

433-437

3106(9)

云南植物研究 1997; 19(4): 433~437  
Acta Botanica Yunnanica

## 景洪哥纳香茎中的番荔枝内酯

李朝明<sup>1</sup> 穆青<sup>1</sup> 吕瑜平<sup>1</sup> 孙汉董<sup>1</sup> 郑惠兰<sup>2</sup> 陶国达<sup>2</sup><sup>1</sup>中国科学院昆明植物研究所植物化学开放实验室, 昆明 650204)<sup>2</sup>中国科学院昆明植物所, 西双版纳热带植物园 勐腊 666303)

Q949.747.3

**A** 摘要 从景洪哥那香(*Goniothalamus cheliensis* Hu)茎中得到3个具有抗癌活性和杀虫作用的番荔枝内酯化合物, goniiothalamicin(1) cheliensisin B(2), Cheliensisin C(3), 其中2,3为新化合物。

关键词 番荔枝科, 景洪哥纳香, 番荔枝内酯, 景洪哥纳香乙素和丙素

ANNONACEOUS ACETOGENINS FROM STEM OF  
GONIOTHALAMUS CHELIENSISLi Chaoming<sup>1</sup>, Mu Qing<sup>1</sup>, Lu Yuping<sup>1</sup>, Sun Handong<sup>1</sup>  
Zheng Huilan<sup>2</sup>, Tao Guoda<sup>2</sup><sup>1</sup>Laboratory of Phytochemistry, Kunming Institute of Botany, Chinese Academy of Sciences, Kunming 650204)<sup>2</sup>Xishuangbanna Tropical Botanic Garden, Kunming Institute of Botany, Chinese Academy of Sciences, Yunnan Mengla 666303)

**Abstract** Three antitumor annonaceous acetogenins were isolated from stem of *Goniothalamus cheliensis* Hu by column chromatography on silica gel. One of them was identified as goniiothalamicin (1), and two of them were newly named as cheliensisin B (2) and cheliensisin C (3)

**Key words** Annonaceae, *Goniothalamus cheliensis*, Annonaceous acetogenins, Cheliensisin B and C

从番荔枝科植物中得到的番荔枝内酯化合物(acetogenins), 是继紫杉醇之后, 又一类天然、新型、高效的抗癌化合物, 并有杀虫作用。从而引起广泛的注意(姚祝军等, 1995)。

景洪哥纳香(*Goniothalamus cheliensis* Hu)为番荔枝科植物, 分布于西双版纳地区。化学成分未见报道, 为研究其生理活性成分, 我们对该植物茎进行化学分析, 从中得到3个具有抗癌活性和杀虫作用的番荔枝内酯化合物。其中2个是新化合物, 分别命名为景洪哥纳香乙素(Cheliensisin B)(2)和景洪哥纳香丙素(cheliensisin C)(3)。另一个是已知化合物为 goniiothalamicin (1) (Amkofahi *et al.*, 1988)。

Cheliensisin B (2): 蜡状物。C<sub>35</sub>H<sub>64</sub>O<sub>8</sub> FAB-MS 619[M+Li]<sup>+</sup>, mp 89~90℃, [α]<sub>D</sub><sup>24</sup>+20(c 0.95, CHCl<sub>3</sub>), [α]<sub>D</sub><sup>27.3</sup>+21.96(c 0.5, EtOH), IR<sub>max</sub><sup>KBr</sup>cm<sup>-1</sup>: 3340, 2900, 1730, 1460, 1310, 1070, 提示可能属于 acetogenin 类化合物, <sup>1</sup>H, <sup>13</sup>C NMR 谱(表 1, 2), 观察到有 1 个 γ-甲基 α, β-不饱和脂肪酸 γ-内酯, 1 个四氢呋喃环, 5 个羟基和 1 个长脂肪链存在。EI-MS 碎片图确定了四氢呋喃环和 5 个羟基的位置, 几乎所有光谱数据表明, 该化合物结构与 annomuricin C 极为相似(Wu *et al.*, 1995a)。但两

1995-01-11 收稿, 1997-01-17 接受发表

个化合物的旋光度相差确很大。仔细观察 $^1\text{H}$  NMR谱发现化合物2的10-H和11-H的化学位移值为 $\delta 3.54$ , 比 *annomuricin C* 相应质子的化学位移低得多, 从而推测这2个化合物的主要差别是, C-10和C-11的构型不同。为此, 我们制备了化合物2的丙酮缩合物, 并测定其 $^1\text{H}$  NMR谱, 从中观察到增加了两个强的单峰即为丙酮上的2个甲基峰  $\delta 1.31$  (3H, s,  $-\text{CH}_3$ ),  $\delta 1.36$  (3H, s,  $-\text{CH}_3$ )。从而不仅证实了C-10和C-11位上2个邻二羟基的存在, 而且证明C-10和C-11位的构型为 *erythro*, 而 *annomuricin C* 的C-10和C-11构型为 *threo*。这就是化合物2和 *annomuricin C* 的差别所在。故化合物2的结构如图所示。命名为景洪哥纳香乙素 (*cheliensisin B*) (2)。

表1 化合物1, 2和3的 $^{13}\text{C}$  NMR化学位移值Table 1  $^{13}\text{C}$  NMR data of 1, 2 and 3 (in  $\text{CDCl}_3$ )

C	1	2	3	C	1	2	3
1	174.5	174.5	174.6	16	28.7	82.4	82.6
2	131.2	130.9	131.0	17	82.5	28.7	28.8
3	33.3	33.0	33.3	18	74.3	29.1	28.8
4	69.8	69.5	69.4	19	33.5	82.7	82.8
5	37.2	37.1	37.5	20	25.6	74.1	74.2
6	25.5	22.5	22.6	21	29.4	31.3	33.3
7	29.3	31.7	33.2	22	29.6	25.8	25.6
8	25.6	25.4	72.4	23~29	29.6	29.3~29.6	29.3~29.6
9	37.2	31.7	43.0	30	31.9	31.2	31.9
10	71.5	74.4	72.6	31	22.6	21.9	21.3
11	37.2	74.5	36.9	32	14.0	13.9	14.0
12	33.5	33.0	25.3	33	151.7	151.9	151.9
13	74.1	25.9	25.4	34	77.9	77.8	77.9
14	82.7	31.7	38.0	35	19.1	18.9	19.0
15	28.7	74.0	74.0				

景洪哥纳香丙素 (*Cheliensisin C*) (3): 蜡状物,  $\text{C}_{35}\text{H}_{64}\text{O}_8$ , FAB-MS  $m/z$  619 [ $\text{M}+\text{Li}$ ] $^+$ , mp 83~84 $^{\circ}\text{C}$  [ $\alpha_{\text{D}}^{24.5}$  = 22.78 (c 0.43,  $\text{CHCl}_3$ ), [ $\alpha_{\text{D}}^{26.7}$  = 21.86 (c 0.53, EtOH), IR $_{\text{max}}^{\text{KBr}}$   $\text{cm}^{-1}$ : 3340, 1730, 1460, 1310, 1070. 提示可能属于 *acetogenins* 类化合物,  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$  NMR谱(见表1, 2)观察到1个 $\gamma$ -甲基,  $\alpha$ ,  $\beta$ -不饱和脂肪酸-r-内酯, 1个四氢呋喃环, 5个羟基和1个长链脂肪链存在。EI-MS碎片图(图)确定四氢呋喃环和5个羟基的位置。光谱数据表明该化合物结构与 *muricatocin A* 相似。主要区别是化合物3的1个羟基在C-8位, 而 *muricatocin A* 的1个羟基则在C-12位 (Wu *et al.*, 1995b), 为了证明C-8和C-10位相对构型, 制备了化合物3的丙酮缩合物, 并测定了 $^1\text{H}$  NMR谱。从中观察到增加了2个强的单峰即为丙酮上的两上甲基峰  $\delta 1.32$  (3H, s,  $-\text{CH}_3$ ),  $\delta 1.37$  (3H, s,  $-\text{CH}_3$ ), 从而证实C-8和C-10的相对构型为 *pseudo-erythro*。故化合物3的结构如图示。

## 实验部分

熔点用 Kofler 显微熔点测定仪测定, 温度未经校正; 红外光谱用 PE-577 型分光光度计测定; 质谱用 VG Autospec 型质谱仪, FAB-MS 和 EI-MS 测定; 核磁共振谱用 AM-400 (Bruker) 型波谱仪, 以  $\text{CDCl}_3$  为溶剂, TMS 为内标, 碳谱用宽带去偶及 DEPT 技术, 层析用硅胶及硅胶 G 均系青岛海洋化工厂出品。植物材料采自西双版纳, 各项光谱数据均由我所物理分析仪器组测定。

提取和分离 经风干粉碎的景洪哥纳香茎杆样品 4.5 kg, 用乙醇冷浸提取, 减压回收乙醇, 得乙醇提

取物。将其溶于水,用氯仿萃取,回收氯仿,得氯仿提取物(213 g)。然后将氯仿提取物进行硅胶柱层析,依次用石油醚,乙酸乙酯—石油醚,乙酸乙酯,甲醇—乙酸乙酯梯度洗脱,收集流份:GC-144(EtOAc)得 goniotalamicin (1) (720 mg); GC-160F(MeOH-EtOAc, 0.5:9.5)得景洪哥纳香乙素(cheliensisin B)(2), (50 mg), GC-161A(MeOH:EtOAc, 0.5:9.5)得 cheliensisin C (3)(400 mg)。

表 2 化合物 1, 2 和 3 的<sup>1</sup>H NMR 化学位移值Table 2 <sup>1</sup>H NMR data of 1, 2 and 3 (in CDCl<sub>3</sub>)

H	1	2	3
3a	2.36, dd(8, 15)	2.37, dm(8)	2.37, dm(8)
3b	2.49, dd(4, 15)	2.44, dm(15)	2.42, dm(15)
4	3.77, m	3.75, m	3.80, m
5~7	1.2~2.0, m	1.21~2.0, m	1.21~1.92, m
8	1.2~2.0, m	3.36, m	3.80, m
9	1.2~2.0, m	1.21~2.0, m	1.92m
10	3.59, m	3.54, m	3.80, m
11	1.2~2.0, m	3.54, m	1.29~1.92 m
12	1.2~2.0, m	1.21~2.0, m	1.29~1.92 m
13	3.39, m	1.21~2.0, m	1.29~1.92 m
14	3.77, m	1.21~2.0, m	1.21~1.92, m
15	1.2~2.0, m	3.36, m	3.36, m
16	1.2~2.0, m	3.75, m	3.74, m
17	3.77, m	1.21~2.0, m	1.21~1.92, m
18	3.41, m	1.21~2.0, m	1.21~1.92, m
19	1.2~2.0, m	3.75, m	3.71, m
20	1.2~2.0, m	3.36, m	3.36, m
21~31	1.2~2.0, m	1.21~2.0, m	1.21~1.98, m
32	0.84, t(6.8)	0.84, t(6.8)	0.84, t(6.8)
33	7.16, d(1)	7.18, s	7.19, d(1)
34	5.02, dq(1, 6.8)	5.02, dq(1, 6.8)	5.01, dq(1, 7)
35	1.40, d(6.8)	1.39, d(6.8)	1.38, d(6.8)

goniotalamicin (1): 白色无定型, C<sub>35</sub>H<sub>64</sub>O<sub>7</sub>, FAB-MS, m/z 619[M+Na]<sup>+</sup>, mp 88~90℃, IR<sub>v</sub><sup>KBr</sup><sub>max</sub>cm<sup>-1</sup>: 3450, 2920, 2840, 1730, 1460, 1320, 1100, 1070, EI-MS m/z: 597[MH]<sup>+</sup>, 579[MH-H<sub>2</sub>O]<sup>+</sup>, 561[MH-2H<sub>2</sub>O]<sup>+</sup>, 543[MH-3H<sub>2</sub>O]<sup>+</sup>, 525[MH-4H<sub>2</sub>O]<sup>+</sup>, 其余主要裂片(图)。<sup>1</sup>H, <sup>13</sup>C NMR(CDCl<sub>3</sub>)见表 1, 2。

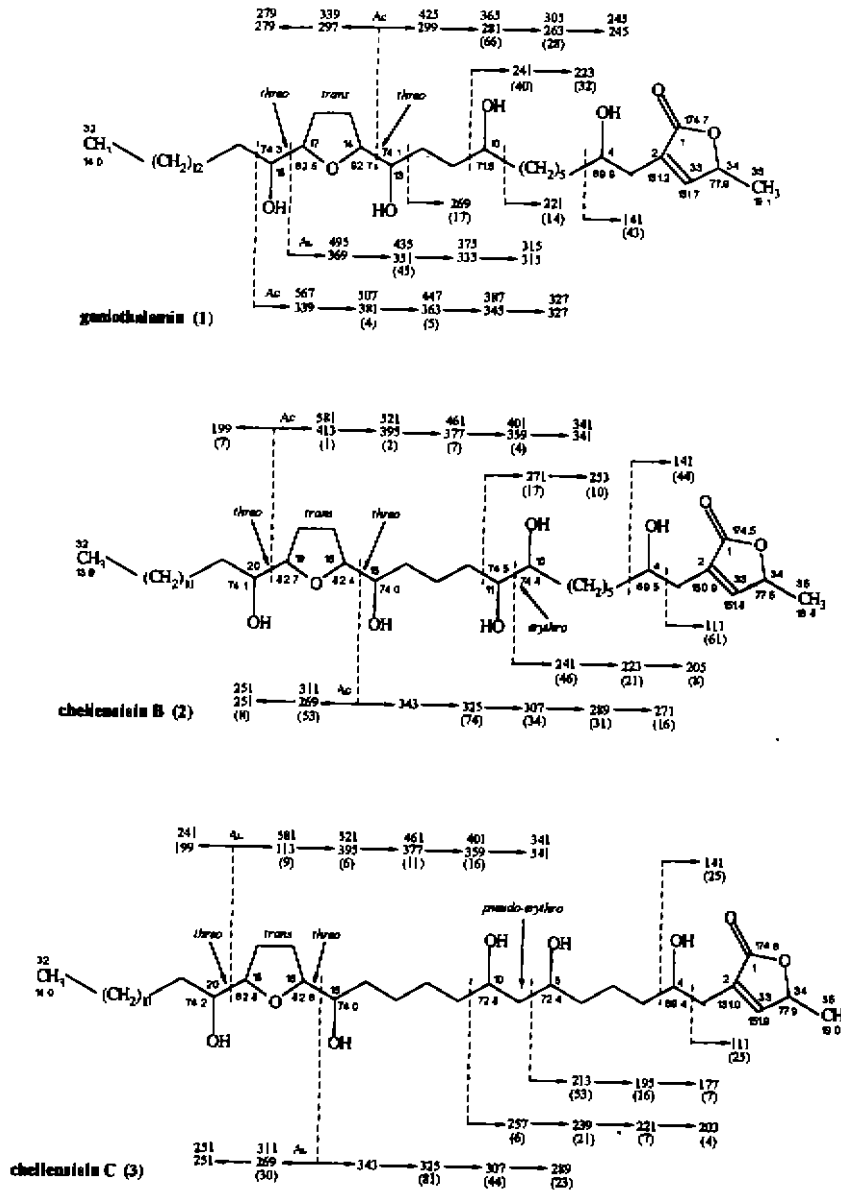
乙酰化: 取化合物 1 样品 10 mg, 加吡啶, 醋酐各 2 mL, 室温下放置 24 h, 常法处理得油状乙酰化合物, EI-MS m/z 主要裂片峰(图)。

景洪哥纳香乙素(cheliensisin B)(2): 蜡状物, C<sub>35</sub>H<sub>64</sub>O<sub>8</sub>, FAB-MS m/z 619[M+Li]<sup>+</sup>, mp 89~90℃, [α]<sub>D</sub><sup>24</sup> = +19.98° (c 0.95, CHCl<sub>3</sub>); IR<sub>v</sub><sup>KBr</sup><sub>max</sub>cm<sup>-1</sup>: 3340, 2910, 2840, 1730, 1460, 1320, 1070, EI-MS m/z 612(M<sup>+</sup>), 594[M-H<sub>2</sub>O]<sup>+</sup>, 576[M-2H<sub>2</sub>O]<sup>+</sup>, 558[M-3H<sub>2</sub>O]<sup>+</sup>, 540[M-4H<sub>2</sub>O]<sup>+</sup>, 522[M-5H<sub>2</sub>O]<sup>+</sup>, 其余主要裂片(图)<sup>1</sup>H, <sup>13</sup>C NMR(表 1, 2)。

乙酰化: 取化合物 2 样品 10 mg, 加吡啶, 醋酐各 2 mL, 室温下放置 24 h, 常法处理得油状乙酰化产物, EI-MS m/z 裂片(图)。

丙酮缩合: 取化合物 2 样品 20 mg 溶于经无水碳酸钠干燥的丙酮中, 加入催化量的无水硫酸铜, 于 63℃ 水浴上回流 48 h, 过滤, 减压回收溶剂, 得油状的化合物 2 的丙酮缩合物。

景洪哥纳香丙素(cheliensisin C) (3): 腊状物,  $C_{35}H_{64}O_8$ , FAB-MS  $m/z$  619[M+Li]<sup>+</sup>, mp 83~84°C,  $[\alpha]_D^{24} = +22.78^\circ$  (c, 0.44, CHCl<sub>3</sub>), IR  $\nu_{max}^{KBr}$ : 3400, 2900, 2840, 1740, 1460, 1320, 1080, EI-MS  $m/e$ , 613[MH]<sup>+</sup>, 595[MH-H<sub>2</sub>O]<sup>+</sup>, 577[MH-2H<sub>2</sub>O]<sup>+</sup>, 559[MH-3H<sub>2</sub>O]<sup>+</sup>, 541[MH-4H<sub>2</sub>O]<sup>+</sup>, 523[MH-5H<sub>2</sub>O]<sup>+</sup>. 其他主要裂片(图); H<sup>1</sup>, <sup>13</sup>C NMR 表 1, 2.



**乙酰化:** 取化合物 3 样品 10 mg, 加吡啶, 醋酐各 2 mL, 室温下放置 24 h, 常法处理得油状乙酰化产物。EI-MS  $m/z$  主要裂片(图)。

**丙酮缩合:** 取化合物 3 样品 20 mg 溶于无水丙酮, 加入催化量的无水硫酸铜, 加热回流 48 h, 过滤、减压回收溶剂, 得化合物 3 的丙酮缩合物。

## 参 考 文 献

- 姚祝军, 吴毓林, 1995. 番荔枝内酯——明日抗癌之星. 有机化学, 15(2): 120
- Amkofahi A, Ruppercht J K, Smith D L *et al.*, 1988. Gonithalamicin and annonacin: Bioactive from *Goniothalamus giganteus* (Annonaceae). *Experienta*, 44: 83~85
- Wu F E, Zeng L, Gu Z M *et al.*, 1995a. New bioactive monotetrahydrofuran Annonaceous acetogenins, anomurin C and muricatocin C, from the leaves of *Annona muricata*. *J Nat Prod*, 58(6): 909~915.
- Wu F E, Zeng L, Gu Z M *et al.*, 1995b. Muricatocins A and B. Two new bioactive monotetrahydrofuran annonaceous acetogenins from the leaves of *Annona muricata*. *J Nat Prod*, 58(6): 902~908

437

云南植物研究 1997, 19(4): 437  
Acta Botanica Yunnanica

## 云南山茶属茶组一新变种

张芳赐  
(云南农业大学, 昆明 650201)

Q949.758.4

A NEW VARIETY OF THE GENUS *CAMELLIA* SECT. *THEA*  
FROM YUNNAN

Zhang Fangci

(Agricultural University of Yunnan, Kunming 650201)

山茶科

关键词: 山茶属, 茶组, 新变种  
Key words *Camellia*, Sect. *Thea*

## 上坝厚轴茶 新变种

*Camellia crassicolumna* H. T. Chang var. *shangbaensis* F. C. Zhang, var. nov.A. var. *crassicolumnae* recedit gemmis petalisque sparse pubescentibus vel glabrescentibus.

Yunnan (云南): Zhanyuan (镇源), 千家寨, 上坝, Alt. 2450 m, Nov. 3, 1996. F. C. Zhang *et al.* (张芳赐、虞富莲、张顺高) 01 (Type in Agricultural University of Yunnan).

这一新变种与原变种区别在于顶芽和花瓣毛被稀疏或近无毛。