

# 白木香果实化学成分研究

林峰<sup>1,2</sup>, 梅文莉<sup>1,2</sup>, 左文健<sup>1,2</sup>, 彭可<sup>1,2</sup>, 戴好富<sup>1,2\*</sup>

(1. 中国热带农业科学院热带生物技术研究所, 海南省黎药资源天然产物研究与利用重点实验室, 海口 571101; 2. 海口市热带天然产物研究与利用重点实验室, 海口 571101)

**摘要:** 运用柱色谱技术从白木香(*Aquilaria sinensis* (Lour.) Gilg)果实中分离得到7个化合物,经波谱解析和理化性质分别鉴定为: 3-吡啶甲酸(1)、6-羟基-2-[2-(4-羟基苯基)乙基]色原酮(2)、荜花素(3)、4',5-二羟基-3',7-二甲氧基黄酮(4)、洋芹素-7,4'-二甲醚(5)、 $\beta$ -谷甾醇(6)和胡萝卜苷(7)。其中化合物1为首次从瑞香科沉香属植物中分离得到。

**关键词:** 白木香; 化学成分; 果实

doi: 10.3969/j.issn.1005-3395.2012.01.016

## Studies on Chemical Constituents from Fruits of *Aquilaria sinensis*

LIN Feng<sup>1,2</sup>, MEI Wen-li<sup>1,2</sup>, ZUO Wen-jian<sup>1,2</sup>, PENG Ke<sup>1,2</sup>, DAI Hao-fu<sup>1,2\*</sup>

(1. Hainan Key Laboratory for Research and Development of Natural Products from Li Folk Medicine, Institute of Tropical Bioscience and Biotechnology, Chinese Academy of Tropical Agricultural Sciences, Haikou 571101, China; 2. Haikou Key Laboratory for Research and Development of Tropical Natural Products, Haikou 571101, China)

**Abstract:** Seven chemical constituents from fruits of *Aquilaria sinensis* (Lour.) Gilg were isolated by column chromatography. Based on spectral analysis and physicochemical evidence, their structures were identified as: indolyl-3-carboxylic acid (1), 6-hydroxy-2-[2-(4-hydroxyphenyl)ethyl] chromone (2), genkwanin (3), 4',5-dihydroxy-3',7-dimethoxyflavone (4), apigenin-7,4'-dimethylethers (5),  $\beta$ -sitosterol (6), and daucosterol (7). Compound 1 was obtained from the genus *Aquilaria* of the family Thymelaeaceae for the first time.

**Key words:** *Aquilaria sinensis* (Lour.) Gilg; Chemical constituent; Fruit

白木香 [*Aquilaria sinensis* (Lour.) Gilg] 为瑞香科(Thymelaeaceae)沉香属(*Aquilaria*)植物,是一种热带、亚热带常绿乔木,主产于海南、广东、广西等省区,为我国特有的珍贵药源植物,现已被列为国家二级濒危保护植物<sup>[1]</sup>。白木香含树脂的木材,称为中国沉香。中国沉香用途广泛,药用价值很高,具有行气止痛、温中止呕、纳气平喘之功效,主治气逆喘息、呕吐、呃逆、心腹疼痛、大肠虚闭、腰膝虚冷等症<sup>[2]</sup>。白木香作为中国沉香唯一的药源植物,其化学成分的研究具有重要意义。我们前期研究了白木香种子、果实及花的挥发油,GC-MS分析发现其主要由脂肪酸类化合物组成<sup>[3-4]</sup>。此外,我们还从白木香树干中分离得到一系列黄酮类化合物<sup>[5]</sup>。

本研究从白木香果实95%乙醇提取物的石油醚和乙酸乙酯萃取部分分离和鉴定了7个化合物。其中化合物1为首次从瑞香科沉香属植物中分离得到,并且化合物2为沉香特征性成分色原酮类化合物<sup>[6]</sup>。

## 1 材料和方法

### 1.1 材料

白木香 [*Aquilaria sinensis* (Lour.) Gilg] 果实于2008年6月采自海南省定安县。白木香植物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,标本编号为BMX20080601,保存在中国热带农业科学院热带生物技术研究所。

收稿日期: 2011-04-22 接受日期: 2011-06-16

基金项目: 海南省科技计划项目基金(2010183); 海南省中药现代化重大专项基金(2010ZY005); 海口市重点科技计划项目基金(2010-027)资助

作者简介: 林峰(1985~), 男, 硕士研究生, 研究方向为生化与分子生物学, email: 242144152@qq.com

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

薄层层析(GF<sub>254</sub>)和柱层析硅胶(60~80, 200~300目)均为青岛海洋化工厂产品; Sephadex LH-20为Merck公司产品; 10% H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>乙醇溶液为显色剂; 化学试剂均为工业品重蒸。

## 1.2 仪器

Bruker AV-400核磁共振仪(Bruker公司)(TMS为内标); ESI-MS、EI-4000质谱仪(Micromass公司); X-5恒温型显微熔点测定仪(北京泰克公司), 熔点未校正; N-1000型立式旋转蒸发器(上海爱朗仪器有限公司); BS-100A型自动部份收集器(上海青浦沪西仪器厂); Q/BKYY31-2000型电恒温鼓风干燥箱(上海跃进医疗器械厂)。

## 1.3 提取与分离

取晒干白木香果实17.5 kg, 粉碎后用体积分数为95%的乙醇室温浸提3次, 每次7 d, 减压回收乙醇至无醇味, 得乙醇提取物, 将其分散于水中制成悬浊液, 依次用石油醚、乙酸乙酯萃取3次, 分别得到石油醚萃取部分370.2 g和乙酸乙酯萃取部分97.5 g。石油醚部分370.2 g先用石油醚-丙酮梯度洗脱(10:1~3:1), 再以氯仿-甲醇梯度洗脱(10:1~1:1)得到Fr.1~Fr.25共25个部分。Fr.2(20.4 g)在石油醚-丙酮(1:1)混合液中析出结晶得化合物6(1.22 g, 0.007%)。Fr.5(5.1 g)经凝胶层析, 以氯仿-甲醇(1:1)洗脱得化合物5(11.0 mg, 0.00006%)。Fr.13(4.1 g)经石油醚-丙酮(11:4)洗脱得Fr.13-1~Fr.13-9共9个部分。Fr.13-3(576.8 mg)经凝胶层析, 以氯仿-甲醇(1:1)洗脱得化合物4(4.2 mg, 0.00002%)。Fr.13-9(183.2 mg)经石油醚-丙酮(7:2)洗脱, 再经过凝胶层析, 以氯仿-甲醇(1:1)洗脱得到化合物3(5.9 mg, 0.00003%)。Fr.21(5.0 g)在氯仿-甲醇(1:1)混合液中析出沉淀得化合物7(325.4 mg, 0.002%)。乙酸乙酯部分97.0 g经氯仿-甲醇减压梯度洗脱(1:0~0:1)得到Fr.26~Fr.33共8个部分。Fr.29(10.4 g)经氯仿-甲醇(1:0~5:1)梯度洗脱得Fr.29-1~Fr.29-15共15个部分。Fr.29-4(1.1 g)经石油醚-丙酮(7:2)洗脱, 经氯仿-甲醇(20:1)洗脱得化合物1(5.0 mg, 0.00003%)。Fr.29-5(450.0 mg)经凝胶层析, 以氯仿-甲醇(8:1)洗脱得化合物2(4.4 mg, 0.00003%)。

## 1.4 结构鉴定

**化合物1** C<sub>9</sub>H<sub>7</sub>NO<sub>2</sub>, 黄色粉末(丙酮)。mp 232°C~234°C, EI-MS *m/z* (rel. int.): 161 [M]<sup>+</sup>

(80.8)。<sup>1</sup>H NMR (400 MHz, CD<sub>3</sub>OD): δ 8.05 (1H, d, *J*=7.1 Hz, H-4), 7.93 (1H, s, H-2), 7.42 (1H, d, *J*=7.1 Hz, H-7), 7.16 (2H, m, H-5, H-6); <sup>13</sup>C NMR (100 MHz, CD<sub>3</sub>OD): δ 169.4 (COOH), 138.2 (C-8), 133.4 (C-2), 127.6 (C-9), 123.6 (C-5), 122.4 (C-6), 122.0 (C-4), 112.9 (C-7), 108.9 (C-3)。化合物1的波谱数据与文献[7]报道一致, 故化合物1鉴定为3-吡啶甲酸。

**化合物2** C<sub>17</sub>H<sub>14</sub>O<sub>4</sub>, 无色针晶(甲醇)。mp 215°C~218°C, EI-MS *m/z* (rel. int.): 282 [M]<sup>+</sup> (32.0)。<sup>1</sup>H NMR (400 MHz, CD<sub>3</sub>OD): δ 8.09 (1H, br s, H-5), 7.45 (1H, overlapped, H-8), 7.43 (1H, overlapped, H-7), 7.26 (2H, d, *J*=8.8 Hz, H-2', H-6'), 7.09 (2H, d, *J*=8.8 Hz, H-3', H-5'), 6.03 (1H, s, H-3), 3.01 (2H, m, H-7'), 2.98 (2H, m, H-8'); <sup>13</sup>C NMR (100 MHz, CD<sub>3</sub>OD): δ 178.7 (C-4), 170.3 (C-2), 157.8 (C-4'), 156.5 (C-6), 152.3 (C-9), 132.8 (C-1'), 131.2 (C-2', 6'), 126.5 (C-10), 124.3 (C-7), 121.1 (C-8), 117.1 (C-3', 5'), 110.7 (C-3), 110.0 (C-5), 37.8 (C-8'), 33.8 (C-7')。化合物2的波谱数据与文献[8]报道一致, 故化合物2鉴定为6-羟基-2-[2-(4-羟基苯基)乙基]色原酮。

**化合物3** C<sub>16</sub>H<sub>12</sub>O<sub>5</sub>, 黄色针晶(丙酮)。mp 264°C~266°C, EI-MS *m/z* (rel. int.): 284 [M]<sup>+</sup> (100)。<sup>1</sup>H NMR (400 MHz, DMSO-*d*<sub>6</sub>): δ 12.95 (1H, s, 5-OH), 7.96 (2H, d, *J*=7.6 Hz, H-2', 6'), 6.94 (2H, d, *J*=7.6 Hz, H-3', 5'), 6.83 (1H, s, H-3), 6.77 (1H, s, H-8), 6.36 (1H, s, H-6), 3.86 (3H, s, -OMe); <sup>13</sup>C NMR (100 MHz, DMSO-*d*<sub>6</sub>): δ 181.9 (C-4), 165.1 (C-7), 164.1 (C-2), 161.3 (C-5), 161.2 (C-4'), 157.2 (C-9), 128.6 (C-2', 6'), 121.0 (C-1'), 116.0 (C-3', 5'), 104.6 (C-10), 103.0 (C-3), 98.0 (C-6), 92.7 (C-8), 56.0 (-OMe)。化合物3的波谱数据与文献[9]报道一致, 故化合物3鉴定为芫花素。

**化合物4** C<sub>17</sub>H<sub>14</sub>O<sub>6</sub>, 黄色针晶(氯仿)。mp 225°C~227°C, EI-MS *m/z*: 314 (rel. int.): [M]<sup>+</sup> (100)。<sup>1</sup>H NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ 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 (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ 182.4 (C-4), 165.5

(C-7), 162.2 (C-5), 164.1 (C-2), 157.7 (C-9), 149.3 (C-3'), 146.9 (C-4'), 123.4 (C-1'), 120.8 (C-6'), 115.0 (C-5'), 108.4 (C-2'), 105.6 (C-10), 104.5 (C-3), 98.1 (C-6), 92.7 (C-8), 56.2 (-OMe), 55.8 (-OMe)。化合物**4**的波谱数据与文献[5]报道一致,故化合物**4**鉴定为4',5-二羟基-3',7-二甲氧基黄酮。

**化合物5**  $C_{17}H_{14}O_5$ , 黄色针晶(氯仿)。mp 174℃~176℃, EI-MS  $m/z$  (rel. int.): 298 [M]<sup>+</sup> (100)。<sup>1</sup>H NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ 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>); <sup>13</sup>C NMR (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ 182.4 (C-4), 165.5 (C-7), 164.0 (C-2), 162.6 (C-4'), 162.2 (C-5), 157.7 (C-9), 128.0 (C-2', 6'), 123.6 (C-1'), 114.5 (C-3', 5'), 105.6 (C-10), 104.4 (C-3), 98.1 (C-6), 92.6 (C-8), 55.8 (-OCH<sub>3</sub>), 55.5 (-OCH<sub>3</sub>)。化合物**5**的波谱数据与文献[10]报道一致,故化合物**5**鉴定为洋芹素-7,4'-二甲醚。

**化合物6** 无色针晶(石油醚-丙酮)。mp 135℃~137℃, 喷硫酸乙醇溶液显紫红色斑点, 与δ-谷甾醇对照品在3种溶剂体系的薄层层析对照, R<sub>f</sub>值及颜色均相同。因此确定为δ-谷甾醇。

**化合物7** 白色粉末(氯仿-甲醇)。mp 282℃~284℃, 喷硫酸乙醇溶液显紫红色斑点, 与胡萝卜苷对照品在3种溶剂体系薄层层析对照, R<sub>f</sub>值及颜色均相同。因此确定为胡萝卜苷。

## 2 结果和讨论

本实验对白木香果实的化学成分进行研究,从中分离得到7个化合物,其中1个为生物碱类化合物:3-吲哚甲酸(**1**);1个为色原酮类化合物:6-羟基-2-[2-(4-羟基苯基)乙基]色原酮(**2**);3个为黄酮类化合物:荑花素(**3**),4',5-二羟基-3',7-二甲氧基黄酮(**4**),洋芹素-7,4'-二甲醚(**5**);和两个甾体类化

物:δ-谷甾醇(**6**),胡萝卜苷(**7**)。化合物**1**为首次从瑞香科沉香属植物中分离得到。化合物**2**为沉香特征性成分色原酮类化合物,这类化合物在沉香中大量存在,但是从白木香植物中却是首次分离得到。化合物**3**~**5**在白木香树叶及树干的化学成分研究中有报道<sup>[5]</sup>。

## 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] 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)
- [3] 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)
- [4] 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)
- [5] Peng K(彭可), Mei W L(梅文莉), Wu J(吴娇), et al. Flavones from the stem of *Aquilaria sinensis* [J]. J Trop Subtrop Bot(热带亚热带植物学报), 2010, 18(1): 97-100.(in Chinese)
- [6] Yang J S(杨峻山). Review of the chemical constituents isolated from Chen-Xiang [J]. Nat Prod Res Dev(天然产物研究与开发), 1998, 10(1): 99-103.(in Chinese)
- [7] Li D L(李冬利), Li X M(李晓明), Cui C M(崔传明), et al. Chemical constituents of *Hypocreales* sp.: An endophytic fungus derived from the red alga *Symphyocladia latiuscula* [J]. Marin Sci(海洋科学), 2008, 32(11): 51-55.(in Chinese)
- [8] Konishi T, Konoshima T, Shimada Y, et al. Six new 2-(2-phenylethyl)chromones from agarwood [J]. Chem Pharm Bull, 2002, 50(3): 419-422.
- [9] 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)
- [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)