

# 剑叶血竭素——国产血竭中一个新的二聚查耳酮

周志宏, 王锦亮\*, 杨崇仁

(中国科学院昆明植物研究所植物化学开放实验室, 云南 昆明 650204)

**摘要:** 目的 研究国产商品血竭的活性成分。方法 用甲醇提取, Sephadex L-20, MCI gel 和硅胶柱色谱进行分离纯化, 用现代波谱学方法进行结构鉴定。结果 从国产雨林牌血竭的甲醇浸提物中得到 9 个查耳酮化合物, 分别鉴定为: 1-[5-(2, 4, 4'-三羟基二氢查耳酮基)]-1-对羟基苯基-3-(2-甲氧基-4-羟基苯基)-丙烷 (1), 2'-methoxysocotrin-5'-ol (2), socotrin-4'-ol (3), 2-甲氧基-4, 4'-二羟基二氢查耳酮 (4), 2, 4, 4'-三羟基二氢查耳酮 (5), 2, 4, 4'-三羟基-6-甲氧基二氢查耳酮 (6), 2', 4', 4-三羟基查耳酮 (7), 2-甲氧基-4, 4'-二羟基查耳酮 (8), 2'-甲氧基-4', 4-二羟基查耳酮 (9)。结论 1 为一新的查耳酮二聚体, 命名为剑叶血竭素 (cochininenin), 2 - 9 为首次从该血竭中分离得到。

**关键词:** 云南血竭; 剑叶龙血树; 龙舌兰科

中图分类号: R284.1; R284.2 文献标识码: A 文章编号: 0513 - 4870(2001)03 - 0200 - 05

血竭为伤科要药, 又名麒麟竭、渴留、海蜡等, 在《雷公炮灸论》、《圣惠方》、《滇南本草》、《唐本草》、《本草纲目》等历代医药书中都有记载, 作为中药使用已有 1500 多年的历史, 该药性平, 味甘、咸, 有活血祛瘀、消肿止痛、收敛止血之功效, 主要用于外伤出血、溃疡不敛、跌打损伤、瘀滞作痛等证。血竭的基原包括棕榈科 (Palmae)、龙舌兰科 (Agavaceae)、豆科 (Leguminosae) 和大戟科 (Euphorbiaceae) 等 4 科 5 属 10 余种不同植物的树脂, 历来药源依赖进口。国产血竭据谢宗万先生考证由剑叶龙血树 [*Dracaena cochinchinensis* (Lour.) S.C.Chen] 树脂所制, 该血竭在云南地区使用迄今已有 500 年历史, 是我国传统药用血竭品种之一, 但在近代失传, 未见利用。70 年代, 我国著名植物学家蔡希陶先生在云南省孟连县重新发现剑叶龙血树资源可提制血竭, 将其开发为药品以代替进口血竭, 并于 1974 年载入云南省药品地方标准<sup>[1]</sup>。目前, 国产血竭已替代进口血竭在各地区广泛使用, 但国产血竭的化学研究工作相对滞后, 严重影响了血竭新剂型新产品的开发, 前文<sup>[2,3]</sup>曾报道了国产血竭的一些初步化学研究工作, 本文继续报道从国产血竭中分离的 9 个查

耳酮类化合物, 其中 1 个为新的查耳酮二聚体, 命名为剑叶血竭素 (cochininenin)。

化合物 1 黄褐色无定形粉末, 高分辨离子 FAB-MS 质谱测定的准分子离子峰为  $m/z$  513.1883 (计算值为 513.1913), 提示其分子式为  $C_{31}H_{30}O_7$ ; 红外光谱  $3367\text{ cm}^{-1}$  有羟基吸收的宽带峰;  $1600$  和  $1510\text{ cm}^{-1}$  有苯环的骨架振动吸收峰;  $^1\text{H}$  和  $^{13}\text{C}$  NMR 谱图表明 1 结构中含 4 个苯环, 其中两个为 1, 4 位二取代苯基, 一个为 1, 2, 4 位三取代苯基, 另一个 1, 2, 4, 5 位四取代苯基。通过 HMQC, HMBC 和 NMR 谱图可将这些苯环相应的质子信号和碳信号进行归属 (图 1)。除甲氧基质子及其碳信号外, 位于低场区的羰基 ( $\text{C}=\text{O}$ ) 和高场区的 4 个亚甲基和 1 个次甲基信号, 可推定 1 的骨架为二聚查耳酮。两个查耳酮结构单元根据图 1 所示的 HMBC, NMR 谱图  $^{13}\text{C}-^1\text{H}$  相关信号分别指定为 A 单元和 B 单元。B 单元中的次甲基  $\rho$  的质子信号 ( $\delta_{\text{H}} 4.11, \text{t}, J=8.0\text{ Hz}$ ) 与 A 单元中  $\text{C}-5$  ( $\delta_{\text{C}} 124.7$ ) 有远程相关信号, 表明 A 单元和 B 单元是通过  $\text{C}-5$  和  $\text{C}-\rho$  相连接的。B 单元中质子  $\beta'-\text{H}$  ( $\delta_{\text{H}} 2.38, 2\text{H}, \text{m}$ ) 和  $6''-\text{H}$  ( $\delta_{\text{H}} 6.77, 1\text{H}, \text{d}, J=8.2\text{ Hz}$ ) 信号均与碳信号  $\delta_{\text{C}} 159.7$  有相关点, 提示该碳信号为  $\text{C}-2''$ , 而甲氧基质子信号 ( $\delta_{\text{H}} 3.71, 3\text{H}, \text{s}$ ) 又与该碳信号  $\delta 159.7$  有相关点, 表明甲氧基连接在  $\text{C}-2''$  上。因此, 1 的结构确定为 1-[5-(2, 4, 4'-三羟基二氢查耳酮基)]-1-对羟基苯基-3-(2-甲氧基-4-羟基苯基)-丙烷, 命名为剑叶血竭素 (Cochininenin), 为一新的天然产物。

收稿日期: 2000-09-19

基金项目: 云南省科委应用基础研究基金资助项目 (97C037Q)

作者简介: 周志宏, 博士, 现址: 深圳市生物谷科技有限公司药物研究院, (E-mail: Zhouzh9@163.net)。

\* 通讯作者 Tel: (0871) 5216614, Fax: (0871) 5150227,

E-mail: wangjl300@163.net



馏份 I 至 IX。馏分 I 用 MCI gel 柱色谱, 分别以 H<sub>2</sub>O 及 10%, 20%, 30%, 40%, 50% MeOH 各 500 mL 洗脱, 所得的第 6 馏分以 50% MeOH 为洗脱剂用 Sephadex LH-20 色谱纯化得 1 (145 mg)。馏分 IV 以 30% MeOH 为洗脱剂经 MCI gel 柱色谱纯化得 6 (32 mg)。馏分 IX 以 60% EtOH 为洗脱剂经 Sephadex LH-20 柱色谱纯化得 4 (90 mg)。取样品 B (100 g), 以石油醚- Me<sub>2</sub>CO (5: 3) 为洗脱剂用 200 - 300 目硅胶柱色谱, 得馏分 I - VIII。馏分 I 以石油醚- Me<sub>2</sub>CO (5: 3) 为洗脱剂用 40 目硅胶柱色谱, 所得的第 3 馏分再以 95% EtOH 为洗脱剂用 Sephadex LH-20 柱纯化得 7 (110 mg); 第 4 馏分以 60% EtOH 为洗脱剂用 Sephadex LH-20 反复柱色谱纯化得 8 (80 mg); 第 6 馏分以 30% EtOH 600 mL 50% EtOH 500 mL 为洗脱剂用 Sephadex LH-20 柱色谱纯化得 9 (120 mg)。馏分 V 以 CHCl<sub>3</sub>- MeOH (9: 1) 为洗脱剂经 200 - 300 目硅胶色谱, 其所得第 2 馏分以 95% EtOH 为洗脱剂用 Sephadex LH-20 反复柱色谱纯化, 得 5 (65 mg); 第 4 馏分分别以 30% 和 60% EtOH 为洗脱剂用 Sephadex LH-20 柱色谱纯化, 得 2 (90 mg); 第 5 馏分以 50% EtOH 为洗脱剂用 Sephadex LH-20 反复柱色谱纯化, 得 3 (105 mg)。

2 鉴定

化合物 1 灰白色无定形粉末, 负离子 HRFAB<sup>+</sup> MS, m/z: 513.1883 [M(C<sub>31</sub>H<sub>30</sub>O<sub>7</sub>) - H]<sup>-</sup>; IR cm<sup>-1</sup>: 3367, 1654, 1600, 1510, 1437, 1366, 1283, 1209, 1169, 1113, 1093, 1036, 983, 952, 834; UVλ<sub>max</sub><sup>MeOH</sup> nm: 205, 216.5, 280; <sup>13</sup>C 和 <sup>1</sup>H NMR 数据见表 1 和表 2。

化合物 2 灰白色无定形粉末; 负离子 FAB<sup>-</sup> MS, m/z: 527 [M(C<sub>32</sub>H<sub>32</sub>O<sub>7</sub>) - H]<sup>-</sup>; IR cm<sup>-1</sup>: 3393, 1615, 1598, 1511, 1436, 1272, 1156, 1117, 1035, 954, 832; UVλ<sub>max</sub><sup>MeOH</sup> nm: 209, 219, 285.5; <sup>13</sup>C 和 <sup>1</sup>H NMR 数据见表 1 和表 2。

化合物 3 黄褐色无定形粉末; 负离子 FAB<sup>-</sup> MS, m/z 511 [M - H]<sup>-</sup>; IR cm<sup>-1</sup>: 3388, 1614, 1511, 1455, 1235, 1199, 1114, 1036, 955, 832; UVλ<sub>max</sub><sup>MeOH</sup> nm: 207.5, 218.5, 279.5; <sup>13</sup>C 和 <sup>1</sup>H NMR 数据见表 1 和表 2。

化合物 4 灰白色无定形粉末; 负离子 FAB<sup>-</sup> MS, m/z 271 [M(C<sub>16</sub>H<sub>16</sub>O<sub>4</sub>) - H]<sup>-</sup>; IR (KBr) cm<sup>-1</sup>: 3398, 1657, 1620, 1596, 1573, 1511, 1470, 1432,

Tab 1 <sup>13</sup>CNMR spectral data of compounds 1 - 3

C	1	2	3	C	1	2	3
1	119.7			α'	37.3		
2	154.9 <sup>*</sup>	78.7	78.6	β'	29.5		
3	103.9	31.3	31.4	ρ	43.2	43.3	43.8
4	154.5 <sup>*</sup>	25.5	26.1	1''	123.4	123.3	123.3
5	124.7	129.4	126.0	2''	159.7	159.7	159.7
6	130.2	126.4	126.6	3''	99.9	99.9	99.9
7		154.8	152.7	4''	157.5	157.5	157.5
8		103.9		5''	107.6	107.6	107.7
9		154.7	152.0	6''	131.1	131.1	131.1
10		113.9	113.4	1'''	138.5	138.3	138.2
1'	130.0	136.5	134.8	2'''	130.0	130.1	130.1
2'	132.0	148.5	128.2	3'''	115.7	115.8	115.8
3'	116.2	112.7	116.0	4'''	157.5	155.9	156.0
4'	163.7	118.6	157.8	5'''	115.7	115.8	115.8
5'	116.2	147.4	116.0	6'''	130.0	130.1	130.1
6'	132.0	114.3	128.2	C <sub>2</sub> OCH <sub>3</sub>		55.7	
α	40.0	37.1	37.3	C <sub>2</sub> OCH <sub>3</sub>	55.7	56.5	55.7
β	27.0	29.5	29.5				
C=O	202.4						

Tab 2 <sup>13</sup>CNMR spectral data of compounds 4 - 9

C	4	5	6	7	8	9
α	38.9	39.9	39.6	118.6	119.6	125.2
β	25.5	26.4	19.9	145.2	141.3	144.1
C=O	200.1	202.0	202.8	193.2	191.8	193.1
1	120.6	120.0	108.3	127.9	116.5	128.1
2	158.3	157.0	157.5	131.7	162.2	131.3
3	98.8	103.6	92.0	117.0	100.1	116.9
4	156.2	157.5	160.5	161.7	163.5	161.3
5	106.5	107.5	96.6	117.0	109.5	116.9
6	130.2	131.6	158.0	131.7	131.7	131.3
1'	129.0	129.9	130.0	114.0	131.3	121.0
2'	130.7	131.9	132.1	168.2	132.1	162.6
3'	115.1	116.1	116.1	104.2	116.5	100.4
4'	161.5	163.5	163.7	167.7	164.1	165.0
5'	115.1	116.1	116.1	110.1	116.5	100.3
6'	130.7	131.9	132.1	133.3	132.1	133.7
OCH <sub>3</sub>	55.0		55.8		56.1	56.2

1252, 1213, 1177, 1153, 1116, 1035, 984, 953, 837, 824, 801; UVλ<sub>max</sub><sup>MeOH</sup> nm: 204, 219, 279; <sup>13</sup>C 和 <sup>1</sup>H NMR 数据见表 3 和表 4。

化合物 5 灰白色无定形粉末; 负离子 FAB<sup>-</sup> MS, m/z 241 [M(C<sub>15</sub>H<sub>14</sub>O<sub>4</sub>) - H]<sup>-</sup>; IR cm<sup>-1</sup>: 3232, 1654, 1597, 1512, 1455, 1366, 1299, 1285, 1248, 1214, 1164, 1158, 1108, 1044, 974, 950, 823, 835, 804; UVλ<sub>max</sub><sup>MeOH</sup> nm: 204.5, 217.5, 279.5; <sup>13</sup>C 和 <sup>1</sup>H NMR 数据见表 3 和表 4。

化合物 6 黄色粉末; 负离子 FAB<sup>-</sup> MS, m/z 255

[ M(C<sub>15</sub>H<sub>12</sub>O<sub>4</sub>) - H ]<sup>-</sup>; IR cm<sup>-1</sup>: 3387, 1629, 1607, 1585, 1543, 1513, 1291, 1228, 1214, 1166, 1144, 1032, 933, 798; UVλ<sub>max</sub><sup>MeOH</sup> nm: 206.5, 368.5; <sup>13</sup>C和<sup>1</sup>H NMR数据见表3和表4。

化合物7 黄色粉末; 负离子 FAB-MS, m/z 269

[ M(C<sub>16</sub>H<sub>14</sub>O<sub>4</sub>) - H ]<sup>-</sup>; IR cm<sup>-1</sup>: 3418, 1697, 1646, 1603, 1507, 1470, 1368, 1287, 1217, 1167, 1072, 1029, 985, 959, 911, 841; UVλ<sub>max</sub><sup>MeOH</sup> nm: 203, 303, 366; <sup>13</sup>C和<sup>1</sup>H NMR数据见表3和表4。

化合物8 黄色粉末; 负离子 FAB-MS, m/z 269

[ M(C<sub>16</sub>H<sub>14</sub>O<sub>4</sub>) - H ]<sup>-</sup>; IR cm<sup>-1</sup>: 3798, 1650, 1607, 1513, 1475, 1168, 1120, 826; UVλ<sub>max</sub><sup>MeOH</sup> nm: 205.5, 230.5, 350.5; <sup>13</sup>C和<sup>1</sup>H NMR数据见表3和表4。

化合物9 灰白色无定形粉末; 负离子 FAB-

MS, m/z 287 [ M(C<sub>16</sub>H<sub>16</sub>O<sub>5</sub>) - H ]<sup>-</sup>; IR cm<sup>-1</sup>: 3323, 1656, 1600, 1512, 1455, 1368, 1098, 1014, 987, 835; UVλ<sub>max</sub><sup>MeOH</sup> nm: 208.5, 278.5; <sup>13</sup>C和<sup>1</sup>H NMR数据见表3和表4。

Tab 3 <sup>1</sup>H NMR spectral data of compounds 1 - 3

H	1	2	3
2		4.78, t(7.8)	4.82, m
3	6.27, s	2.03, m	2.00, m
4		2.55, 2.80, m	2.66, 2.80, m
5		6.80, m	6.71, s
6	6.83, s		
8		6.24, s	
α	3.10, t(7.0)	2.02, m	2.06, m
β	2.84, t(7.0)	2.43, m	2.43, t(8.5)
ρ	4.11, t(8.0)	4.18, t(7.6)	4.21, t(8.5)
α'	2.04, m		
β'	2.38, m		
2'	7.82, d(8.2)		7.21, d(8.0)
3'	6.77, d(8.2)	6.80, m	6.76, d(8.0)
4'	6.80, m		
5'	6.77, d(8.2)		6.76, d(8.0)
6'	7.82, d(8.2)	6.84, d(8.2)	7.21, d(8.0)
3''	6.36, d(2.4)	6.63, s	6.35, d(1.0)
5''	6.26, dd(2.4, 8.4)	6.23, d(7.2)	6.25, dd(1.0, 8.4)
6''	6.77, d(8.4)	6.80, m	6.80, d(8.4)
2'''	7.02, d(8.2)	7.04, d(8.4)	7.08, d(8.5)
3'''	6.64, d(8.2)	6.65, d(8.4)	6.67, d(8.5)
OCH <sub>3</sub>	3.71, s	3.67, 3.73, s	3.70, s

Tab 4 <sup>1</sup>H NMR spectral data of compounds 4 - 9

H	4	5	6	7	8	9
α	3.30, t(9.0)	3.13, t, (8.0)	3.02, t(8.2)	7.57, d(15.4)	7.57, d(15.6)	7.41, d(15.8)
β	2.83, t(9.0)	2.83, t(8.0)	2.85, t(8.2)	7.76, d(15.4)	8.02, d(15.6)	7.57, d(15.8)
2				7.59, d(8.4)		7.50, d(8.0)
3	6.31, d(2.2)	6.30, d(2.0)	5.94, s	6.83, d(8.4)	6.45, d(2.0)	6.81, d(8.0)
5	6.24, dd(2.2, 8.1)	6.21, dd, (2.0, 8.0)	5.95, s	6.83, d(8.4)	6.42, dd(2.0, 8.2)	6.81, d(8.0)
6	6.86, d(8.1)	6.85, d(8.0)		7.59, d(8.4)	7.58, d(8.2)	7.50, d(8.0)
2'	7.76, d(8.7)	7.85, d(8.2)	7.88, d(8.8)		7.94, d(8.4)	
3'	6.74, d(8.7)	6.80, d(8.2)	6.80, d(8.8)	6.24, d(8.4)	6.86, d(8.4)	6.49, d(2.2)
5'	6.74, d(8.7)	6.80, d(8.2)	6.80, d(8.8)	6.37, dd(2.4, 8.4)	6.86, d(8.4)	6.43, dd(2.2, 8.4)
6'	7.76, d(8.7)	7.85, d(8.2)	7.88, d(8.8)	7.92, d(8.4)	7.94, d(8.4)	7.57, d(8.4)
OCH <sub>3</sub>	3.67, s		3.69, s		3.86, s	3.85, s

致谢: 波谱数据由本所植物化学开放实验室仪器组测

定; 云南中医学院 96 级实习生刘秋萍同学和贵阳医学院 96 级实习生娄义隆同学参与部分实验工作。

REFERENCES:

[1] Xie ZW. The textual research on original plants of dragon's blood [ J ]. *J Chin Med Mater* ( in Chinese ), 1989, **12**(7): 40 - 43 .  
 [2] Wang JL, Li XC, Wang DF, et al. Chemical constituents of dragon's blood resin from *Dracaena cochinchinensis* in Yunnan [ J ]. *Acta Bot Yunnan* ( in Chinese ), 1995, **17**: 336 - 340 .  
 [3] Zhou ZH, Wang JL, Yang CR. Three glycosides from the Chinese dragon's blood ( *Dracaena cochinchinensis* ) [ J ]. *J Chin Med Mater* ( in Chinese ), 1999, **30**(11):

801 - 804 .

[4] Masaoud M, Himmelreich U, Ripperger H, et al. New biflavonoids from dragon's blood of *Dracaena cinnabari* [ J ]. *Planta Med*, 1995, **61**: 341 - 344 .  
 [5] Masaoud M, Ripperger H, Porzel A, et al. Flavonoids dragon's blood from *Dracaena cinnabari* [ J ]. *Phytochemistry*, 1995, **38**(3): 745 - 749 .  
 [6] Meksuriyen D, Cordeil GA, et al. Retrodihydrochalcones from *Dracaena loureiri* [ J ]. *J Nat Prod*, 1988, **51**(6): 1129 - 1135 .  
 [7] Mathew J, Subbarao AV. Chemical examination of *Pterocarpus marsupium* [ J ]. *J Indian Chem Soc*, 1984, **LXI**( August ): 728 - 729 .  
 [8] Furuya T, Matsumoto K, Hikichi M, et al. Echinatin a new chalcone from tissue culture of *Glycyrrhiza echinata* [ J ]. *Tetrahedron Lett*, 1971. 2567 - 2569 .

## COCHINCHINENIN—A NEW CHALCONE DIMER FROM THE CHINESE DRAGON BLOOD

ZHOU Zhi-hong, WANG Jir-liang, YANG Chong-ren

(Laboratory of Phytochemistry, Kunming Institute of Botany,  
Chinese Academy of Science, Kunming 650204, China)

**ABSTRACT:** **AIM** To study the active constituents of *Dracaena cochinchinensis* (Lour.) S.C.Chen. in the commercial dragon blood. **METHODS** Various column chromatographies with Sephadex L-20 gel, MCI gel and silica gel were employed for the isolation and purification. The structures of compounds were elucidated by spectral analysis. **RESULTS** Nine chalcones were isolated from the commercial dragon's blood which was made of *D. cochinchinensis* (Lour.) S.C.Chen.. By means of spectral data, they were identified as 1-[5-(2,4,4'-trihydroxydihydrochalconyl)]-1-(*p*-hydroxyphenyl)-3-(2-methoxy-4-hydroxyphenyl)-propane (1), 2'-methoxysocotrin-5'-ol (2), socotrin-4'-ol (3), 2-methoxy-4,4'-dihydroxydihydrochalcone (4), 2,4,4'-trihydroxydihydrochalcone (5), 2,4,4'-trihydroxy-6-methoxydihydrochalcone (6), 2',4',4-trihydroxychalcone (7), 2-methoxy-4,4'-dihydroxychalcone (8) and 2'-methoxy-4',4-dihydroxychalcone (9). **CONCLUSION** Compound 1 is a new chalcone dimer and named as cochinchinenin. Compounds 2-9 were isolated from *D. cochinchinensis* (Lour.) S.C.Chen. for the first time.

**KEY WORDS:** Chinese dragon's blood; *Dracaena cochinchinensis* (Lour.) S.C.Chen; agavaceae