

· 有效成分 ·

国产血竭的化学成分研究

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 LH-20, MCI gel 和硅胶柱色谱分离国产商品血竭中的化学成分, 用现代波谱方法进行结构鉴定。结果 从国产雨林牌血竭的甲醇浸提物中分离并鉴定了 12 个化合物, 它们分别为: 26-*O*- β -*D*-葡萄糖吡喃糖基-呋甾烷-5, 25(27)-二烯-1 β , 3 β , 22 β , 26-四醇-1-*O*- α -*L*-阿拉伯吡喃糖苷(I), 3, 4-二羟基烯丙基苯-4-*O*- β -*D*-葡萄糖吡喃糖苷(II), 7-羟基-3-(对-羟基苯基)-色原烷(III), 7, 4'-二羟基-3'-甲氧基黄烷(IV), 3, 4-二羟基烯丙基苯(V), 白藜芦醇(VI), 7, 4'-二羟基二氢黄酮(VII), 二对羟基苯基甲烷(VIII), 五加苷B(IX), 对羟基苯甲酸(X), 对羟基苯酚(XI)和原儿茶醛(XII)。结论 化合物 I 为一新的甾体配糖体, II 为一新酚苷, V ~ XII 为首次从该植物中分得。

关键词: 国产血竭; 剑叶龙血树; 龙舌兰科; 化学成分

中图分类号: R284.1 **文献标识码:** A **文章编号:** 0253-2670(2001)06-0484-03

Chemical constituents of *Sanguis Draxonis* made in China

ZHOU Zhi-hong, WANG Jin-liang, YANG Cong-ren

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

Abstract: Object To study the active constituents of *Sanguis Draxonis* made from *Dracaena cochinchinensis* (Lour.) S. C. Chen. in China*. **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** Twelve compounds were isolated from the commercial product available on the market. By means of spectral data, they were identified as 26-*O*- β -*D*-glucopyranosyl-furostan-5, 25(27)-diene-1 β , 3 β , 22 β , 26-tetrahydroxy-1-*O*- α -*L*-arabinopyranoside (I); 3, 4-dihydroxy-allylbenzene-4-*O*- β -*D*-glucopyranoside (II); 7-hydroxy-3-(*p*-hydroxyphenyl)-chroman (III); 7, 4'-dihydroxy-3'-methoxyflavan (IV); 3, 4-dihydroxyallylbenzene (V); resveratrol (VI); 7, 4'-dihydroxy-flavanone (VII); di-(*p*-hydroxyphenyl)-methane (VIII); acanthoside B (IX), *p*-hydroxybenzoic acid (X); hydroquinone (XI) and protocatechualdehyde (XII). **Conclusion** Compound I and II are new natural glycosides, and V and VI are isolated from *D. cochinchinensis* for the first time.

Key words: *Sanguis Draxonis* made in China; *Dracaena cochinchinensis* (Lour.) S. C. Chen; Agavaceae; chemical constituents

* The official *Sanguis Draxonis* as described in Chinese Pharmacopoeia 2000 ed. was processed from the resinous extract of *Dacmonorops drac* Bl. (Palmeaceae). But resins from other plants were also used as the crude drug source. Currently, the most prevailing product on the market is made from *Dracaena cochinchinensis* (Lour.) S. C. Chen (Agavaceae).

血竭是伤科要药。据谢宗万先生考证, 有 4 科 18 种不同植物的树脂作为血竭入药^[1]。我国民间习惯把来自于马来西亚、印度尼西亚的棕榈科血竭当作正品使用, 俗称“麒麟竭”。国产血竭现主要由龙舌兰科植物剑叶龙血树 *Dracaena cochinchinensis* (Lour.) S. C. Chen 的树脂加工而成, 自 70 年代

蔡希陶教授重新发现以来, 现已有广泛使用, 主要有“云杉牌”、“雨林牌”等品牌。我们曾报道了从“雨林牌”血竭中分离的多种酚性成分及微量甾体配糖体^[2,3]。通过进一步的研究工作, 我们又从中分离鉴定了 1 个新的甾体配糖体和 1 个新的酚苷以及 10 个已知的酚性化合物。本文报道这些化合物的分离

收稿日期: 2000-09-06

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(1971-), 男, 贵州省凤冈县人, 博士, 主要从事抗肝胆疾病药物及植物单宁化学研究。现址: 深圳市生物谷科技有限公司药物研究院。E-mail: zhouzh9(@)163.net

* 通讯联系人

及结构鉴定。

化合物 I 为白色无定形粉末,负离子 FAB-MS 质谱测定得准分子离子峰为 m/z 739 $[M-H]^-$; 红外光谱上 3400 cm^{-1} 有羟基吸收峰, 1653 cm^{-1} 有双键吸收峰; ^1H 和 ^{13}C NMR 谱图上高场区的 3 个甲基信号 [δ_c 17.2 (C-18), 16.3 (C-19), 14.9 (C-21); δ_H 0.83 (3H, s, H-18), 1.09 (3H, s, H-19), 1.03 (3H, d, $J=6.0\text{ Hz}$, H-21)] 提示化合物 I 可能为甾体类化合物, 且该甾体化合物中含一个环内双键 [δ_c 139.7 (C-5), 125.8 (C-6); δ_H 5.5 (1H, m, H-6)] 和一个末端双键 [δ_c 140.0 (C-25), 112.4 (C-27); δ_H 5.09, 4.86 (each 1H, s, H-27)]; 同时, ^1H 和 ^{13}C NMR 谱图的中场区出现了 2 个糖的端基信号 [δ_c 103.2, 102.0; δ_H 4.28 (2H, d, $J=7.6\text{ Hz}$)], 说明化合物 I 中含两分子糖基。综上所述, 化合物 I 与我们曾经从该血竭中分离到的甾体化合物 26-O- β -D-葡萄糖吡喃糖基-呋甾烷-5, 25(27)-二烯-1 β , 3 β , 22 β , 26-四醇-1-O- $[\alpha$ -L-鼠李吡喃糖基(1 \rightarrow 2)]- α -L-阿拉伯吡喃糖苷的 ^1H 和 ^{13}C NMR 谱图极为相似^[3], 通过对它们的波谱进行比较, 确定化合物 I 为 26-O- β -D-葡萄糖吡喃糖基-呋甾烷-5, 25(27)-二烯-1 β , 3 β , 22 β , 26-四醇-1-O- α -L-阿拉伯吡喃糖苷, 该化合物未见文献报道, 是一种新的甾体配糖体。

化合物 II 为白色无定形粉末, 负离子 FAB-MS 质谱测定得准分子离子峰为 m/z 311 $[M-H]^-$; 红外光谱上 3402 cm^{-1} 有羟基吸收峰, 1642 cm^{-1} 有双键吸收峰, 1600 和 1510 cm^{-1} 有苯环的骨架振动吸收峰; ^1H 和 ^{13}C NMR 谱图表明化合物 II 中含一分子烯丙基 [δ_c 40.5 (CH₂), 139.0 (CH), 115.8 (CH₂); δ_H 3.23 (2H, d, $J=6.6\text{ Hz}$), 5.89 (1H, m), 5.00 (2H, m),]、一分子 3, 4-二羟基苯基 [δ_c 137.2 (C-1), 117.8 (C-2), 149.0 (C-3), 145.3 (C-4), 118.9 (C-5), 120.5 (C-6); δ_H 6.60 (1H, d, $J=2.1\text{ Hz}$), 7.06 (1H, d, $J=8.2\text{ Hz}$), 6.55 (1H, dd, $J=2.1, 8.2\text{ Hz}$)] 和一分子的葡萄糖吡喃糖基 [δ_c 104.4 (C-1), 74.7 (C-2), 77.4 (C-3), 71.1 (C-4), 78.0 (C-5), 62.3 (C-6); 4.73 (1H, d, $J=6.0\text{ Hz}$, H-1)]。据此, 化合物 II 与我们曾经从该血竭中分离的酚苷 3, 4-二羟基烯丙基苯-4-O- $[\alpha$ -L-鼠李吡喃糖基(1 \rightarrow 6)]- β -D-葡萄糖吡喃糖苷的谱图数据相似^[3], 通过对它们的波谱进行比较, 确定化合物 II 的葡萄糖吡喃糖基的端基碳连接在 3, 4-二羟基烯丙基苯基的 4 位羟基氧上。因此, 化合物 II 为 3, 4-二羟基烯丙基苯-4-O- β -D-葡萄糖吡喃糖苷, 该化合物未见文献报道, 为一新酚苷。化合物 I,

II 的化学结构式见图 1。

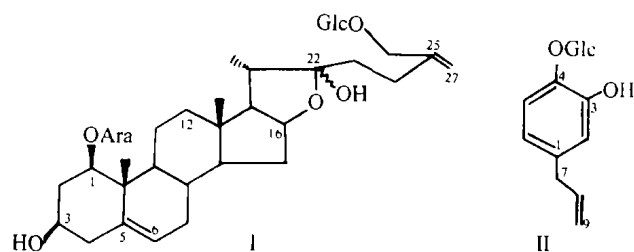


图 1 化合物 I 和 II 的化学结构式

通过波谱数据及文献, 化合物 III ~ XII 分别鉴定为: 7-羟基-3-(对-羟基苯基)-色原烷 (III)^[4], 7, 4'-二羟基-3'-甲氧基黄烷 (IV)^[4], 3, 4-二羟基烯丙基苯 (V)^[5], 白藜芦醇 (VI)^[6], 7, 4'-二羟基二氢黄酮 (VII)^[7], 二对羟基苯基甲烷 (VIII)^[8], 五加苷 B (IX)^[9], 对羟基苯甲酸 (X), 对羟基苯酚 (XI) 和原儿茶醛 (XII)。

1 仪器和材料

负 FAB-MS 质谱在 VG Autospec 300 质谱仪上测定。 ^{13}C NMR, ^1H NMR 使用 Bruker-400, 以 TMS 为内标在 CD₃OD 或 DMSO-d₆ 中测定; HMBC 使用 Bruker-500, 以 TMS 为内标在 CD₃OD 或 DMSO-d₆ 中测定; IR 使用 Bio-Rad FTS-135 仪以 KBr 压片法测试; UV 使用 Shimadzu VU-210A 仪以甲醇为溶剂测定; 样品使用 Sephadex LH-20, MCI gel CHP 20P 及硅胶等材料进行柱层析分离, 以青岛海洋化工厂生产的预制薄层硅胶板进行 TLC 检测, 以 10% 硫酸-乙醇液和 5% 三氯化铁-乙醇液为显色剂。

2 提取和分离

国产云南“雨林牌”血竭 3 000 g, 用化学纯甲醇溶解, 过滤, 残渣弃去, 所得滤液用石油醚萃取 3 次, 静置, 分层。甲醇层回收溶剂至小体积后加入蒸馏水, 使用甲醇浓度约为 30%, 过滤, 滤液回收溶剂后得样品 A (66 g), 滤渣为样品 B (2 700 g)。将样品 A 于 Diaion 树脂上层析, 用蒸馏水洗脱除去寡糖, 然后用甲醇洗脱, 回收甲醇后样品用 Sephadex LH-20 层析, 以 50% 甲醇为洗脱剂, 得 I 至 XI 个流分段。流分 I 用 MCI gel 柱层析, 分别以 H₂O 及 10%、20%、30%、40%、50% 甲醇各 500 mL 洗脱, 得 7 流分段, 其中的 5 个流分段分别以 50% 乙醇为洗脱剂用 Sephadex LH-20 层析纯化, 得化合物 I (120 mg), VIII (30 mg), IX (35 mg), X (100 mg), XI (110 mg)。流分 IV 以 30% 甲醇为洗脱剂经 MCI gel 柱层析纯化得化合物 II (100 mg)。流分 VI 分别以 H₂O 及 10%、20%、30%、40% 甲醇各 500 mL 为洗脱剂, 经

MCI gel 柱层析,再以 40%甲醇为洗脱剂经 Sephadex LH-20 纯化得化合物 VI (60 mg)。流分 VII 以 60%、70%和 80%乙醇各 300 mL 为洗脱剂经 Sephadex LH-20 柱层析纯化得化合物 V (200 mg)。流分 VIII 以 40%甲醇为洗脱剂,经 Sephadex LH-20 纯化得化合物 XI (70 mg)。取样品 B(100 g),以石油醚-丙酮(5:3)为洗脱剂用 200~300 目硅胶柱层析,得 8 个流分段。流分段 III 以 30%甲醇为洗脱剂,经 Sephadex LH-20 柱层析,再用 MCI gel 柱分别以 10%、20%、30%、40%和 50%甲醇各 500 mL 纯化,得化合物 III (70 mg), IV (80 mg), VI (50 mg)。

3 鉴定

26-O-β-D-葡萄糖吡喃糖基-呋甾烷-5,25(27)-二烯-1β,3β,22β,26-四醇-1-O-α-L-阿拉伯吡喃糖苷(I):白色粉末,FAB-MS,m/z 739[M(C₃₈H₆₀O₁₄)-H]⁻;IR_{max}^{KBr} cm⁻¹:3 400,1 653,1 450,1 383,1 256,1 230,1 135,1 044,990;UV λ_{max}(MeOH)nm:204,263.5;¹HNMR(CD₃OD) δ:5.54(1H,m,H-6),5.09,4.86(each 1H,s,H-27),4.28(2H,d,J=7.6 Hz,Glc and Ara:H-1),1.09(3H,s,H-19),1.03(3H,d,J=6.0 Hz,H-21),0.83(3H,s,H-18);¹³CNMR(CD₃OD) δ:83.8(C-1),37.0(C-2),68.9(C-3),43.2(C-4),139.7(C-5),125.8(C-6),32.7(C-7),34.0(C-8),51.4(C-9),43.5(C-10),24.5(C-11),41.2(C-12),41.1(C-13),57.0(C-14),32.7(C-15),81.0(C-16),65.0(C-17),17.2(C-18),16.3(C-19),41.5(C-20),14.9(C-21),113.6(C-22),32.9(C-23),28.0(C-24),147.0(C-25),72.7(C-26),112.4(C-27),Glc:103.2(C-1),75.0(C-2),77.8(C-3),70.0(C-4),78.0(C-5),62.8(C-6);Ara:102.0(C-1),72.6(C-2),74.5(C-3),71.6(C-4),67.5(C-5)。

3,4-二羟基烯丙基苯-4-O-β-D-葡萄糖吡喃糖苷:白色粉末,FAB-MS,m/z 311[M(C₁₅H₂₀O₇)-H]⁻;IR_{max}^{KBr} cm⁻¹:3 400,1 640,1 601,1 511,1 450,1 280,1 200,1 060,922;UV λ_{max}(MeOH)nm:208,215,278;¹HNMR(CD₃OD) δ:6.60(1H,d,J=2.1 Hz,H-2),7.06(1H,d,J=8.2 Hz,H-5),6.55(1H,dd,J=2.1,8.2 Hz,H-6),3.23(2H,d,J=6.6 Hz,H-7),5.89(1H,m,H-8),5.00(2H,m,H-9),4.73(1H,d,J=6.0 Hz,H-1'),3.88(2H,d,J=9.6 Hz,H-6');¹³CNMR(CD₃OD) δ:137.2(C-1),117.8(C-2),149.0(C-3),145.3(C-4),118.9(C-5),120.8(C-6),40.5(C-7),139.0(C-8),115.8(C-9),Glc:104.4(C-1),74.7(C-2),77.4(C-3),71.1(C-4),78.0(C-5),62.3(C-6)。

致谢:本所植物化学室仪器组测定所有理化数据;罗晓东博士在文献查阅方面给予了大力支持。

参考文献:

- [1] 谢宗万. 血竭植物的基原的本草考证[J]. 中药材,1989,12(7):40-43.
- [2] 王锦亮,李兴从,汪东福,等. 云南血竭的化学成分及抗真菌活性[J]. 云南植物研究,1995,17(3):336-340.
- [3] 周志宏,王锦亮,杨崇仁. 云南血竭中的三个配糖体[J]. 中草药,1999,30(11):801-804.
- [4] Masaoud M, Ripperger H, Porzel A, et al. Flavonoids dragon's blood from *Dracaena cinnabari* [J]. *Phytochemistry*, 1995,38(3):745-749.
- [5] Sethi S C, Aggarwal J S, Subba Rao B C. Effect of various substituents on the antioxidant properties of catechol [J]. *Indian J Chem*, 1963,1:435-437.
- [6] Nakajima K, Taguchi H, Endo T, et al. The constituents of *Scirpus fluvialtilis* (Torr.) A. Grax. I. The structures of two new hydroxystilbene dimers, scripusin A and B [J]. *Chem Pharm Bull*, 1978,26:3050-3057.
- [7] Mathem J, Subba Rao A. V. Chemical examination of *Pterocarpus marsupium* [J]. *J Indian Chem Soc*, 1984:728-729.
- [8] 周俊,浦湘渝,杨雁宾,等. [J]. 天麻的化学成分研究[J]. 科学通报,1981,(18):1118-1120.
- [9] Deyama T, Ikawa T, Nishibe S. The constituents of *Eucomia ulmoides* OLIV. II. Isolation and structures of three new lignan glycosides [J]. *Chem Pharm Bull*, 1985,33(9):3651.

畲族医药开发研讨会在景宁召开

2001年4月14日,浙江省丽水市药学会和浙江维康药业有限公司在全国唯一的畲族自治县联合举办了首届畲族医药开发研讨会。会议由景宁县常务副县长郑利剑主持,市科协、民宗局、政协和县人大、政协有关领导参加了会议并作了讲话,著名中药专家、学者、研究者和教授等应邀参会出谋献策,齐谋发掘民族医药大计。40余名与会者一致认为:畲族医药与中医药一样,系畲民族在长期生产、生活实践中,为适应生存繁衍发展需要与自然和疾病作斗争的经验总结,是祖国医药中的重要组成部分,是畲民族经济文化的一部分。有关专家学者已在民间收集畲族处方800余个,正在通过电脑数据库分类归纳整理,将总结出畲医药理论,发掘出畲民验方、秘方及特效药,并将畲医药提高了一个新台阶。当地政府和有关专家计划将畲乡医药形成一个或多个新产业,进行多层次开发新产品,如食品、化妆品、保健品、医院制剂及药品等。浙江维康药业有限公司拟应用现代科学技术开发研制新药,促进民族经济和文化的发展,造福全人类。

(李水福)