

## 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<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)

## NEW ACETOGENINS FROM ANNONA GLABRA

LI Chao-Ming<sup>1</sup>, SUN Han-Dong<sup>1</sup>, ZHENG Hui-Lan<sup>2</sup>, TAO Guo-Da<sup>2</sup>

(<sup>1</sup>Laboratory of Phytochemistry, Kunming Institute of Botany, Chinese Academy of Sciences, Kunming 650204)

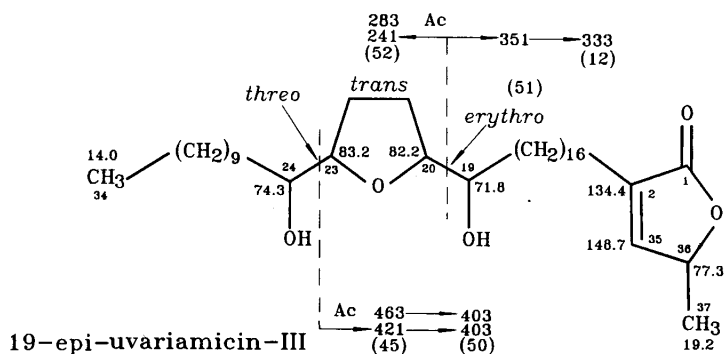
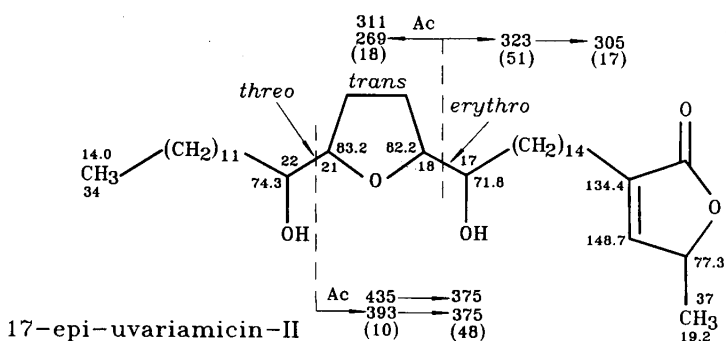
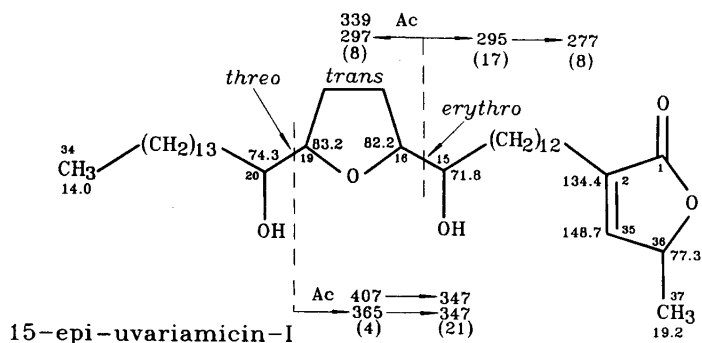
(<sup>2</sup>Xishuangbanna Tropical Botanic Garden, Chinese Academy of Sciences, Yunnan Mengla 666303)

关键词 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]<sup>+</sup>. mp 75°C,  $[\alpha]_D^{24.7} = +25.33^\circ$  (c 0.75, CHCl<sub>3</sub>). EI-MS(m/e): 593 [MH]<sup>+</sup>, 575[MH-H<sub>2</sub>O]<sup>+</sup>, 557[MH-2H<sub>2</sub>O]<sup>+</sup>; IR $\nu_{\max}^{KBr} \text{cm}^{-1}$ : 3440, 2920, 2850, 1730, 1460, 1320, 1070; <sup>13</sup>C NMR (CDCl<sub>3</sub>) $\delta$ 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); <sup>1</sup>H NMR(CDCl<sub>3</sub>) $\delta$ 0.85(3H, t, J=6.8Hz, 34-CH<sub>3</sub>), 1.42(3H, d, J=7Hz, 37-CH<sub>3</sub>), 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)。



## AG-37

$^{13}\text{C}$  和  $^1\text{H}$  NMR 提示该化合物分子中有 1 个四氢呋喃环 (THF), 1 个  $\alpha, \beta$ -不饱和脂肪酸  $\gamma$ -内酯, 2 个羟基和 1 个长的脂肪链。属具有抗癌活性的 acetogenin 类化合物。其结构与 uvariamicin-I, uvariamicin-II, uvariamicin-III 的混合物<sup>[1]</sup>相似, 但尚不能确定 THF 和羟基的位置, 化合物及化合物的乙酰化产物的 EI-MS 谱的裂解碎片图 (见图), 进一步确证 AG-37 为 3 个同分位置异构体的混合物。提示了 3 个位置异构体中 THF 和羟基的位置。确证结构和 uvariamicin-I, uvariamicin-II, uvariamicin-III 相似。 $^{13}\text{C}$  NMR  $\delta$ 83.2 和 82.2, 2 个碳原子信号的  $\Delta\delta < 1.5$ , 说明四氢呋喃环连氧碳间为反式关系<sup>[2]</sup>。四氢呋喃环两侧羟基碳出现在  $\delta$ 74.3 和 71.8 表明它们与邻接的四氢呋喃环连氧碳间分别为苏式和赤式<sup>[2]</sup>, 从而证明 AG-37 为 uvariamicin-I, uvariamicin-II, uvariamicin-III 的差向异构体,

其结构为: 15-epi-uvariamicin-I, 17-epi-uvariamicin-II, 19-epi-uvariamicin-III。

### 参考文献

- [1] Hisham A, Pieters L A C, Claeys M *et al.* Uvariamicin-I, II and III: three novel acetogemins from uvaria narum. *Tetrahedron Letters*, 1990, 31(32): 4649—4652.
- [2] Jossang A, Dubaele B, Cave A. Annomontacin: une nouvelle acetogenine r-lactone-monotetrahydro-furannique cytotoxique de l'annona montana. *J Nat prod*, 1991, 54(4): 967—971.

\* \* \* \* \*

云南植物研究 1995; 17 (2): 226—230

Acta Botanica Yunnanica

## 云南“草蔻”的挥发油成分

何仁远<sup>1</sup> 孟芹<sup>1</sup> 范亚刚<sup>1</sup> 喻学俭<sup>2</sup> 丁靖垲<sup>2</sup>

(<sup>1</sup> 云南省药品检验所, 昆明 650011)

(<sup>2</sup> 中国科学院昆明植物研究所植物化学开放实验室, 650204)

## THE VOLATILE OIL CONSTITUENTS OF "CAOKOU" FROM YUNNAN

HE Ren-Yuan<sup>1</sup>, MENG Qin<sup>1</sup>, FAN Ya-Gang<sup>1</sup>, YU Xue-Jian<sup>2</sup>,  
DING Jing-Kai<sup>2</sup>

(<sup>1</sup> Yunnan Institute of Drug Control, Kunming 650011)

(<sup>2</sup> Laboratory Phytochemistry, Kunming Institute of Botany, Chinese Academy of Sciences, Kunming 650204)

**关键词** 云南草蔻, 挥发油, 气相色谱-质谱-计算机

**Key words** *Alpinia blepharocalyx*, Volatile oil, GC / MS / DC

草豆蔻为较常用中药, 具有燥湿健脾, 温胃止呕的功能。用于寒湿内阻, 脘腹胀满冷痛, 噎气呕逆, 不思饮食。《中国药典》1990年版收载的草豆蔻为 (*Alpinia katsumadai* Hayata.) 1种<sup>[1]</sup>, 《云南省中药材标准》滇 WS2-2-92 收载原植物为云南草蔻 (*A. blepharocalyx* K. Schum.)、光叶云南草蔻 (*A. blepharocalyx* K. Schum. var. *glabrior*) (Hand. -Mazz.) T. L. Wu) 和宽唇山姜 (*A. platytilus* K. Schum in Engl) 3种, 而实际云南省区域性习用“草蔻”, 分布较广, 根据我们的调查和鉴定, 为姜科山姜属多种植物的种子团, 性状差异大, 药材商品混乱。为了探讨同属植物中化学成分的异同, 寻找内在规律, 以期提供能否作为药用的依据。文献曾报道云南草豆蔻 (混装商品)、箭秆风、华山姜和草豆蔻种子的挥发油部分成分<sup>[2, 3]</sup>。本文报道云南草蔻 (*Alpinia blepharocalyx* K. Schum), 光叶云南草蔻 (*Alpinia blepharocalyx* K. Schum var. *glabrior* [Hand. -Mazz.] T.L.Wu), 宽唇山姜 (*A. Platytilus* K. Schum in Engl.)、绿苞山姜 (*A. bracteata* Koxb), 箭秆风 (*A. stachyoides* Harce)、华山姜 (*A. chinesis* [Retr] Kosc) 等 6 种挥发油的比重、折光率和化学成分的分析研究结果。

## 实验部分

1. 样品名称、产地 6 个样品名称、产地见表 1。

2. 挥发油提取及物理常数分析 取 6 种干燥的种子团, 按中国药典(1990 版一部)附录挥发油测定项下方法<sup>[1]</sup>, 分别提取挥发油, 无水硫酸钠干燥, 备用。其物理常数分析见表 1。

3. 气相色谱和气-质联用分析 气相色谱条件: 日本岛津 GC-9A 气相色谱仪。C-R3A 微机定量。色谱柱 DB-5 石英弹性毛细管柱, 长 30 m, 内径 0.25mm, 柱温 80—200℃, 3℃/min, 程序升温, 进样器温度 230℃, 载气 N, 柱前压力 2kg/cm, 分流比 1/50, 进样量 0.2 μL。

表 1 云南“草蔻”挥发油物理常数

Table 1 Physical constants of volatile oil of "Caokoll" in Yunnan

学名	产地	颜色	相对密度 d <sub>20</sub> <sup>20</sup>	折光率 D <sub>D</sub> <sup>20</sup>	含量 %
云南草蔻 A. blepharocalyx	西双版纳	淡黄色澄清液体	0.9150	1.4935	0.36
光叶云南草蔻 A. blepharocalyx K. Schum. var. glabrior	马关县	淡黄色澄清液体	0.9101	1.4875	0.31
宽唇山姜 A. platytilus	盈江县	微黄色澄清液体	0.9032	1.4905	0.64
绿苞山姜 A. bracteata	瑞丽县	淡黄色澄清液体	0.9191	1.4860	0.25
箭秆风 A. stachyoides	马关县	淡黄色澄清液体	0.9008	1.4873	1.25
华山姜 A. chinensis	马关县	微黄色澄清液体	0.8903	1.4870	0.30

表 2 云南草蔻挥发油的化学成分比较

Table 2 A comparison of chemical constituents of volatile oil from "Caokou" in Yunnan

编号	分子量	化合物学名	云南草蔻	光叶云南草蔻	宽唇山姜	绿苞山姜	箭秆风	华山姜
1	116	3-甲基-2-己醇(3-methyl-2-hexanol)						0.16
2	136	α-蒎烯(α-pinene)	0.03				0.07	0.53
3	130	乙酰乙酸乙酯(ethyl acetoacetate)			0.07			
4	136	莰烯(camphene)						0.08
5	106	苯甲醛(benzaldehyde)		0.06			0.04	0.01
6	126	6-甲基-5-庚烯-2-酮(6-methyl-5-hepten-2-one)		0.12	0.10			
7	136	β-蒎烯(β-pinene)					1.56	5.83
8	136	月桂烯(myrcene)	0.05				0.10	8.38
9	148	2-羟基-3-甲基戊酸甲酯(methyl 2-hydroxy-3-methyl valerate)						0.76
10	104	2-羟基丙酸甲酯(methyl 2-hydroxy propionate)				0.13		
11	128	辛醛(octanal)		0.07				0.77
12	136	α-水芹烯(α-phellandrene)		0.02			0.01	0.18
13	136	α-松油烯(α-terpinene)						0.02
14	134	对-聚伞花素(p-cymene)	0.02		0.02		0.02	0.06
15	136	柠檬烯(limonene)	0.08				0.06	1.52
16	136	枞油烯(sylvestrene)		0.01				
17	136	β-水芹烯(β-phellandrene)						1.36
18	154	1,8-桉叶素(1,8-cineol)	0.2	0.18	0.16		0.06	0.18
19	120	苯乙醛(phenylacetaldehyde)		0.03				
20	136	反-β-罗勒烯(t-β-ocimene)			0.03		0.05	0.39