

滇产刺果番荔枝种子中的 acetogenin 类化合物*

李朝明¹ 穆青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)

ACETOGENINS FROM SEED OF ANNONA MURICATA

Li Chaoming¹, Mu Qing¹, Sun Handong¹, Zheng Huilan², Tao Guoda²

(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 番荔枝科, 刺果番荔枝, 刺果番荔枝丁素

Key words Annonaceae, *Annona muricata*, Muricatin D

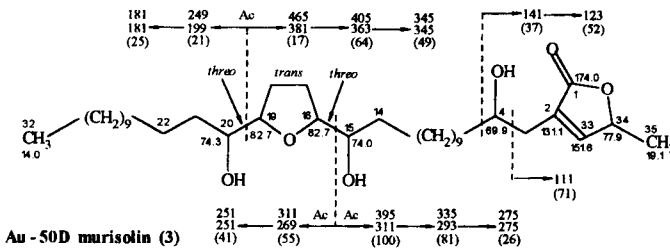
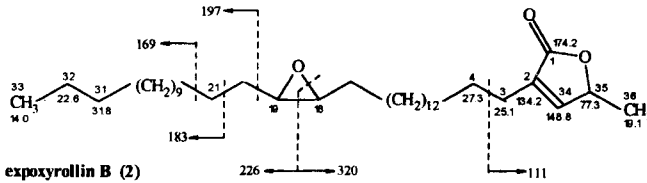
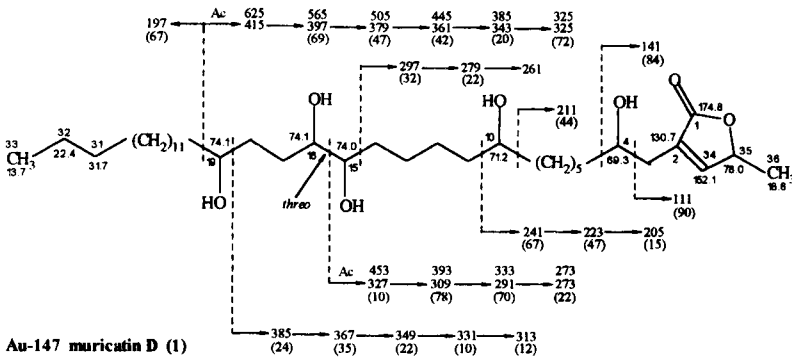
刺果番荔枝(*Annona muricata* Linn.)为番荔枝科植物。西双版纳地区有栽培,为寻找其生理活性成分,我们对该植物种子进行化学成分分析,从中分到若干具有抗肿瘤活性的 acetogenins 类化合物。前文(Li *et al.*, 1994)已报道其中的 4 个化合物。本文报道另外 2 个 acetogenin 衍生物。经风干粉碎的 3.5 kg 刺果番荔枝种子,石油醚脱脂,然后用乙醇于室温下浸提,所得乙醇提取物,经水和氯仿分配。氯仿萃取物经硅胶柱层析,依次用石油醚,乙酸乙酯-石油醚,甲醇-乙酸乙酯梯度洗脱,收集流分。乙酸乙酯-石油醚 2:8 流份得 AM-C(100 mg),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 0.5:95 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]⁺; IR $\nu_{max}^{KBr} cm^{-1}$: 3350, 1730, 1410, 1320, 1070; 提示可能属于 acetogenin 类化合物。¹H NMR(CDCl₃) δ 0.81(3H, t, J=6.8Hz, 33-H), 1.36(3H, d, J=7Hz, 36-H), 2.32, 2.38(2H, m, 3-H₂), 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); ¹³C NMR 谱(图)。EI-MS m/z : 613[MH]⁺, 595[MH-H₂O]⁺, 577[MH-2H₂O]⁺, 559[MH-3H₂O]⁺, 541[MH-4H₂O]⁺, 523[MH-5H₂O]⁺, 上述光谱数据表明, 该化合物分子中存在 γ -甲基 α , β -不饱和脂肪酸 γ -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¹H 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。 δ 1.34 (6H, s, 2CH₃), 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)。



exoxyrolin B(AM-C) (2): 腊状物, $C_{36}H_{66}O_3$, FAB-MS m/z 553[M+Li]⁺, IR $\nu_{\max}^{KBr}cm^{-1}$: 1750, 1450, 1310, 1070; EI-MS m/z : 546(M⁺), 528(M-18)⁺, 510(M-36)⁺, 其余主要碎片峰(图)。¹³C NMR(见图)。¹H NMR(CDCl₃) δ 0.83(3H, t, J=6.8Hz, 33-H)1.20(50H, m, 脂肪链 CH₂), 1.62(4H, m, 17-CH₂, 19-CH₂), 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)。

murisolin (Au-50D)(3): 白色针晶, $C_{35}H_{64}O_6$ FAB-MS m/z 581[M+1]⁺, IR $\nu_{\max}^{KBr}cm^{-1}$: 3420, 1740, 1195, 1115, 1070. EI-MS: 581(M+1)⁺, 563[MH-H₂O]⁺, 545[MH-2H₂O]⁺, 527[MH-3H₂O]⁺, 乙酰化物 EI-MS, 707, 647, 587, 527. 其余主要质谱碎片峰及¹³C NMR 化学位移值(图)。¹H NMR(CDCl₃), δ 0.85(3H, t, J=6.5Hz, 32-CH₃), 1.39(3H, d, J=7Hz, 35-CH₃), 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 γ -lactone from *Annona muricata*. *Heterocycles*, **31**(5): 861