

大花哥纳香叶的化学成分

李朝明¹ 刘正莲* 穆青¹ 孙汉董¹ 郑惠兰² 陶国达²¹中国科学院昆明植物研究所植物化学开放实验室, 昆明 650204²中国科学院西双版纳热带植物园, 云南勐腊 666303

A

摘要 从番荔枝科哥纳香属植物大花哥纳香(*Goniothalamus griffithii*)的叶中分离到4个化合物, griffithine A (I), gonioliol monoacetata (II), β -sitosterol (III) 和 β -daucosterol (IV)。其中(I)为新化合物。

关键词 番荔枝科, 大花哥纳香, 大花哥纳香甲素

STUDIES ON CHEMICAL CONSTITUENTS FROM LEAVES OF GONIOTHALAMUS GRIFFITHII

Li Chaoming¹, Liu Zhenglian*, Mu Qing¹, Sun Handong¹
Zheng Huilan², Tao Guoda²¹Laboratory of phytochemistry, Kunming Institute of Botany, Chinese Academy of Sciences, Kunming 650204²Xishuangbanna Tropical Botanical Garden, Chinese Academy of Sciences, Mengla, Yunnan 666303

Abstract Four compounds were isolated from leaves of *Goniothalamus griffithii*. Their structures were determined by means of spectral method. Three of them were identified as gonioliol monoacetate (II), β -sitosterol (III) and β -daucosterol (IV). One of them was new, whose structure was elucidated as cycloart-23-ene-16 β , 25-diol named as griffithine A (I).

Key words Annonaceae, *Goniothalamus griffithii*, Griffithine A

番荔枝科哥纳香属植物世界上约有50种, 分布于亚洲热带、亚热带地区。我国产约有10种, 分布在西南、华南至台湾等省区(吴征镒, 1991)。据 Rupprecht(1988)报道, 现已从哥纳香属植物中分离到了具有很强的抗肿瘤和杀虫作用的番荔枝内酯(acetogenin)。为了进一步寻找活性成分, 我们对滇产的大花哥纳香叶进行了化学成分分析, 从中得到4个化合物, 其中一个为新三萜化合物, 命名为大花哥纳香甲素(griffithine A) (I), 其它3个为 gonioliol monoacetate (II), β -sitosterol (III) 和 β -daucosterol (IV)。

化合物 I 白色针状结晶, C₃₀H₅₀O₂, EI-MS(m/z): 442[M]⁺, [α]_D²⁵ = +40.50(C0.33, CHCl₃), mp 198-201℃, IR_{max}^{KBr} cm⁻¹: 3400, 1500, 1400, 1100, 950; ¹H, ¹³C NMR 和 MS 显示有6个叔甲基, 1个仲甲基, 1个二取代双键, 2个羟基, 1个环丙基上的亚甲基 δ_H 0.22, 0.44 (各1H, d, J=4.1Hz)提示该化合物为 cycloartane 型三萜。仔细研究其结构与 cycloartanol(龚运淮, 1986)和 cycloart-23-ene-3 β , 25-diol(Chawla, 1978)两个化合物均相似。

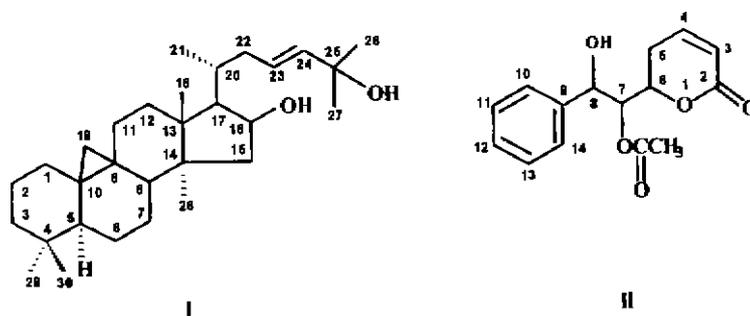
·云南中医学院 92 级毕业实习生

1996-10-17 收稿, 1997-03-10 接受发表

化合物 I 与 cycloartanol 二者之间的差别在于 C-3 位(δ_c 27.9, t)没有羟基存在, 两个羟基分别位于

C-16 位(δ_c 78.5, d)和 C-25 位(δ_c 70.3, s)以及 C-23 和 C-24 位(δ_c 125.4, d; 138.9, d)之间有 1 个二取代双键。而化合物 I 与 cycloart-23-ene-3 β , 25-diol 二者之间的差别仅在于 1 个羟基不在 C-3 位, 而在 C-16 位。

关于化合物 I 中双键的位置, 在 $^1\text{H}-^1\text{H}$ COSY 谱中观察到 22-H₂(δ_{H} 2.07, 1.62)分别与 23-H(δ_{H} 5.47)和 20-H(δ_{H} 1.37)有相关偶合, 说明双键位于边链的 C-23 和 C-24 位上。在碳-氢远程偶合(COLOC)谱中观察到 C-24(δ_c 138.5, d)与 26, 27-CH₃(δ_{H} 1.20, 1.19)和 22-H₂, 以及 C-25(δ_c 70.3, s)与 23-H(δ_{H} 5.47)的相关偶合关系, 由以上确定双键位于 C-23 和 C-24 位上。另外, 在 COLOC 谱中还观察到 C-25(δ_c 70.3, s)与 26-CH₃(δ_{H} 1.20, s)和 27-CH₃(δ_{H} 1.19, s)偶合相关以及它们的低场化位移值和裂分类型, 证明 C-25 位上有 1 个叔羟基存在。在 $^1\text{H}-^1\text{H}$ COSY 谱中还观察到 16-H(δ_{H} 3.15, m)分别与 17-H(δ_{H} 1.50, m)和 15-H₂(δ_{H} 1.18, 1.46)偶合相关, 说明 C-16 位上有 1 个羟基存在。而在 NOESY 谱中观察到 16-H 与 17-H 和 15-H_A 有 NOE 关系, 这一方面进一步说明 1 个羟基位于 C-16 位上。同时, 由于在环阿爾廷(cycloartane)类三萜化合物中 17-H 为 α 取向, 故 16-H 亦为 α 取向, 而 16-OH 则是 β 取向。另外在 NOESY 谱中还观察到 21-CH₃ 与 17-H 有 NOE 相关, 因 17-H 为 α 取向, 因此 21-CH₃ 亦为 α 取向, 故该化合物的结构为 cycloart-23-ene-16 β , 25-diol(I)。



实验部分

熔点用 Kofler 显微熔点仪测定, 温度未经校正; 红外光谱用 IR-450 型分光光度仪测定(KBr 压片); 紫外光谱用 UV-210A 分光光度仪测定; 质谱仪为 Finnigan-4510 型 EI, 70eV; ^1H , ^{13}C NMR 谱由 Buker AM-400 型核磁共振仪测定, 以 CDCl_3 为溶剂, TMS 为内标; 旋光度用 WAG-6 型自动旋光仪测定; 各项光谱数据均由昆明植物研究所物理分析仪器组测定。层析用硅胶为青岛海洋化工厂生产, 植物材料采自云南景洪。

大花哥纳香叶粗粉 1015g, EtOH 回流提取, 过滤, 滤清液加入活性炭, 回流数小时后抽滤, 滤液回收 EtOH 得到提取物 100g 上硅胶柱层析, EtOAc-PE 梯度洗脱, 在 10% EtOAc-PE 流份中得到化合物(III), 在 20% EtOAc-PE 流份中得到化合物(I), 在 30% EtOAc-PE 流份中得到化合物(II), 在 70% EtOAc-PE 流份中得到化合物(IV)。

化合物 II(180 mg, 0.18%), 白色针状结晶, $\text{C}_{30}\text{H}_{50}\text{O}_2$, $[\alpha]_{\text{D}}^{26} = +40.50$ (c 0.33, CHCl_3), mp 198~201 $^{\circ}\text{C}$, $\text{IR}_{\text{max}}^{\text{KBr}} \text{cm}^{-1}$: 3400, 2950, 1430, 1395, 1330, 1130, 1060, 1020, 900。EI-MS m/z (%): 442[M]⁺(41), 427[M-CH₃]⁺(16), 424[M-H₂O]⁺(97), 409(81), 391(30), 381(50), 363(6), 358(0.2), 355(10), 343(29), 325(31), 315(26), 302(80), 284(27), 269(42), 264(40), 259(7), 244(6), 229(29), 215(31), 203(80), 197(40), 187(63), 175(69), 161(67), 147(75), 135(71), 121(77), 108(97), 95(96), 81(84), 69(95), 55(100)。 ^1H NMR δ : 0.22, 0.44(各 1H, J=4.1Hz, 19-H₂),

0.69(3H, s, 30-CH₃), 0.75(3H, d, J=6.5Hz, 21-CH₃), 0.78(3H, s, 18-CH₃), 0.85(3H, s, 29-CH₃), 0.86(3H, s, 28-CH₃), 1.18, 1.46(各 1H, m, 15-H₂), 1.197(3H, s, 26-CH₃), 1.194(3H, s, 27-CH₃), 1.37(1H, m, 20-H), 1.50(1H, m, 17-H), 1.62, 2.07(各 1H, m, 22-H₂), 3.15(1H, m, 16-H), 5.47(2H, m, 23-H, 24-H). ¹³C NMR δ: 32.6t(C-1), 20.9t(C-2), 27.9t(C-3), 40.3s(C-4), 46.9d(C-5), 26.2t(C-6), 29.9t(C-7), 47.8d(C-8), 19.8s(C-9), 26.0s(C-10), 25.8t(C-11), 35.4t(C-12), 45.1s(C-13), 48.6s(C-14), 31.8t(C-15), 78.5d(C-16), 51.9d(C-17), 19.1q(C-18), 29.7t(C-19), 36.2d(C-20), 18.0q(C-21), 38.9t(C-22), 125.4d(C-23), 138.9d(C-24), 70.3s(C-25), 29.4q(C-26), 29.5q(C-27), 17.9q(C-28), 25.2q(C-29), 13.8q(C-30).

化合物 II (2170 mg, 2.17%), 白色结晶, C₁₅H₁₆O₅, mp 140°C, [α]_D²⁶ = +155.80(c 0.414, CHCl₃), EI-MS m/z (%): 277[M+H]⁺(6), 170[MH-C₇H₇O]⁺(84), 110(100), 107(91), 105(64), 97(51), 82(86), 77(80), 69(46), 68(46)。UVλ_{max}^{MeOH} nm(logε): 208(4.2)。IRν_{max}^{KBr} cm⁻¹: 3450, 1740, 1725, 1660, 1635, 1556, 1505, 1385, 1330, 1270, 1240, 1030, 960, 875, 830, 760, 700, ¹³C NMRδ: 169.7(C-2), 121.0(C-3), 145.2(C-4), 26.2(C-5), 70.9(C-6), 75.3(C-7), 75.1(C-8), 140.6(C-9), 126.9(C-10), 128.3(C-11), 128.3(C-12), 128.3(C-13), 126.9(C-14), 163.8(C-1'), 20.3(C-2')。 ¹H NMRδ: 5.97(1H, m, 3-H), 6.87(1H, m, 4-H), 2.32(2H, m, 5-H₂), 5.08(1H, m, 6-H), 5.17(1H, dd, J=8, 4.5Hz, 7-H), 5.10(1H, d, J=8Hz, 8-H), 7.25-7.39(5H, m, Ar-H), 以上数据与文献报道(Talapatra, 1985)相同, 故为 goniodiol monoacetate。

参 考 文 献

- 吴征镒, 1991. 云南植物志. 第5卷, 北京: 科学出版社, 26
 龚运淮, 1986. 天然有机化合物的¹³C核磁共振化学位移. 昆明: 云南科技出版社, 125
 Chawla A A, Kapoor V K, Sangal P K, 1978. cycloart-23-ene-3β, 25-diol from *Tricholepis glaberrima*. *Planta Medica*. 34: 109
 Rupprecht J K, Smith D L, Chang C J *et al*, 1988. Goniotalamicin and annonacin: bioactive acetogenins from *Goniotalamus giganteus* (Annonaceae). *Experientia*, 44: 83
 Talapatra S K, Basu D, Deb T *et al*, 1985. Structure & stereochemistry of four new 5, 6-dihydro-2-pyrones from *Goniotalamus sesquidalis* & *Goniotalamus griffithii*. *Indian Journal of Chemistry*, 24B: 29