:10.4268/cjcmm20140915

[责任编辑 孔晶晶]

?1994-2015 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net