

安息香化学成分研究

王峰^{1*}, 方振峰²

(1. 广东药学院中药学院 中药化学与分析系, 广州 510006;
2. 武汉生物工程学院制药工程系, 武汉 430415)

[摘要] 目的:研究安息香 95% 乙醇提取物的化学成分。方法:利用色谱方法对安息香化学成分进行分离纯化,根据理化性质和波谱数据鉴定化合物的结构。结果:从安息香 95% 乙醇提取物中分离得到 11 个化合物,分别鉴定为 19 α -羟基-3-氧代齐墩果-12-烯-28-酸(1), 6 β -羟基-3-氧代齐墩果-12-烯-28-酸(2), 苏门答腊树脂酸(3), 泰国树脂酸(4), 齐墩果酸(5), 4-[(E)-3-乙氧基丙-1-烯基]-2-甲氧基苯酚(6), 苯甲酸(7), 香草醛(8), 香草酸(9), 松柏醛(10), 去氢双香草醛(11)。结论:除苯甲酸外,其他化合物均为首次从该植物中分离得到。

[关键词] 安息香; 化学成分; 三萜

[中图分类号] R284.1 [文献标识码] A [文章编号] 1005-9903(2012)17-0089-04

[网络出版地址] <http://www.cnki.net/kcms/detail/11.3495.R.20120704.1736.012.html>

[网络出版时间] 2012-07-04 17:36

Chemical Constituents from Resin of *Styrax tonkinensis*

WANG Feng^{1*}, FANG Zhen-feng²

(1. Department of Chinese Medicinal Chemistry and Analysis, School of Traditional Chinese Materia Medica, Guangdong Pharmaceutical University, Guangzhou 510006, China;
2. Department of Pharmaceutical Engineering, Wuhan Bioengineering Institute, Wuhan 430415, China)

[Abstract] **Objective:** To investigate the chemical components of *Styrax tonkinensis*. **Method:** Chromatographic technologies were used for separation and purification, while physicochemical properties and spectral analysis were used for structure elucidation. **Result:** Eleven compounds were isolated and their structures were identified as 19 α -hydroxy-3-oxo-olean-12-en-28-oic acid (1), 6 β -hydroxy-3-oxo-olean-12-en-28-oic acid (2), sumaresinolic acid (3), siaresinolic acid (4), oleanolic acid (5), 4-[(E)-3-ethoxyprop-1-enyl]-2-methoxyphenol (6), benzoic acid (7), vanillin (8), vanillic acid (9), coniferyl aldehyde (10), dehydrodivanillin (11). **Conclusion:** Except for compound 7, the other compounds were isolated from *S. tonkinensis* for the first time.

[Key words] *Styrax tonkinensis*; chemical constituents; triterpenoids

安息香为安息香科植物越南安息香 *Styrax tonkinensis* (Pier.) Craib. 或安息香树 *S. benzoin* Dryand 树干渗出的香树脂,产于印度尼西亚的苏门

答腊及越南、老挝、泰国等。在我国已发现青山安息香 *S. macrothysus* Perk.、白叶安息香 *S. subnivea* Merr. et Chun. 等植物的香树脂也可作安息香用,主要分布于广东、广西、云南、福建等省区。《中药大辞典》记载,安息香具有开窍醒神、行气活血、镇惊息风等功效^[1]。为进一步明确安息香的化学成分,本文通过多种色谱技术,从越南安息香的树脂 95% 乙醇提取液中,分离得到 11 个化合物,并经理化鉴别和波谱分析,除苯甲酸外,其他化合物均为首次从该植物中分离得到。

[收稿日期] 20120423(006)

[基金项目] 广东省高等学校高层次人才项目(2007ZYX04)

[通讯作者] *王峰,博士,从事活性天然产物的发现及中药质量控制研究, Tel: 020-39352181, E-mail: wfeng1230@163.com

1 材料

Yanaco MP-S3 型熔点测定仪(温度未校正), Bruker ARX 500 NMR Spectrometer, TMS 作内标, Shimadzu GCMS-QP5050A, Agilent 1100 SL, Autospec-Ultima ETOF, 硅胶 GF254 及柱色谱硅胶(200~300 目)为青岛海洋化工厂产品,反相 ODS 填料(Merck 公司), Sephadex LH-20 填料(Pharmacia 公司), 所有试剂均为分析纯。

安息香购于辽宁省药材公司,经沈阳药科大学中药学院药用植物教研室孙启时教授鉴定为越南安息香 *S. tonkinensis* (Pier.) Craib 的树脂,药材样本(编号 20091218)保存于广东药学院中药学院。

2 提取与分离

安息香树脂 900 g,经粉碎后,以 95% 乙醇回流提取 3 次,合并 3 次提取液,浓缩干燥,得浸膏 670 g。取其中 150 g 进行硅胶柱色谱(200~300 目)分离,以不同比例的石油醚-乙酸乙酯(100:0~0:100)和乙酸乙酯-甲醇(100:0~0:100)梯度洗脱,每个流份收集 900 mL,共得到 840 个流份。用 TLC 检测合并馏分,进一步经硅胶柱色谱及 Sephadex LH-20 柱色谱分离纯化,分别得到化合物 1(10 mg), 2(15 mg), 3(13 mg), 4(30 mg), 5(20 mg), 6(12 mg), 7(16 mg), 8(26 mg), 9(24 mg), 10(12 mg), 11(10 mg)。

3 结构鉴定

化合物 1 白色无定型粉末,易溶于甲醇。ESI-MS (m/z): 471 [M + H]⁺。¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃) δ : 5.45 (1H, brs, H-12), 3.34 (1H, d, $J = 3.6$ Hz, H-19), 1.26 (3H, s, CH₃-25), 1.08 (3H, s, CH₃-26), 1.05 (3H, s, CH₃-24), 1.04 (3H, s, CH₃-23), 0.98 (3H, s, CH₃-27), 0.97 (3H, s, CH₃-30), 0.77 (3H, s, CH₃-29)。¹³C-NMR (75 MHz, CDCl₃) δ : 217.4 (C-3), 184.5 (C-28), 142.7 (C-13), 124.9 (C-12), 81.5 (C-19), 55.4 (C-5), 47.1 (C-9), 47.5 (C-4), 45.3 (C-17), 43.4 (C-18), 41.3 (C-14), 39.6 (C-8), 38.8 (C-1), 37.0 (C-10), 34.6 (C-20), 34.1 (C-2), 32.4 (C-22), 32.0 (C-7), 27.9 (C-21), 27.9 (C-29), 27.4 (C-15), 26.2 (C-23), 24.9 (C-27), 24.4 (C-30), 23.7 (C-11), 23.7 (C-16), 21.4 (C-24), 19.6 (C-6), 17.0 (C-26), 14.7 (C-25)。以上数据与文献[2]报道一致,确定该化合物为 19 α -羟基-3-氧代齐墩果-12-烯-28-酸。

化合物 2 白色无定型粉末,10% 硫酸乙醇液

显色为浅红色。ESI-MS (m/z): 471 [M + H]⁺。¹H-NMR (300 MHz, pyridine-*d*₅) δ : 5.59 (1H, brs, H-12), 4.68 (1H, brs, H-6), 1.68 (6H, s, CH₃-25, 26), 1.62 (3H, s, CH₃-24), 1.37 (3H, s, CH₃-23), 1.28 (3H, s, CH₃-27), 1.03 (3H, s, CH₃-30), 0.97 (3H, s, CH₃-29)。¹³C-NMR (75 MHz, pyridine-*d*₅) δ : 216.4 (C-3), 180.9 (C-28), 145.0 (C-13), 123.4 (C-12), 68.9 (C-6), 57.7 (C-5), 50.0 (C-17), 48.7 (C-9), 47.4 (C-4), 47.2 (C-19), 43.5 (C-14), 42.9 (C-18), 42.6 (C-7), 41.7 (C-1), 40.0 (C-8), 37.7 (C-10), 35.5 (C-21), 35.0 (C-22), 34.0 (C-29), 33.9 (C-2), 31.7 (C-20), 30.0 (C-23), 29.0 (C-15), 26.5 (C-27), 24.8 (C-24), 24.7 (C-16), 24.5 (C-30), 24.5 (C-11), 19.5 (C-26), 17.0 (C-25)。以上数据与文献[3]报道一致,确定该化合物为 6 β -羟基-3-氧代齐墩果-12-烯-28-酸。

化合物 3 白色无定型粉末,可溶于氯仿,10% 硫酸乙醇液显色为浅红色。ESI-MS (m/z): 473 [M + H]⁺。¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃) δ : 5.32 (1H, brs, H-12), 4.53 (1H, brs, H-6), 3.17 (1H, dd, $J = 10.8, 4.5$ Hz, H-3), 1.30 (3H, s, CH₃-26), 1.18 (3H, s, CH₃-25), 1.10 (3H, s, CH₃-24), 1.08 (3H, s, CH₃-23), 1.06 (3H, s, CH₃-27), 0.92 (3H, s, CH₃-29), 0.90 (3H, s, CH₃-30)。¹³C-NMR (75 MHz, CDCl₃) δ : 183.8 (C-28), 142.8 (C-13), 122.8 (C-12), 79.1 (C-3), 68.7 (C-6), 55.6 (C-5), 47.9 (C-9), 46.5 (C-17), 45.8 (C-19), 42.2 (C-14), 40.9 (C-18), 40.5 (C-7), 40.2 (C-1), 39.5 (C-4), 38.3 (C-8), 36.5 (C-10), 33.8 (C-21), 33.0 (C-29), 32.2 (C-22), 30.7 (C-20), 27.6 (C-15), 27.9 (C-23), 27.3 (C-2), 26.0 (C-27), 23.3 (C-11), 23.0 (C-16), 23.5 (C-30), 18.2 (C-26), 17.1 (C-24), 17.0 (C-25)。以上数据与文献[4]报道一致,确定该化合物为苏门答腊树脂酸。

化合物 4 白色无定型粉末,可溶于氯仿,10% 硫酸乙醇液显色为浅红色。ESI-MS (m/z): 473 [M + H]⁺。¹H-NMR (300 MHz, CD₃OD) δ : 5.31 (1H, s, H-12), 3.25 (1H, d, $J = 3.6$ Hz, H-19), 3.14 (1H, dd, $J = 10.8, 4.5$ Hz, H-3), 1.29 (3H, s, CH₃-24), 0.97 (3H, s, CH₃-25), 0.96 (3H, s, CH₃-26), 0.93 (6H, s, CH₃-24, 27), 0.78 (3H, s, CH₃-30), 0.76 (3H, s, CH₃-29)。¹³C-NMR (75

MHz, CD₃OD) δ : 182.3 (C-28), 144.6 (C-13), 124.9 (C-12), 82.5 (C-19), 79.8 (C-3), 56.9 (C-5), 49.2 (C-9), 46.7 (C-17), 45.2 (C-18), 42.6 (C-14), 40.7 (C-8), 39.9 (C-4), 39.7 (C-1), 38.3 (C-10), 36.0 (C-20), 34.0 (C-7), 34.0 (C-22), 29.5 (C-15), 29.5 (C-21), 28.7 (C-23), 28.6 (C-16), 28.6 (C-29), 27.9 (C-2), 25.2 (C-27), 25.1 (C-30), 24.8 (C-11), 19.6 (C-6), 17.8 (C-26), 16.2 (C-24), 15.8 (C-25)。以上数据与文献[2]报道一致,确定该化合物为泰国树脂酸。

化合物5 白色无定型粉末,可溶于氯仿,10%硫酸乙醇液显色为紫红色。EI-MS (m/z): 456 [M]⁺, 248, 233, 203, 189, 133。¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃) δ : 5.28 (1H, brs, H-12), 3.22 (1H, dd, $J=7.5, 4.8$ Hz, H-3), 1.13 (3H, s, CH₃-25), 0.99 (3H, s, CH₃-26), 0.93 (3H, s, CH₃-24), 0.91 (3H, s, CH₃-23), 0.90 (3H, s, CH₃-27), 0.75 (3H, s, CH₃-29), 0.72 (3H, s, CH₃-30)。¹³C-NMR (75 MHz, CDCl₃) δ : 183.5 (C-28), 143.5 (C-13), 122.6 (C-12), 79.0 (C-3), 55.1 (C-5), 47.6 (C-9), 46.5 (C-17), 45.8 (C-19), 41.5 (C-14), 40.9 (C-18), 39.2 (C-8), 38.7 (C-4), 38.3 (C-1), 37.0 (C-10), 33.7 (C-21), 33.0 (C-7), 32.5 (C-22), 32.3 (C-29), 30.6 (C-20), 28.0 (C-23), 27.6 (C-2), 27.1 (C-15), 25.9 (C-27), 23.5 (C-30), 23.3 (C-16), 22.8 (C-11), 18.2 (C-6), 17.0 (C-26), 15.5 (C-24), 15.2 (C-25)。以上数据与文献[5]报道一致,确定该化合物为齐墩果酸。

化合物6 棕色油状物,三氯化铁反应阳性。EI-MS (m/z): 208 [M]⁺, 193, 164, 149, 123, 45。¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃) δ : 6.80 (1H, brs), 6.74 (2H, brs), 6.40 (1H, d, $J=15.6$ Hz), 6.01 (1H, m), 4.02 (2H, d, $J=6.2$ Hz), 3.43 (2H, q, $J=6.9$ Hz), 1.14 (3H, t, $J=6.9$ Hz)。¹³C-NMR (75 MHz, CDCl₃) δ : 128.2 (C-1), 107.4 (C-2), 144.7 (C-3), 144.6 (C-4), 113.5 (C-5), 119.2 (C-6), 131.4 (C-7), 122.7 (C-8), 70.4 (C-9), 64.5 (C-1'), 14.1 (C-2'), 54.7 (OCH₃)。以上数据与文献[6]报道一致,确定该化合物为4-[(E)-3-乙氧基丙烯-1-基]-2-甲氧基苯酚。

化合物7 无色针晶(石油醚), mp 120 ~ 124 °C, 溴甲酚绿反应阳性。EI-MS (m/z): 122 [M]⁺, 105, 77, 51。¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃) δ : 7.48 (2H, t, $J=7.8$ Hz, H-3, 5), 7.62 (1H, tt, $J=$

7.8, 1.2 Hz, H-4), 8.13 (2H, dd, $J=7.8, 1.2$ Hz, H-2, 6), 11.95 (1H, brs, COOH)。以上数据与文献[7]报道一致,确定该化合物为苯甲酸。

化合物8 无色针晶(石油醚), mp 80 ~ 82 °C, 三氯化铁反应阳性。EI-MS (m/z): 152 [M]⁺, 151 [M-1]⁺, 123, 109, 76。¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃) δ : 9.83 (1H, s, -CHO), 7.44 (1H, d, $J=1.8$ Hz, H-2), 7.43 (1H, dd, $J=6.0, 1.8$ Hz, H-6), 7.04 (1H, d, $J=6.0$ Hz, H-5), 6.29 (1H, s, -OH), 3.97 (3H, s, -OCH₃)。推断其结构为香草醛或异香草醛文献报道,香草醛的熔点^[8]为 81.5, 异香草醛的熔点^[9]为 114 °C, 故鉴定该化合物应为香草醛(vanillin)。

化合物9 无色针晶(石油醚), mp 211.5 °C, 溴甲酚绿和三氯化铁反应均为阳性。EI-MS (m/z): 168 [M]⁺, 153, 125, 97。¹H-NMR (300 MHz, CD₃COCD₃) δ : 7.59 (1H, t, $J=1.8$ Hz, H-2), 7.57 (1H, t, $J=8.1, 1.8$ Hz, H-6), 6.91 (1H, d, $J=8.1$ Hz, H-5), 3.90 (3H, s, -OCH₃)。以上数据与文献[9]报道一致,确定该化合物为香草醛。

化合物10 淡黄色针晶(甲醇), mp 80 ~ 82 °C, 三氯化铁反应阳性。ESI-MS (m/z): 177 [M-1]⁻。¹H-NMR (300 MHz, CD₃COCD₃) δ : 9.51 (1H, d, $J=7.8$ Hz, -CHO), 7.45 (1H, $J=15.9$ Hz, H-7), 7.26 (1H, d, $J=1.8$ Hz, H-2), 7.08 (1H, dd, $J=8.1, 1.8$ Hz, H-6), 6.78 (1H, d, $J=8.1$ Hz, H-5), 6.53 (1H, dd, $J=15.9, 7.8$ Hz, H-8), 3.80 (3H, s, -OCH₃)。以上数据与文献[10]报道一致,确定该化合物为松柏醛。

化合物11 白色粒状物(石油醚-丙酮)。EI-MS (m/z): 302 [M]⁺, 156。¹H-NMR (300 MHz, DMSO-*d*₆) δ : 9.81 (2H, s, CHO), 7.58 (2H, d, $J=1.8$ Hz, H-2 and 2'), 7.82 (2H, d, $J=1.8$ Hz, H-6 and 6'), 3.93 (6H, s, -OCH₃)。¹³C-NMR (75 MHz, DMSO-*d*₆) δ : 191.5 (-CHO), 151.1 (C-2, 2'), 148.6 (C-3, 3'), 128.5 (C-1, 1'), 128.0 (C-5, 5'), 125.0 (C-6, 6'), 109.5 (C-4, 4'), 55.8 (OCH₃)。通过以上数据分析,确定该化合物为去氢双香草醛。

[参考文献]

- [1] 江苏新医学院. 中药大辞典(上)[M]. 上海:上海科学技术出版社, 1993:995.

金银花颜色与有效成分含量的相关性分析

杨晓芸¹, 肖潇², 熊吟¹, 林辉¹, 邹慧琴¹, 闫永红^{1*}

(1. 北京中医药大学, 北京 100102; 2. 新疆维吾尔自治区疾病预防控制中心, 乌鲁木齐 830001)

[摘要] 目的: 通过测定金银花的颜色及其有效成分绿原酸和木犀草苷的含量, 将代表颜色的指标值与代表质量的指标值相联系, 探索颜色与有效成分之间的相关性。方法: 采用高效液相色谱法测定 18 批不同产地、采收期、加工方法的金银花样品中绿原酸、木犀草苷的含量, 利用电子感观分析方法(色度计)测量金银花的颜色。结果: 绿原酸的含量与色度测量值 L* 值呈负相关, 木犀草苷的含量与颜色值之间不存在显著相关关系。结论: 通过该方法对颜色的测量, 快速地判断或预测绿原酸的含量, 其具体机制有待进一步研究。

[关键词] 金银花; 绿原酸; 木犀草苷; 颜色; 色度计

[中图分类号] R284.1 **[文献标识码]** A **[文章编号]** 1005-9903(2012)17-0092-04

[网络出版地址] <http://www.cnki.net/kcms/detail/11.3495.R.20120704.1734.007.html>

[网络出版时间] 2012-07-04 17:34

Correlation Analysis between Color and Effective Constituents' Contents of *Lonicera japonica*

YANG Xiao-yun¹, XIAO Xiao², XIONG Yin¹, LIN Hui¹, ZOU Hui-qin¹, YAN Yong-hong^{1*}

(1. Beijing University of Chinese Medicine, Beijing 100102, China;

2. Xinjiang Uygur Autonomous Region Center for Disease Control and Prevention, Urumqi 830001, China)

[Abstract] **Objective:** To explore the correlation between the color and the contents of effective constituents, including chlorogenic acid and galuteolin, in *Lonicera japonica*. **Method:** High Performance Liquid Chromatography (HPLC) was applied to determine the contents of chlorogenic acid and galuteolin in *L. japonica*

[收稿日期] 20120330(011)

[第一作者] 杨晓芸, 在读硕士, 从事中药质量评价与标准研究, Tel: 15901116336, E-mail: yangxiaoyun870608@163.com

[通讯作者] * 闫永红, 教授, 从事中药材品种鉴定、中药质量评价与标准研究. Tel: 010-64286447, E-mail: lxdyyh@yeah.net

[2] Kayoko A, Kazuko Y, Shigenobu A. Triterpenoid saponins of aquifoliaceous plants [J]. Chem Pharm Bull, 1993, 41(1): 77.

[3] Nargis A, Abdul M. Oleanene type triterpenes from *Plumeria rubra* [J]. Phytochemistry, 1993, 32(6): 1523.

[4] Shashi B M, Asish P K. ¹³C-NMR spectra of pentacyclic triterpenoids—a complication and some salient features [J]. Phytochemistry, 1994, 37(6): 1517.

[5] 卢汝梅, 廖彭莹, 陆桂枝, 等. 茶藨蒾化学成分研究 [J]. 中国实验方剂学杂志, 2011, 17(18): 104

[6] Antonio Z. Synthesis and reactivity of vinyl quinine methides [J]. J Org Chem, 1985, 50: 941.

[7] 徐丹洋, 陈佩东, 张丽, 等. 黄芩的化学成分研究 [J]. 中国实验方剂学杂志, 2011, 17(1): 78.

[8] David R L, Milne G W A Milne. Hand book of data on common organic compound (Volume I) [M]. US: Library of Congress Cataloging-in-Publication Data, CRC PRESS, 1995: 573, 571.

[9] 李寅珊, 李冬梅, 蒋凌云, 等. 云南松塔的化学成分 [J]. 中国实验方剂学杂志, 2012, 18(2): 119.

[10] Jakupovic J, Zdero C. Sesquiterpene glycosides and other constituents from *Osteospermum* species [J]. Phytochemistry, 1983, 22(3): 782.

[责任编辑 邹晓翠]