

滇产圆滑番荔枝中的番荔枝内酯

李朝明¹ 孙汉董¹ 郑惠兰² 陶国达²

(¹中国科学院昆明植物研究所植物化学开放实验室, 昆明 650204)

(²中国科学院西双版纳热带植物园, 勐腊 666303)

摘要 从滇南产的圆滑番荔枝 (*Annona glabra* Linn.) 的种子中得到 4 个番荔枝内酯, 4-desoxycherimolin-2(1), cherimolin-2(2), annonin I(3) 和 desacetylvaricin(4)。其中 1 为新化合物。

关键词 番荔枝科, 圆滑番荔枝, 番荔枝内酯, 快速原子轰击质谱

ANNONACEOUS ACETOGENINS FROM ANNONA GLABRA

LI Chao-Ming, SUN Han-Dong, ZHENG Hui-Lan², TAO Guo-Da²

(¹Laboratory of Phytochemistry, Kunming Institute of Botany, Chinese Academy of Sciences, Kunming 650204)

(²Xishuangbanna Tropical Botanic Garden, Chinese Academy of Sciences, Yunnan Mengla 666303)

Abstract Four antitumor annonaceous acetogenins were isolated from seed of *Annona glabra* Linn, by column chromatography on silica gel. Three of them were identified as cherimolin-2(2), annonin I(3) and desacetylvaricin (4) by comparison with literature. One of them is new, with structure elucidated as 4-desoxycherimolin-2(1) by spectroscopic methods.

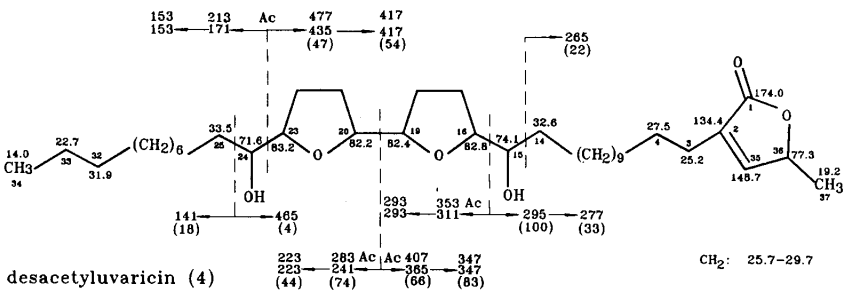
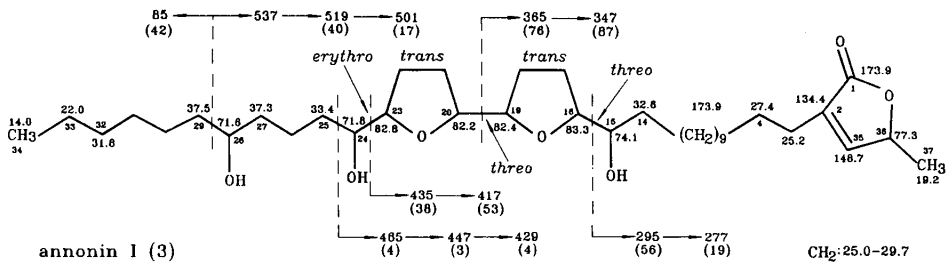
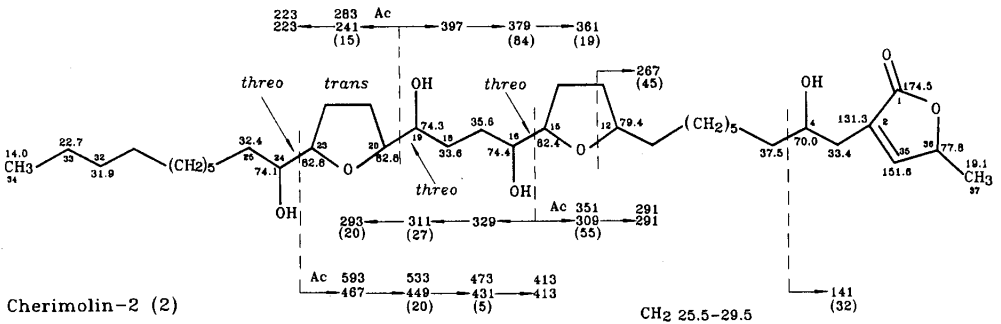
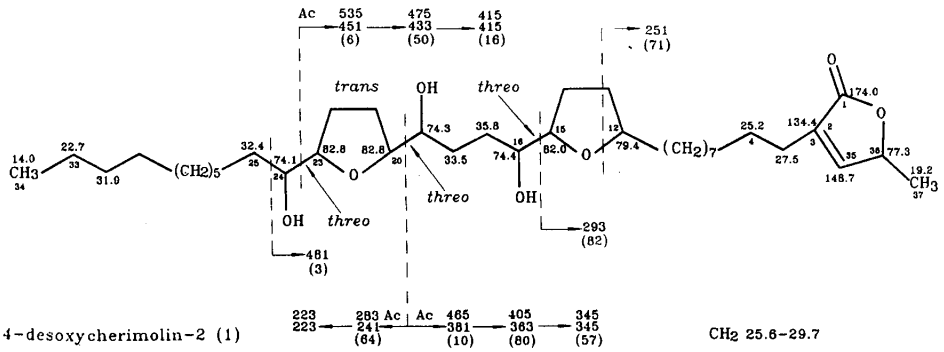
Key words Annonaceae, *Annona glabra*, Annonaceous acetogenins, FAB-MS

圆滑番荔枝 (*Annona glabra* Linn.) 为番荔枝科植物, 西双版纳地区有栽培, 为研究其生理活性成分, 我们对该植物种子化学成分进行分析。从中得到 4 个具有杀虫和抗癌活性的番荔枝内酯化合物, 其中 1 是新化合物, 推定其结构为 4-desoxycherimolin-2(1), 其余 3 个为已知化合物, 即: cherimolin-2(2)^[1], annonin I(3)^[2] 和 desacetylvaricin (4)^[3]。

4-desoxycherimolin-2(1), 白色无定型固体, $C_{37}H_{66}O_7$, FAB-MS(m/e): 629[M+Li]⁺, mp 95°C, $[\alpha]_D^{25.6} = +14.04$ (c, 0.641, CHCl₃); IR $_{\nu_{max}}^{KBr}$ cm⁻¹: 3450, 2920, 2840, 1740, 1460, 1320, 1060, 960, 提示为番荔枝内酯。¹H 和 ¹³C NMR 谱(见图)表明 1 与 cherimolin-2(2)^[1] 的结构相似。二者区别为: 化合物 1 的 C-4 位上比 2 的少 1 个羟基。化合物 1 和 2 的分子量正好相差 16 质量单位。上述推测为化合物 1 和化合物 1 的乙酰化产物的 EI-MS 裂解图(见图)所证实。从而推定该化合物结构为: 4-desoxycherimolin-2(1)。

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 型分光光度测定; 质谱用



VGautospec 型质谱仪, FAB-MS 和 EI-70eV 测定; 核磁共振谱用 AM-400(Bruker)型波谱, 以 CDCl₃ 为溶剂, TMS 为内标, 碳谱用宽带去偶及 DEPT 技术。层析用硅胶, 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。

风干粉碎的圆滑番荔枝种子 3.5 kg, 用石油醚冷浸脱脂, 然后用乙醇冷浸提取, 减压回收乙醇, 得乙醇提取物。将其溶于水中, 用氯仿萃取, 回收氯仿, 得氯仿提取物。然后将氯仿提取物进行硅胶柱层析, 依次以, PE, EtOAc-PE, EtOAc, MeOH-EtOAc 梯度洗脱, 收集流份。AG-47 流份 (EtOAc-PE 4:6) 得 desacetyluvaricin(4)(1457mg); AG-61 流份 (EtOAc-PE 4:6) 得 4-desoxycherimolin (1)(369mg); AG-87 流份 (EtOAc-PE 1:1) 得 annonin I(3)(6924mg); AG-128 流份 (EtOAc) 得 cherimolin-2(2)(830mg)。

4-desoxycherimolin-2(1): 白色无定型固体, $C_{37}H_{66}O_7$, FAB-MS(m/e): 629[M+Li]⁺, mp 95°C. $[\alpha]_D^{25.6} = +14.04$ (c 0.64, CHCl₃); EI-MS (m/e): 623[MH]⁺, 605[MH-H₂O]⁺, 587[MH-2H₂O]⁺, 569[MH-3H₂O]⁺; ¹H NMR(CDCl₃) δ 0.85(3H, t, J=6.7Hz, 34-CH₃), 1.37(3H, d, J=7.0Hz, 37-CH₃), 1.54(2H, m, 4-H₂), 2.23(2H, m, 3-H₂), 3.38(3H, m, 16-H, 19-H, 24-H), 3.79(3H, m, 15-H, 20-H, 23-H), 3.83(1H, m, 12-H), 5.02(1H, dq, J=1.3, 7.0Hz, 36-H), 6.95(1H, d, J=1.3Hz, 35-H)。

乙酰化: 取化合物 1 样品 10mg, 加吡啶, 醋酐各 2mL, 室温放置 24 h, 按常法处理得油状乙酰化产物。EI-MS(m/e): 748(M⁺), 688(M⁺-OAc), 628(M⁺-2OAc), 568(M⁺-3OAc), 其他质谱碎片见图。

Cherimolin-2(2): 白色结晶, $C_{37}H_{66}O_8$, FAB-MS(m/e): 645[M+Li]⁺, mp 99—100°C, $[\alpha]_D^{25.1} = +18.52$ (c 0.65, CHCl₃); EI-MS(m/e): 639[M+H]⁺, 621[MH-H₂O]⁺, 603[MH-2H₂O]⁺, 585[MH-3H₂O]⁺, 567[MH-4H₂O]⁺; ¹H NMR (CDCl₃) δ 0.85(3H, t, J=6.7Hz, 34-CH₃), 1.39(3H, d, J=7Hz, 37-CH₃), 2.48, 2.38(2H, m, 3-H_a, 3-H_b), 3.38(3H, m, 16-H, 19-H, 24-H), 3.74(3H, m, 15-H, 20-H, 23-H), 3.78(1H, m, 4-H), 3.82(1H, m, 12-H), 5.02(1H, dq, J=1.3, 7.0Hz, 36-H), 7.14(1H, d, J=1.1Hz, 35-H)。IR $\nu_{max}^{KBr}cm^{-1}$: 3400, 2920, 2840, 1740, 1720, 1460, 1320, 1050, 960。

乙酰化: 取化合物 2 样品 10 mg, 加吡啶, 醋酐各 2 mL, 室温放置 24 h, 常法处理得油状乙酰化产物。EI-MS(m/e): 808(M⁺), 746(M-OAc), 686(M⁺-2OAc), 626(M⁺-3OAc), 566(M⁺-4OAc), 其他质谱碎片见图。

annonin I(3): 白色针晶, $C_{37}H_{66}O_7$, FAB-MS(m/e): 629[M+Li]⁺, mp 48°C, $[\alpha]_D^{25.0} = 21.4$ (c, 1.29, CHCl₃); IR $\nu_{max}^{KBr}cm^{-1}$: 3450, 2920, 2850, 1750, 1450, 1310, 1060; EI-MS(m/e): 623[MH]⁺, 605[MH-H₂O]⁺, 586[MH-2H₂O]⁺, 568[MH-3H₂O]⁺。 ¹H NMR(CDCl₃) δ 0.85(3H, t, J=6.8Hz, 34-CH₃), 1.36(3H, d, J=6.8Hz, 37-CH₃), 3.35(1H, m, 15-H), 3.55(1H, m, 24-H), 3.80(3H, m, 19-H, 20-H), 3.88(2H, m, 16-H, 28-H), 4.96(1H, dq, J=1.3, 6.9Hz, 36-H), 6.95(1H, d, J=1.3Hz, 35-H)。

desacetyluvaricin(4): 白色针晶, $C_{37}H_{66}O_6$, FAB-MS(m/e): 613[M+Li]⁺, mp 61—63°C, $[\alpha]_D^{25.2} = 22.89^\circ$ (c, 0.57, CHCl₃); IR $\nu_{max}^{KBr}cm^{-1}$: 3400, 2900, 2840, 1730, 1410, 1310, 1070; EI-MS(m/e): 607[MH]⁺, 589[MH-H₂O]⁺, 571[MH-2H₂O]⁺。 ¹H NMR (CDCl₃) δ 0.84(3H, t, J=6.8Hz, 34-CH₃), 1.42(3H, d, J=7Hz, 37-CH₃), 1.54(2H, m, 4-H₂), 2.23(2H, m, 3-H), 3.36(1H, m, 15-H), 3.81(3H, m, 20-H, 23-H, 24-H), 3.90(2H, m, 16-H, 19-H)。

乙酰化: 取化合物 4 样品 10 mg, 加吡啶, 醋酐各 2 mL, 室温放置 24 h, 常法处理得油状乙酰化产物。EI-MS(m/e): 690(M⁺), 630(M⁺-OAc), 570(M⁺-2OAc), 其他质谱裂片见图。

参 考 文 献

- [1] Cortes D, Myint S H, Dupont B *et al.* Bioactive acetogenins from seed of *Annona cherimolia*. *Phytochemistry*, 1993, 32(6): 1475—1482.
- [2] Rupprecht J K, Hui Y H, Mclaughlin J L. Annonaceous acetogenins: a review. *J Nat Prod*, 1990, 53(2): 237—278.
- [3] Jolad S D, Hoffmann J J, Cole J R *et al.* Desacetylularicin from *Uvaria accuminata* configuration of Uvarin at C-36. *J Nat Prod*, 1985, 48(4): 644—645.

* * * * *
 云南植物研究 1995; 17 (2): 224—226

Acta Botanica Yunnanica

滇产圆滑番荔枝中新的 acetogenins

李朝明¹ 孙汉董¹ 郑惠兰² 陶国达²

(¹中国科学院昆明植物研究所植物化学开放实验室, 昆明 650204)

(²中国科学院西双版纳热带植物园, 云南勐腊 666303)

NEW ACETOGENINS FROM *ANNONA GLABRA*

LI Chao-Ming¹, SUN Han-Dong¹, ZHENG Hui-Lan², TAO Guo-Da²

(¹Laboratory of Phytochemistry, Kunming Institute of Botany, Chinese Academy of Sciences, Kunming 650204)

(²Xishuangbanna Tropical Botanic Garden, Chinese Academy of Sciences, Yunnan Mengla 666303)

关键词 圆滑番荔枝, Acetogenins

Key words *Annona glabra*, Acetogenins

圆滑番荔枝(*Annona glabra* 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, 我们对该植物的种子的化学成分进行分析, 经风干粉碎的 3.5kg 种子, 用石油醚脱脂, 然后用乙醇冷浸提取。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-石油醚梯度洗脱。乙酸乙酯-石油醚 3: 7 流份得到一白色无定形物 AG-37 (683mg)。

AG-37: 白色无定形, $C_{37}H_{68}O_5$, FAB-MS(m/z), 599[M+Li]⁺. mp 75°C, $[\alpha]_D^{24.7} = +25.33^\circ$ (c 0.75, CHCl₃). EI-MS(m/e): 593 [MH]⁺, 575[MH-H₂O]⁺, 557[MH-2H₂O]⁺; IR ν_{\max}^{KBr} cm⁻¹: 3440, 2920, 2850, 1730, 1460, 1320, 1070; ¹³C NMR (CDCl₃) δ 173.8(C-1), 148.7(C-35), 134.3(C-2), 83.2, 82.2, 77.3(C-36), 33.4, 32.7, 31.9, 29.6, 29.3, 29.2, 27.4, 26.0, 25.6, 25.4, 25.2, 22.6, 19.2(C-37), 14.1(C-34); ¹H NMR(CDCl₃) δ 0.85(3H, t, J=6.8Hz, 34-CH₃), 1.42(3H, d, J=7Hz, 37-CH₃), 3.36(1H, m, 一羟基碳上质子), 3.80(3H, m, THF 连氧碳上的质子和另一羟基碳质子), 4.97(1H, dd, J=1.6, 7Hz, 36-H), 6.96(1H, d, J=1Hz, 35-H)。