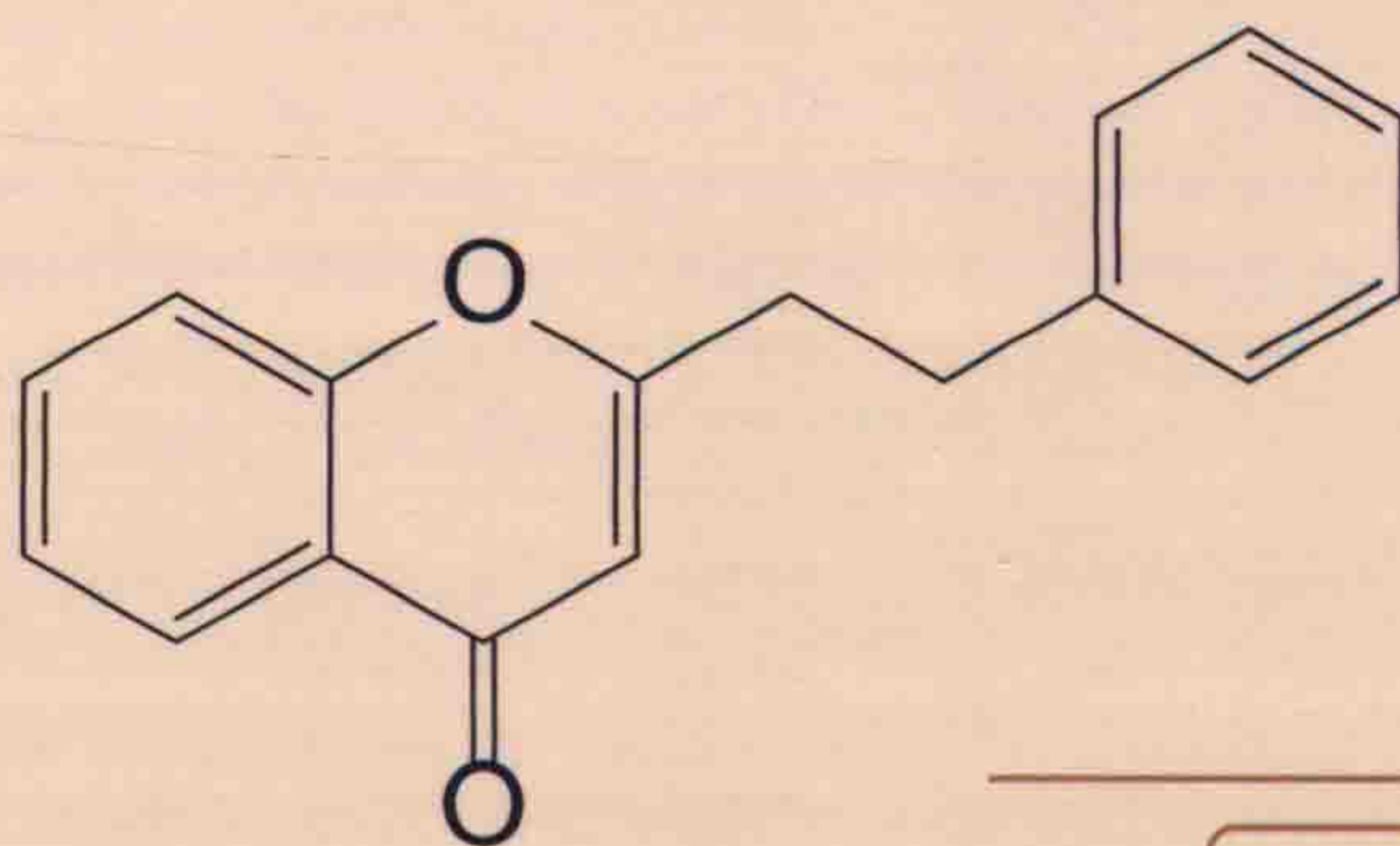
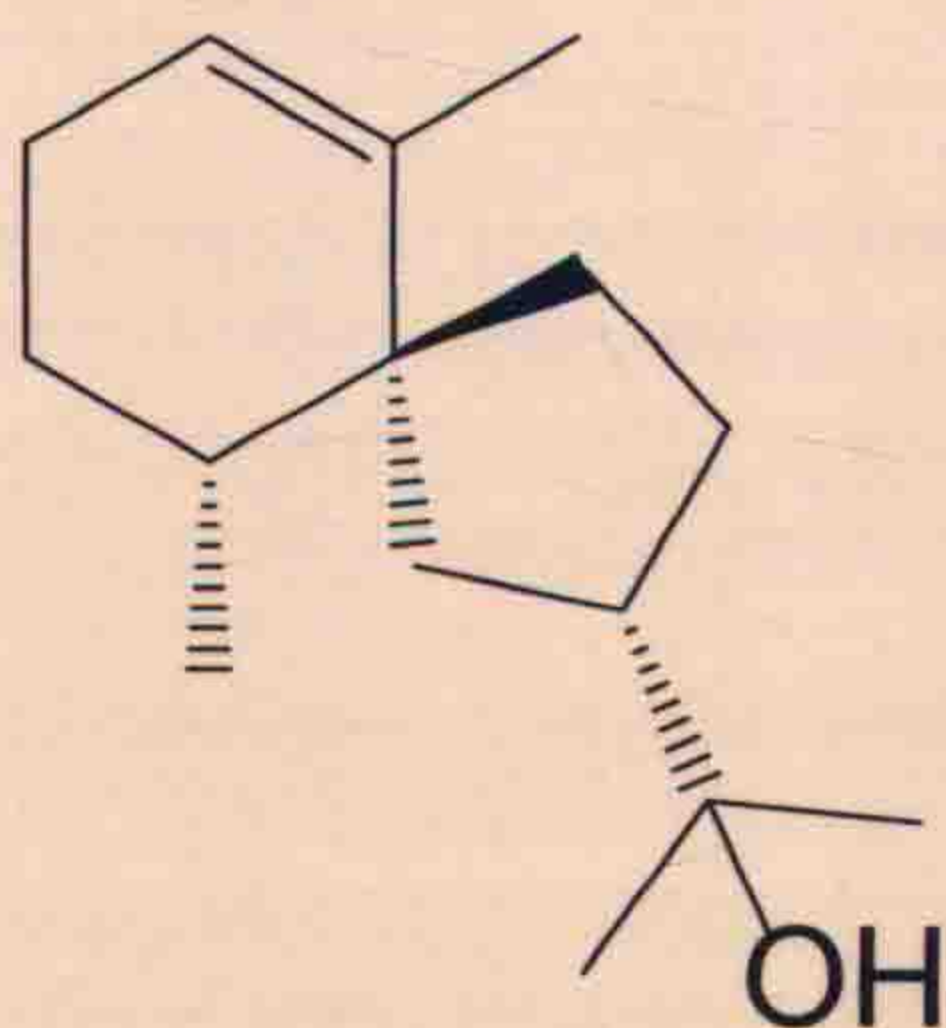


沉香 Research Progress of Agarwood 的现代研究

戴好富 主 编



科学出版社

沉香的现代研究

Research Progress of Agarwood

戴好富 主编

科学出版社

内 容 简 介

本书主要对沉香的化学成分、药理活性、真伪及品质鉴定等方面的研究进行了综述。全书共分为三章，第一章对国内外沉香的化学成分进行了比较系统的整理，收录了迄今为止从沉香中分离鉴定的倍半萜和2-(2-苯乙基)色酮两类主要成分的物理常数、波谱数据和结构式，并对除上述两类成分之外的化学成分的名称、结构式、分子式和分子量进行了汇总；第二章对沉香提取物及其化学成分的药理活性进行了分类总结；第三章则对沉香的真伪及品质鉴定方面的研究进行了论述，并列举了具体的鉴定实例。

本书内容翔实，具有较高的学术性和实用性，不仅对从事沉香化学成分、药理活性、品质及真伪鉴定等方面研究的科研人员具有极大的参考价值，也可作为从事天然药物化学研究的科技人员的参考书和工具书。

图书在版编目 (CIP) 数据

沉香的现代研究 / 戴好富主编. —北京: 科学出版社, 2017. 5

ISBN 978-7-03-053024-0

I. ①沉… II. ①戴… III. ①沉香—研究 IV. ①R282. 71

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2017) 第 119075 号

责任编辑: 霍志国 / 责任校对: 张小霞

责任印制: 肖 兴 / 封面设计: 东方人华

科学出版社 出版

北京东黄城根北街 16 号

邮政编码: 100717

<http://www.sciencep.com>

北京通州皇家印刷厂 印刷

科学出版社发行 各地新华书店经销

*

2017 年 5 月第 一 版 开本: 720×1000 1/16

2017 年 5 月第一次印刷 印张: 16 3/4 插页: 2

字数: 340 000

定价: 98.00 元

(如有印装质量问题, 我社负责调换)

序

沉香自古以来就是我国的传统名贵药材，有着许多重要的药用功效，如治疗胃痛、止喘、镇静安神等。沉香也是一种名贵的天然香料，从古至今都受到人们的喜爱和推崇。沉香为何有如此好的药用功效？是什么样的化学成分在起作用？沉香为何具有独特而受人钟爱的香味？又是哪些成分共同构成了这高雅而又独特的香气？为了诠释这些问题，国内外学者从20世纪50年代开始即对沉香的化学成分、药理活性等各方面进行了探究，并取得了丰硕的研究成果。

迄今为止，从沉香中已鉴定出了300多种化学成分，其中大多数为倍半萜和2-(2-苯乙基)色酮类成分，该书对于这两类成分的分离鉴定，及它们的物理常数、波谱数据和化学结构以及沉香及其化学成分的现代药理活性进行了详细的收编、总结和介绍；同时，戴好富研究员及其团队在对沉香的科学研究基础上，还开展了对沉香的鉴定工作，对沉香的真伪与品质鉴定的最新研究进展等进行了阐述，同时还对前人历年来对沉香的各种鉴定方法进行了系统的概括。因此，该著作不仅对致力于沉香化学成分及药理活性研究的各位同道具有参考价值，对从事其他药用植物生物活性成分研究的同仁们也有一定的借鉴作用。

有关沉香的典籍很多，但全面而系统介绍沉香研究的著作尚不多见。因此，该著作的出版不仅为沉香的后续科学研究提供了参考，也将为推动沉香及相关中药材产业的发展做出贡献，特此乐以为序。

中国科学院院士

中国科学院昆明植物研究所研究员

孙汉董

2017年5月

前 言

沉香，因置水中沉、气香而得名。通常人们所说的“沉香”是瑞香科沉香属 (*Aquilaria*) 植物所产的沉香，但也有报道瑞香科其他属 (*Gyrinops*、*Aetoxylon*、*Gonystylus*、*Phaleria*、*Wikstroemia*) 的植物也能产生沉香。沉香属植物全世界约有 23 种，主要分布于中国的华南及西南地区、印度、缅甸、老挝、越南、柬埔寨、泰国、马来西亚、印度尼西亚和巴布亚新几内亚等国家和地区。沉香在我国、日本、印度以及其他东南亚国家既是传统名贵药材，又是名贵的天然香料。沉香作为药材可用于治疗喘息、胃痛、呕吐呃逆、脘腹胀痛、腰膝虚冷、大肠虚秘，止咳，缓解风湿和高热症状等。作为名贵的天然香料，沉香在佛教、印度教和伊斯兰教的一些仪式中被用作熏香达数百年之久。

自 20 世纪 50 年代印度学者从来源于 *A. agallocha* 的进口沉香中分离得到了一系列沉香呋喃型倍半萜之后，近 60 余年来，沉香的化学成分研究在国内外得到了迅猛的发展，沉香相关的各种研究也成为了国内外学者所竞相关注和研究的热点。直到 20 世纪 80 年代，国产沉香 (*A. sinensis*) 的化学成分研究才开始受到学者们的关注，研究发现其化学成分大体上可分为三类，即倍半萜、2-(2-苯乙基) 色酮和其他芳香性成分，与进口沉香的化学成分类别一致。

编者自 2005 年开始对沉香的活性成分进行研究，10 余年来，已经对国产野生沉香、国产高品质沉香绿奇楠、国产人工打洞沉香、老挝沉香、巴布亚柳叶拟沉香等国产和进口沉香的化学成分及其生物活性进行了系统的研究。迄今为止，国内外学者从沉香中一共分离鉴定出化合物 318 个，其中在沉香中分离鉴定出的新化合物共有 232 个，而编者研究组从沉香中分离鉴定出的新化合物有 100 个，在本书中收录 74 个，占到沉香中新化合物总数的近三分之一。基于沉香珍贵的药用价值，对沉香的现代药理活性方面的研究也在不断发展，研究表明沉香具有抗菌、抗肿瘤、镇静、镇痛、解痉、降压、止喘等多种生物活性。随着近年来沉香市场的火热，不法分子利用各种高科技手段进行作假，市场上出现了大量假冒伪劣的沉香，全面、成熟、行之有效的真伪鉴定标准和方法亟待制定和规范。编者研究组就沉香的真伪及品质鉴定展开了研究，总结了一套快速有效的沉香品质鉴定方法并制订了相应的鉴定标准。

为了进一步推动沉香各方面的相关研究，促进沉香资源的合理开发与利用，本书对沉香的化学成分、药理活性、真伪及品质鉴定等方面的研究作了简明扼要

的叙述；同时，在第一章中，将迄今（2017 年 3 月）从沉香中分离鉴定出的倍半萜和 2-(2-苯乙基) 色酮两类主要成分的物理常数、波谱数据和结构式做了详尽的收编，对除倍半萜和 2-(2-苯乙基) 色酮两类成分之外的化学成分的名称、结构式、分子式和分子量进行了汇总，以便相关的研究人员查阅。

本书的出版是在公益性行业（农业）科研专项（201303117）、海南省重大科技计划项目（ZDKJ2016004-03）、海南省自然科学基金（20168367）、中国热带农业科学院基本科研业务费专项资金（No. 17CXTD-15）的资助和支持下完成的，特此鸣谢！

在本书的撰写过程中，由于编者水平有限，难免存在疏漏、不足之处，恳请读者给予批评指正。

编 者

2017 年 5 月

目 录

序

前言

概论	1
第一章 沉香的化学成分研究	3
第一节 沉香中化合物的结构分类	3
第二节 沉香中分离鉴定出的倍半萜类成分	11
第三节 沉香中分离鉴定出的 2-(2-苯乙基)色酮类成分	79
第四节 沉香中分离鉴定出的其他类型成分	153
第五节 沉香中的致香成分	161
第六节 国产沉香资源植物白木香的化学成分	163
第七节 沉香属的化学分类学研究	175
参考文献	181
第二章 沉香的药理活性及其应用前景	191
第一节 抗菌活性	192
第二节 抗肿瘤活性	193
第三节 镇静、镇痛活性	194
第四节 乙酰胆碱酯酶抑制活性	195
第五节 神经保护活性	196
第六节 抗炎活性	197
第七节 其他活性	199
参考文献	200
第三章 沉香的真伪及品质鉴定	203
第一节 沉香市场情况概述	203
第二节 市场作假手段	204
第三节 感官鉴定方法	206
第四节 实验室鉴别方法	208
第五节 奇楠沉香的鉴别	223
第六节 鉴定举例	225
第七节 历年《药典》规定的鉴定方法	236
第八节 海南省沉香鉴定和沉香质量等级标准	241
参考文献	256

彩图

概 论

沉香是瑞香科沉香属(*Aquilaria*)或拟沉香属(*Gyrinops*)植物含有树脂的芯材。目前主要分布于印度、缅甸、老挝、越南、中国、柬埔寨、泰国、马来西亚、印度尼西亚和巴布亚新几内利亚等亚洲国家。沉香属植物虽然有 23 种,但目前市场上流通的沉香还是以 *Aquilaria sinensis*、*A. malaccensis*、*A. agallocha*、*A. crassna* 这几种沉香属植物所产的沉香为主(经科学研究发现 *A. malaccensis* 和 *A. agallocha* 事实上为同一个种,只因其产地不同而名称不同),且目前国内外相关研究也是以这几种沉香属植物及其所产沉香为主要研究对象。健康沉香树的木头为白色,几乎没有香味。沉香树的树干在未受伤的情况下并不会产生沉香,只有经雷劈、刀砍、虫蛀、微生物感染等自然或人为伤害后,树体才会在伤口处渗出汁液,凝结为树脂,白色木质逐渐变为黄褐色和黑褐色的油脂,最终形成沉香。

沉香位居“沉檀龙麝”四大名香之首,具有极高的药用和收藏价值,是我国、日本、印度以及其他东南亚国家的传统名贵药材,可用于治疗喘息、胃痛、呕吐呃逆、脘腹胀痛、腰膝虚冷、大肠虚秘,止咳,缓解风湿和高热症状等(Naef, 2011; 中华人民共和国药典, 2015),也可用于治疗精神疾病,如神经官能症、强迫症、精神分裂症和神经衰弱等。沉香也是名贵的天然香料,被誉为“香中之王”,其香味高雅,堪称香木舍利、琼脂天香,是大自然恩赐的自然瑰宝。但大多数沉香在常态下几乎闻不到香味,只有在熏燃时才香气浓郁,能覆盖其他气味。沉香的香味在空气中留存的时间很长,且极其微妙。不同的沉香点燃后竟有数百种不同的香气,变幻莫测、浑然天成,是少有的无法以人工合成复制的自然香。作为名贵的天然香料,沉香在佛教、印度教和伊斯兰教的一些仪式中被用作熏香达数百年之久。据记载,19 世纪中期,欧洲地区已将沉香油用作制造高级香水的定香剂(Angela, et al, 2000)。早在两宋时期,文人雅士就把“插花、挂画、斗茶、品香”,视为修身养性的四般雅事,也由此反映了很早沉香就在文化领域中占有较为重要的地位。沉香在宗教文化方面也有着广泛的影响。世界三大宗教佛教、基督教和伊斯兰教,在千百年的沧桑岁月中,以不同的文化信仰,影响着人类进程和世界历史。尽管三大宗教信仰不同,但在教义中却有一个共同的信物,这就是沉香。在各种宗教文化的视域下,沉香木雕体现出了人们对于生活的美好愿望,因而有其特殊的精神含义。

沉香在药用、香料及文化等众多方面的广泛应用,使得其具有巨大的市场价值,且近年来对沉香资源的掠夺式开发已经造成了沉香树野生资源濒临枯竭,因而国际上也已经将沉香属植物全部种列入管制(濒危野生动植物种国际贸易公约, CITES),以利于保护。现有的沉香资源已经无法满足人们和市场的需求,沉香人

工结香技术应运而生,并在近十年来得到迅猛发展。关于沉香的结香情况,最早记载始于唐代,到宋代记载较多,但此时记载的自然因素也只有熟结,即树自枯烂而得,而人为因素也只是简单地将大树砍倒,几年后得香。明代在自然因素中记载里多了虫漏与脱落。明代以后,人为因素促使结香的方法在前人所记载的基础上多了烙红铁烙之与“开香门”。目前的沉香人工结香方法主要有砍伤法、半断枝法、凿洞法、打钉法、化学法、火烧法、人工接菌法、输液法等,编者研究组经过近 10 余年的研究,自主研发出一种沉香高效结香剂,并将此结香剂应用到沉香的人工结香中,发明了“沉香整树结香技术”,缩短了沉香的结香时间、提高了沉香的产量,在一定程度上促进了沉香人工结香技术的发展。

我国、泰国、马来西亚等国近年来也开始加大沉香树的种植面积,并积极地开展和发展各种人工结香技术,因而市场上出现了大批的人工沉香,虽然品质较野生沉香有差别,但也可以为沉香产业的需要提供大量的原材料,在一定程度上缓解了市场对沉香原材料的急切需求,也在一定程度上维持了沉香产业的持续发展。

为了更好地开发利用沉香及其植物资源,打击不法造假分子、规范沉香市场,揭示沉香结香的分子机制,推动沉香人工结香技术的发展,编者对沉香的化学成分、药理活性、真伪及品质鉴别等方面研究做了详细的介绍。

第一章 沉香的化学成分研究

国内外学者对沉香的化学成分研究始于 20 世纪 50 年代,且主要都集中在对沉香属植物所产沉香的化学成分研究上,经过 60 余年的相关研究,学者们发现沉香中主要含有两大类成分:倍半萜和 2-(2-苯乙基)色酮;除了这两类主要的化学成分外,沉香中还有一些其他类型的化学成分,如芳香性小分子化合物等。直到 2014 年本研究组对柳叶拟沉香所产沉香进行了系统的化学成分研究,才首次揭开了对拟沉香属植物所产沉香化学成分系统研究的序幕。

沉香中的倍半萜类化合物具有多种骨架类型,且具有多种立体构型,若按照这些结构类型与官能团进行排列组合,应该至少还可以从沉香中分离得到上百种倍半萜类成分。同样地,目前已经报道的 2-(2-苯乙基)色酮类成分绝大多数是从沉香中分离得到的,在其他物种中分布甚少,仅在 *Eremophila georgei* (Myoporaceae), *Bothriochloa ischaemum* (Gramineae), *Imperata cylindrica* (Gramineae), *Cucumis melo* L. (Cucurbitaceae) 中共发现不到 10 个 (Ibrahim et al., 2015), 加上 2-(2-苯乙基)色酮类成分的取代位置多,立体构型多变,且又可以在沉香中聚合形成 2-(2-苯乙基)色酮聚合物,因此,从沉香中继续分离得到新的 2-(2-苯乙基)色酮类成分的可能性也非常大,此类化合物仍然具有极大的研究价值。

第一节 沉香中化合物的结构分类

国内外学者目前(截至 2017 年 3 月)已经从进口沉香和国产沉香中共分离鉴定出 318 个化学成分(1~318)。在已经明确结构的沉香化学成分中,主要分为两大类成分:倍半萜(1~136)和 2-(2-苯乙基)色酮(137~265);除此两类成分外,沉香中还有部分其他类型化学成分(266~318),如芳香挥发性成分、三萜、甾体等的存在。

(一) 沉香中的倍半萜(sesquiterpene)类成分

倍半萜类化合物是由 3 分子异戊二烯单位构成,分子中含有 15 个碳原子的天然萜类化合物,主要分布在生物界,多以挥发油的形式存在。无论从数目上还是从骨架类型上看,倍半萜都是萜类化合物中最多的一支(吴立军等,2005)。人们已经发现的很多倍半萜具有多种重要的功能和生理活性,如抗菌、抗肿瘤、抗炎、抗病毒等。

迄今(2017 年 3 月),世界各国学者从不同品种的沉香中分离得到的倍半萜共

有 136 个,且这些倍半萜具有多种骨架类型(Naef,2011),如沉香呔喃(agarofuran)型、沉香螺旋烷(agarospirane)型、愈创木烷(guaiane)型、桉烷(eudesmane)型、艾里莫芬烷(remophilane)型、杜松烷(cadinane)型、前香草烷(prezizaane)型等。

1. 沉香呔喃(agarofuran)型倍半萜

目前从沉香中分离鉴定出的沉香呔喃型倍半萜共有 15 个(1~15)。Battacharrya 等在 1963 年就在真菌诱导结香的进口沉香(*Aquilaria agallocha* Roxb.)中发现了 6 个这种类型的倍半萜(Maheshwari et al,1963);后来杨峻山等也在国产沉香(*A. sinensis*)的挥发油中分离鉴定出了 4 个此类倍半萜(杨峻山等,1986;杨峻山,1989a;Yang JS et al,1992);Naf 等在 1992 年和 1993 年对 *A. agallocha* Roxb. 沉香的挥发油进行研究,也得到 4 个沉香呔喃型倍半萜(Naf et al,1992;Naf et al,1993)。目前仅在 *A. agallocha* Roxb. 和 *A. sinensis* 这两种沉香属植物所产沉香中分离鉴定出了沉香呔喃型倍半萜(图 1-1)。

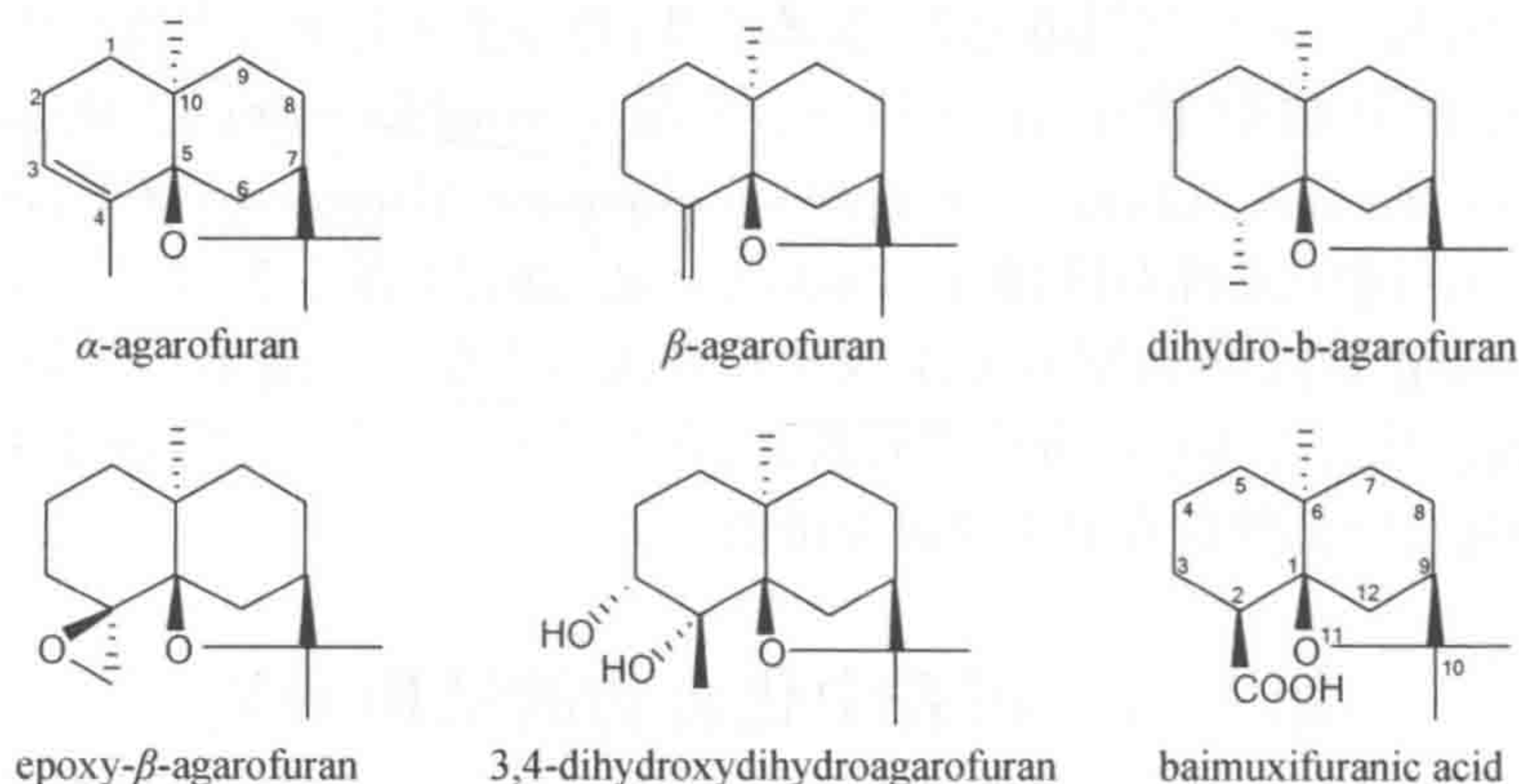


图 1-1 沉香中部分沉香呔喃型倍半萜的结构

Fig. 1-1 Structures of some agarofuran-type sesquiterpenes from agarwood

2. 沉香螺旋烷(agarospirane)型倍半萜

沉香螺旋烷型倍半萜是沉香中的一类特征性的倍半萜类型,目前从沉香中分离鉴定出的沉香螺旋烷型倍半萜共有 9 个(16~24)。沉香中的第一个沉香螺旋烷型倍半萜 agarospirol(15)是由 Battacharrya 等在 1965 年从真菌诱导结香的进口沉香(*A. agallocha* Roxb.)中发现的(Varma et al,1965),之后在 *A. sinensis* 和 *A. malaccensis* 所产沉香中也陆续报道了一系列的沉香螺旋烷型倍半萜(图 1-2)。

3. 愈创木烷(guaiane)型倍半萜

愈创木烷型倍半萜是一类具有 1,4-二甲基-7-异丙基的五元与七元骈合结构骨架的倍半萜化合物,此类成分在愈创木油、桉叶油,以及洋甘菊、苦艾等多种植物

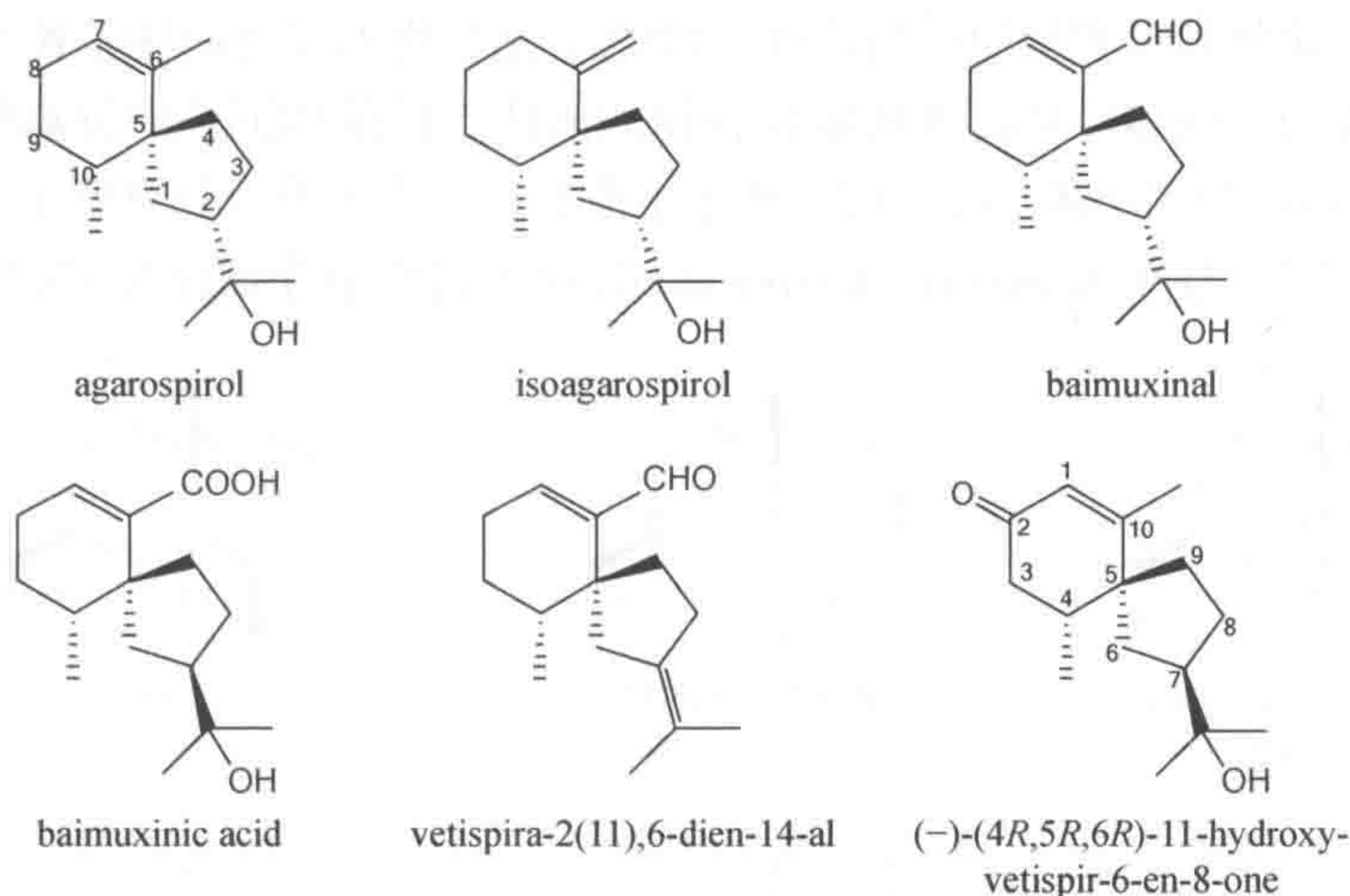


图 1-2 沉香中部分沉香螺旋烷型倍半萜的结构

Fig. 1-2 Structures of some agarospiroane-type sesquiterpenes from agarwood

中均有存在。目前从沉香中分离鉴定出的愈创木烷型倍半萜共有 33 个(25 ~ 57), 是沉香中数量较多的一类倍半萜。这些愈创木烷型倍半萜中有 7 个为 5,11-环氧愈创木烷型倍半萜(36 ~ 42), 且目前仅在 *A. sinensis* 所产沉香中分离鉴定出。这类 5,11-环氧愈创木烷型倍半萜是 5 位和 11 位成醚从而形成氧环, 具有多个立体异构体, 且基本都具有芳香性气味, 在常温下就会散发出清凉、香甜、沁人心脾的气味, 是天然的芳香物质(图 1-3)。

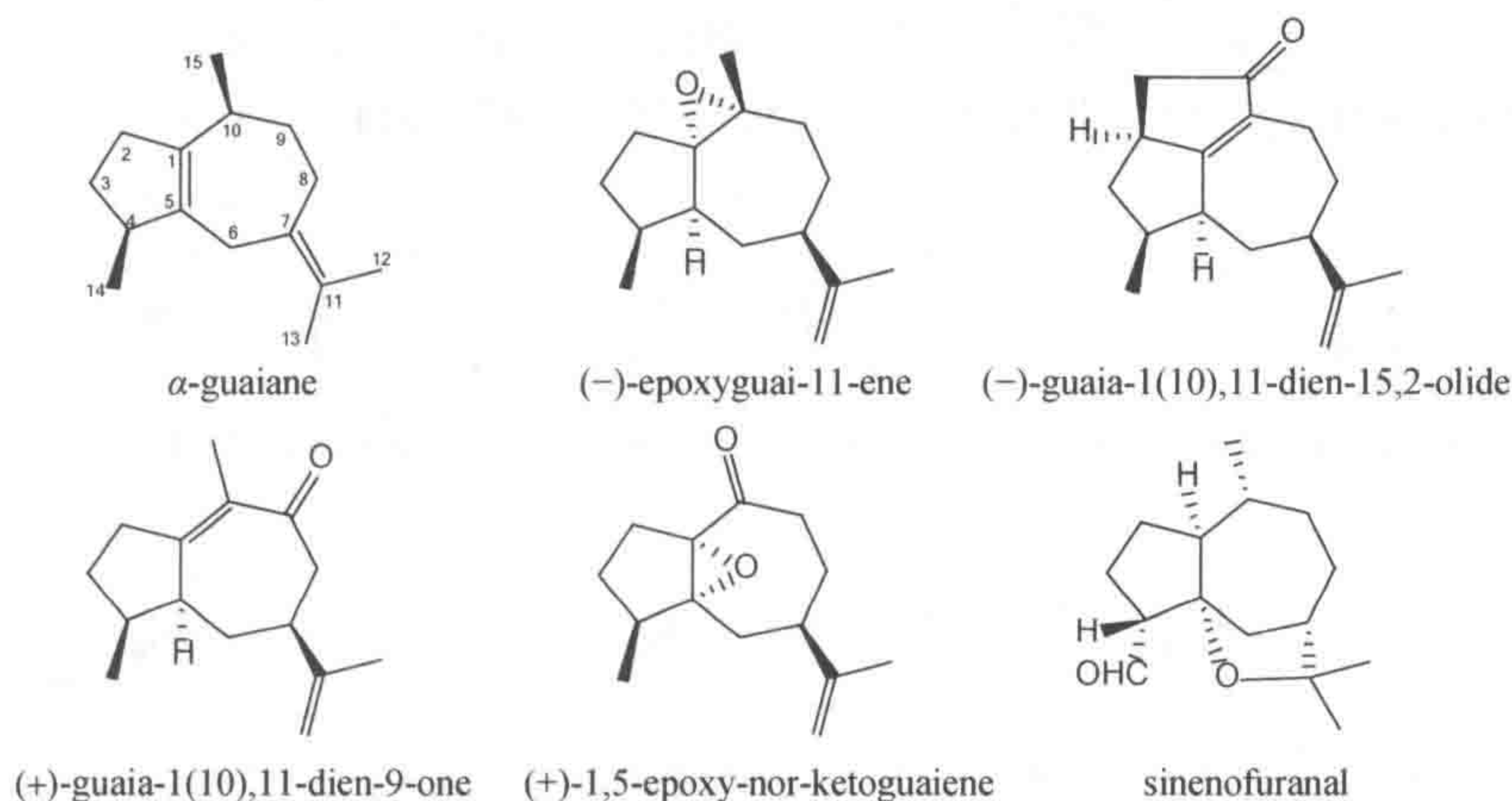


图 1-3 沉香中部分愈创木烷型倍半萜的结构

Fig. 1-3 Structures of some guaiane-type sesquiterpenes from agarwood

4. 桉烷(eudesmane)型倍半萜

桉烷型倍半萜是一类具有十氢萜骨架、一般含有多种官能团和多个手性中心的

双环倍半萜,多数具有明显的生物活性。桉烷类化合物不仅可以用于桉烷酸内酯的合成,也可作为合成多羟基沉香呋喃化合物的前体。目前从沉香中分离鉴定出的桉烷型倍半萜共有 35 个(58 ~ 92),桉烷型倍半萜是目前从沉香中分离鉴定出的数目最多的一类倍半萜,且在 *A. sinensis*、*A. malaccensis* 所产沉香中分布较多(图 1-4)。

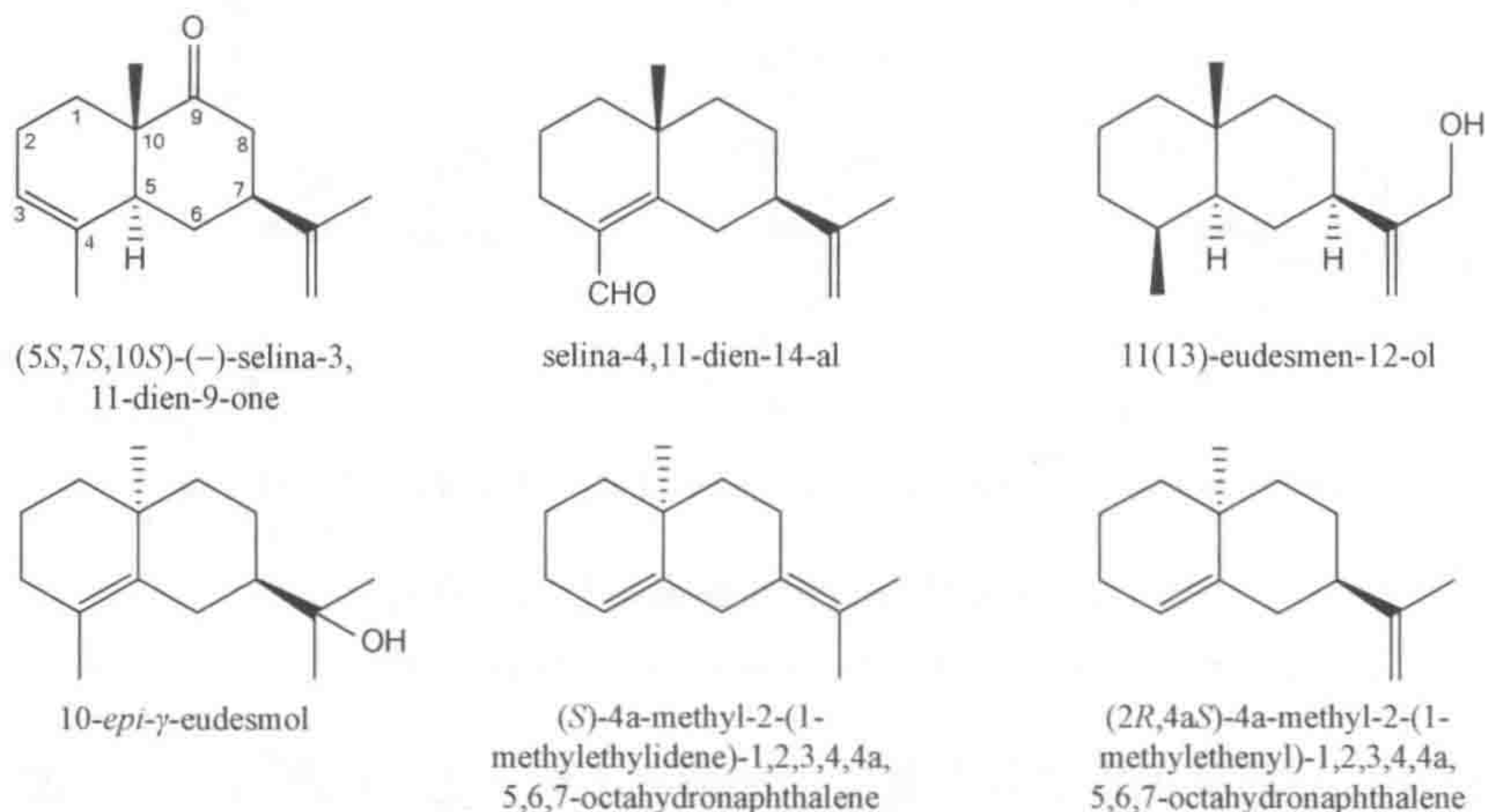


图 1-4 沉香中部分桉烷型倍半萜的结构

Fig. 1-4 Structures of some eudesmane-type sesquiterpenes from agarwood

5. 艾里莫芬烷(eremophilane)型倍半萜

艾里莫芬烷型倍半萜结构与桉烷型倍半萜非常相似,基本骨架母核都是由 15 个碳原子组成两个六元环和 4 个甲基,差别仅在于角甲基的位置不同。目前从沉香中分离鉴定出的艾里莫芬烷型倍半萜共有 29 个(93 ~ 121)(图 1-5)。

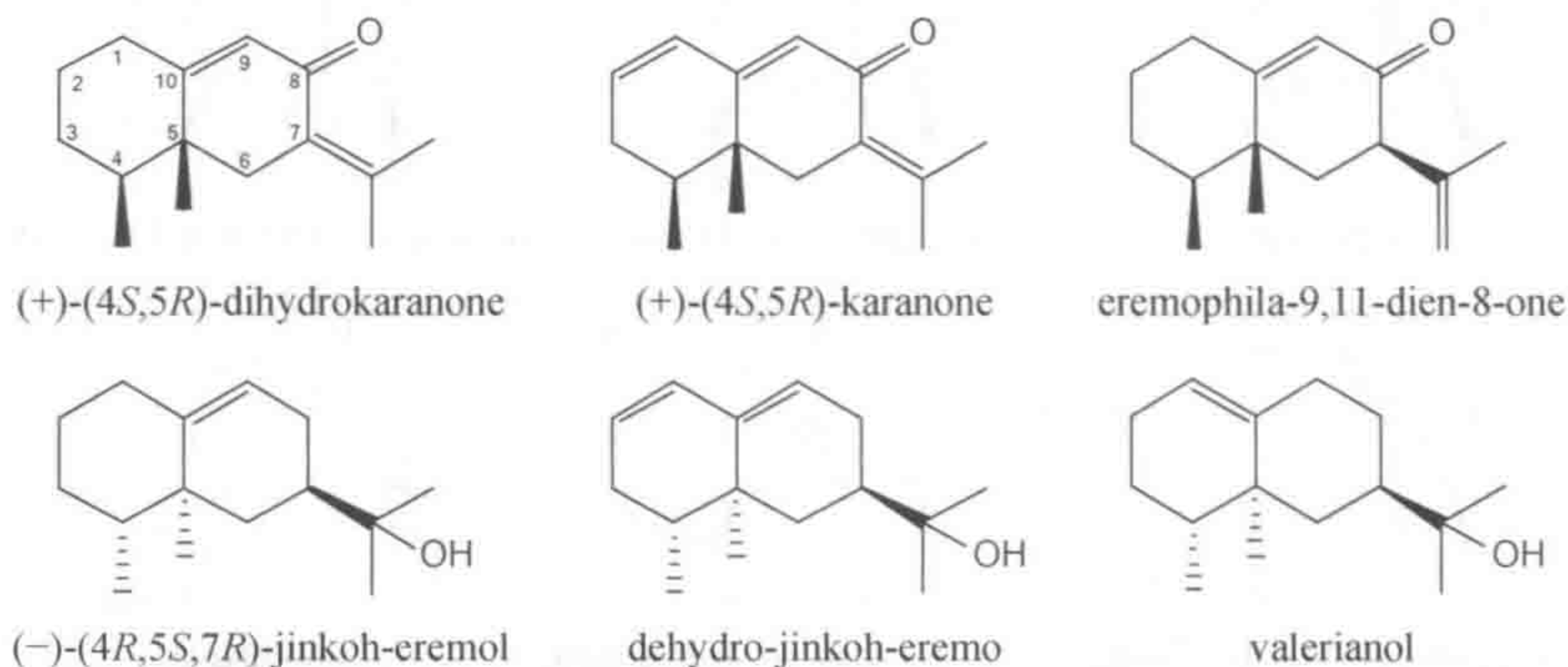


图 1-5 沉香中部分艾里莫芬烷型倍半萜的结构

Fig. 1-5 Structures of some eremophilane-type sesquiterpenes from agarwood

6. 杜松烷(cadinane)型倍半萜

杜松烷型倍半萜也是一类具有十氢萜骨架的双环倍半萜,与桉烷型倍半萜的不同

之处在于异丙基和两个甲基的位置上。杜松烷型倍半萜是自然界中一类常见的倍半萜,但目前在沉香中分离鉴定出的杜松烷型倍半萜却仅有 3 个(**122 ~ 124**)(图 1-6)。

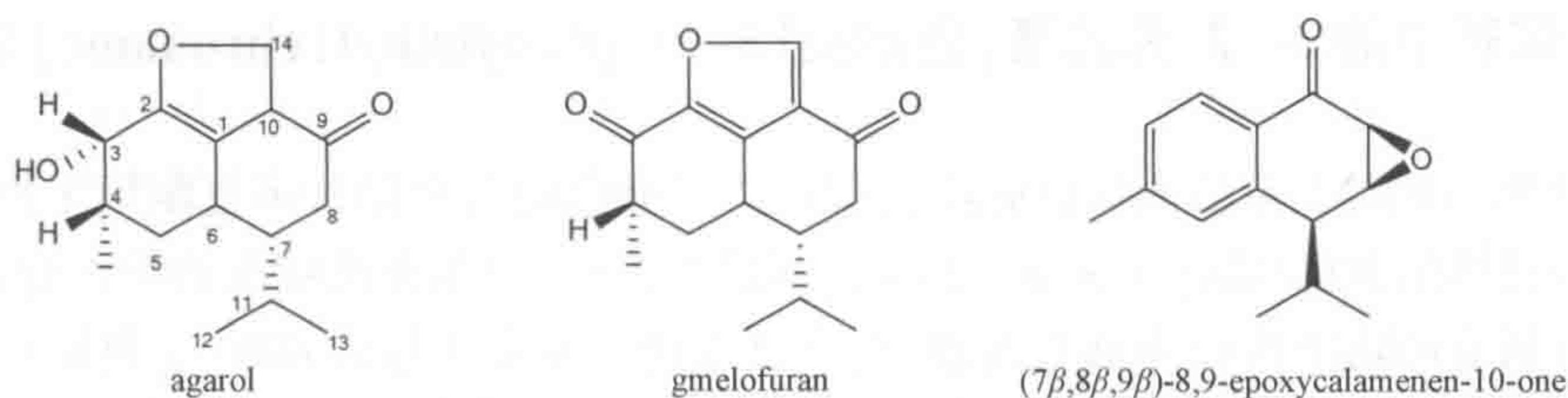


图 1-6 沉香中杜松烷型倍半萜的结构

Fig. 1-6 Structures of some cadinane-type sesquiterpenes from agarwood

7. 前香草烷(prezizaane)型倍半萜

前香草烷型倍半萜在自然界中比较稀少,而目前从沉香中分离鉴定出的前香草烷型倍半萜也只有 2 个(**125, 126**),均是从印尼苏门答腊海岸采集的沉香(*A. malaccensis*)中分离鉴定出的,目前在其他沉香中还未有发现(图 1-7)。

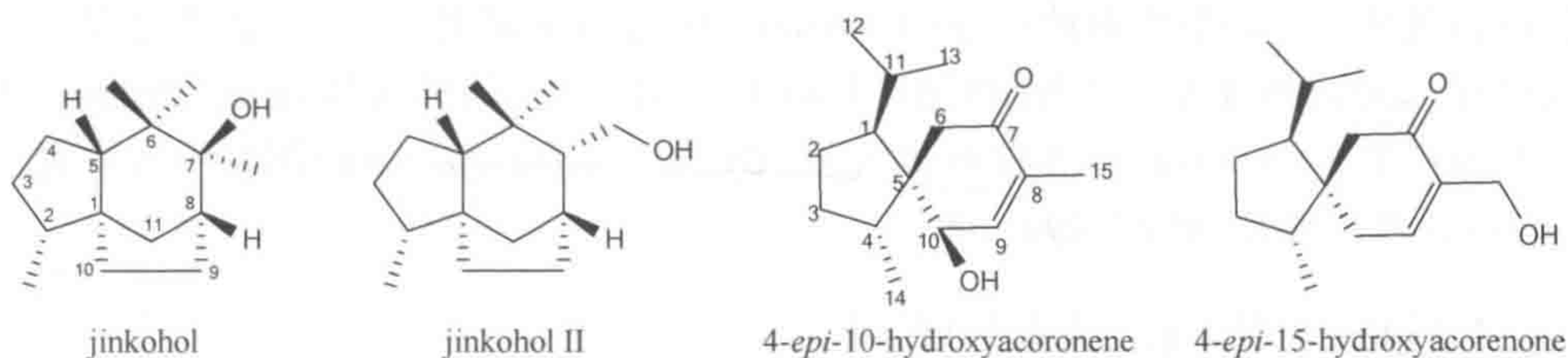


图 1-7 沉香中前香草烷型和菖蒲烷型倍半萜的结构

Fig. 1-7 Structures of some prezizaane-type and acorane-type sesquiterpenes from agarwood

8. 菖蒲烷(acorane)型倍半萜

编者研究团队从奇楠沉香中分离鉴定出 2 个新的菖蒲烷型倍半萜(**127, 128**)(图 1-7)。化合物 **129** 为 **128** 的立体异构体。

9. 其他类型倍半萜

化合物 **130 ~ 136** 为目前报道的从沉香中分离鉴定的其他类型倍半萜。其中 **132 ~ 136** 为杨林等从国产沉香(2009 年购于某中药材公司的同一批沉香)中分离鉴定出(杨林等,2012)的一系列倍半萜,但是,目前在其他沉香中均未分离或检测到此类倍半萜成分,且据文献报道松科植物马尾松树皮的挥发油中含有此类化合物(张志琴,2015),而目前市场上有一种沉香的掺假手段,即用其他含有树脂的木材或其提取物加入沉香中来冒充真的沉香或对沉香以次充好,这种掺假方法中常用的其中一种木材即松科植物马尾松的芯材,因此,编者判断这批国产沉香极有可能是掺入了马尾松等松科植物芯材的假沉香或者次品沉香,而化合物 **132 ~ 136** 也许并非沉

香本身的化学成分。

(二) 沉香中的 2-(2-苯乙基)色酮类[2-(2-phenylethyl) chromone]成分

色酮一词源于希腊词“chroma”,意思是“有颜色的”,意即许多色酮衍生物都显示各种各样的颜色(Gaspar et al., 2014)。色酮的核心为苯并吡喃酮的杂环化合物,几乎在所有的陆生植物中都有发现,迄今已发现并鉴定了超过 4000 个色酮衍生物(Williams et al., 2015),其中最为人熟知的是黄酮类和异黄酮类化学成分。2-(2-苯乙基)色酮是比较新颖的一类色原酮骨架类型,从 1978 年发现第一个 2-(2-苯乙基)色酮类化合物开始就受到了广泛的关注,它的结构是比较少见的苯乙基片段取代在色原酮的 C-2 位。迄今为止,从沉香中共分离鉴定出 2-(2-苯乙基)色酮类化合物 129 个(137~265)。主要为 Fidersia 型 2-(2-苯乙基)色酮、5,6,7,8-四氢 2-(2-苯乙基)色酮、环氧-5,6,7,8-四氢 2-(2-苯乙基)色酮及 2-(2-苯乙基)色酮聚合物等类别。

除了上述几种类型的 2-(2-苯乙基)色酮外,著者研究组(Shao H et al., 2017a)还从国产高品质奇楠沉香(*A. sinensis*)中分离鉴定出 1 个 2-(2-苯乙基)色酮糖苷(250);杨林等及著者研究组(Yang L et al., 2012a; Shao H et al., 2016a)分别从国产沉香(*A. sinensis*)和柳叶拟沉香(*Gyrinops salicifolia*)所产沉香中各发现 1 个 2-(2-苯乙基)色酮(199, 200)。

1. Fidersia 型 2-(2-苯乙基)色酮

这一类型的种类最为丰富,目前(截至 2017 年 3 月)已有 62 个(137~198) Fidersia 型 2-(2-苯乙基)色酮从沉香中得到分离鉴定,且基源植物主要是 *A. sinensis*、*A. malaccensis* 和 *A. agallocha*。这种类型中最为常见的是 6,7-二甲氧基-2-(2-苯乙基)色酮(杨峻山等, 1989b; Alkhatlan et al., 2005)、6,8-二羟基-2-(2-苯乙基)色酮(高幼衡等, 2005)、6-甲氧基-2-[2-(4-甲氧基苯)乙基]色酮(Nakanishi et al., 1986)、6-羟基-2-[2-(3-羟基-4-甲氧基苯)乙基]色酮(刘军民等, 2007)等这种在色酮片段的 6 位、6,7 位或 6,8 位以及在苯环上的 3 位、4 位或 3,4 位由甲氧基或羟基取代的。较为罕见的结构是含氯取代或是在苯乙基片段的 7 位由羟基取代的(图 1-8)。

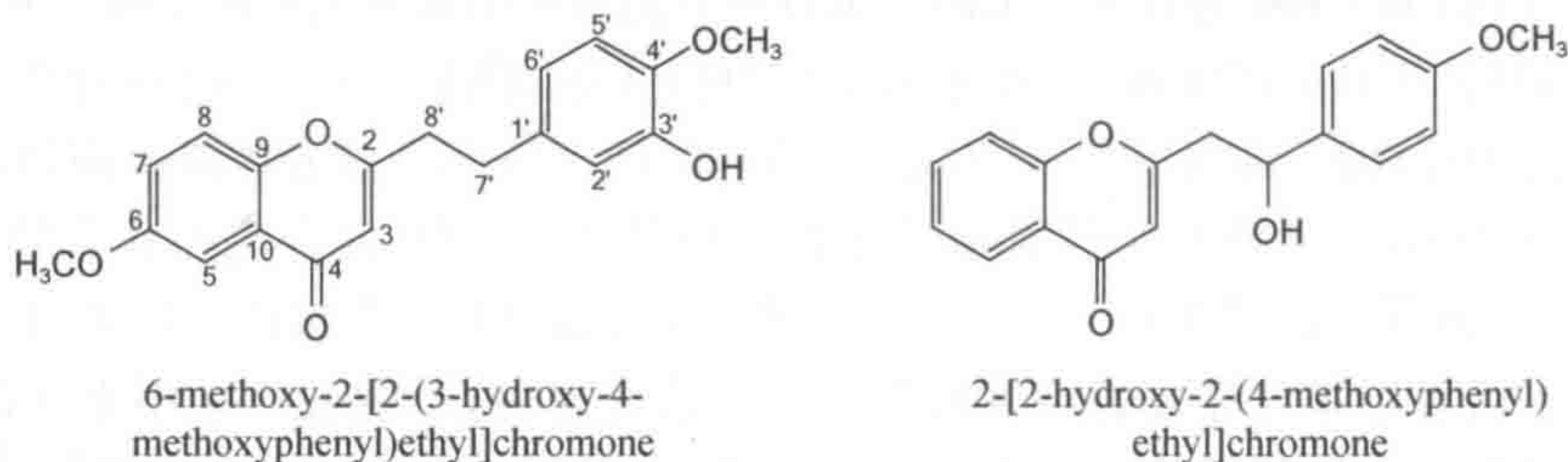


图 1-8 沉香中部分 fidersia 型 2-(2-苯乙基)色酮的结构

Fig. 1-8 Structures of some fidersia-type 2-(2-phenylethyl) chromones from agarwood

2. 5,6,7,8-四氢-2-(2-苯乙基)色酮

迄今(2017年3月)为止,已有38个(201~238)5,6,7,8-四氢-2-(2-苯乙基)色酮从沉香中得到分离鉴定(图1-9),绝大多数是日本学者在沉香的早期研究中所发现,其中最早报道的5,6,7,8-四氢-2-(2-苯乙基)色酮是 Agarotetrol (Yoshii et al., 1978; Shimada et al., 1986a),这也是沉香中很常见的化合物。

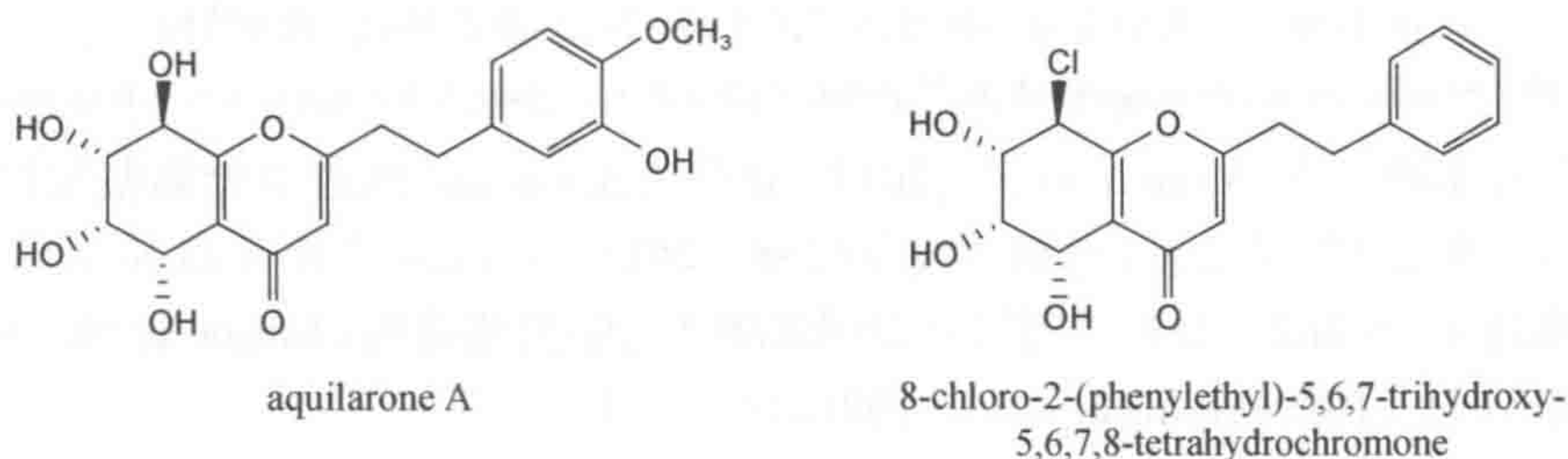


图 1-9 沉香中部分 5,6,7,8-四氢-2-(2-苯乙基)色酮的结构

Fig. 1-9 Structures of some 5,6,7,8-tetrahydro-2-(2-phenylethyl)chromones from agarwood

3. 环氧-5,6,7,8-四氢-2-(2-苯乙基)色酮

Yagura 于 2005 年从来源于白木香中的人工沉香中分离鉴定了 3 个双环氧-5,6,7,8-四氢-2-(2-苯乙基)色酮(239~241),目前(至 2017 年 3 月),从沉香中发现的双环氧-5,6,7,8-四氢-2-(2-苯乙基)色酮类化合物也仅有这 3 个,并且 Yagura 指出双环氧-5,6,7,8-四氢-2-(2-苯乙基)色酮只出现在沉香形成的前期,后续则会转化为其他类型的化合物(Yagura et al., 2005)。同样,Wu 等及本研究组分别从马来沉香和国产人工打洞沉香中也相继分离到了这 3 个双环氧-5,6,7,8-四氢-2-(2-苯乙基)色酮(Wu B et al., 2012a; Li W et al., 2014)。值得一提的是,目前这一类型的化合物还暂未从野生沉香中发现。单环氧-5,6,7,8-四氢-2-(2-苯乙基)色酮直到 2012 年才被发现,Wu B 等从马来沉香中分离得到 3 个(242~244),这是首次报道这种类型的化合物(Wu B et al., 2012a)。后来,本研究组和刘洋洋等又陆续从国产沉香中分离鉴定出 5 个新的单环氧-5,6,7,8-四氢-2-(2-苯乙基)色酮(245~249),且本研究组在前人经验的基础上根据四种类型的色酮在沉香形成过程中的不同出现时期提出了 2-(2-苯乙基)色酮类化合物的生物合成途径假设(Li et al., 2014; Liu YY et al., 2016; Liao G et al., 2017)(图 1-10)。

4. 2-(2-苯乙基)色酮聚合物

2-(2-苯乙基)色酮聚合物目前在沉香中分离得到的并不多,自 Yagura 等和 Iwago 等从沉香中分离到 7 个(251~257)二聚 2-(2-苯乙基)色酮类化合物(Yagura et al., 2003; Iwago et al., 1986; Iwago et al., 1987; Iwago et al., 1989)之后,近 10 余

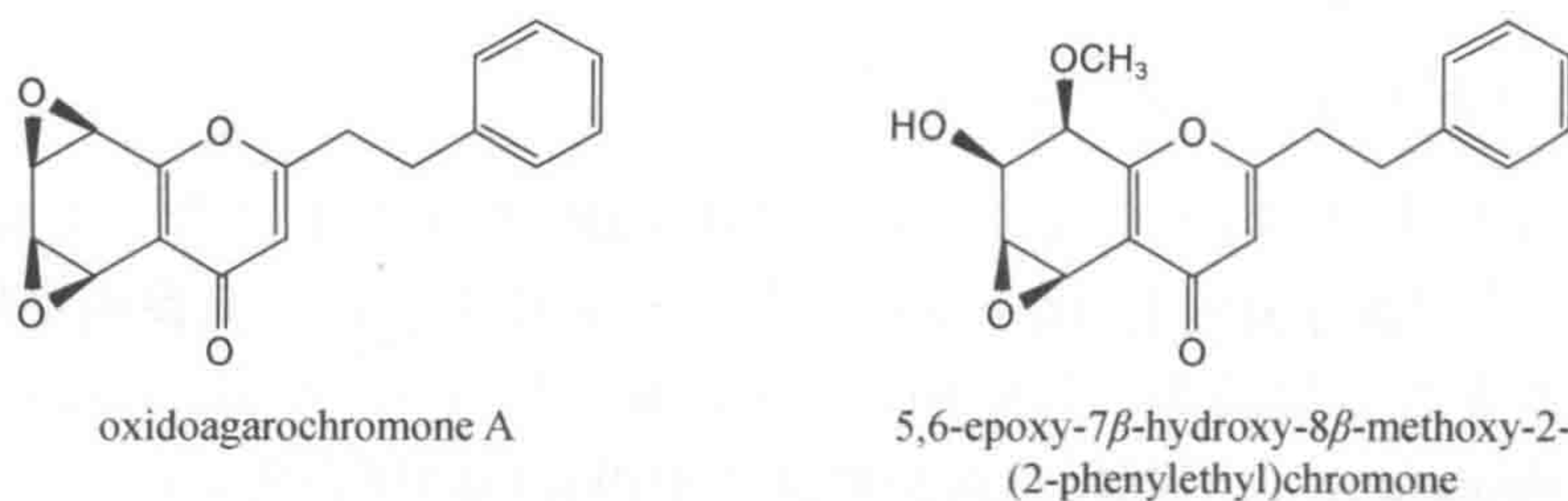


图 1-10 沉香中部分环氧-5,6,7,8-四氢-2-(2-苯乙基)色酮的结构

Fig. 1-10 Structures of some epoxy-5,6,7,8-tetrahydro-2-(2-phenylethyl)chromones from agarwood

年来仅有本研究组(Yang Y et al., 2017)最近从 *A. crassna* 沉香中分离鉴定出的 4 个新的二聚 2-(2-苯乙基)色酮类成分(**258 ~ 261**)。Iwagoe 等和 Konishi 等从沉香中分离到 4 个(**262 ~ 265**)三聚 2-(2-苯乙基)色酮类化合物(Iwagoe et al., 1987; Konishi et al., 1989a; Konishi et al., 1991a)(图 1-11)。

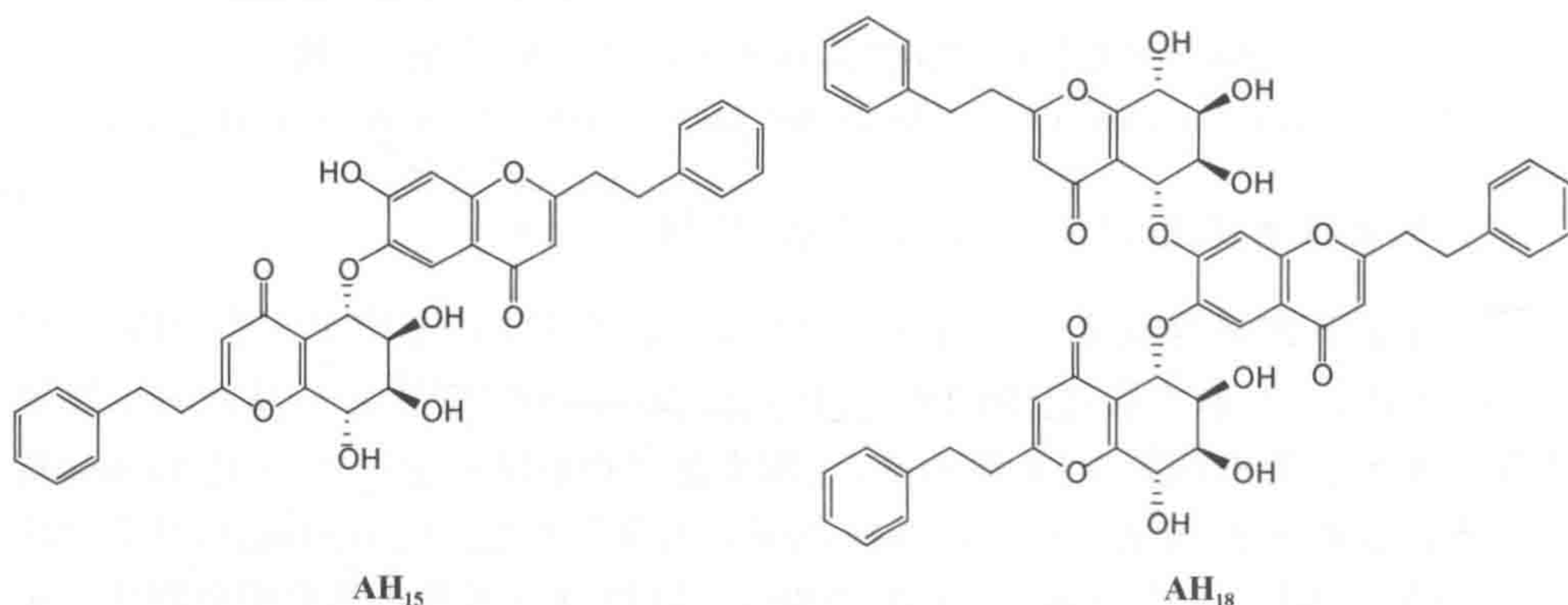


图 1-11 沉香中部分 2-(2-苯乙基)色酮聚合物的结构

Fig. 1-11 Structures of some polymers of 2-(2-phenylethyl)chromone from agarwood

(三) 沉香中的其他类型成分

目前从沉香中分离得到的除了倍半萜和 2-(2-苯乙基)色酮两大类主要成分以外,还有 2-(2-苯乙基)色酮与倍半萜的聚合物、单萜、二萜、三萜、甾体及一些小分子芳香性化学成分等(**266 ~ 318**)(图 1-12)。

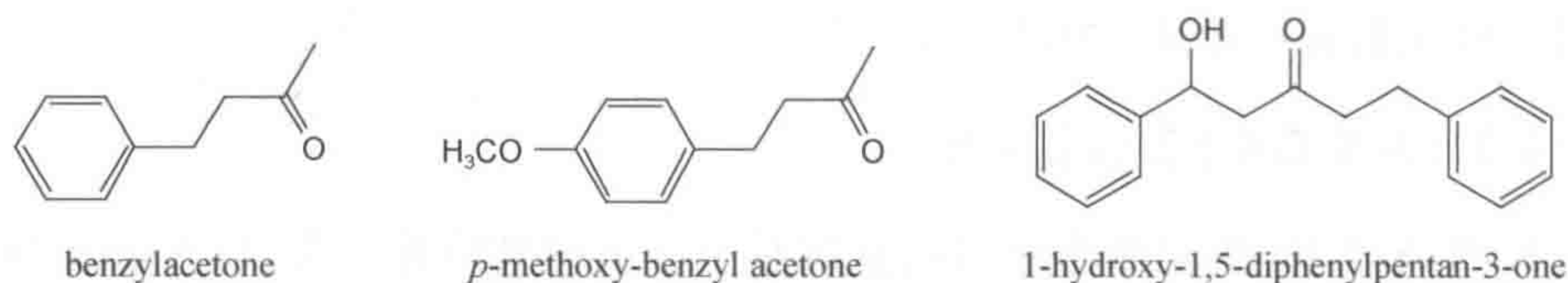


图 1-12 沉香中部分其他类型化合物的结构

Fig. 1-12 Structures of some other compounds from agarwood