

DOI:CNKI:11-3495/R.20110303.1346.001

苏合香化学成分研究

王峰 崔红花*, 王淑美

(广东药学院中药学院中药化学与分析系, 广州 510006)

[摘要] 目的:研究苏合香的化学成分。方法:以硅胶柱、凝胶柱色谱分离,反向 ODS 开放色谱柱纯化,采用 NMR 等波谱方法进行结构鉴定。结果:从苏合香 95% 乙醇提取部位分离鉴定了 10 个化合物:海松酸(1)、异海松酸(2)、脱氢松香酸(3)、松香三烯- β -醇(4)、齐墩果酸(5)、齐墩果酮酸(6)、对羟基桂皮酸(7)、香草醛(8)、香草酸(9)、5-羟甲基糠醛(10)。结论:化合物 1~5、7~10 为首次从该植物中分离得到。

[关键词] 苏合香;化学成分;光谱解析

[中图分类号] R284.1 **[文献标识码]** A **[文章编号]** 1005-9903(2011)08-0089-03

Studies on Chemical Constituents of Storax

WANG Feng, CUI Hong-hua*, WANG Shu-mei

(Department of Chinese Medicinal Chemistry and Analysis, School of Traditional Chinese Materia Medica, Guangdong Pharmaceutical University, Guangzhou 510006, China)

[Abstract] **Objective:** To study the active constituents of storax. **Method:** The constituents were isolated with silica gel and Sephadex LH-20 gel column chromatography and purified by reversed phase ODS column chromatography. Their structures were elucidated by spectroscopy. **Result:** Ten compounds were obtained and identified as pimaric acid (1), isopimaric acid (2), dehydroabietic acid (3), abietatrien- β -ol (4), oleanoic acid (5), oleanonic acid (6), *p*-hydroxycinnamic acid (7), vanillin (8), vanillic acid (9), 5-hydroxymethyl furaldehyde (10). **Conclusion:** Compound 1-9 are obtained from this plant for the first time.

[Key words] storax; chemical constituents; NMR

苏合香为金缕梅科(Hamamelidaceae)植物苏合香树 *Liquidambar orientalis* Mill. 树干渗出的香树脂,具有开窍、破秽、止痛的作用,用于中风痰厥、卒然昏倒、胸腹冷痛、惊痛和温症^[1]。现代药理研究表明,苏合香具有抗心肌缺血^[2]、抗血小板聚集、抗血栓形

成^[3]、抗菌^[4]等作用。苏合香主产于非洲、印度及土耳其等地,我国广东、广西、云南有栽培^[5],主要成分由树脂酯类及树脂酸类组成,前者为树脂醇类与芳香酸结合而成的酯类;后者主要为齐墩果酮酸和 3-表-齐墩果酮酸。作者进一步对其 95% 乙醇提取物的化学成分进行了研究,从中分离得到 10 个化合物,化合物 1~5、7~10 为首次从该植物中分离得到。其中,海松酸为苏合香抗血小板聚集的主要药效成分^[3],而对羟基桂皮酸类化合物为苏合香的抗菌成分^[4]。

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;硅胶 GF254 及柱色谱硅胶(200~300 目)为青岛海洋化

[收稿日期] 20101202(007)

[基金项目] 广东省中医局项目(2009420);广东省高等学校高层次人才项目(2007ZYX04)

[第一作者] 王峰,博士,研究方向:天然产物活性化合物的发现及中药质量控制研究, Tel: 020-39352181, E-mail: wfeng1230@163.com

[通讯作者] * 崔红花, Tel: 020-39352181, E-mail: honghuacui@163.com

[网络出版时间] 2011-03-03 13:46

工厂产品;反相 ODS 填料(Merck 公司) LH-20 填料(Pharmacia 公司);所有试剂均为分析纯。

药材样品于 2009 年 10 月采购至广东省广州市清平药材市场,经广东药学院中药鉴定学教研室李书贤教授鉴定,药材样本(编号 20091018)保存于广东药学院中药学院。

2 提取分离

苏合香干燥(60℃)48 h 至无水分,取 400 g 以丙酮溶解后加硅藻土拌匀,以 95% 乙醇提取 3 次(每次 2 h),得黏稠状浸膏 115 g。进行硅胶柱色谱,以石油醚-丙酮系统梯度洗脱,根据 TLC 结果合并为 11 个流份(Fr. 1~11)。Fr. 2 经硅胶柱色谱,以石油醚-丙酮溶剂系统进行洗脱(5:1),得到 34 个流分,Fr. 12~15 合并,重结晶得到化合物 8 (10 mg)。Fr. 3 经硅胶柱色谱,以石油醚-乙酸乙酯溶剂系统进行洗脱(4:1),得到 31 个流分,Fr. 18~21 合并,重结晶得到化合物 9 (8 mg)。Fr. 4 经 Sephadex LH-20 色谱(甲醇)及硅胶柱色谱(石油醚-丙酮 4:1)分离,得到化合物 1 (16 mg)和 2 (30 mg)。Fr. 5 进行硅胶柱色谱分离,以氯仿-丙酮(15:1~5:1)作为洗脱剂,得到化合物 6 (21 mg)和 7 (6 mg)。Fr. 6 经硅胶柱色谱,以氯仿-丙酮作为洗脱剂,得到化合物 10 (14 mg)。Fr. 7 经 Sephadex LH-20 色谱(甲醇)、硅胶柱色谱(氯仿-乙酸乙酯,12:1~4:1)及反相 ODS 开放柱色谱(甲醇-水,15:85)得到化合物 3 (8 mg)、4 (11 mg)和 5 (9 mg)。

3 结构鉴定

化合物 1 无色针晶(甲醇),mp 217~219℃。¹H-NMR (CDCl₃, 500 MHz) δ:5.67 (1H, dd, *J* = 17.5, 10.5 Hz, H-15), 5.10 (1H, d, *J* = 1.0 Hz, H-14), 4.90 (1H, dd, *J* = 10.5, 1.5 Hz, H_a-16), 4.87 (1H, dd, *J* = 17.5, 1.5 Hz, H_b-16), 1.06 (3H, s, H-17), 0.95 (3H, s, H-19), 0.73 (3H, s, H-20)。¹³C-NMR (CDCl₃, 125 MHz) δ:185.6 (C-18), 147.3 (C-15), 137.9 (C-8), 128.4 (C-14), 112.8 (C-16), 51.4 (C-9), 48.4 (C-5), 47.2 (C-4), 38.6 (C-13), 38.1 (C-1), 37.7 (C-10), 37.0 (C-3), 35.6 (C-12), 35.3 (C-7), 29.4 (C-17), 24.8 (C-6), 18.9 (C-11), 18.1 (C-2), 16.7 (C-19), 15.0 (C-20)。以上数据与文献[6]报道一致,确定化合物 1 为海松酸。

化合物 2 无色针晶(甲醇),mp 162~164℃。¹H-NMR (CDCl₃, 500 MHz) δ:5.76 (1H, dd,

J = 17.5, 10.5 Hz, H-15), 5.29 (1H, brd, *J* = 4.5 Hz, H-7), 4.86 (1H, dd, *J* = 10.5, 1.5 Hz, H_a-16), 4.82 (1H, dd, *J* = 17.5, 1.5 Hz, H_b-16), 1.06 (3H, s, H-17), 0.95 (3H, s, H-19), 0.73 (3H, s, H-20)。¹³C-NMR (CDCl₃, 125 MHz) δ:185.6 (C-18), 150.3 (C-15), 135.7 (C-8), 121.0 (C-7), 109.3 (C-16), 52.0 (C-9), 46.3 (C-4), 46.1 (C-14), 45.0 (C-5), 38.8 (C-3), 37.0 (C-12), 36.8 (C-1), 36.1 (C-13), 35.0 (C-10), 25.2 (C-6), 21.5 (C-17), 20.0 (C-11), 18.0 (C-2), 17.1 (C-19), 15.3 (C-20)。以上数据与文献[3]报道一致,确定化合物 2 为异海松酸。

化合物 3 无色针晶(甲醇),mp 166~168℃。¹H-NMR (CDCl₃, 500 MHz) δ:7.20 (1H, d, *J* = 7.8 Hz, H-11), 7.01 (1H, dd, *J* = 7.8, 1.9 Hz, H-12), 6.90 (1H, d, *J* = 1.9 Hz, H-14), 1.34 (6H, d, *J* = 6.7 Hz, H-16, 17), 1.21 (3H, s, H-19), 1.15 (3H, s, H-20)。¹³C-NMR (CDCl₃, 125 MHz) δ:185.9 (C-18), 146.2 (C-9), 145.1 (C-13), 123.6 (C-11), 123.2 (C-12), 135.1 (C-8), 126.1 (C-14), 46.8 (C-4), 45.0 (C-5), 37.8 (C-1), 37.1 (C-3), 36.7 (C-10), 33.1 (C-15), 28.7 (C-7), 25.1 (C-20), 23.5 (C-17), 23.3 (C-16), 21.2 (C-6), 18.4 (C-2), 17.1 (C-19)。以上数据与文献[7]报道一致,确定化合物 3 为脱氢松香酸。

化合物 4 无色针晶(甲醇),mp 109~111℃。¹H-NMR (CDCl₃, 500 MHz) δ:7.20 (1H, d, *J* = 7.8 Hz, H-11), 7.01 (1H, dd, *J* = 7.8, 1.9 Hz, H-12), 6.90 (1H, d, *J* = 1.9 Hz, H-14), 1.22 (3H, s, Me-19), 1.04 (3H, s, Me-18), 0.90 (3H, s, Me-20)。¹³C-NMR (CDCl₃, 125 MHz) δ:146.5 (C-9), 145.5 (C-13), 135.2 (C-8), 126.5 (C-14), 124.6 (C-11), 123.6 (C-12), 77.9 (C-3), 50.0 (C-5), 40.2 (C-4), 37.2 (C-1), 36.9 (C-10), 33.4 (C-15), 29.9 (C-7), 28.5 (C-18), 28.3 (C-2), 24.4 (C-20), 23.6 (C-16), 23.5 (C-17), 20.2 (C-6), 15.1 (C-19)。以上数据与文献[8]报道一致,确定化合物 4 为松香三烯-3β-醇。

化合物 5 白色粉末(氯仿-丙酮),mp 296~298℃。Liebermann-Burchard 反应阳性。¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃) δ:5.27 (1H, brs, H-12), 3.21 (1H, dd, *J* = 7.5, 4.8 Hz, H-3), 2.81 (1H, t, H-18),

1.12 (3H, s), 0.99 (3H, s), 0.92 (3H, s), 0.91 (3H, s), 0.90 (3H, s), 0.74 (3H, s), 0.72 (3H, s)。¹³C-NMR (CDCl₃, 125 MHz) δ: 183.5 (C-28), 143.5 (C-13), 122.5 (C-12), 78.9 (C-3), 55.0 (C-5), 47.5 (C-9), 46.5 (C-17), 45.8 (C-19), 41.5 (C-14), 40.5 (C-18), 39.2 (C-4), 39.2 (C-8), 38.2 (C-1), 36.9 (C-10), 32.9 (C-7), 33.6 (C-21), 32.5 (C-22), 32.5 (C-29), 30.7 (C-20), 28.3 (C-23), 27.5 (C-2), 27.4 (C-15), 25.8 (C-27), 23.7 (C-30), 23.5 (C-16), 22.6 (C-11), 18.4 (C-6), 17.1 (C-26), 15.5 (C-24), 15.4 (C-25)。以上数据与文献[9]报道一致,确定化合物5为齐墩果酸。

化合物6 无色针晶(甲醇), mp 278 ~ 280 °C。Liebermann-Burchard 反应阳性。¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃) δ: 5.47 (1H, brs, H-12), 1.26 (3H, s), 1.16 (3H, s), 1.01 (3H, s), 1.01 (3H, s), 1.00 (3H, s), 0.97 (3H, s), 0.90 (3H, s), 0.72 (3H, s), 0.71 (3H, s)。¹³C-NMR (CDCl₃, 125 MHz) δ: 216.1 (C-3), 180.1 (C-28), 144.5 (C-13), 122.2 (C-12), 55.2 (C-5), 47.1 (C-4), 47.1 (C-9), 46.5 (C-17), 46.2 (C-19), 42.1 (C-14), 42.1 (C-18), 39.4 (C-8), 39.1 (C-1), 36.7 (C-10), 34.2 (C-2), 34.2 (C-21), 32.4 (C-7), 33.1 (C-29), 33.1 (C-22), 31.0 (C-20), 28.3 (C-15), 26.4 (C-23), 26.0 (C-27), 23.5 (C-30), 23.6 (C-11), 23.4 (C-16), 21.5 (C-24), 19.8 (C-6), 17.1 (C-26), 14.7 (C-25)。以上数据与文献[10]报道一致,确定化合物6为齐墩果酮酸。

化合物7 无色针晶(石油醚), mp 212 ~ 214 °C。¹H-NMR (CD₃OD, 500 MHz) δ: 7.52 (1H, d, J = 16.0 Hz, H-7), 7.41 (2H, d, J = 8.4 Hz, H-2, 6), 6.81 (2H, d, J = 8.4 Hz, H-3, 5), 6.27 (1H, d, J = 16.0 Hz, H-8)。其数据与文献[11]一致,确定化合物7为对羟基桂皮酸。

化合物8 无色针晶(石油醚), mp 80 ~ 82 °C, 三氯化铁反应阳性。¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃) δ: 9.81 (1H, s, -CHO), 7.42 (1H, d, J = 1.8 Hz, H-2), 7.41 (1H, dd, J = 6.0, 1.8 Hz, H-6), 7.06 (1H, d, J = 6.0 Hz, H-5), 6.29 (1H, s, -OH), 3.96 (3H, s, -OCH₃)。以上数据与文献[12]报道一致,确定化合物8为香草醛。

化合物9 无色针晶(石油醚), mp 211 ~ 213

°C, 溴甲酚绿和三氯化铁反应均为阳性。¹H-NMR (500 MHz, CD₃COCD₃) δ: 7.59 (1H, t, J = 1.8 Hz, H-2), 7.57 (1H, dd, 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[13]报道一致,确定化合物9为香草酸。

化合物10 黄色油状, 10% 硫酸乙醇加热显黑色。¹H-NMR (500 MHz, CD₃COCD₃) δ: 9.60 (1H, s, CHO), 7.40 (1H, d, J = 3.3 Hz, H-3), 6.60 (1H, d, J = 3.3 Hz, H-4), 4.64 (2H, s, CH₂)。其¹H-NMR 数据与文献对照一致^[14], 确定化合物10为5-羟甲基糠醛。

[参考文献]

- [1] 中国科学院《中国植物志》编辑委员会. 中国植物志. 第35卷. 第2册[M]. 北京: 科学出版社, 1982: 54.
- [2] 刘幼君. 苏合香胶测定方法的研究[J]. 中成药研究, 1986 (11): 35.
- [3] 李蓓, 郭济贤. 枫香脂和苏合香的心血管药理学研究[J]. 天然产物研究与开发, 1999, 11(5): 72.
- [4] 张金艳, 李贻奎, 马堃, 等. 冠心苏合丸系列组方药物血清对心肌细胞缺氧复氧损伤的影响[J]. 中国新药杂志, 2007, 16(18): 1418.
- [5] 石俊英. 中药鉴定学[M]. 北京: 中国医药技术出版社, 2006: 404.
- [6] Antkowiak W, Edwards O E, Apsimon J W. Isopimaric acid [J]. Canadian J Chem, 1965, 43: 1257.
- [7] Ulubelen A, Miska M. A new diterpene acid from *Salvia tomentosa* [J]. J Nat Prod, 1981, 44(1): 119.
- [8] Urones J G, Marcos S, Fernandez F J, et al. Terpenoids from *Nepeta tuberosa* subsp. *reticulata* (II) [J]. Phytochemistry, 1988, 27(2): 523.
- [9] Shashi B Mahato, Asish P Kundu. ¹³C-NMR spectra of pentacyclic triterpenoids—a complication and some salient features [J]. Phytochemistry, 1994, 37(6): 1517.
- [10] 杨波, 金梅, 佟丽华, 等. 黄花败酱中齐墩果酮酸的分离鉴定[J]. 中药材, 1999, 22(1): 23.
- [11] 熊英, 邓可众, 高文远, 等. 中药猫爪草化学成分的研究[J]. 中国中药杂志, 2008, 33(8): 909.
- [12] David R L, Milne G W A. Hand book of data on common organic compound (Volume I) [M]. US: Library of Congress Cataloging-in-Publication Data, CRC PRESS, 1995: 573.
- [13] David R L, Milne G W A. Hand book of data on common organic compound (Volume I) [M]. US: Library of Congress Cataloging-in-Publication Data, CRC PRESS, 1995: 2625.
- [14] 戴畅, 刘屏, 刘超, 等. 藓类植物回心草化学成分研究 II [J]. 中国中药杂志, 2006, 31 (13): 1080.

[责任编辑 邹晓翠]