

# 中草药现代研究

(第三卷)

中国医学科学院药物研究所 编著



北京医科大学中国协和医科大学联合出版社

# 中草药现代研究

(第三卷)

中国医学科学院药物研究所 编著

北京医科大学中国协和医科大学联合出版社

图书在版编目 (CIP) 数据

中草药现代研究 第3卷/中国医学科学院药物所编. —北京:北京医科大学、中国协和医科大学联合出版社, 1997

ISBN 7-81034-719-5

I. 中… II. 中… III. 中草药-中医现代化研究 IV. R28

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (97) 第 04352 号

中草药现代研究 (第三卷)

中国医学科学院药物研究所 编著

责任编辑: 沙世炎 袁钟

北京医科大学  
中国协和医科大学 联合出版社出版

昌平精工印刷厂印刷

新华书店北京发行所发行

787×1092 毫米 1/16 印张 28.75 彩插 10 千字 710

1997 年 8 月第一版 1997 年 8 月北京第一次印刷

印数: 1—3000

ISBN 7-81034-719-5/R·717

定 价: 80.00 元

## 《中草药现代研究》编辑委员会

主 编 宋振玉

副主编 周同惠 方起程 巢心明

编 委 (按姓氏笔划排列)

于德泉 方起程 朱蔚华 朱英和

刘耕陶 宋振玉 宋万志 冯孝章

何丽一 周同惠 张均田 赵知中

梁晓天 徐承熊 韩 锐 黄 量

巢心明 钮心懿 谢明智 谢晶曦

雷海鹏 鲁桂琛 黎莲娘

## 序

中国医学科学院药物研究所建所以来，遵循医药科学要为发展国民经济、防治疾病、保护人民健康服务的方针，通过艰苦奋斗，辛勤工作，努力提高学术水平，使药物研究取得较大的进展和显著成绩。30多年来在研制和寻找防治危害人民健康最严重的疾病和计划生育急需的新药及继承发扬中国医药学方面获得了一批重要成果，研制出新药60多种，获得部级以上科技成果奖120余项，与此同时还培养出一批科学人才，创造出较大的社会和经济效益，为提高人民健康水平，发展药学科学事业作出了贡献。

他们在继承我国传统医药学遗产的基础上，运用现代科学技术，吸取国际药学研究的新方法和新技术，对中草药进行了发掘、研究、整理和提高，不仅弘扬了祖国医药学，并从中研制出一批新药，发挥了防治疾病的作用，走出了一条适合我国国情和具有我国特色的新药研究途径。

为了总结这方面的经验，他们将这些年来的研究工作以学术著作的方式，加以编印，分卷出版，本书将以中草药品种为单元，分别阐述围绕该药各学科综合研究的内容。此书的出版对促进我国药学科学的学术交流提供有益的参考和借鉴，发挥积极的作用。为此，特为之作序。

陈敏章

1994年6月

# 前 言

中国医学科学院药物研究所建所以来，已走过 30 多年的漫长岁月，在一批有志于创建我国医药科学事业的科技工作者的努力下，从无到有，从小到大，走过了艰辛的创业之路，并探索出一条符合我国特色的药物科研道路，他（她）们按照“中国医药学是一个伟大的宝库，应当努力发掘，加以提高。”的精神，在研究其他药物的同时，把重点放在研究我国几千年来与疾病斗争有丰富经验的中医药和民间药上，用现代科学知识和方法发掘、整理和研究，并努力把它提高到新的水平。经过多年实践，取得了一些成果和经验，证明这条道路是符合我国国情，是发展我国药学事业及创制具有我国特色的防治疾病新药的有效途径。这些成绩的取得，得到国内外同行的重视和肯定。

我们从调查和整理我国传统中药和民间行之有效的民间药入手，对数十种中草药用现代科学技术开展了生物学、化学、药理学、生物化学、农学等学科的综合研究；对其化学成分进行分离提取，结构鉴定，药理作用及作用原理的研究，明确了其物质基础，肯定了疗效；有的还进行了人工合成，结构改造，从而创制出多个来源于中草药又高于母体结构（或先导化合物）的新药，如治疗心血管疾病药物降压灵、黄夹甙、当归素；神经系统和促进微循环药物山莨菪碱、樟柳碱；抗肿瘤药物三尖杉酯碱类，靛玉红、甲异靛及紫素（紫杉醇）；治疗气管炎药物杜鹃素、止咳酮；有男性节育药前途的新药棉酚；抗肝炎药物联苯双酯等。对一些依靠野生资源或栽培落后的珍稀贵重中药进行了引种驯化和栽培技术的研究，提高了产量和质量，如天麻、黄连、人参等。对来源于稀有野生动物的贵重中药麝香，在弄清成分及作用的基础上，研制出了人工代用品。对我国珍贵的药用真菌类中药如麦角、灵芝、冬虫夏草等用现代生物技术发酵培养的方法生产，从而开辟了广泛的用途。以上这些研究，无疑对发扬和发展我国医药科学事业作出了积极的贡献。

回顾我们走过的道路和所取得的成功经验及存在的问题，我们有责任遵循实事求是的科学态度，将我们的研究历程用学术著作的方式，编纂成书，陆续付印，以献给为这一事业而奉献的创业者和建设者，献给陆续参加到这一事业中来的新一代建设者，也将此谨献给全国的同行和关心我们的事业的国内外朋友，通过交流，增进了解，获得提高，共同为药学事业的发展 and 进步而努力奋斗。

我们将已经研究过的中草药，选择其中较重要的品种，总结其研究成果，分卷编印，第一、二卷已各收集 16 个品种，共三十二章；第三卷则为 18 种，从第三十三章开始到第五十章。各章均由原来的主要科研工作者撰写，每卷各章按拉丁学名字首为前后次序编排。此外，我所还曾对中医“活血化瘀”治则所用中草药进行了较深入的研究，故单列第五十一章作为总结。

由于大部分工作是较早完成的，其中血压单位原用 mmHg 柱，放射性原用 Ci 或 mCi，土地面积原用亩等，如改用 kPa，Bq 或  $m^2$  有困难，故保持原状。

书中难免有错误之处，欢迎各界朋友指正。

《中草药现代研究》编委会

1996 年 12 月

# 目 录

<b>第三十三章 沉香</b> .....	( 1 )
第一节 沉香的植物.....	( 1 )
第二节 沉香的化学.....	( 2 )
第三节 去氢白木香醇、异白木香醇及白木香醇的合成.....	( 22 )
第四节 白木香酸及其类似物的合成.....	( 23 )
第五节 沉香的药理.....	( 27 )
<b>第三十四章 鹰爪</b> .....	( 31 )
第一节 鹰爪的植物.....	( 31 )
第二节 鹰爪的化学.....	( 32 )
<b>第三十五章 射干</b> .....	( 38 )
第一节 射干的植物.....	( 38 )
第二节 射干的栽培技术.....	( 40 )
第三节 射干的化学.....	( 46 )
第四节 射干有效成分的分析.....	( 53 )
第五节 射干、川射干及白射干的药理和毒性比较.....	( 58 )
第六节 射干化学成分的抗炎作用.....	( 60 )
<b>第三十六章 紫堇</b> .....	( 63 )
第一节 紫堇的植物.....	( 63 )
第二节 紫堇属植物的化学.....	( 64 )
第三节 紫堇属植物中异喹啉生物碱的分析方法.....	( 70 )
第四节 北美黄连碱的药理.....	( 78 )
第五节 紫堇灵等异喹啉生物碱对小鼠实验性肝损伤的保护作用及其机理.....	( 82 )
<b>第三十七章 郁金、莪术和姜黄</b> .....	( 87 )
第一节 郁金、莪术和姜黄的本草学和植物学.....	( 87 )
第二节 姜黄属植物的化学.....	( 90 )
第三节 郁金、姜黄和莪术有效成分的分析.....	( 95 )
第四节 姜黄 ( <i>Curcuma longa</i> L) 根茎和块根的药理比较 .....	( 105 )
第五节 郁金、姜黄和莪术的药理初步对比.....	( 109 )
<b>第三十八章 吴茱萸</b> .....	( 111 )
第一节 吴茱萸的植物.....	( 112 )
第二节 吴茱萸的化学.....	( 113 )
第三节 吴茱萸生物碱的药理.....	( 119 )
<b>第三十九章 胡蔓藤</b> .....	( 123 )
第一节 胡蔓藤的植物.....	( 124 )
第二节 胡蔓藤的化学.....	( 125 )

第三节	胡蔓藤生物碱的分析·····	(147)
第四节	胡蔓藤碱甲 (humentenmine) 的毒理及药理作用·····	(150)
第五节	HPLC 法测定胡蔓藤生物碱甲在大鼠体内的分布·····	(153)
<b>第四十章</b>	<b>小叶买麻藤·····</b>	<b>(156)</b>
第一节	小叶买麻藤的植物·····	(156)
第二节	小叶买麻藤的化学·····	(157)
第三节	小叶买麻藤有效成分白藜芦醇 (1) 与异丹叶大黄素 (2) 的全合成·····	(167)
第四节	小叶买麻藤的药理·····	(169)
<b>第四十一章</b>	<b>藁本·····</b>	<b>(176)</b>
第一节	藁本的植物·····	(176)
第二节	藁本的化学·····	(178)
第三节	藁本化学成分分析·····	(183)
第四节	藁本的药理·····	(185)
<b>第四十二章</b>	<b>三七·····</b>	<b>(191)</b>
第一节	三七的植物·····	(191)
第二节	三七有效成分分析·····	(192)
第三节	三七的药理·····	(200)
<b>第四十三章</b>	<b>何首乌·····</b>	<b>(211)</b>
第一节	何首乌的植物·····	(211)
第二节	何首乌的化学·····	(213)
第三节	何首乌的药理·····	(221)
<b>第四十四章</b>	<b>毛白杨·····</b>	<b>(222)</b>
第一节	毛白杨的植物·····	(222)
第二节	毛白杨的化学·····	(222)
第三节	M-5 的抗炎作用·····	(226)
<b>第四十五章</b>	<b>照山白·····</b>	<b>(229)</b>
第一节	照山白的植物·····	(229)
第二节	照山白的化学·····	(234)
第三节	照山白黄酮、桉木毒素 I 和茛菪亭的分析方法·····	(236)
第四节	照山白的药理·····	(242)
第五节	照山白的临床·····	(245)
<b>第四十六章</b>	<b>黄芩·····</b>	<b>(248)</b>
第一节	黄芩的植物·····	(248)
第二节	黄芩的化学·····	(255)
第三节	黄芩的有效成分分析·····	(259)
第四节	黄芩与滇黄芩药理和毒性比较·····	(262)
第五节	黄芩甙对白三烯合成抑制及对肝脏损伤的保护作用·····	(264)
<b>第四十七章</b>	<b>一叶萩·····</b>	<b>(271)</b>
第一节	一叶萩的植物·····	(271)



第二节	一叶萩的生物学特性及栽培技术	(273)
第三节	从一叶萩叶子中提取分离一叶萩碱的方法	(277)
第四节	一叶萩碱的分析	(279)
第五节	一叶萩碱的化学结构和全合成	(284)
第六节	一叶萩碱的药理作用	(288)
第七节	一叶萩碱的代谢	(297)
第八节	一叶萩碱的临床	(302)
<b>第四十八章</b>	<b>红豆杉</b>	(305)
第一节	红豆杉的植物	(306)
第二节	红豆杉的化学	(309)
第三节	白豆杉的化学研究及其分类学问题	(322)
第四节	天然紫杉烷类二萜化合物核磁共振氢谱规律	(327)
第五节	紫杉醇分离方法的研究	(337)
第六节	紫杉醇的半合成	(340)
第七节	紫杉醇化学结构的光谱解析	(342)
第八节	紫杉醇及相关化合物的鉴别和定量分析	(346)
第九节	紫杉醇制剂及其初步稳定性实验	(349)
第十节	紫杉醇的抗肿瘤作用、生化药理及毒理学研究	(351)
第十一节	紫杉醇的临床	(357)
<b>第四十九章</b>	<b>华钩藤</b>	(361)
第一节	华钩藤的植物	(361)
第二节	华钩藤的化学	(367)
第三节	钩藤碱的药理	(376)
<b>第五十章</b>	<b>小蔓长春花</b>	(380)
第一节	小蔓长春花的植物	(380)
第二节	小蔓长春花的引种栽培	(381)
第三节	长春胺和长春辛的提取、分离和精制	(390)
第四节	长春胺及其杂质长春辛的分析以及质量规格	(393)
第五节	长春胺的临床	(399)
<b>第五十一章</b>	<b>活血化瘀中药研究</b>	(401)
第一节	活血化瘀复方研究	(401)
第二节	不同类型活血化瘀药的研究	(413)
第三节	活血化瘀单味药及其活性成分的药理研究	(420)
第四节	活血化瘀药的药理作用	(423)
第五节	活血化瘀治法作用原理和血瘀证现代概念	(435)
第六节	研究活血化瘀治法动物模型的建立和应用	(437)
第七节	活血化瘀中药研究途径	(444)

**附录:**

彩色图谱 (1~18)

## 第三十三章 沉 香

沉香为瑞香科植物沉香 (*Aquilaria agallocha* Roxb.) 或白木香 [*Aquilaria sinensis* (Lour.) Gilg.] 含有黑色树脂的木材。前种主产印度和马来西亚等地, 我国称其为进口沉香; 后者主产我国的广东、广西和海南诸省区, 称其为国产沉香。进口沉香能沉于水或半沉半浮, 而国产沉香大多不能沉于水中, 两者均有特殊香气, 味苦, 燃烧时有油渗出, 香气浓烈。

沉香为我国传统中药, 有降气温中、暖肾纳气的功能, 主要用于治疗喘息、呕吐、呃逆、脘腹胀痛、腰膝虚冷、大肠虚秘、小便气淋、男子精冷等症。国产沉香与进口沉香的功能和主要治疗疾病完全相同。

进口沉香化学成分的研究, 最早是印度学者的研究, 从其挥发油中分离鉴定了几个倍半萜类成分。日本学者也从沉香中分离得到苜基丙酮, 后又对挥发油进行仔细的深入研究, 得到一系列的倍半萜成分, 同时也自非挥发性部分中分离得到 2-苯乙基色酮类化合物。也得到一些四羟基四氢化的 2-苯乙基色酮以及 2-苯乙基色酮类化合物的二聚体和三聚体。

国产沉香在我们研究之前无人对其化学成分进行研究, 我们自 80 年代初开始对国产沉香的化学成分进行研究, 从其挥发油中分离得到十多个倍半萜成分; 从非挥发油成分中分离得到 9 个 2-苯乙基色酮类化合物, 并将国产沉香和进口沉香的挥发油的组成用气相色谱和薄层色谱进行了比较, 发现这两种沉香的挥发油的组成大体相同, 某些组分仅为量上的差别。从我们分离得到的 2-苯乙基色酮类成分与日本学者从进口沉香中分得的 2-苯乙基色酮比较, 两种沉香也是大体相同。因此根据化学研究的结果, 两种沉香差别不大。

我们对从挥发油中分离得到的成分, 如白木香酸及沉香螺旋醇进行初步的药理学筛选研究, 发现它们对神经系统的药理模型活性很强; 而 2-苯乙基色酮类经初步筛选证明有抗过敏的活性; 而苜基丙酮则是镇咳的有效成分, 国内已有商品称为止咳酮上市。

以上这些结果与沉香的传统用药的主治功能相吻合。这不仅为整理传统中药做出了一定贡献, 部分地说明传统中药沉香的治疗原理, 而且为从传统药物的研究中寻找新药提供了先导化合物, 使我国对沉香的研究提高到国际先进水平。

(杨峻山)

### 第一节 沉香的植物

沉香 (*Aquilaria agallocha* Roxb.) 和白木香系同科属植物。两者的含树脂木材均作为较常用中药沉香入药用。沉香始载于《名医别录》(公元 502~536 年), 列为上品。《唐本草》云其植物“叶似桔叶, 花白, 子似槟榔, 大如桑椹, 色紫而味辛。树皮青色, 木似榉柳”。并谓产“天竺单于国”; 《南方草木状》谓出“大秦”; 沈怀远《南越志》云“交州(交趾)有密香树”等, 均认为沉香产国外。至宋《图经本草》(公元 1062 年)谓沉香“今惟海南诸国及交广崖州有之”; 《本草衍义》亦谓“沉香木岭南诸群悉有之, 旁海诸州尤多”。该本草在叙述了

植物形态之后又详细介绍了山民采香的过程，其细节与今颇类似。根据植物分布分析，《唐本草》所言为植物沉香，而《图经本草》等所述即为白木香。故说明白木香的应用已有悠久的历史。

白木香的现代药学和采香工艺研究始于本世纪 50 年代末。

### 一、原植物

白木香 *Aquilaria sinensis* (Lour.) Gilg. (瑞香科) 别名：土沉香、六麻树、女儿香、莞香、牙香树。

常绿大乔木，高 10~15m。树皮灰褐色，小枝，叶柄和花序梗上均被柔毛。叶互生；叶片革质，长卵形、倒长卵形至椭圆形，长 5~14cm，有光泽，全缘，先端渐尖，基部楔形，叶背其平贴的绒毛，后脱落；叶柄短，长约 0.5cm。伞形花序顶生或腋生，小花梗长 0.5~1.2cm；花被钟形，管长 2~3mm，先端 5 裂，长圆形，长约 7mm，宽约 4mm；花被管喉部有鳞片 10 枚，与雄蕊互生，密被白色绒毛，基部成环状；雄蕊 10 枚。着生在花冠筒的喉部，花药长圆形，药隔宽，花丝粗壮；子房上位，卵形，二室，通常仅 1 枚胚珠发育，花柱极短，柱头大呈扁球形。蒴果木质，扁倒卵形，长 2.5~3cm，径约 1.5~2cm，下垂，密被灰白绒毛；花被宿存。种子 1 枚，棕黑色，长约 1cm，基部有延长的呈棕色的角状附属体，长约 2cm (彩图)。

花期 4~5 月。果期 7~8 月。生于平原和丘陵山坡的疏林中。分布于海南、广东和广西。

### 二、药材和采香工艺

中药沉香是白木香和沉香含有树脂的木材，以色黑、质重、入水下沉者为佳。进口沉香质坚硬，沉水、半沉水或浮水，不易折断，多呈长条状或片状，长 10~20cm，厚 1~3cm，表面黄棕色至暗棕色，略有光泽，表面有点状黑色油状物凝结，花纹不明显。气味浓郁。白木香药材质较轻，多浮水或半沉水，呈不规则片状或块状，不易折断，长 10~30cm，宽 5~8cm，表面凹凸不平，有明显的黑褐色树脂和木材相间的条纹，凹隙处呈朽木状，气微。

国产沉香的采收有天然和人工采香 2 种。前者是从天然枯朽的白木香木材中寻觅含树脂部分，此法已难觅但质量较优。人工方法采香有数种：

(一) 选择树干粗 30cm 以上的白木香树，于距地 1.5~2m 处顺干砍深 3~4cm 伤口若干处，伤口周围即逐渐分泌树脂，约数年后伤口呈棕黑色时砍收。此新伤口还可保留再次产香。

(二) 于树干上凿深度和直径各约 3~6cm 的口子 (俗称开口香)，用泥土封好待其产香。此法较上法产香较快。

(三) 将真菌接于树干上，促其产香，此法所得之沉香质较优，一般三年左右可得二或三级产品。

(陈毓亨)

## 第二节 沉香的化学

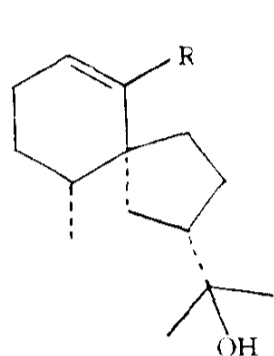
### 一、国产沉香的化学成分

国产沉香 (*Aquilaria sinensis*) 的化学成分主要分为两个类型，即挥发性成分和 2-苯乙基色酮类。

#### (一) 挥发性成分

我们从国产沉香的挥发油中分离得到白木香酸 (baimuxinic acid) (1)，白木香醛 (baimuxi-

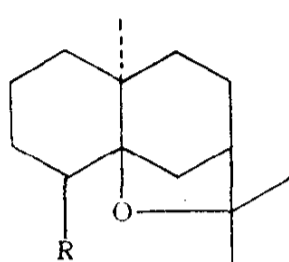
nal) (2), 沉香螺旋醇 (agarospirol) (3), 白木香醇 (baimuxinol) (4), 去氢白木香醇 (dehydrobaimuxinol) (5), 异白木香醇 (isobaimuxinol) (6), 白木香呋喃酸 (baimuxinfuranic acid) (7),  $\beta$ -沉香呋喃 ( $\beta$ -agarofuran) (10), 呋喃白木香醛 (sinenofuranal) (14a) 和呋喃白木香醇 (sinenofuranol) (14b) 等倍半萜类成分。同时也得到苜基丙酮 (benzylacetone) (35a), 对甲氧基苜基丙酮 (p-methoxybenzylacetone) (35b) 和茴香酸 (anisic acid) (36) 等。日本学者从产自我国广东的沉香挥发油中用GLC和GC-MS方法检出沉香螺旋醇(3), Jinkoheremol (20), kusunol (19), dihydrokaranone (21) 和白木香醛等成分, 它们的结构和中英文名如图 33-2-1 和表 33-2-1 所示。



1. R = COOH

2. R = CHO

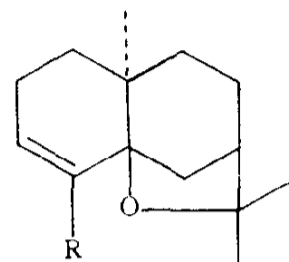
3. R = CH<sub>3</sub>



4. R = CH<sub>2</sub>OH

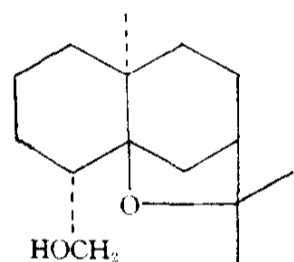
7. R = COOH

8. R = CH<sub>3</sub>

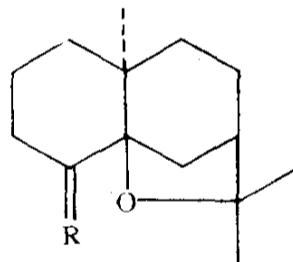


5. R = CH<sub>2</sub>OH

9. CH<sub>3</sub>

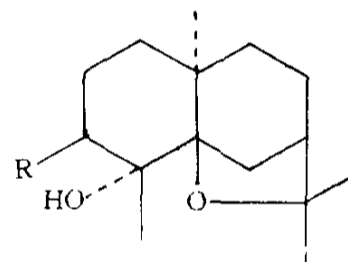


6



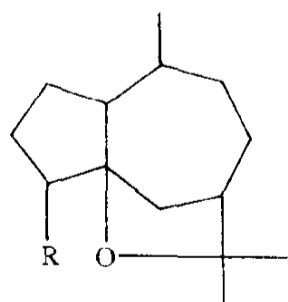
10. R = CH<sub>2</sub>

11. R = O



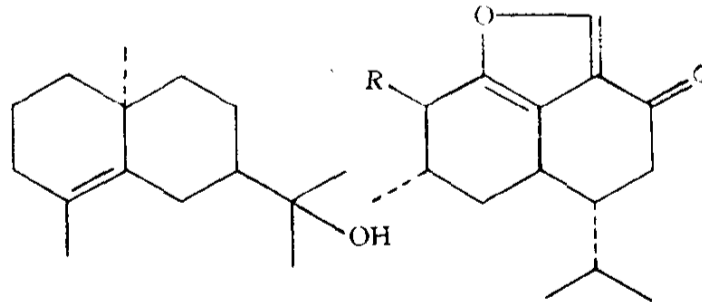
12. R = H

13. R = OH



14a. R = CHO

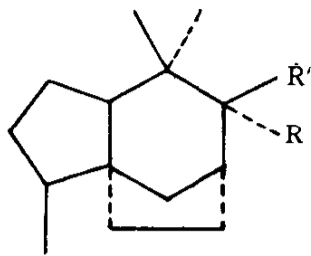
14b. R = CH<sub>2</sub>OH



15

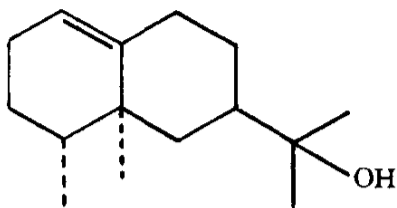
16. R = O

17. R = OH

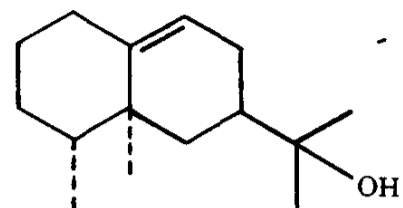


18a.  $R = \text{CH}_3, R' = \text{OH}$

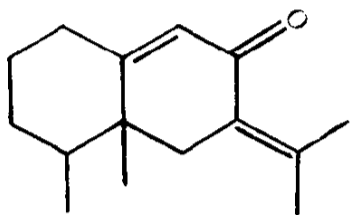
18b.  $R = \text{CH}_2\text{OH}, R' = \text{H}$



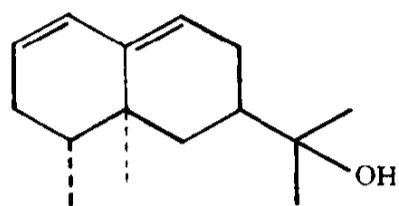
19



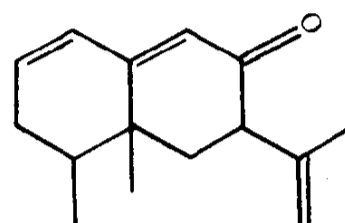
20



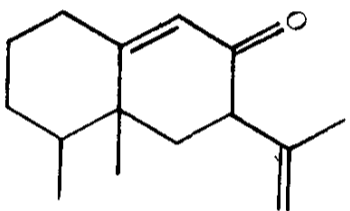
21



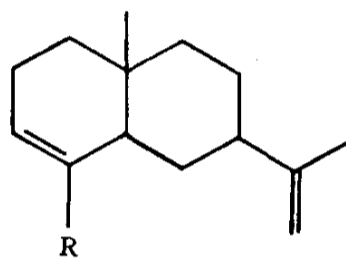
22



23

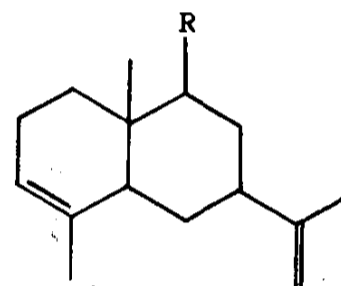


24



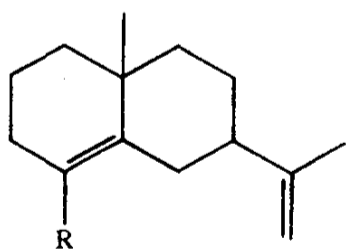
25a.  $R = \text{CHO}$

25b.  $R = \text{COOCH}_3$



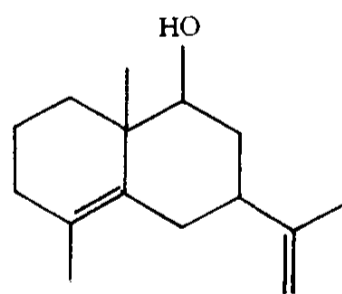
26a.  $R = \text{O}$

26b.  $R = \text{OH}$

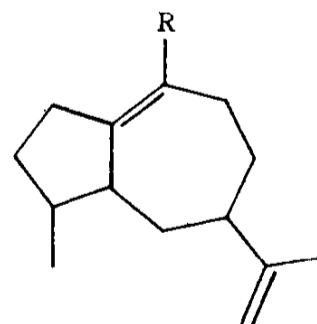


27a.  $R = \text{CHO}$

27b.  $R = \text{COOCH}_3$



28



29a.  $R = \text{CHO}$

29b.  $R = \text{CH}_2\text{OH}$

29c.  $R = \text{COOH}$

29d.  $R = \text{COOCH}_3$

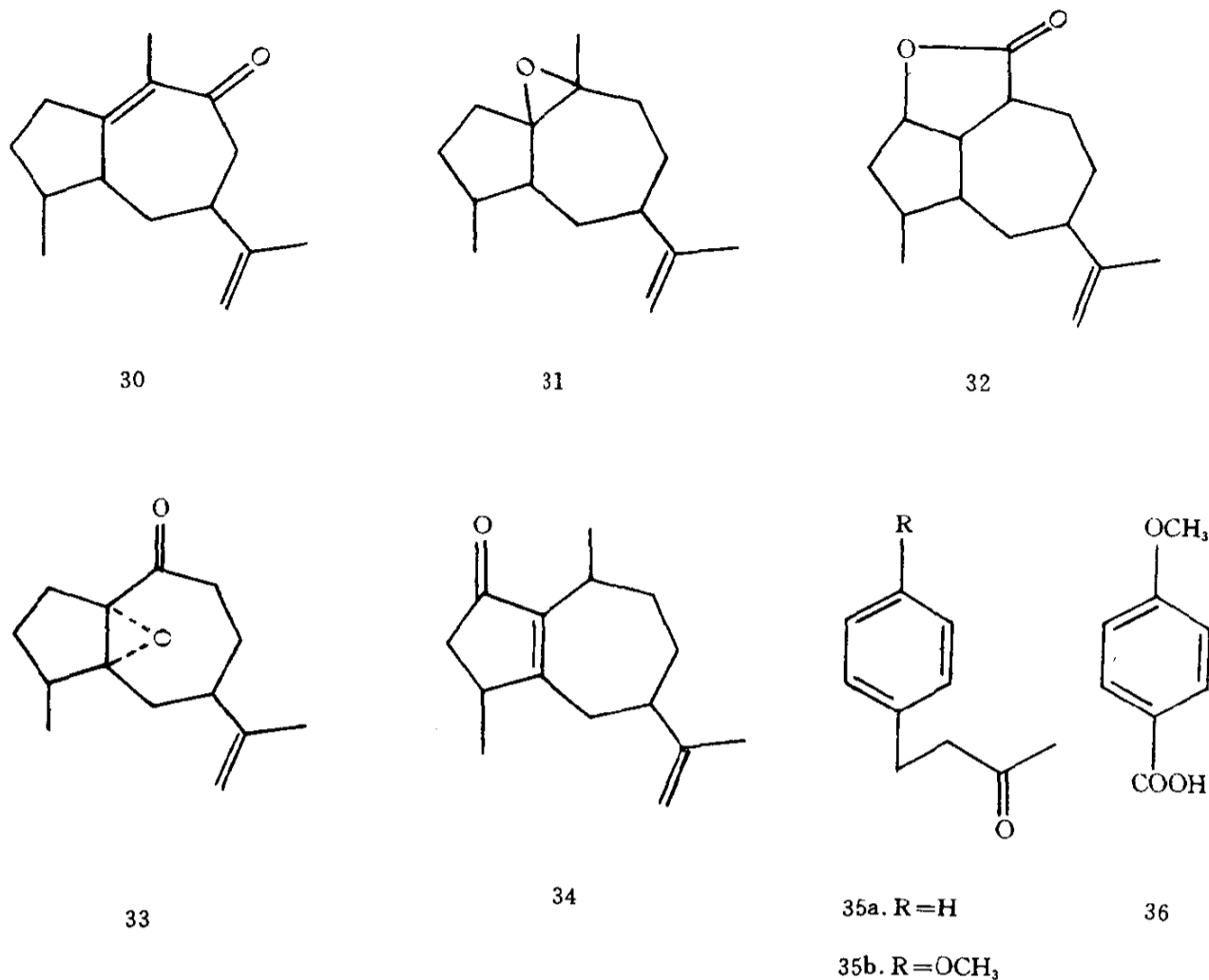


图 33-2-1 自沉香中得到的挥发性成分

表 33-2-1 自沉香中得到的挥发性成分

中文名	英文名	结构式
白木香酸	Baimuxinic acid	1
白木香醛	Baimuxinal	2
沉香螺旋醇	Agarospinol	3
白木香醇	Baimuxinol	4
去氢白木香醇	Dehydrobaimuxinol	5
异白木香醇	Isobaimuxinol	6
白木香呋喃酸	Baimuxinfuranic acid	7
二氢沉香呋喃	Dihydroagarofuran	8
$\alpha$ -沉香呋喃	$\alpha$ -Agarofuran	9
$\beta$ -沉香呋喃	$\beta$ -Agarofuran	10
去甲沉香呋喃酮	Nor-ketoagarofuran	11
4-羟基二氢沉香呋喃	4-Hydroxydihydroagarofuran	12
3, 4-二羟基二氢沉香呋喃	3, 4-Dihydroxydihydroagarofuran	13
呋喃白木香醛	Sinenofuranal	14a
呋喃白木香醇	Sinenofuranol	14b
(-)-10-表- $\gamma$ -桉醇	(-)-10-Epi- $\gamma$ -eudesmol	15
	Gmelofuran	16
	Agarol	17
	Jinkohol	18a
	Jinkohol II	18b
	Kusunol	19
	Jinkoheremol	20
	Dihydrokaranone	21

续表 33-2-1

中文名	英文名	结构式
	Dehydrojinkoheremol	22
	(+)-Karanone	23
	Neopetasone	24
	(-)-Selina-3, 11-dien-14-al	25a
	(-)-Methyl selina-3, 11-dien-14-oate	25b
	(-)-Selina-3, 11-dien-9-one	26a
	(+)-Selina-3, 11-dien-9-ol	26b
	(+)-Selina-4, 11-dien-14-al	27a
	(+)-Methyl selina-4, 11-dien-14-oate	27b
	Methyl 9-hydroxyselina-4, 11-dien-14-oate	28
	(-)-Guaia-1 (10), 11-dien-15-al	29a
	(-)-Guaia-1 (11), 11-dien-15-ol	29b
	(-)-Guaia-1 (10), 11-dien-15-carboxylic acid	29c
	Methyl guaia-1 (10), 11-dien-15-carboxylate	29d
	(+)-Guaia-1 (10), 11-dien-9-one	30
	(-)-1, 10-Epoxy-guaia-11-ene	31
	(-)-Guaia-1 (10), 11-dien-15, 2-olide	32
	(+)-1, 5-Epoxy-nor-ketoguaia-11-ene	33
	(-)-Rotundone	34
苯基丙酮	Benzylacetone	35a
对甲氧基苯基丙酮	p-Methoxybenzylacetone	35b
茴香酸	Anisic acid	36

## (二) 2-苯乙基色酮类成分

我们从去掉挥发油的国产沉香的乙醇提取物中得到 9 个色酮类衍生物:

2-(2-苯乙基)色酮 (37), 白色针晶, mp 65°C。UV:  $\lambda_{\max}$  (log $\epsilon$ ) nm 223 (4.39), 264 (3.97) (sh), 294 (3.92), 302 (3.88)。IR (KBr)  $\text{cm}^{-1}$ : 1642, 1600, 1460, 1325。 $^1\text{H-NMR}$  和  $^{13}\text{C-NMR}$  见表 33-2-2, 33-2-3。MS: m/z 250, 91, 65。

6-羟基-2-(2-苯乙基)色酮 (38)。无色针晶, mp 214~215°C。UV:  $\lambda_{\max}$  (log $\epsilon$ ) nm 227 (4.42), 240 (4.39) (sh) 272 (3.91) (sh), 330 (3.81)。IR (KBr)  $\text{cm}^{-1}$ : 3270, 1640, 1620, 1602, 1583, 1470。 $^1\text{H-NMR}$  和  $^{13}\text{C-NMR}$  见表 33-2-2, 33-2-3。MS: m/z 266, 147, 136, 128, 108, 91, 80, 65。

6-甲氧基-2-(2-苯乙基)色酮 (39), 无色针晶, mp 68~70°C, UV:  $\lambda_{\max}$  (log $\epsilon$ ) nm 227 (4.51), 240 (4.50), 272 (3.90) (sh), 323 (3.90)。IR (KBr)  $\text{cm}^{-1}$ : 1640, 1607, 1600, 1575, 1478。 $^1\text{H-NMR}$  和  $^{13}\text{C-NMR}$  见表 33-2-2 和 33-2-3。MS: m/z 280, 161, 150, 135, 128, 121, 107, 91, 79, 65。

6, 7-二甲氧基-2-(2-苯乙基)色酮 (40), 无色针晶, mp 118~120°C。UV:  $\lambda_{\max}$  (log $\epsilon$ ) nm 233 (4.49), 278 (4.07), 314 (4.10)。IR (KBr)  $\text{cm}^{-1}$ : 1640, 1600, 1580, 1500, 1460, 1455, 1420, 1380。 $^1\text{H-NMR}$  和  $^{13}\text{C-NMR}$  见表 33-2-2 和 33-2-3。MS: m/z 310, 219, 191, 181, 180, 165, 147, 146, 137, 121, 91, 65。

6-甲氧基-2-[2-(3'-甲氧基苯)乙基]色酮 (41), 无色针晶, mp 97~99°C。UV:  $\lambda_{\max}$  (log $\epsilon$ ) nm 225 (4.55), 240 (4.46) (sh), 273 (3.97) (sh), 322 (3.88)。IR (KBr)  $\text{cm}^{-1}$ :

表 33-2-2 2-苯乙基色酮衍生物的氢谱(<sup>1</sup>H-NMR)数据

H	37	38	39	40	41	42	43	44	45	46	47
3	6.12s	6.30s	6.32s	6.33s	6.34s	6.18s	6.10s	6.13s	6.13s	6.10s	6.07s
5	8.17m	8.04t(1.4)**	7.77d(3.2)	7.75s	7.77d(3.2)	7.83d(3.0)	7.48s	7.55d(3.0)	8.17dd(7.8, 1.5)	—	—
6	7.37m(8H)*	—	—	—	—	—	—	—	7.37t(7.8)	6.64d(8.83)	6.54d(8.73)
7	—	7.48m(2H)	7.36m(2H)	—	7.36m(2H)	7.24dd(9.0, 3.0)	—	7.24dd(9.1, 1.0)	7.64td(7.8, 1.5)	7.13d(8.83)	7.15d(8.73)
8	—	—	—	7.05s	—	7.37d(9.0)	6.84s	7.37d(9.1)	7.43d(7.8)	—	—
2'	—	7.27m(5H)	7.27m(5H)	7.30m(5H)	6.90m(2H)	7.08m	7.08m	7.11m	7.11m	7.31m(5H)	7.14m
3'	—	—	—	—	—	6.78m	6.80m	6.82m	6.82m	—	6.78m
4'	—	—	—	—	7.21m(2H)	—	—	—	—	—	—
5'	—	—	—	—	—	6.78m	6.80m	6.82m	6.82m	—	6.78m
6'	—	—	—	—	—	7.08m	7.08m	7.11m	7.11m	—	7.14m
7'	3.05m(4H)	2.92m(4H)	2.92m(4H)	2.95m(4H)	2.94m(4H)	2.95m(4H)	2.92m(4H)	3.00m	3.00m	3.03m(4H)	2.98m(4H)
8'	—	—	—	—	—	—	—	2.89m	2.89m	—	—
OCH <sub>4</sub>	—	—	3.69s	3.76s	3.68s	3.77s	3.75s	3.89s	3.77s	—	3.68s
	—	—	3.86s	3.70s	—	—	3.96s	3.78s	—	—	—
	—	—	—	—	—	—	3.98s	—	—	—	—

\* 括号内的 8H 表示氢的数目,下同。

\*\* 括号内的数字表示偶合常数,单位为 Hz。下同。



1650, 1612, 1605, 1592, 1582, 1490, 1470, 1435, 1370, 1360。<sup>1</sup>H-NMR 和<sup>13</sup>C-NMR 见表 33-2-2 和 33-2-3。MS: m/z 310, 295, 281, 190, 160, 151, 150, 121, 107, 106, 91。

6-羟基-2-[2-(4'-甲氧基苯)乙基]色酮(42), 无色块状晶, mp. 167~168°C。UV:  $\lambda_{\max}$  (log $\epsilon$ ) nm 226 (4.46), 240 (4.33) (sh), 274 (3.88) (sh), 330 (3.78), IR (KBr)  $\text{cm}^{-1}$ : 3300, 1640, 1610, 1587, 1575, 1500。<sup>1</sup>H-NMR 和<sup>13</sup>C-NMR 见表 33-2-2 和 33-2-3。MS: m/z 296, 176, 175, 148, 147, 137, 136, 135, 122, 121, 115, 108, 107, 106, 91。

6, 7-二甲氧基-2-[2-(4'-甲氧基苯)乙基]色酮(43), 无色针晶 mp 88~90°C。UV:  $\lambda_{\max}$  (log $\epsilon$ ) nm 230 (4.49), 278 (4.10) 314 (4.08), IR (KBr)  $\text{cm}^{-1}$ : 1640, 1600, 1500, 1469, 1455, 1420。<sup>1</sup>H-NMR 和<sup>13</sup>C-NMR 见表 33-2-2 和 33-2-3。MS: m/z 340, 310, 309, 279, 220, 219, 192, 191, 180, 147, 122, 121, 91。

5, 8-二羟基-2-(2-苯乙基)色酮(46), 无色块状结晶, mp 159~160°C。UV:  $\lambda_{\max}$  (log $\epsilon$ ) nm 225 (4.46), 240 (4.47), 256 (4.40) (sh), 285 (3.67) (sh), 305 (3.61), 356 (3.72)。IR (KBr)  $\text{cm}^{-1}$ : 3400, 1640, 1606, 1595, 1575, 1480, 1430, 1383, 1350, 1335, 1280。<sup>1</sup>H-NMR 和<sup>13</sup>C-NMR 见表 33-2-2 和表 33-2-3。MS: m/z 282, 191, 163, 152, 135, 124, 107, 91, 65。

5, 8-二羟基-2-[2-(4'-甲氧基苯)乙基]色酮(47), 无色针状结晶, mp. 172~180°C。UV:  $\lambda_{\max}$  (log $\epsilon$ ) nm 224 (4.34), 237 (4.28), 255 (4.20), 282 (3.53)(sh), 305 (3.38), 358 (3.53)。IR (KBr)  $\text{cm}^{-1}$ : 3400, 1650, 1610, 1590, 1560, 1506, 1488, 1402, 1370, 1340, 1235, 1225, 840。<sup>1</sup>H-NMR 和<sup>13</sup>C-NMR 见表 33-2-2 和 33-2-3。MS: m/z 312, 282, 163, 122, 121, 96, 91, 77。

表 33-2-3 2-苯乙基色酮衍生物的碳谱 (<sup>13</sup>C-NMR) 数据\*

C	37	38	39	40	41	42	43	44	45	46	47
2	168.32	168.30	168.34	167.80	168.56	167.95	167.80	168.27	168.50	170.14	171.83
3	110.22	108.64	109.61	109.47	109.64	108.33	109.47	109.55	110.21	108.82	109.73
4	178.03	176.67	177.35	177.48	177.56	176.40	177.48	178.15	178.10	183.94	184.66
5	124.94	107.50	105.72	104.28	105.75	107.57	104.28	104.80	124.92	158.71	153.40
6	125.67	154.58	157.12	147.48	157.16	154.58	147.48	151.33	125.66	110.53	111.83
7	133.43	122.72	123.03	154.36	123.16	122.31	154.36	123.50	133.42	122.74	122.94
8	117.83	119.41	119.73	99.51	119.78	118.84	99.51	119.24	117.81	138.90	138.77
9	156.45	149.59	151.41	152.56	151.50	149.52	152.56	156.82	156.46	152.92	146.07
10	123.79	123.95	124.91	116.76	124.91	123.83	116.76	124.34	123.79	111.51	112.88
1'	139.73	140.06	140.57	139.72	142.20	131.64	131.78	131.80	131.75	140.23	133.28
2'	128.63	128.34	128.91	128.62	114.59	128.93	129.21	129.24	129.24	128.84	130.63
3'	128.29	128.29	128.75	128.24	160.40	113.64	113.98	114.06	114.06	128.57	115.08
4'	126.54	126.18	126.76	126.52	112.34	157.65	158.27	158.28	158.32	126.75	159.60
5'	128.29	128.29	128.75	128.24	129.99	113.64	113.98	114.06	114.06	128.57	115.08
6'	128.63	128.34	128.91	128.62	121.03	128.93	129.21	129.24	129.24	128.84	130.63
7'	36.02	34.80	35.76	36.03	35.79	34.84	36.32	36.38	36.30	35.69	37.03
8'	32.94	32.06	32.94	33.07	33.79	31.05	32.20	32.21	32.07	32.72	32.83
OCH <sub>3</sub>	----	----	55.61	56.42	55.69	54.68	56.42	55.29	55.16		55.83
				56.33	55.10		56.33	55.93			
							55.22				

\* 化合物 37, 40, 43, 44, 45 在 CDCl<sub>3</sub> 中测定; 38, 42 在 DMSO-d<sub>6</sub> 中测定; 39, 41, 46 在 C<sub>5</sub>D<sub>5</sub>N 中测定; 47 在 (CD<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CO 中测定。