

海南国产沉香的化学成分研究

梅文莉, 刘俊, 李小娜, 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: 从国产沉香(*Aquilaria sinensis*)的95%乙醇提取物中分离得到6个化合物,经波谱数据分析,分别鉴定为3,3'-(3-hydroxypropane-1,2-diyl)diphenol (**1**)、guaiaicylacetone (**2**)、6-羟基-2-(4'-羟基-2-苯乙基)色酮 (**3**)、6-羟基-2-(2-羟基-2-苯乙基)色酮 (**4**)、6-羟基-2-(2-苯乙基)色酮 (**5**)和5 α ,6 β ,7 α ,8 β -四羟基-2-(4'-甲氧基-2-苯乙基)-5,6,7,8-四氢色酮 (**6**)。其中化合物**1**为新化合物,化合物**3**为首次从国产沉香中分离得到。

关键词: 国产沉香; 3,3'-(3-hydroxypropane-1,2-diyl)diphenol; 色酮; 结构鉴定

中图分类号: Q946

文献标识码: A

文章编号: 1005-3395(2010)05-0573-04

doi: 10.3969/j.issn.1005-3395.2010.05.017

Study on the Chemical Constituents from Chinese Eaglewood in Hainan

MEI Wen-li, LIU Jun, LI Xiao-na, 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: Six compounds were isolated from the 95% ethanol extract of Chinese eaglewood (*Aquilaria sinensis*). On the basis of spectroscopic data (NMR, MS, etc), they were identified as 3,3'-(3-hydroxypropane-1,2-diyl)diphenol (**1**), guaiaicylacetone (**2**), 6-hydroxy-2-[2-(4-hydroxy-phenyl)ethyl]chromone (**3**), 6-hydroxy-2-(2-hydroxy-2-phenylethyl)chromone (**4**), 6-hydroxy-2-(2-phenethyl)chromone (**5**), and 5 α ,6 β ,7 α ,8 β -tetrahydroxy-2-[2-(4-methoxy-phenyl)ethyl]-5,6,7,8-tetrahydrochromone (**6**). Among them, compound **1** was a new compound and compound **3** was isolated from Chinese eaglewood for the first time.

Key words: Chinese eaglewood; 3,3'-(3-hydroxypropane-1,2-diyl)diphenol; Chromone; Structural identification

国产沉香为白木香树干含有黑色树脂的木材。白木香 [*Aquilaria sinensis* (Lour.) Gilg] 为瑞香科 (Thymelaeaceae) 沉香属植物, 别名土沉香、女儿香、莞香, 为国产沉香的资源植物, 我国特有的珍贵树种, 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, 白木香野生资源量不断减少, 已被列为国家二级保护植物, 并载入《中国植物红皮书》和《广东省珍稀濒危植物图谱》^[1-2]。国产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、纳气平喘的功效^[3]。自20世纪80年代, 对国产沉香化学成分的研究主要集中于沉香的脂溶性部位, 其主要

成分为倍半萜、2-(2-苯乙基)色酮和三萜类化合物^[3-6]。本研究组先后对国产沉香的挥发油^[7]及水溶性成分进行了研究, 其中从国产沉香的水提取物中分离得到4个新的2-(2-苯乙基)色酮类化合物^[8-9], 在对其做进一步的植物化学研究后, 从中又分离鉴定了一个新的酚类化合物和5个已知化合物, 本文对其分离和鉴定进行报道。

1 材料和方法

1.1 材料

沉香样品采集于海南省定安县及屯昌县, 样品由中国热带农业科学院热带生物技术研究所代正

福副研究员鉴定,凭证标本(No. AS200607)存放于中国热带农业科学院热带生物技术研究。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-300 质谱仪上测定;NMR 用 Brucker AV-400 型超导核磁仪测定,以 TMS 为内标;比旋光度用 Rudolph Autopol 旋光仪测定。

1.3 提取和分离

沉香样品(40.7 kg)采用水蒸气蒸馏法提取挥发油后,剩下的药渣用 95% 的乙醇提取 3 次,减压浓缩得浸膏,浸膏用水混悬后用乙酸乙酯萃取 3 次,水层过滤后经大孔树脂(D-101)柱色谱,依次用水与甲醇洗脱,收集甲醇洗脱液,减压浓缩得甲醇部分(171.2 g)。甲醇部分经减压柱层析,以氯仿-甲醇溶剂系统梯度洗脱得到 9 个流份(Fr.1 ~ Fr.9)。Fr.2 (4.6 g)经反复硅胶柱层析,以石油醚-乙酸乙酯(4:3)洗脱得到化合物 4 (47.7 mg);Fr.3 (4.4 g)经反复硅胶柱层析,以石油醚-乙酸乙酯(7:4)洗脱得到化合物 1 (6.1 mg)。Fr.5 (21.0 g)依次经反复 Sephadex LH-20 柱层析(95% 乙醇洗脱)和反复硅胶柱层析(石油醚-乙酸乙酯 1:2 洗脱)得到化合物 2 (77.7 mg)、化合物 3 (24.5 mg)和化合物 5 (16.8 mg);Fr.7 (25.8 g)经反复硅胶柱层析,以氯仿-乙酸乙酯(1:6)洗脱得化合物 6 (24.5 mg)。

1.4 结构鉴定

3,3'-(3-hydroxypropane-1,2-diyl)diphenol (1)
无定形固体, $[\alpha]_D^{24}$ -10.5 (*c* 1.0, MeOH), mp 151.1 ~ 153.3℃。经高分辨质谱推导其分子式为 C₁₅H₁₆O₃

(HR-ESI-MS found 244.1086 [M]⁺, calcd 244.1099), 不饱和度为 8。¹H NMR 谱的低场区显示有两组氢的信号:δ6.55 (1H, d, *J* = 1.3, H-2'), 6.57 (1H, dd, *J* = 1.3, 8.0 Hz, H-4'), 6.99 (1H, t, *J* = 8.0 Hz, H-5'), 6.54 (1H, brd, *J* = 8.0 Hz, H-6')和6.63 (1H, d, *J* = 1.3 HZ, H-2), 6.62 (1H, dd, *J* = 1.3, 8.0 Hz, H-4), δ 7.06 (1H, t, *J* = 8.0 Hz, H-5), 6.64 (1H, brd, *J* = 8.0 Hz, H-6),上述信息说明化合物 1 中存在两个 1, 3-二取代的苯环。¹³C NMR 谱除显示有两个苯环信号外,还显示有 1 个次甲基(δ 49.6)和两个亚甲基(δ 65.9, 38.3)信号,其中 1 个亚甲基(δ 65.9)为氧所取代。根据¹H-¹H COSY 谱显示的相关信号:δ 2.85, 2.73 (H-1'')/δ 2.91 (H-2'')/δ 3.65 (H-3''),说明 H-1'', H-2''和 H-3''呈链状连接。在 HMBC 谱上,C-1' (δ 141.6)到 H-1'' (δ 2.85, 2.73)和 H-2'' (δ 2.91)的相关点以及 C-1'' (δ 38.3)到 H-2' (δ 6.55)和 H-6' (δ 6.54)的相关点说明化合物 1 中的 1 个苯环的 C-1'和 C-1''相连;C-1 (δ 143.8)到 H-1'' (δ 2.85, 2.73)、H-2'' (δ 2.91)和 H-3'' (δ 3.65)的相关点以及 C-2'' (δ 49.6)到 H-2 (δ 6.63)和 H-6 (δ 6.64)的相关点说明化合物 1 的另 1 个苯环的 C-1 和 C-2''相连(图 1)。综合上述信息,化合物 1 的结构推定为 3,3'-(3-hydroxypropane-1,2-diyl)diphenol。化合物 1 的 2''位碳为手性中心,由于量太少,本次研究未对其构型作进一步研究。化合物 1 的¹H,¹³C NMR 数据见表 1。

Guaiacylacetone (2) 无色油状物,分子式为 C₁₀H₁₂O₃, ESI-MS *m/z*: 180 [M]⁺. ¹H NMR (CD₃COCD₃, 400 Hz): δ 6.82 (1H, d, *J* = 8.2 Hz, H-5), 6.69 (1H, s, H-2), 6.62 (1H, d, *J* = 8.0 Hz, H-6), 3.79 (3H, s, 3-OCH₃), 2.72 (2H, s, H-7), 2.08 (3H, s, H-9); ¹³C NMR (CD₃COCD₃, 100 Hz): δ 136.4 (C-1),

表 1 化合物 1 的¹H NMR (400MHz) 和¹³C NMR (100 MHz)数据(CDCl₃, δ ppm, *J* Hz)
Table 1 ¹H NMR (400 MHz) and ¹³C NMR (100 MHz) data of compound 1 (CDCl₃, δ ppm, *J* Hz)

No.	δ _C	δ _H	No.	δ _C	δ _H
1	143.8		3'	156.1	
2	115.0	6.63 (1H, d, 1.3)	4'	112.9	6.57 (1H, dd, 1.3, 8.0)
3	156.3		5'	129.1	6.99 (1H, t, 8.0)
4	113.6	6.62 (1H, dd, 1.3, 8.0)	6'	120.6	6.54 (1H, brd, 8.0)
5	129.4	7.06 (1H, t, 8.0)	1''	38.3	2.85 (1H, dd, 13.2, 7.1)
6	119.5	6.64 (1H, brd, 8.0)			2.73 (1H, dd, 13.2, 7.4)
1'	141.6		2''	49.6	2.91 (1H, m)
2'	115.8	6.55 (1H, d, 1.3)	3''	65.9	3.65 (2H, d, 6.1)

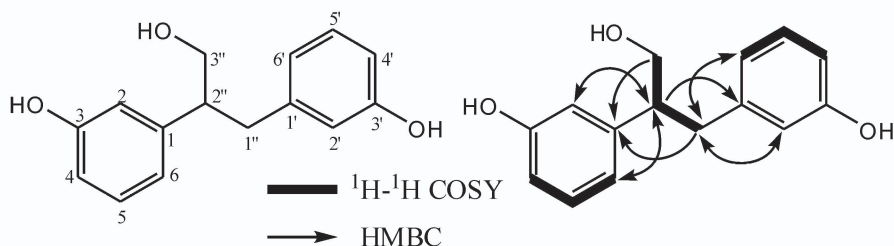


图1 化合物1的关键相关点

Fig. 1 Key correlations of compound 1

117.0 (C-2), 147.7 (C-3), 148.4 (C-4), 113.6 (C-5), 120.9 (C-6), 45.6 (C-7), 208.4 (C-8), 30.5 (C-9), 57.4 (3-OCH₃)。以上数据与文献[10]一致,确定化合物2为guaiacylacetone。

6-羟基-2-(4'-羟基-2-苯乙基)色酮(3) 白色粉末,分子式为C₁₇H₁₄O₄, mp 214 ~ 219℃, ESI-MS *m/z*: 282 [M]⁺. ¹H NMR (DMSO-*d*₆, 400 MHz): δ 7.46 (1H, d, *J* = 9.1 Hz, H-8), 7.26 (1H, d, *J* = 2.8 Hz, H-5), 7.19 (1H, dd, *J* = 9.0, 2.8 Hz, H-7), 7.02, 6.65 (each 2H, d, *J* = 8.4 Hz, H-2',3',5',6'), 6.09 (1H, s, H-3), 2.89 (4H, overlapped, H-7',8'); ¹³C NMR (DMSO-*d*₆, 100 MHz): δ 168.5 (C-2), 108.6 (C-3), 176.6 (C-4), 107.4 (C-5), 155.6 (C-6), 122.7 (C-7), 119.3 (C-8), 149.6 (C-9), 123.9 (C-10), 130.0 (C-1'), 129.1 (C-2',6'), 115.1 (C-3',5'), 154.5 (C-4'), 31.3 (C-7'), 35.2 (C-8')。以上数据与文献[11]一致,确定化合物3为6-羟基-2-(4'-羟基-2-苯乙基)色酮。

6-羟基-2-(2-羟基-2-苯乙基)色酮(4) 无色结晶(甲醇),分子式为C₁₇H₁₄O₄, ESI-MS *m/z*: 282 [M]⁺. mp 95 ~ 100℃, [α]_D²⁴ 0 (*c* 1.2, MeOH). ¹H NMR (DMSO-*d*₆, 400 MHz): δ 7.86 (1H, d, *J* = 9.0 Hz, H-8), 7.81 (2H, d, *J* = 7.3 Hz, H-2',6'), 7.74 (2H, t, *J* = 7.3 Hz, H-3',5'), 7.68 (1H, d, *J* = 3.0 Hz, H-5), 7.66 (1H, dt, *J* = 7.1, 2.1 Hz, H-4'), 7.61 (1H, dd, *J* = 9.0, 3.0 Hz, H-7), 6.56 (1H, s, H-3), 5.44 (1H, dd, *J* = 8.4, 5.2 Hz, H-7'), 3.37 (1H, dd, *J* = 14.4, 5.2 Hz, H-8'), 3.33 (1H, dd, *J* = 14.4, 8.4 Hz, H-8'); ¹³C NMR (DMSO-*d*₆, 100 MHz): δ 166.5 (C-2), 109.9 (C-3), 176.6 (C-4), 107.4 (C-5), 154.5 (C-6), 122.6 (C-7), 119.3 (C-8), 149.6 (C-9), 123.9 (C-10), 144.4 (C-1'), 125.7 (C-2',6'), 128.0 (C-3',5'), 127.0 (C-4'), 70.2 (C-7'), 43.7 (C-8')。根据化合物的旋光值为零,鉴定该化合物为一对旋光异构体,以上数据与文献[12]一致,确定化合物4为6-羟基-2-(2-羟基-2-苯乙基)色酮。

6-羟基-2-(2-苯乙基)色酮(5) 无色结晶(甲醇),分子式为C₁₇H₁₄O₃, mp 214 ~ 216℃, ESI-MS *m/z*: 266 [M]⁺. ¹H NMR (DMSO-*d*₆, 400 MHz): δ 7.40 (1H, d, *J* = 9.0 Hz, H-5), 7.23 (5H, overlapped, H-2',3',4',5',6'), 7.15 (2H, overlapped, H-7,8), 6.06 (1H, s, H-3), 2.91 (4H, overlapped, H-7',8'); ¹³C NMR (DMSO-*d*₆, 100 MHz): δ 168.2 (C-2), 108.5 (C-3), 176.5 (C-4), 107.4 (C-5), 154.5 (C-6), 122.6 (C-7), 119.3 (C-8), 149.5 (C-9), 123.9 (C-10), 139.9 (C-1'), 128.2 (C-2',6'), 128.2 (C-3',5'), 126.1 (C-4'), 34.7 (C-7'), 32.0 (C-8')。以上数据与文献[6]一致,确定化合物5为6-羟基-2-(2-苯乙基)色酮。

5α,6β,7α,8β-四羟基-2-(4'-甲氧基-2-苯乙基)-5,6,7,8-四氢色酮(6) 无色结晶(甲醇),分子式为C₁₈H₂₀O₇, mp 173 ~ 175℃, [α]_D¹⁸ -58.1 (*c* 1.2, MeOH), ESI-MS *m/z*: 348 [M]⁺. ¹H NMR (CD₃OD, 400 MHz): δ 7.13 (2H, d, *J* = 8.3 Hz, H-2',6'), 6.82 (2H, d, *J* = 8.3 Hz, H-3',5'), 6.11 (1H, s, H-3), 4.67 (1H, d, *J* = 6.5 Hz, H-8), 4.47 (1H, d, *J* = 6.9 Hz, H-5), 3.75 (3H, s, H-4'-OCH₃), 3.69 (1H, d, *J* = 7.0, 6.5 Hz, H-7), 3.64 (1H, d, *J* = 7.0, 6.2 Hz, H-6), 2.93 (4H, m, H-7',8'); ¹³C NMR (CD₃OD, 100 MHz): δ 171.8 (C-2), 114.2 (C-3), 182.4 (C-4), 71.9 (C-5), 74.9 (C-6), 74.9 (C-7), 70.6 (C-8), 163.4 (C-9), 121.4 (C-10), 133.1 (C-1'), 130.4 (C-2',6'), 115.0 (C-3',5'), 159.8 (C-4'), 36.5 (C-7'), 32.9 (C-8'), 55.7 (C-4'-OCH₃)。以上数据与文献[13]一致,确定化合物6为5α,6β,7α,8β-四羟基-2-(4'-甲氧基-2-苯乙基)-5,6,7,8-四氢色酮。

2 结果和讨论

从沉香水提物的正丁醇部分中分离得到了6个化合物,经波谱数据分析,分别鉴定为3,3'-(3-hydroxypropane-1,2-diyl)diphenol (1)、guaiacylacetone (2)、6-羟基-2-(4'-羟基-2-苯乙基)色酮(3)、6-羟基-2-

(2-羟基-2-苯乙基)色酮(4)、6-羟基-2-(2-苯乙基)色酮(5)和 5 α ,6 β ,7 α ,8 β -四羟基-2-(4'-甲氧基-2-苯乙基)-5,6,7,8-四氢色酮(6)。其中化合物 1 为新化合物,化合物 2 是帕金森氏综合症治疗药物卡比多巴的关键中间体^[10],化合物 3 为首次从国产沉香中分离得到的化合物。

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 Mater(中药材), 2005, 28(7): 627–631. (in Chinese)

[6] Yang J S(杨峻山), Wang Y L(王玉兰), Su Y L(苏亚伦). Study on the chemical constituents from Chinese eaglewood IV. Isolation and

identification of 2-(2-phenylethyl)-chromone derivatives [J]. Acta Pharmac Sin(药学报), 1989, 24(9): 678–683.(in Chinese)

[7] Mei W L(梅文莉), Zeng Y B(曾艳波), Liu J(刘俊), et al. GC-MS analysis of volatile constituents from five different kinds of agarwood [J]. J Chin Med Mat(中药材), 2007, 30(5): 551–555.(in Chinese)

[8] Liu J, Wu J, Zhao Y X, et al. A new cytotoxic 2-(2-phenylethyl)chromone from Chinese eaglewood [J]. Chin Chem Lett, 2008, 19: 934–936.

[9] Dai H F, Liu J, Zeng Y B, et al. A new 2-(2-phenylethyl)chromone from Chinese eaglewood [J]. Molecules, 2009, 14: 5165–5168.

[10] Liu Y(刘颖), Liu D K(刘登科), Liu M(刘默), et al. Synthesis of 4-hydroxy-3-methoxyphenylacetone [J]. Fine Chem Intermed(精细化工中间体), 2008, 38(2): 45–47.(in Chinese)

[11] Konishi T, Konoshima T, Simada Y, et al. Six new 2-(2-phenylethyl)chromones from agarwood [J]. Chem Pharm Bull, 2002, 50(3): 419–422.

[12] Yagura T, Ito M, Kiuchi F, et al. Four new 2-(2-phenylethyl)chromone derivatives from withered wood of *Aquilaria sinensis* [J]. Chem Pharm Bull, 2003, 51(5): 560–564.

[13] Shimada Y, Konishi T, Kiyosawa S. Studies on the agalwood (Jinko). VI. Structures of three 2-(2-phenylethyl)-5,6,7,8-tetrahydrochromone derivatives AH_{1a}, AH_{2a} and AH_{2b} [J]. Chem Pharm Bull, 1986, 34(7): 3033–3037.