

2. Meanwhile, the signals assigned to acetyl group in 1 were also absent in 2. All these facts revealed that the structure of 2 was 6-hydroxy-3 $\alpha$ , 20-epoxy-*ent*-kaura-5,16-diene-1,7,15-trione.

Compound 2 was the second instance of *ent*-kaurane diterpenoid possessing  $\alpha,\beta$ -unsaturated ketone functional group in ring B isolated from *Isodon* genus plants so far.

### REFERENCE

中国科学院中国植物志编辑委员会编, 1977. 中国植物志第66卷, 唇形科(二). 北京: 科学出版社, 439

Wang X F, Lu W J, Zheng Q T *et al*, 1989. Coetsoidin A, A new diterpenoid from *Rabdosia coetsoides* C. Y. Wu. *Acta Pharmaceutica Sinica*, 24: 522~524

440-442

云南植物研究 1997; 19(4): 440~442

Acta Botanica Yunnanica

### 滇产刺果番荔枝种子中的 acetogenin 类化合物\*

李朝明<sup>1</sup> 穆青<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>中国科学院西双版纳热带植物园, 云南勐腊 666303)

Q949.747.3

### ACETOGENINS FROM SEED OF ANNONA MURICATA

Li Chaoming<sup>1</sup>, Mu Qing<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, Chinese Academy of Sciences, Yunnan, Mengla 666303)

关键词 番荔枝科, 刺果番荔枝, 刺果番荔枝丁素

Key words Annonaceae, *Annona muricata*, Muricatin D

化学成分

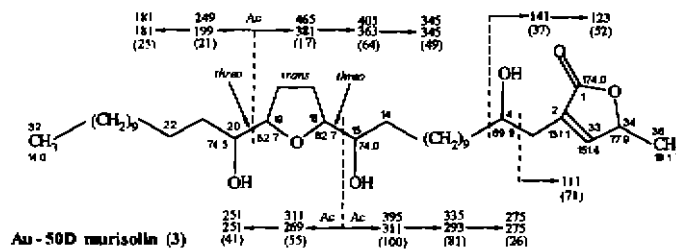
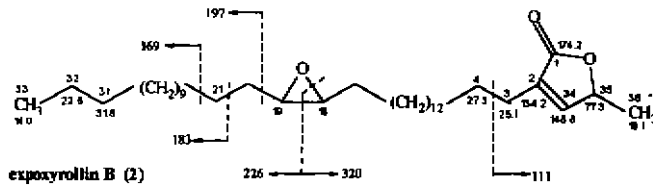
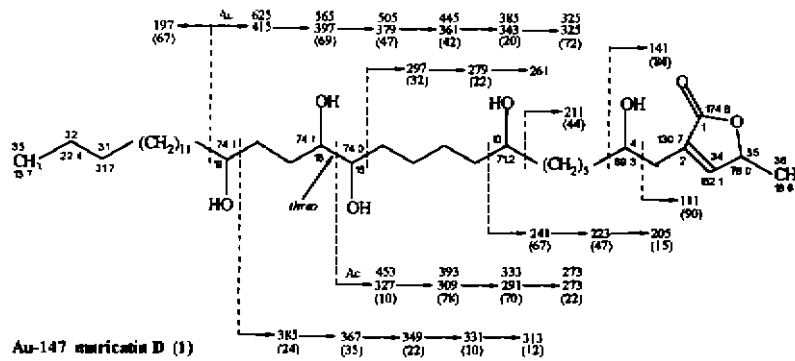
刺果番荔枝(*Annona muricata* Linn.)为番荔枝科植物。西双版纳地区有栽培, 为寻找其生理活性成分, 我们对该植物种子进行化学成分分析, 从中分到若干具有抗肿瘤活性的 acetogenins 类化合物。前文(Li *et al*, 1994)已报道其中的 4 个化合物。本文报道另外 2 个 acetogenin 衍生物。经风干粉碎的 3.5 kg 刺果番荔枝种子, 石油醚脱脂, 然后用乙醇于室温下浸提, 所得乙醇提取物, 经水和氯仿分配。氯仿萃取物经硅胶柱层析, 依次用石油醚、乙酸乙酯-石油醚, 甲醇-乙酸乙酯梯度洗脱, 收集流分。乙酸乙酯-石油醚 2:8 流份得 AM-C(100 mg), 被鉴定为 epoxyrolin B(Laprevote, 1990)(2), 乙酸乙酯-石油醚 1:1 流份得 Au-50D(109 mg), 鉴定为 murisolin(3), (Myint *et al*, 1990) 甲醇-乙酸乙酯 0.5:9.5 流份得 Au-125

\* 云南省科委应用基础研究基金资助课题

1995-01-11 收稿, 1997-01-17 接受发表

(30 mg), 被鉴定为刺果番荔枝丁素(muricatin D)(1), 为新化合物。

刺果番荔枝丁素(muricatin D)(1) (Au-125): 蜡状物  $C_{36}H_{68}O_7$  FAB-MS  $m/z$  619[M+Li]<sup>+</sup>, IR $\nu_{max}^{KBr}$ cm<sup>-1</sup>: 3350, 1730, 1410, 1320, 1070; 提示可能属于 acetogenin 类化合物。<sup>1</sup>H NMR(CDCl<sub>3</sub>) $\delta$ 0.81(3H, t, J=6.8Hz, 33-H), 1.36(3H, d, J=7Hz, 36-H), 2.32, 2.38(2H, m, 3-H<sub>2</sub>), 3.32(3H, m, 13-H, 16-H, 19-H), 3.5(1H, m, 10-H), 3.73(1H, m, 4-H), 5.0(1H, dq, J=1.1, 7Hz, 35-H), 7.15(1H, s, 34-H); <sup>13</sup>C NMR 谱(图)。EI-MS  $m/z$ : 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], 523[MH-5H<sub>2</sub>O]<sup>+</sup>, 上述光谱数据表明, 该化合物分子中存在  $\gamma$ -甲基  $\alpha$ ,  $\beta$ -不饱和脂肪酸  $\gamma$ -内酯, 5 个羟基和 1 个长的脂肪链, 无四氢呋喃环, 而 5 个羟基的位置, 借助于 EI-MS 的裂片图式(图)得到确定。为了证实 C-15 和 C-16 位邻二羟基的存在及其相对构型, 制备了该化合物的丙酮缩合物, 并测定了<sup>1</sup>H NMR 谱。从中观察到增加了 1 个强的单峰, 即丙酮上两个甲基峰。 $\delta$ 1.34 (6H, s, 2CH<sub>3</sub>), 从而证 C-15 和 C-16 位两个邻二羟基的存在。同时证明 C-15 和 C-16 位的相对构型为 threo。故化合物的结构被鉴定为 1。命名为刺果番荔枝丁素(muricatin D)(1)



epoxyrolin B(AM-C) (2): 腊状物,  $C_{36}H_{66}O_3$ , FAB-MS  $m/z$  553[M+L]<sup>+</sup>,  $IR_{\max}^{KBr} cm^{-1}$ : 1750, 1450, 1310, 1070; EI-MS  $m/z$ : 546(M<sup>+</sup>), 528(M-18)<sup>+</sup>, 510(M-36)<sup>+</sup>, 其余主要碎片峰(图)。<sup>13</sup>C NMR(见图), <sup>1</sup>H NMR(CDCl<sub>3</sub>) $\delta$ 0.83(3H, t, J=6.8Hz, 33-H)1.20(50H, m, 脂肪链 CH<sub>2</sub>), 1.62(4H, m, 17-CH<sub>2</sub>, 19-CH<sub>2</sub>), 2.26(2H, tdd, J=7, 1.8, 1.5)2.91, 2.93(2H, 2dt, J=7, 4.5Hz, 18-H, 19-H), 4.9(1H, dq, J=7, 1.1Hz, 35-H), 6.9(1H, d, J=1.5Hz, 34-H)。

murisohn (Au-50D)(3): 白色针晶,  $C_{35}H_{64}O_6$  FAB-MS  $m/z$  581[M+1]<sup>+</sup>,  $IR_{\max}^{KBr} cm^{-1}$ : 3420, 1740, 1195, 1115, 1070. EI-MS: 581(M+1)<sup>+</sup>, 563[MH-H<sub>2</sub>O]<sup>+</sup>, 545[MH-2H<sub>2</sub>O]<sup>+</sup>, 527[MH-3H<sub>2</sub>O]<sup>+</sup>, 乙酰化物 EI-MS: 707, 647, 587, 527. 其余主要质谱碎片峰及<sup>13</sup>C NMR 化学位移值(图)。<sup>1</sup>H NMR(CDCl<sub>3</sub>),  $\delta$ 0.85(3H, t, J=6.5Hz, 32-CH<sub>3</sub>), 1.39(3H, d, J=7Hz, 35-CH<sub>3</sub>), 3.37(2H, m, 15-H, 20-H), 3.78(3H, m, 4-H, 16-H, 19-H), 5.03(1H, dq, J=1, 7Hz, 34-H), 7.16(1H, s, 33 H)。

### 参 考 文 献

- Laprevote O, Roblot F, Hocquemiler H *et al*, 1990. Structural elucidation of two new acetogenins, epoxyrollins A and B by Tandem MASS spectrometry. *Tetrahedron Letters*, 31(16): 2283~2286
- Li M C, Mu Q, Hao X J *et al*, 1994. Three new bioactive annonaceous acetogenins from *Annona muricata*. *Chinese Chemical Letter*, 5(9): 747
- Myint S H, Laurens A, Hocquemiller *et al*, 1990. Murisolin: A new cytotoxic mono-tetrahydrofuran  $\gamma$ -lactone from *Annona muricata*. *Heterocycles*, 31(5): 861

\* \* \* \* \*

### 新 书 消 息

由中国植物学会数量分类学专业委员会编辑,云南科技出版社近期出版的“数量分类学与微机信息处理研究进展”一书, 收载研究论文 23 篇, 内容涉及到生物数量分类学, 包括动、植物数值表征学与数值分支学应用, 有关数学方法研究, 数值区系地理, 微机数据库信息处理等方面, 集中了国内这一研究领域的最新成果。全书约 25 万余字, 16 开本, 每文有英文摘要, 图表资料翔实。每本定价 15 元(包括邮费)。有需要者请与中国科学院昆明植物研究所张明理、王仲朗联系。邮编: 650204, 地址: 云南昆明市黑龙潭中国科学院昆明植物研究所。