

金刚纂萜类成分研究

陈 玉¹, 田学军², 李芸芳², 杨光忠^{2*}

(中南民族大学 1. 化学与材料科学学院, 2. 药学院, 湖北 武汉 430074)

摘要: 利用正相和反相硅胶柱色谱等手段, 从金刚纂乙酸乙酯提取物中分离得到 7 个萜类化合物。化合物经波谱分析鉴定为 antiquorine A (1)、antiquorine B (2)、*ent*-13*S*-hydroxy-16-atisene-3,14-dione (3)、taraxerol (4)、3*β*-hydroxy-25,26,27-trisnorcycloart-24-oic acid (5)、9*β*,19-cyclolanostan-3*β*-ol (6) 和 Ψ -taraxastane-3,20-diol (7)。化合物 1~3 为二萜, 其结构类型分别属于松香烷型、对映贝壳烷型和阿替烷型, 其中化合物 1 和 2 为新化合物。化合物 4~7 为三萜, 其中化合物 5 为降解的环阿廷烷型三萜, 为新的天然产物, 化合物 7 为首次从该植物中分离得到。本研究表明了该植物中化学结构的多样性。

关键词: 大戟属; 金刚纂; 萜类; 二萜; 三萜

中图分类号: R284.1

文献标识码: A

文章编号: 0513-4870 (2009) 10-1118-05

Terpenoids from *Euphorbia antiquorum* L.CHEN Yu¹, TIAN Xue-jun², LI Yun-fang², YANG Guang-zhong^{2*}

(1. College of Chemistry and Material Sciences,

2. College of Pharmacy, South Central University for Nationalities, Wuhan 430074, China)

Abstract: To study the chemical constituents of *Euphorbia antiquorum* L., the constituents were isolated with normal-phase and reverse-phase silica gel column chromatography and their structures were elucidated on the basis of spectroscopic data. Seven terpenoids were obtained from EtOAc extract of *E. antiquorum* L. They were identified as antiquorine A (1), antiquorine B (2), *ent*-13*S*-hydroxy-16-atisene-3,14-dione (3), taraxerol (4), 3*β*-hydroxy-25,26,27-trisnorcycloart-24-oic acid (5), 9*β*,19-cyclolanostan-3*β*-ol (6) and Ψ -taraxastane-3,20-diol (7) by spectral analysis. Compounds 1-3 are diterpenoids, which belonged to abietane, *ent*-kaurene and atisane respectively. Among them, compounds 1 and 2 are new compounds. Compounds 4-7 are triterpenoids, and compound 5 is a degraded cycloartane triterpenoid which is a new natural product. Compound 7 was isolated from this plant for the first time. It demonstrated that the chemical structures of constituents in this plant were diverse.

Key words: *Euphorbia*; *Euphorbia antiquorum* L.; terpenoid; triterpenoid; diterpenoid

大戟属系大戟科植物, 本属植物约有 2 000 种, 我国有 80 多种。本属植物的特征是含有白色或黄白色乳汁, 并有双重特性: 不但有皮肤刺激性和毒性, 而且有重要的药用价值^[1]。大戟属植物所具有的多种生物活性与其含有的萜类化合物密切相关。萜类化合物是主要的活性成分, 具有细胞毒^[2]、人类疱疹病毒

第四型 (EBV) 诱导活性^[3]和逆转淋巴瘤细胞多药耐药性活性^[4]。一直以来, 对大戟属中萜类化合物的研究, 是天然产物化学研究的热点。金刚纂 (*Euphorbia antiquorum* L.) 为我国传统傣药, 为大戟科大戟属植物, 生于村舍附近或园地, 多栽培作观赏或绿篱, 具有清热解毒、消肿止痛、泻下通便、驱虫等作用^[5]。国内外学者已从其根、茎和乳汁中分离得到多种三萜和二萜类成分^[6-10]。为进一步寻找生物活性成分, 充分开发我国民族药用植物资源, 作者对金刚纂的乙

收稿日期: 2009-05-04.

基金项目: 国家自然科学基金资助项目 (30670215).

*通讯作者 Tel / Fax: 86-27-67841196, E-mail: yanggz888@126.com

酸乙酯部位的化学成分进行了系统研究。采用系统溶剂提取法、正相和反相硅胶柱色谱等手段, 从金刚萆乙酸乙酯提取物中分离得到 7 个萆类化合物。化合物经波谱分析鉴定为 *antiquorine A* (**1**)、*antiquorine B* (**2**)、*ent-13S-hydroxy-16-atise-3,14-dione* (**3**)、*taraxerol* (**4**)、*3 β -hydroxy-25,26,27-trisnorcycloart-24-oic acid* (**5**)、*9 β ,19-cyclolanostan-3 β -ol* (**6**) 和 *Ψ -taraxastane-3,20-diol* (**7**)。其中化合物 **1** 和 **2** 为新化合物 (图 1), 化合物 **1**~**3** 为二萆, 其结构类型分别属于松香烷型、对映贝壳烷型和阿替烷型, 化合物 **4**~**7** 为三萆, 分别属于四环三萆和五环三萆, 其中化合物 **5** (图 1) 为降解的环阿替烷型三萆。本研究表明该植物中化学结构的多样性。

化合物 1 无色针晶, 由 HR-EI-MS m/z : 316.202 4 给出化合物的分子式为 $C_{20}H_{28}O_3$, 不饱和度为 7。 1H NMR 显示有 3 个单峰甲基信号 [δ 0.87 (3H, s), 0.92 (3H, s), 1.01 (3H, s)], 1 个连在双键上的甲基信号 δ 1.86 (3H, d, $J=2.4$ Hz), 2 个连氧次甲基信号 δ 3.57 (1H, dd, $J=8.8, 7.2$ Hz), 5.01 (1H, dd, $J=13.6, 4.0$ Hz) 和 1 个双键质子信号 δ 6.29 (1H, s)。 ^{13}C NMR-DEPT 数据显示有 4 个甲基信号 δ 8.2, 11.1, 21.3 和 33.4; 5 个亚甲基信号 δ 23.8, 30.3, 30.7, 37.1 和 39.4; 6 个季碳信号, 其中包括 3 个 sp^2 杂化的季碳 δ 116.1, 152.3, 157.0 和 1 个羰基碳 δ 175.7; 5 个次甲基信号, 其中包括 2 个连氧次甲基 δ 76.4, 77.8 和 1 个 sp^2 杂化的次甲基 δ 114.2。所有这些数据说明化合物 **1** 属于 C 环有 α, β -不饱和 γ -内酯的松香烷型二萆^[11-13]。将化合物 **1** 的碳谱数据同 *jolkinolide E*^[13] 相比较, 发现除 C-1~C-3, C-10 和 C-20 的数据不一致外, 其余碳的化学位移一致, 说明化合物 **1** 和 *jolkinolide E* 的 B~D 环的结构相一致。HMOC 和 HMBC 数据 (表 1) 证实了上述结论。比较化合物 **1** 和 *jolkinolide E* 的分子式说明, 化合物 **1** 比 *jolkinolide E* 多一个羟基, 比较两者的 ^{13}C NMR 数据, 发现化合物 **1** 的 C-1, C-2 和 C-10 分别向低场移动, C-3 和 C-20 分别向高场移动, 说明

羟基是位于 C-1 位, HMBC 数据也证实了上述推论, CH_3 -20 的甲基 δ 1.01 (3H, s) 分别同 δ 47.2 (C-10), δ 52.7 (C-9), δ 54.7 (C-5) 和 δ 77.8 (C-1) 相关。化合物 **1** 的相对立体化学通过 NOESY 谱确定, H-9 (δ 2.36) 分别同 H-1 (δ 3.57) 和 H-5 (δ 1.14) 相关, 以及 CH_3 -18 (δ 0.92) 同 H-5 (δ 1.14) 相关, 说明 1 位羟基的构型为 α 。综上所述化合物 **1** 的结构鉴定为: *1 α -hydroxy-ent-abieta-8* (14), *13* (15)-dien-12 α , *16-olide*, 命名为 *antiquorine A*。前人已从该植物中分离出贝壳杉烷型和阿替烷型二萆, 本文首次报道从该植物中分离出 C 环有 α, β -不饱和 γ -内酯的松香烷型二萆, 该类二萆具有抗白血病、抗炎、杀菌、止痛和镇痛等生物活性, 是大戟科植物的主要活性成分^[14]。

Table 1 1H NMR and ^{13}C NMR, HMBC data of compound **1** in $CDCl_3$

No.	δ (H)	δ (C)	HMBC (H $\rightarrow$ C)
1	3.57 (dd, $J=8.8, 7.2$ Hz)	77.8	C-5, 10, 20
2	1.68 (m)	30.3	
3	1.35 (m), 1.45 (m)	39.4	
4		33.4	
5	1.14 (dd, $J=11.2, 2.4$ Hz)	54.7	C-4, 6, 9, 10, 18, 19
6	1.49 (m), 1.82 (m)	23.8	
7	2.20 (m), 2.50 (m)	37.1	
8		152.3	
9	2.36 (d, $J=7.6$ Hz)	52.7	C-5, 7, 8, 10, 11, 12, 14, 20
10		47.2	
11	3.72 (dd, $J=12.8, 5.4$ Hz)	30.7	C-8, 9, 10, 12, 13
	1.48 (1H, m)		
12	5.01 (dd, $J=13.6, 4.0$ Hz)	76.4	C-11, 13, 14
13		157.0	
14	6.29 (1H, s)	114.2	C-7, 9, 12, 13, 15
15		116.1	
16		175.7	
17	1.86 (3H, d, $J=2.4$ Hz)	8.2	C-13, 15, 16
18	0.92 (3H, s)	33.4	C-3, 4, 5, 19
19	0.87 (3H, s)	21.3	C-3, 4, 5, 18
20	1.01 (3H, s)	11.1	C-1, 5, 9, 10

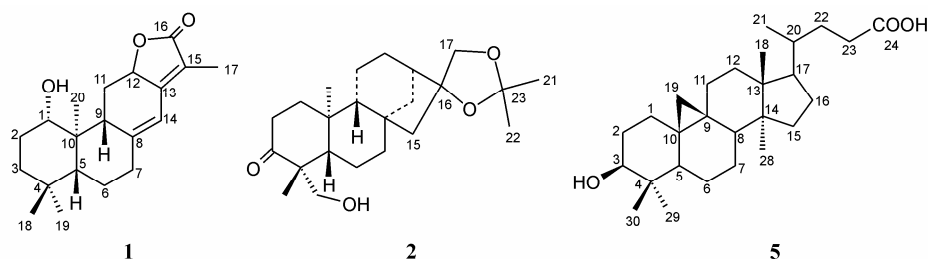


Figure 1 Chemical structures of compounds **1**, **2** and **5**

化合物 2 无色针晶, HR-EI-MS m/z : 376.259 1 给出化合物的分子式为 $C_{23}H_{36}O_4$, 不饱和度为 6。 1H NMR 和 ^{13}C NMR 显示该化合物具有异丙叉的结构片段 [δ 1.35 (3H, s), δ 1.39 (3H, s), δ 26.3 (q), δ 27.5 (q), δ 108.9 (s)], 除了上述信号以外, 1H NMR 显示有 2 个单峰甲基信号 δ 1.02 (3H, s), δ 1.27 (3H, s), 2 个连氧亚甲基信号 δ 3.62 (d, $J = 8.1$ Hz), 3.82 (d, $J = 8.1$ Hz), 3.40 (d, $J = 10.8$ Hz), 3.97 (d, $J = 10.8$ Hz)。 ^{13}C NMR 及 DEPT 数据还显示有 20 个碳原子信号: 2 个甲基信号 δ 18.6, 22.5; 10 个亚甲基信号, 包括 2 个连氧亚甲基信号 δ 65.7, 77.2; 3 个次甲基信号 δ 44.1, 54.9, 55.0; 3 个季碳信号 δ 38.1, 42.3, 50.4; 1 个连氧季碳 δ 86.8 和 1 个羰基碳 δ 206.8。由此可以推断该化合物为含有一个异丙叉结构的对映贝壳杉烷型二萜化合物。将化合物 2 同文献^[15, 16]的 *ent*-16,17-dihydroxykauran-3-one 碳谱数据相对比, 发现 2 比 *ent*-16,17-dihydroxykauran-3-one 多一个羟甲基信号, 少一个甲基信号, C-4 向低场发生位移, C-3 向高场发生位移, 可以判断 18 或 19 位上的一个甲基被羟甲基取代; C-16 和 C-17 的化学位移向低场移动, 说明 16 和 17 位上的羟基同丙酮缩合形成缩酮的结构。HMBC 证明了上述推断 (表 2), 在其 ROESY (图 2) 谱中发现 H_3 -20 (δ 1.02 (3H, s)) 和 δ 3.97 (d, $J = 10.8$ Hz) 相关, 说明 19 位上的一个甲基被羟甲基取代, $H\beta$ -14, H-13 和 $H\alpha$ -17 (δ 3.82) 相关, $H\beta$ -15 和 $H\beta$ -17 (δ 3.62) 相关, 说明 16 位上氧取代为 α 构型, 17 位氧取代为

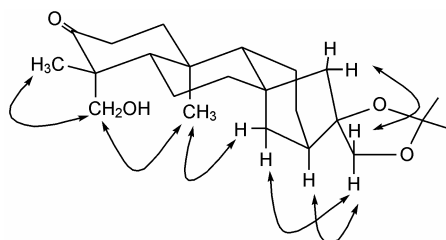


Figure 2 ROESY spectra of compound 2

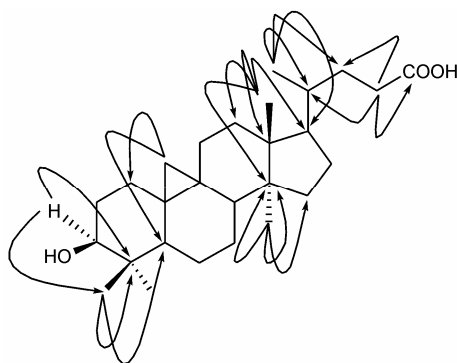


Figure 3 Key HMBC of compound 5

Table 2 1H NMR and ^{13}C NMR, HMBC data of compound 2 in $CDCl_3$

No.	δ (H)	δ (C)	HMBC (H $\rightarrow$ C)
1	1.52 (m), 2.04 (m)	38.9	
2	2.62 (m), 2.38 (m)	34.2	C-1, 3
3		206.8	
4		50.4	
5	1.68 (m)	54.9	
6	1.50 (m)	20.5	
7	1.44 (m)	40.7	
8		42.3	
9	1.20 (m)	55.0	C-8, 10, 11, 12
10		38.1	
11	1.50 (m), 1.98 (m)	19.1	
12	1.52 (m), 1.86 (m)	26.4	
13	2.02 (m)	44.1	C-16
14	0.92 (m), 1.94 (m)	37.6	
15	1.76 (m), 1.54 (m)	52.2	C-16
16		86.8	
17	3.62 (d, $J = 8.1$ Hz) 3.82 (d, $J = 8.1$ Hz)	77.2	C-16, 23
18	1.27 (s)	22.5	C-3, 4, 5, 19
19	3.40 (d, $J = 10.8$ Hz) 3.97 (d, $J = 10.8$ Hz)	65.7	C-3, 18
20	1.02 (s)	18.6	C-1, 5, 10
21	1.35 (s)	26.3	C-23
22	1.39 (s)	27.5	C-23
23		108.9	

β 构型, 因而化合物 2 的结构鉴定为对映贝壳杉烷型-16 α ,17,19-三醇-3-羰基丙酮化合物, 命名为 *antiquorine B*。异丙叉的结构在天然产物中不多见, 可以认为该结构是在提取分离过程中丙酮与二醇缩合的人工次生产物, 在植物中该化合物原来存在的结构应为 *ent*-16,17,19-trihydroxykauran-3-one, 经过查阅文献, 该化合物未见文献报道。

化合物 5 无色块晶, HR-EI-MS m/z : 416.327 0 给出分子式为 $C_{27}H_{44}O_3$, 不饱和度为 5。 1H NMR 显示有 4 个单峰甲基信号 [δ 1.25 (3H, s), 1.12 (3H, s), 1.01 (3H, s), 0.93 (3H, s)]; 1 个双峰甲基信号 δ 0.97 (3H, d, $J = 5.1$ Hz); 一对互相耦合的亚甲基信号 δ 0.54 (1H, d, $J = 3.0$ Hz), 0.31 (1H, d, $J = 3.0$ Hz) 和 1 个连氧次甲基信号 δ 3.55 (1H, dd, $J = 11.1, 4.5$ Hz)。 ^{13}C NMR 和 DEPT 数据显示有 5 个甲基信号, 11 个亚甲基信号, 5 个次甲基信号, 包括 1 个连氧次甲基 (δ 77.9), 5 个季碳和 1 个羧基信号 (δ 176.6), 共 27 个碳原子, 把化合物 5 的碳谱数据同文献^[17]报道的 *cycloartane-3 β -ol* 相比较, 发现化合物 5 的碳谱数据比 *cycloartane-3 β -ol* 少了 2 个甲基、1 个次甲基和 1 个亚甲基信号, 但多

了 1 个羰基信号, 其余碳的化学位移一致, 说明化合物 5 和 cycloartane-3 β -ol 的 A、B、C、D 环的结构是一致的, 结构差异在于 17 位侧链的结构, 这些数据表明该化合物的母体结构应该是环阿尔廷结构的三萜, 可能是在 17 位侧链的 C-24 和 C-25 之间氧化脱掉 C-25、C-26 和 C-27, C-24 转变为羧基形成的。

HSQC 和 HMBC 数据也证实了上面的推断 (图 3), 在 HMBC 谱图中, H₃-21 和 C-22、C-20 和 C-17 相关, H₂-23 同 C-22、C-20 和羧基 (δ 176.6) 相关, 说明 COOH 位于 C-24 位。3 位羟基的构型由偶合常数推出, H-3 处于 α 键同 H₂-2 存在 aa 和 ae 偶合, 因而偶合常数表现为 11.1 和 4.5 Hz, 综上所述, 5 的结构鉴定为 3 β -hydroxy-25,26,27-trisnorcycloart-24-oic acid。

在萆菏类化合物 24-methylenecycloartanol 的结构研究中, 经过一系列氧化反应可以得到化合物 5^[18], 当环阿尔廷型三萜的 17 位支链上 24, 25 位有羟基取代, 在酸性条件下可以用三氧化铬氧化侧链, 脱去 C-25、C-26 和 C-27^[19]。本文从天然界分离到去 C-25、C-26 和 C-27 的环阿尔廷型三萜, 是一个新的天然产物, 并利用 2D-NMR 技术首次对其 ¹³C NMR 数据进行归属。

化合物 3、4、6、7 经过波谱分析与已知化合物波谱数据进行对照, 确定它们的结构分别为 *ent*-13*S*-hydroxy-16-atisene-3,14-dione (3)^[6]、taraxerol (4)^[9]、9 β ,19-cyclolanostan-3 β -ol (6)^[17]和 Ψ -taraxastane-3,20-diol (7)^[19]。其中化合物 7 为首次从该植物中分离出来。

实验部分

1 试剂与仪器

¹H NMR、¹³C NMR 和 2D-NMR 由 Bruker-AM-400 MHz 型超导核磁共振波谱仪测定 (TMS 内标); EI-MS 和 HR-EI-MS 由 Finnigan-MAT-95 质谱仪测定; 旋光由 Perkin-Elmer 341 旋光仪测定。柱层析用硅胶为青岛海洋化工厂生产的 200~300 目硅胶、硅胶 H 和日本 YMC 公司生产的 RP-18 反相硅胶 (50 μ m); 薄层硅胶板 (GF254) 为青岛海洋硅胶干燥剂厂生产; 所用溶剂均为分析纯, 由天津博迪化学试剂有限公司生产。金刚萆菏购于云南西双版纳, 经云南西双版纳民族医药研究所赵应红教授鉴定为大戟科大戟属植物金刚萆 *Euphorbia antiquorum* L。

2 提取与分离

金刚萆干燥茎 5.8 kg 粉碎后用 70%乙醇浸泡, 真

空抽滤得滤液, 减压蒸干得乙醇提取物 683 g。将乙醇提取物溶于水后, 依次用石油醚、乙酸乙酯、正丁醇萃取, 将得到的乙酸乙酯提取物 138 g 进行硅胶柱层析, 用石油醚-丙酮 (9:1, 8:2, 7:3, 1:1, 3:7, 0:1) 梯度洗脱, TLC 检测合并。化合物 4 从流分 Fr.5 结晶析出得 2.0 g。流分 14~27 合并, 经反复正相和反相硅胶柱层析得化合物 1 (7 mg)、2 (10 mg)、3 (16 mg)、5 (10 mg)、6 (6 mg) 和 7 (15 mg)。

3 结构鉴定

化合物 1 Antiquorine A, 无色针晶, $[\alpha]_D = +300.5$ (c 0.55, CHCl₃)。HR-EI-MS m/z : 316.202 4 (C₂₀H₂₈O₃, 计算值: 316.203 9); EI-MS: 316 ($[M]^+$, 84), 298 (60), 288 (56), 273 (28), 177 (100), 164 (84), 146 (48)。¹H NMR、¹³C NMR 数据见表 1。

化合物 2 Antiquorine B, 无色针晶, $[\alpha]_D = -86$ (c 0.15, CHCl₃)。HR-EI-MS m/z : 376.259 1 (C₂₃H₃₆O₄, 计算值: 376.261 3), EI-MS: 376 ($[M]^+$, 4), 361 (100), 343 (24), 331 (36), 283 (44), 271 (40)。¹H NMR、¹³C NMR 数据见表 2。

化合物 5 3 β -hydroxy-25, 26, 27-trisnorcycloart-24-oic acid, 无色块晶, $[\alpha]_D = +111$ (c 0.08, Py), HR-EI-MS m/z : 416.327 0 (C₂₇H₄₄O₃, 计算值: 416.329 0), EI-MS: 416 ($[M]^+$, 12), 401 (20), 398 (50), 385 (100), 355 (42), 276 (56), 175 (70), 95 (64)。¹H NMR (400 MHz, C₅D₅N) δ : 3.55 (1H, dd, $J = 11.1, 4.5$ Hz, H-3), 1.25 (3H, s, H₃-29), 1.12 (3H, s, H₃-30), 1.01 (3H, s, H₃-18), 0.97 (3H, d, $J = 5.1$ Hz, H₃-21), 0.93 (3H, s, H₃-28), 0.54 (1H, d, $J = 3.0$ Hz, H₂-19), 0.31 (1H, d, $J = 3.0$ Hz, H₂-19)。¹³C NMR (100 MHz, C₅D₅N) δ : 32.3 (C-1), 31.2 (C-2), 77.9 (C-3), 41.0 (C-4), 47.3 (C-5), 21.4 (C-6), 28.2 (C-7), 48.0 (C-8), 19.6 (C-9), 26.4 (C-10), 26.2 (C-11), 33.1 (C-12), 45.4 (C-13), 48.9 (C-14), 35.7 (C-15), 26.5 (C-16), 52.4 (C-17), 18.1 (C-18), 29.8 (C-19), 36.0 (C-20), 18.3 (C-21), 32.0 (C-22), 31.9 (C-23), 176.6 (C-24), 19.4 (C-28), 26.1 (C-29), 14.8 (C-30)。

References

- [1] Shi YP, Jia ZJ. Recent studies on diterpene ester and their bioactivities from *Euphorbia* genus in China [J]. Chem J Chin Univ (高等学校化学学报), 1997, 18: 1107-1112.
- [2] Fatope MO, Zeng L, Ohayagha JE, et al. New 19-acetoxyingol diterpenes from the latex of *Euphorbia poissonii* (Euphorbiaceae) [J]. Bioorg Med Chem, 1996, 10: 1679-1683.
- [3] Vogg G, Mattes E, Rothenburger J, et al. Tumor promoting

- diterpenes from *Euphorbia leuconeura* L. [J]. *Phytochemistry*, 1999, 51: 289–295.
- [4] Hohmann J, Evanics F, Dombi G, et al. Euphosalicin, a new diterpene polyester with multidrug resistance reversing activity from *Euphorbia salicifolia* [J]. *Tetrahedron*, 2001, 57: 211–215.
- [5] Lin YF, Yi Z, Zhao YH. Chinese Dai Medicine Colorful Illustrations (中国傣医药彩色图谱) [M]. Kunming: Yunnan National Publishing House, 2003: 380.
- [6] Min ZD, Mizuo M, Tanaka T, et al. A diterpene from *Euphorbia antiquorum* [J]. *Phytochemistry*, 1989, 28: 553–555.
- [7] Anjaneyulu V, Ravi K. Terpenoids from *Euphorbia antiquorum* [J]. *Phytochemistry*, 1989, 28: 1695–1697.
- [8] Gwall MB, Hattori M, Tezuka Y, et al. Constituents of the latex of *Euphorbia antiquorum* [J]. *Phytochemistry*, 1990, 29: 1625–1628.
- [9] Sang YS, Shi HM, Jia L, et al. Chemical constituents of *Euphorbia antiquorum* [J]. *Chin J Nat Med* (中国天然药物), 2005, 3: 31–33.
- [10] Akihisa T, Wijeratne EMK, Tokuda H, et al. Eupha-7,9(11), 24-trien-3 β -ol (“antiquol C”) and other triterpene from *Euphorbia antiquorum* latex and their inhibitory effects on Epstein-Barr virus activation [J]. *J Nat Prod*, 2002, 65: 158–162.
- [11] Borghi D, Baumer L, Ballabio M, et al. Structure elucidation of helioscopinolides D and E from *Euphorbia calyptrata* cell cultures [J]. *J Nat Prod*, 1991, 54: 1503–1508.
- [12] Che CT, Zhou TX, Ma QG, et al. Diterpenes and aromatic compounds from *Euphorbia fischeriana* [J]. *Phytochemistry*, 1999, 52: 117–121.
- [13] Crespi-Perellino N, Garofano L, Arlandini E, et al. Identification of new diterpene from *Euphorbia calyptrata* cell cultures [J]. *J Nat Prod*, 1996, 59: 773–776.
- [14] Zhang DY, Shi LY, Wu XM. Progress in *ent*-abietane *Euphorbiae* diterpene lactone [J]. *Chin J Org Chem* (有机化学), 2009, 29: 188–196.
- [15] Ding YL, Jia ZJ. Tetracyclic diterpenols from *Euphorbia sieboldiana* [J]. *Phytochemistry*, 1991, 30: 2413–2415.
- [16] Wang H, Zhang XF, Luo XD. An *ent*-kaurane diterpene from *Euphorbia wallichii* [J]. *Nat Prod Res Dev* (天然产物研究与开发), 2006, 18: 53–54.
- [17] Kong YZ, Ding LS. ^{13}C -NMR Analysis of Natural Products (天然产物核磁共振 ^{13}C -NMR 碳谱分析) [M]. Kunming: Yunnan Sciences and Technology Press, 2006: 284.
- [18] Ohta G, Shimizu M. A new triterpenoid alcohol, 24-methylenecycloartanol, as its ferulate, from rice bran oil [J]. *Chem Pharm Bull*, 1958, 6: 325–326.
- [19] Anjaneyulu V, Prasad K, Ravi K, et al. Triterpenoids from *Mangifera Indica* [J]. *Phytochemistry*, 1985, 24: 2359–2367.