

# 白木香树干中的黄酮类成分

彭可, 梅文莉, 吴娇, 戴好富\*

(中国热带农业科学院热带生物技术研究所农业部热带作物生物技术重点开放实验室, 海口 571101)

**摘要:** 从白木香 [*Aquilaria sinensis* (Lour.) Gilg] 树干的乙醇提取物中分离得到 5 个黄酮类化合物, 经波谱分析, 分别鉴定为: 洋芹素-7,4'-二甲醚(1)、5-羟基-7,3',4'-三甲氧基黄酮(2)、木犀草素-7,4'-二甲醚(3)、芫花素(4)和 4',5-二羟基-3',7-二甲氧基黄酮(5)。以上化合物均为首次从该种植物树干中分离得到。

**关键词:** 白木香; 树干; 黄酮; 化学成分

中图分类号: Q946

文献标识码: A

文章编号: 1005-3395(2010)01-0097-04

## Flavones from the Stem of *Aquilaria sinensis*

PENG Ke, MEI Wen-li, WU Jiao, DAI Hao-fu\*

(Key Laboratory of Tropical Crop Biotechnology, Ministry of Agriculture, Institute of Tropical Bioscience and Biotechnology, Chinese Academy of Tropical Agricultural Sciences, Haikou 571101, China)

**Abstract:** Five flavones were isolated from the ethanol extraction of the stem of *Aquilaria sinensis*. On the basis of spectral analysis, their structures were elucidated as: apigenin-7,4'-dimethylethers (1), 5-hydroxyl-7,3',4'-trimethoxyflavone (2), 7,4'-dimethyl-luteolin (3), genkwanin (4) and 4',5-dihydroxy-3',7-dimethoxyflavone (5). All the compounds were isolated from the stem of this species for the first time.

**Key words:** *Aquilaria sinensis* (Lour.) Gilg; Stem; Flavones; Chemical constituents

白木香 [*Aquilaria sinensis* (Lour.) Gilg], 别名土沉香、女儿香、莞香, 为瑞香科 (Thymelaeaceae) 沉香属常绿乔木, 主产于海南、广东、广西等省区。长期以来, 由于森林资源、生态环境遭受自然灾害和人为破坏, 白木香野生资源量在不断减少, 已被列为国家二级保护植物, 载入《中国植物红皮书》和《广东省珍稀濒危植物图谱》<sup>[1-2]</sup>。白木香含树脂的木材又被称为沉香, 是一种传统的名贵药材和天然香料, 具有行气止痛、温中止呕、纳气平喘之功效<sup>[3]</sup>。自 20 世纪 80 年代起, 我国学者对白木香化学成分的研究主要集中于产香的树脂部位<sup>[4-5]</sup>, 据报道, 其主要成分为倍半萜、2-(2-苯乙基)色酮和三萜类化合物。近年来, 对白木香的叶、种子以及花和果实等进行了研究, 结果表明白木香种子挥发油中存在高含量的棕榈酸和油酸等脂肪酸<sup>[6]</sup>, 花和果实的挥发油中除了以脂肪酸为主外, 还含有壬酸、水杨酸

苯酯、肉豆蔻酸等致香成分<sup>[7]</sup>; 聂春晓等<sup>[8]</sup>从白木香叶中分离鉴定了 7-羟基-5,4'-二甲氧基-黄酮, 芫花素等 13 个化合物; 路晶晶等<sup>[9]</sup>报道了白木香叶中的黄酮类成分及其抗氧化活性。而白木香树干的化学成分尚未见报道。

为了进一步完善对白木香植物化学成分的研究, 为白木香资源的综合开发利用提供科学依据, 我们对白木香树干进行了植物化学分析。从白木香树干乙醇提取物的乙酸乙酯萃取部分分离鉴定了 5 个黄酮类化合物。经滤纸片法进行抗菌活性测试, 结果表明化合物 1~5 均不具有抗金黄色葡萄球菌活性; 经 MTT 法进行细胞毒活性测试, 结果表明化合物 1~5 均不具有细胞毒活性。以上化合物均为首次从该种植物树干中分离得到。本文报道其分离方法和结构鉴定结果。

收稿日期: 2009-06-25 接受日期: 2009-11-11

基金项目: 中央级公益性科研院所基本科研业务费专项基金项目(ITBBZD0743); 中国热带农业科学院科技基金项目(RKY0726)资助

\* 通讯作者 Corresponding author, email: hfdai2001@yahoo.com.cn

## 1 材料和方法

### 1.1 材料

白木香树干样品于 2008 年 11 月采自海南省定安县,经中国热带农业科学院热带作物品种资源研究所王祝年研究员鉴定为瑞香科沉香属白木香 [*Aquilaria sinensis* (Lour.) Gilg], 标本编号为 AS20081101,保存于中国热带农业科学院热带生物技术研究所。柱层析硅胶(200~300 目)和薄层层析硅胶为青岛海洋化工厂产品, Sephadex LH-20 为 Merck 公司产品。

### 1.2 仪器

熔点用 X-5 型显微熔点仪(北京泰克)测定(温度未校正);MS 谱在 Autospec-3000 质谱仪上测定;NMR 用 Bruker AV-400 型超导核磁仪测定,以 TMS 为内标。比旋光度用 Autopol 旋光仪测定。

### 1.3 提取和分离

将白木香新鲜树干去皮粉碎成粗粉(66.0 kg),用工业乙醇浸提 3 次,每次 7 d。减压回收乙醇至无醇味,得到乙醇提取物,将乙醇提取物分散于水中成悬浊液,依次用石油醚、乙酸乙酯、正丁醇各萃取 3 次,分别浓缩得浸膏。

将乙酸乙酯提取物(66.0 g)经减压硅胶柱层析,以氯仿-甲醇(1:0~0:1)梯度洗脱得到 10 个部分。第 1 部分(22.0 g)再经减压硅胶柱层析,以石油醚-丙酮梯度(1:0~0:1)洗脱得到 8 个部分(Fr.1~Fr.8)。Fr.4 经反复硅胶柱(以石油醚-氯仿为洗脱系统)和 Sephadex LH-20 凝胶柱(以氯仿-甲醇 1:1 为洗脱系统)层析得到化合物 1 (200.0 mg)和 2 (7.0 mg)。Fr.5 经硅胶柱层析,以石油醚-氯仿(3:2)为洗脱液,再经反复 Sephadex LH-20 凝胶柱(以氯仿-甲醇 1:1 为洗脱系统)层析得到化合物 5 (5.0 mg)。Fr.7 经反复 Sephadex LH-20 凝胶柱(以氯仿-甲醇 1:1 为洗脱系统)层析得到化合物 4 (400.0 mg)。Fr.8 部分经硅胶柱层析,以石油醚-氯仿(2:1)为洗脱液,得到化合物 3 (25.0 mg)。

### 1.4 结构鉴定

**洋芹素-7,4'-二甲醚 (apigenin-7,4'-dimethylethers, 1)** 黄色针状结晶, mp. 174~176°C。分子式  $C_{17}H_{14}O_5$ 。EI-MS  $m/z$ : 298  $[M]^+$ 。 $^1H$  NMR ( $CDCl_3$ , 400 MHz):  $\delta$  12.80 (1H, s, 5-OH), 7.83 (2H, d,  $J = 9.0$  Hz, H-2', 6'), 7.01 (2H, d,  $J = 9.0$  Hz, H-

3',5'), 6.57 (1H, s, H-3), 6.47 (1H, d,  $J = 2.2$  Hz, H-8), 6.36 (1H, d,  $J = 2.2$  Hz, H-6), 3.89 (3H, s, -OCH<sub>3</sub>), 3.88 (3H, s, -OCH<sub>3</sub>);  $^{13}C$  NMR ( $CDCl_3$ , 100 MHz):  $\delta$  164.0 (C-2), 104.4 (C-3), 182.4 (C-4), 162.6 (C-5), 98.1 (C-6), 165.5 (C-7), 92.6 (C-8), 157.7 (C-9), 105.6 (C-10), 123.6 (C-1'), 128.0 (C-2'), 114.5 (C-3'), 162.2 (C-4'), 114.5 (C-5'), 128.0 (C-6'), 55.8 (-OCH<sub>3</sub>), 55.5 (-OCH<sub>3</sub>)。以上数据与文献[10]报道一致,故鉴定为洋芹素-7,4'-二甲醚。

**5-羟基-7,3',4'-三甲氧基黄酮 (5-hydroxy-7,3',4'-trimethoxyflavone, 2)** 黄色针状结晶, mp. 161~162°C。分子式  $C_{18}H_{16}O_6$ 。EI-MS  $m/z$ : 328  $[M]^+$ 。 $^1H$  NMR ( $CDCl_3$ , 400 MHz):  $\delta$  12.80 (1H, s, 5-OH), 7.51 (1H, dd,  $J = 8.5, 2.2$  Hz, H-6'), 7.33 (1H, d,  $J = 2.2$  Hz, H-2'), 6.97 (1H, d,  $J = 8.5$  Hz, H-5'), 6.58 (1H, s, H-3), 6.47 (1H, d,  $J = 2.2$  Hz, H-8), 6.37 (1H, d,  $J = 2.2$  Hz, H-6), 3.98 (3H, s, -OCH<sub>3</sub>), 3.96 (3H, s, -OCH<sub>3</sub>), 3.88 (3H, s, -OCH<sub>3</sub>);  $^{13}C$  NMR ( $CDCl_3$ , 100 MHz):  $\delta$  164.0 (C-2), 104.7 (C-3), 182.4 (C-4), 162.2 (C-5), 98.1 (C-6), 165.5 (C-7), 92.7 (C-8), 157.8 (C-9), 105.6 (C-10), 123.8 (C-1'), 109.0 (C-2'), 149.4 (C-3'), 152.3 (C-4'), 111.2 (C-5'), 120.1 (C-6'), 56.1 (-OCH<sub>3</sub>), 56.1 (-OCH<sub>3</sub>), 55.8 (-OCH<sub>3</sub>)。以上数据与文献[11]报道一致,故鉴定为 5-羟基-7,3',4'-三甲氧基黄酮。

**木犀草素-7,4'-二甲醚 (7,4'-dimethyluteolin, 3)** 黄色粉末, mp. 234~236°C。分子式  $C_{17}H_{14}O_6$ 。EI-MS  $m/z$ : 314  $[M]^+$ 。 $^1H$  NMR (400 MHz, DMSO- $d_6$ ):  $\delta$  12.92 (1H, s, 5-OH), 9.52 (1H, s, 3'-OH), 7.56 (1H, dd,  $J = 8.6, 2.3$  Hz, H-6'), 7.45 (1H, d,  $J = 2.3$  Hz, H-2'), 7.09 (1H, d,  $J = 8.6$  Hz, H-5'), 6.80 (1H, s, H-3), 6.74 (1H, d,  $J = 2.2$  Hz, H-8), 6.37 (1H, d,  $J = 2.2$  Hz, H-6), 3.86 (6H, s, 2  $\times$  -OCH<sub>3</sub>);  $^{13}C$  NMR (100 MHz, DMSO- $d_6$ ):  $\delta$  163.8 (C-2), 103.6 (C-3), 181.8 (C-4), 161.1 (C-5), 98.0 (C-6), 165.1 (C-7), 92.6 (C-8), 157.2 (C-9), 104.6 (C-10), 122.8 (C-1'), 113.0 (C-2'), 146.8 (C-3'), 151.2 (C-4'), 112.1 (C-5'), 118.8 (C-6'), 56.0 (-OCH<sub>3</sub>), 55.7 (-OCH<sub>3</sub>)。以上数据与文献[12]报道一致,故鉴定为木犀草素-7,4'-二甲醚。

**莞花素 (genkwainin, 4)** 黄色粉末, mp. 284~286°C。分子式  $C_{16}H_{12}O_5$ 。EI-MS  $m/z$ : 284  $[M]^+$ 。 $^1H$  NMR (400 MHz, DMSO- $d_6$ ):  $\delta$  12.94 (1H,

s, 5-OH), 10.33 (1H, s, 4'-OH), 7.94 (2H, d,  $J = 8.7$  Hz, H-2', 6'), 6.92 (2H, d,  $J = 8.8$  Hz, H-3', 5'), 6.82 (1H, s, H-3), 6.76 (1H, d,  $J = 2.2$  Hz, H-8), 6.36 (1H, d,  $J = 2.2$  Hz, H-6), 3.86 (3H, s, 7-OCH<sub>3</sub>); <sup>13</sup>C NMR (100 MHz, DMSO-*d*<sub>6</sub>):  $\delta$  164.1 (C-2), 103.0 (C-3), 181.9 (C-4), 161.3 (C-5), 98.0 (C-6), 165.1 (C-7), 92.7 (C-8), 157.2 (C-9), 104.6 (C-10), 121.0 (C-1'), 128.5 (C-2'), 116.0 (C-3'), 161.1 (C-4'), 116.0 (C-5'), 128.5 (C-6'), 56.0 (-OCH<sub>3</sub>)。以上数据与文献[13]报道一致,故鉴定为芫花素。

**4',5-二羟基-3',7-二甲氧基黄酮 (4',5-dihydroxy-3',7-dimethoxyflavone, 5)** 黄色针状结晶, mp. 225~227°C。分子式 C<sub>17</sub>H<sub>14</sub>O<sub>6</sub>。EI-MS  $m/z$ : 314 [M]<sup>+</sup>。<sup>1</sup>H NMR (CDCl<sub>3</sub>, 400 MHz):  $\delta$  12.79 (1H, s, 5-OH), 9.82 (1H, s, 4'-OH), 7.48 (1H, dd,  $J = 8.5, 1.6$  Hz, H-6'), 7.32 (1H, d,  $J = 2.0$  Hz, H-2'), 7.03 (1H, d,  $J = 8.4$  Hz, H-5'), 6.57 (1H, s, H-3), 6.49 (1H, d,  $J = 2.4$  Hz, H-8), 6.37 (1H, d,  $J = 2.0$  Hz, H-6), 4.00 (3H, s, -OCH<sub>3</sub>), 3.88 (3H, s, -OCH<sub>3</sub>); <sup>13</sup>C NMR (CDCl<sub>3</sub>, 100 MHz):  $\delta$  164.1 (C-2), 104.5 (C-3), 182.4 (C-4), 162.2 (C-5), 98.1 (C-6), 165.5 (C-7), 92.7 (C-8), 157.7 (C-9), 105.6 (C-10), 123.4 (C-1'), 108.4 (C-2'), 149.3 (C-3'), 146.9 (C-4'), 115.0 (C-5'), 120.8 (C-6'), 56.2 (-OCH<sub>3</sub>), 55.8 (-OCH<sub>3</sub>)。以上数据与文献[14]报道一致,故该化合物鉴定为4',5-二羟基-3',7-二甲氧基黄酮。

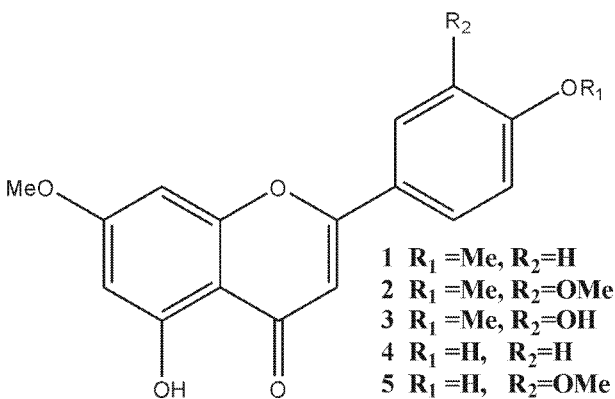


图1 化合物1~5的结构

Fig. 1 Chemical structures of compounds 1~5

## 2 结果和讨论

从白木香树干乙醇提取物的乙酸乙酯萃取部分经硅胶和 Sephadex LH-20 柱层析分离得到了5

个黄酮类化合物。经波谱数据分析,分别鉴定其结构为:洋芹素-7,4'-二甲醚(1)、5-羟基-7,3',4'-三甲氧基黄酮(2)、木犀草素-7,4'-二甲醚(3)、芫花素(4)和5',5-二羟基-3',7-二甲氧基黄酮(5)。以上化合物均为首次从该植物树干中分离得到。经比较发现,化合物1~5与前人报道<sup>[8-9]</sup>的白木香叶中的化学成分相似,而在白木香产香的树脂部位中尚未报道发现此类黄酮化合物。

据文献报道<sup>[9]</sup>,化合物1~4均具有良好的清除羟自由基活性,其活性强弱顺序为:芫花素 > 木犀草素-7,4'-二甲醚 > 5-羟基-7,3',4'-三甲氧基黄酮 > 洋芹素-7,4'-二甲醚;芫花素和木犀草素-7,4'-二甲醚还具有很好的清除超氧阴离子和清除过氧化氢活性;除此之外,芫花素还具有良好的杀虫效果,且对人畜无害<sup>[15]</sup>。本次研究发现,白木香树干的化学成分中含有丰富的黄酮类化合物,其中以芫花素和洋芹素-7,4'-二甲醚为主要成分,这说明白木香树干在清除自由基、抗氧化、开发无公害农药方面具有一定的药用开发前景,值得进一步研究探讨。

## 参考文献

- [1] Fu L G(傅立国). China Plant Red Data Book — Rare and Endangered Plants [M]. Beijing: China Science and Technology Press, 1992: 670-671.(in Chinese)
- [2] Soehartono T, Newton A C. Conservation and sustainable use of tropical trees in the genus *Aquilaria* I. Status and distribution in Indonesia [J]. Biol Conserv, 2000, 96(1): 83-94.
- [3] Dai H F(戴好富), Mei W L(梅文莉). Modern Research on Medicinal Plant in Hainan [M]. Beijing: China Science and Technology Press, 2007: 31-33.(in Chinese)
- [4] Lin L D(林立东), Qi S Y(戚树源). Triterpenoid from Chinese eaglewood [J]. Chin Trad Herb Drugs(中草药), 2000, 31(2): 89-90.(in Chinese)
- [5] Liu J M(刘军民), Xu H H(徐鸿华). Research progress on Chinese eaglewood [J]. J Chin Med Mat(中药材), 2005, 28(7): 627-631.(in Chinese)
- [6] Liu J(刘俊), Mei W L(梅文莉), Dai H F(戴好富), et al. Study on chemical constituents and anti-bacterial activity of volatile oil from seed of *Aquilaria sinensis* [J]. J Chin Med Mat(中药材), 2008, 31(3): 340-342.(in Chinese)
- [7] Mei W L(梅文莉), Lin F(林峰), Dai H F(戴好富). GC-MS analysis of volatile constituents from flowers and fruits of *Aquilaria sinensis* [J]. J Trop Subtrop Bot(热带亚热带植物学报), 2009, 17(3): 305-308.(in Chinese)
- [8] Nie C X(聂春晓), Song Y L(宋月林), Chen D(陈东), et al. Studies on chemical constituents of leaves of *Aquilaria sinensis* [J]. Chin J Chin Mat Med(中国中药杂志), 2009, 34(7): 858-860.(in Chinese)
- [9] Lu J J(路晶晶), Qi J(戚进), Zhu D N(朱丹妮), et al. Antioxidant

- activity and structure-activity relationship of the flavones from the leaves of *Aquilaria sinensis* [J]. *Chin J Nat Med*(中国天然药物), 2008, 6(6): 456-460.(in Chinese)
- [10] Li G Y(李光耀), Lou H X(娄红祥), Wang H(王浩). Studies on chemical constituents of *Frullania muscicola* [J]. *Chin Trad Herb Drugs*(中草药), 2001, 32(8): 678-681.(in Chinese)
- [11] Peng J Y(彭金咏), Fan G R(范国荣), Wu Y T(吴玉田). Studies on chemical constituents of *Patrinia villosa* [J]. *Chin J Chin Mat Med*(中国中药杂志), 2006, 31(2): 128-130.(in Chinese)
- [12] Zhang J(张健), Kong L Y(孔令义). Studies on chemical constituents from *Artemisia selengensis* leaves [J]. *Chin Pharm J* (中国药学杂志), 2005, 40(23): 1778-1780.(in Chinese)
- [13] Wang H G(王红刚), Zhou M H(周敏华), Lu J J(路晶晶), et al. Antitumor constituents from the leaves of *Aquilaria sinensis* (Lour.) Gilg [J]. *Chem Ind For Prod*(林产化学与工业), 2008, 28(2): 1-5. (in Chinese)
- [14] Das K C, Farmer W J, Weinstein B. Phytochemical studies. IX. A new flavone, velutin [J]. *J Org Chem*, 1970, 35: 3989-3990.
- [15] Yang X F(杨小凤), Liu C X(刘长欣), Wang Q F(王秋芬), et al. Extraction of effective component as insecticide from *Daphne genkwa* Sieb. et Zucc [J]. *Chem Res Appl*(化学研究与应用), 2002, 14(5): 601-602.(in Chinese)