

## 剑叶龙血树氯仿部位化学成分的研究

卢文杰 王雪芬 陈家源 吕扬\* 吴楠\* 康文俊\* 郑启泰\*

(广西中医药研究所, 南宁 530022; \* 中国医学科学院、中国协和医科大学药物研究所, 北京 100050)

**摘要** 从剑叶龙血树 [*Dracaena cochinchinensis* (Lour.) S. C. Chen] 树皮的氯仿提取物分离得到 6 个化合物, 根据光谱解析和理化性质, 分别鉴定为 2, 3, 5, 6-四氯-1, 4-二甲氧基苯(I), 7-羟基-4'-甲氧基黄烷(II), 4'-羟基-3, 5-二甲氧基二苯代乙烯(III), 4'-羟基-2, 6-二甲氧基双氢查耳酮(IV), 4'-羟基-2, 4, 6-三甲氧基双氢查耳酮(V), 6-羟基-7-甲氧基-3-(4'-羟苄基)色原烷(VI)。其中 IV、VI 为新化合物。

**关键词** 剑叶龙血树; 4'-羟基-2, 6-二甲氧基双氢查耳酮; 6-羟基-7-甲氧基-3-(4'-羟苄基)色原烷

剑叶龙血树 [*Dracaena cochinchinensis* (Lour.) S. C. Chen] 为百合科龙血树属植物, 其含脂木材的乙醇提取物称广西血竭, 系卫生部批准的中药一类新药, 有活血化瘀、定痛止痛、敛疮生肌等功能, 用于跌打损伤、瘀血作痛、妇女气血凝滞、外伤出血、脓疮久不收口等症。有关其化学成分的研究, 王锦亮等<sup>[1]</sup> 从该植物分离得到 5 个芳香族化合物和 1 个甾体皂甙, 我们曾报道从该植物氯仿提取物分离鉴定的 3 个化合物<sup>[2]</sup>, 本文继续报道这 3 个化合物及其他成分的研究结果。

**化合物 IV** 白色柱状结晶, mp 129 ~ 130°C (EtOH), HRMS 测得  $M^+ = 286.1211$ , 分子式  $C_{17}H_{18}O_4$  (计算值: 286.1205)。UV $\lambda_{max}^{MeOH}$  nm: 219 (log  $\epsilon$  4.28), 278 (4.30); 228, 285, 327 (+ NaOMe); 219, 278 (+ AlCl<sub>3</sub>); 219, 278 (+ AlCl<sub>3</sub>/HCl); 217, 280, 324 (+ NaOAc); 217, 279, 328 (+ NaOAc/H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub>)。IR 光谱示有羰基(1655  $cm^{-1}$ )、芳环(1620, 1570, 1505  $cm^{-1}$ )。<sup>1</sup>HNMR 在  $\delta$  7.91 和  $\delta$  6.88 处分别出现一对  $J = 8.6$  Hz 的信号为典型的 AB 系统, 均为 2 个氢, 此为 A 环 3', 5' 和 2', 6'-H 的特征峰。在  $\delta$  3.31 和  $\delta$  2.82 处各有一组多重峰, 各为 2 个

氢, 为  $\alpha$  和  $\beta$  位的质子信号, 由此说明该化合物有 4'-羟基双氢查耳酮的基本骨架。<sup>1</sup>HNMR 谱示有 2 个甲氧基  $\delta$  3.78 (6H, s), 表明 2 个甲氧基化学环境一致, 应在 C-2, 6 或 C-3, 5, 通过 NOE 差谱, 确定它们的位置, 当照射甲氧基 ( $\delta$  3.78) 质子时,  $\delta$  6.43 (2H, dd,  $J = 8.4, 2.3$  Hz) 一组峰的信号增强, 表明 2 个甲氧基只有 2 个邻位质子, 提示这 2 个甲氧基应在 C-2, 6。综上分析, 化合物 IV 的结构式为 4'-羟基-2, 6-二甲氧基双氢查耳酮(剑叶龙血素 A)。

**化合物 VI** 无色短柱状结晶, mp 195 ~ 197°C (CHCl<sub>3</sub>), HRMS 测得  $M^+ = 286.1215$ , 分子式  $C_{17}H_{18}O_4$  (计算值: 286.1205)。UV $\lambda_{max}^{MeOH}$  nm: 209, 224, 289, 297; 214, 307 (+ NaOMe); 225, 289, 297 (+ AlCl<sub>3</sub>); 225, 289, 297 (+ AlCl<sub>3</sub>/HCl); 220, 289, 297 (+ NaOAc); 220, 289, 297 (+ NaOAc/H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub>)。提示该化合物有 4'-羟苄基色原烷的基本骨架<sup>[3]</sup>。IR 光谱示有羟基(3330, 3040), 甲氧基(2935, 2850), 芳环(1618, 1600, 1510)。<sup>13</sup>CNMR 谱显示 17 个碳信号, 根据文献<sup>[3]</sup> 归属了各碳的化学位移(见实验部分), 其中示有 1 个甲氧基碳  $\delta$  56.51。<sup>1</sup>HNMR 谱在  $\delta$  6.86 和  $\delta$  7.05 处分别出现一对  $J = 8.6$  Hz 的双峰各为 2 个氢, 此为 C 环 3', 5' 和 2', 6' 位质子的特征信号, 此外,  $\delta$  3.82 (3H, s) 为 A 环上的甲氧基信号,  $\delta$  5.11

(1H, s)加重水交换示为 A 环上的羟基信号,  $\delta$  6.36 和  $\delta$  6.56 处出现 2 个各含一个质子的单峰, 为 A 环 5 和 8 位的质子信号。前文报道<sup>[2]</sup>利用上述波谱数据确定化合物 **VI** 的结构为 6-甲氧基-7-羟基-3-(4'-羟苄基)色原烷(剑叶龙血素 B), 最近利用 X-射线衍射分析重新考察了其结构, 确证 6 位应为羟基取代, 7 位应为甲氧基取代, 因此化合物 **VI** 的结构应修正为 6-羟基-7-甲氧基-3-(4'-羟苄基)色原烷, 并给出相对构型(图 1)。

## 实 验 部 分

熔点用显微熔点仪测定(未校正); 紫外光谱用 PEUV/Vzs 554 型分光光度仪测定; 红外光谱用岛津 IR-470 型红外光谱仪测定, KBr 压片; 质谱用 MAT-711 型仪测定; 核磁共振谱用 JEOL FX90Q 型仪测定, TMS 为内标。色谱用硅胶和硅胶 H 为青岛海洋化工厂产品。原料购自广西药材公司。

### 1 提取分离

剑叶龙血树的含脂木材 1 kg 用 90% EtOH 提取, 回收 EtOH, 干燥, 得树脂状提取物 252 g, 将醇提取物碾碎, 依次用石油醚、CHCl<sub>3</sub>、EtOAc、MeOH 提取, 得 CHCl<sub>3</sub> 提取物 40 g, 后者经硅胶柱色谱分离, 用石油醚—EtOAc(9:1, 8:2, 7:3, 1:1)混合溶剂梯度洗脱, 9:1 洗脱部分再经硅胶柱色谱, CHCl<sub>3</sub> 洗脱, 得化合物 **I**(96 mg)。8:2 洗脱部分再经硅胶柱色谱, CHCl<sub>3</sub>—MeOH(98:2)洗脱得化合物 **II**(97 mg), 化合物 **III**(132 mg), 化合物 **IV**(107 mg)。7:3 洗脱部分再经硅胶柱色谱, CHCl<sub>3</sub>—MeOH(95:5)洗脱得化合物 **V**(232 mg), 化合物 **VI**(89 mg)。

### 2 鉴定

化合物 **I** 无色棱柱状结晶(CHCl<sub>3</sub>), mp 164~166°C, UV $\lambda_{\max}^{\text{MeOH}}$  nm: 213, 290。IR(KBr) cm<sup>-1</sup>: 2965, 2920, 2870, 1466, 1393, 1373, 1008, 832, 772。EI-MS m/z: [282, 280, 278, 274](M<sup>+</sup>), 263, 261, 259, 218, 213, 211, 209,

183, 95, 89, 87。<sup>1</sup>HNMR(CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$ : 3.89(6H, s, 2 × OCH<sub>3</sub>)。 <sup>13</sup>CNMR(CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$ : 150.62(C<sub>1</sub>, C<sub>4</sub>), 127, 64(C<sub>2</sub>, C<sub>3</sub>, C<sub>5</sub>, C<sub>6</sub>)。以上 UV, IR, MS, <sup>1</sup>HNMR 数据与文献<sup>[4]</sup>报道的 2, 3, 5, 6-四氯-1, 4-二甲氧基苯的数据一致。

化合物 **II** 无色片状结晶(石油醚—CHCl<sub>3</sub>), mp 140~141°C, UV $\lambda_{\max}^{\text{MeOH}}$  nm: 225, 281。IR(KBr) cm<sup>-1</sup>: 3370, 3065, 2965, 2945, 2890, 2870, 1611, 1582, 1264, 1216, 1194, 1167, 1101, 994。EI-MS m/z: 256(M<sup>+</sup>), 255, 150, 137, 121, 120, 119。 <sup>1</sup>HNMR(CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$ : 7.82(2H, d, J = 8.6 Hz, 2'-H 和 6'-H), 6.97(1H, d, J = 7.9 Hz, 5-H), 6.82(2H, d, J = 8.6 Hz, 3'-H 和 5'-H), 6.49(2H, m, 6-H 和 8-H), 5.01(1H, dd, J = 8.1, 4.4 Hz, 2-H), 3.75(3H, OCH<sub>3</sub>), 2.80(2H, m, 4-H), 2.13(2H, m, 3-H)。 <sup>13</sup>CNMR(CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$ : 159.1(C-7), 155.9(C-9), 155.4(C-4'), 133.9(C-1'), 129.9(C-5), 127.5(C-2', C-6'), 115.4(C-3', C-5'), 114.2(C-10), 107.4(C-6), 101.9(C-8), 77.7(C-2), 55.3(CH<sub>3</sub>O-7), 29.8(C-3), 24.4(C-4)。上述数据与文献<sup>[5]</sup>报道的 4'-羟基-7-甲氧基黄烷的数据一致。

化合物 **III** 无色针状结晶(石油醚—CHCl<sub>3</sub>), mp 92~94°C, UV  $\lambda_{\max}^{\text{EtOH}}$  nm: 218(log  $\epsilon$  4.36), 235(4.20), 307(4.47), 320(4.48)。IR(KBr) cm<sup>-1</sup>: 3235, 1584, 1508, 1449, 960。EI-MS m/z: 256(M<sup>+</sup>), 225, 205, 197, 181, 152, 128, 91, 63。 <sup>1</sup>HNMR(CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$ : 7.48(2H, d, J = 8.8 Hz, 2'-H 和 6'-H), 7.23(1H, d, J = 16.6 Hz), 6.85(1H, d, J = 16.6 Hz)(反式 CH = CH), 6.90(2H, d, J = 8.8 Hz, 3'-H 和 5'-H), 6.65(2H, d, J = 2.2 Hz, 2-H 和 6-H), 6.36(1H, t, J = 2.3 Hz, 4-H), 5.08(1H, brs, OH)。 3.82(6H, s, 2 × OCH<sub>3</sub>)。 <sup>13</sup>CNMR(CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$ : 160.97(C-3, C-5), 139.84(C-4'), 130.04(C-1), 128.90(C-1'), 128.03(C- $\alpha$ , C- $\beta$ ), 126.57(C-2', C-6'), 115.63(C-3', C-5'), 104.73(C-2, C-6), 99.86(C-4)。化合物 **III** 与文献<sup>[6]</sup>报道

的紫檀芪(pterostilbene)即 4'-羟基-3,5-二甲氧基二苯代乙烯为同一化合物。

化合物 **IV** 无色柱状结晶(EtOH), mp 129~130°C。UV $\lambda_{\max}^{\text{MeOH}}$  nm: 219, 278; 228, 285, 327(+ NaOMe); 219, 278(+ AlCl<sub>3</sub>); 219, 278(+ AlCl<sub>3</sub>/HCl); 217, 280, 324(+ NaOAc); 217, 279, 328(+ NaOAc/H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub>)。IR(KBr) cm<sup>-1</sup>: 3360, 3075, 2930, 2840, 1655, 1620, 1570, 1505, 1440, 1438, 1295, 1205。EI-MS m/z: 286(M<sup>+</sup>), 166, 165, 152, 151(基峰), 150, 138, 122, 121, 107。<sup>1</sup>HNMR(CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$ : 7.91(2H, d, J = 8.6 Hz, 2'-H, 6'-H), 7.09(1H, d, J = 8.5 Hz, 4-H), 6.88(2H, d, J = 8.6 Hz, 3'-H, 5'-H), 6.43(2H, dd, J = 8.4, 2.3 Hz, 3-H 和 5-H), 3.78(6H, s, 2  $\times$  OCH<sub>3</sub>), 2.88~3.31(4H, m,  $\alpha$ -2H 和  $\beta$ -2H)。

化合物 **V** 无色针状结晶(石油醚—CHCl<sub>3</sub>), mp 136~137°C, UV $\lambda_{\max}^{\text{MeOH}}$  nm: 219, 276; 230, 316, 325(+ NaOMe); 219, 276(+ AlCl<sub>3</sub>); 219, 276(+ AlCl<sub>3</sub>/HCl); 232, 280, 325(+ NaOAc); 232, 278(+ NaOAc/H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub>)。IR(KBr) cm<sup>-1</sup>: 3110, 3040, 2940, 2840, 2628, 1645, 1606, 1593, 1570, 1293, 1228, 1206, 1178, 1153, 1127。EI-MS m/z: 316(M<sup>+</sup>), 196, 195, 182, 181, 168, 136, 122, 121, 107。<sup>1</sup>HNMR(CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$ : 7.92(2H, d, J = 8.8 Hz, 2'-H 和 6'-H), 6.89(2H, d, J = 8.8 Hz, 3'-H 和 5'-H), 6.12(2H, s, 3-H 和 5-H), 3.79(3H, s, CH<sub>3</sub>O-4), 3.75(6H, s, CH<sub>3</sub>O-2 和 CH<sub>3</sub>O-6), 3.11(2H, m,  $\alpha$ -H), 2.97(2H, m,  $\beta$ -H)。上述数据与文献<sup>[7]</sup>报道的 4'-羟基-2,4,6-三甲氧基双氢查耳酮的数据一致。

化合物 **VI** 无色短柱状结晶(CHCl<sub>3</sub>), mp 195~197°C, UV $\lambda_{\max}^{\text{EtOH}}$  nm: 209, 224, 289, 297; 241, 307(+ NaOMe); 225, 289, 297(+ AlCl<sub>3</sub>); 225, 289, 297(+ AlCl<sub>3</sub>/HCl); 220, 289, 297(+ NaOAc); 220, 289, 297(+ NaOAc/H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub>)。IR(KBr) cm<sup>-1</sup>: 3330, 3040, 2935, 2850, 1618, 1600, 1510, 1435, 1365, 1290, 1284, 1115, 1005,

860, 825。EI-MS m/z: 286(M<sup>+</sup>), 256, 179, 153, 149, 133, 107。<sup>1</sup>HNMR(CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$ : 7.05(2H, d, J = 8.6 Hz, 2'-H 和 6'-H), 6.86(2H, d, J = 8.6 Hz, 3'-H 和 5'-H), 6.54(1H, s, 5-H), 6.36(1H, s, 8-H), 4.72(1H, m, 2-H), 4.05(1H, m, 2-H), 3.82(3H, s, CH<sub>3</sub>O-7), 2.61(1H, m, 4-H), 2.55(1H, m, 11-H), 2.43(1H, m, 11-H), 2.30(1H, m, 4-H), 2.13(1H, m, 3-H)。<sup>13</sup>CNMR(Me<sub>2</sub>CO-d<sub>6</sub>)  $\delta$ : 156.73(C-7), 148.66(C-9), 147.52(C-4'), 141.35(C-6), 131.54(C-1'), 130.84(C-2', C-6'), 116.21(C-3', C-5', C-5), 114.04(C-10), 101.60(C-8), 70.49(C-2), 56.51(OCH<sub>3</sub>), 37.93(C-11), 35.60(C-3), 31.26(C-4)。

**X** 衍射实验 化合物 **VI** 晶体呈无色透明块状, 衍射实验用晶体大小为 0.6  $\times$  1.0  $\times$  1.0 mm, 属正交晶系, 空间群为 P2<sub>1</sub>2<sub>1</sub>2<sub>1</sub>, 晶胞参数: a = 5.538(10), b = 10.533(4), c = 24.663(6) Å, 晶胞体积 V = 1438.6(6) Å<sup>3</sup>, 晶胞内分子数 Z = 4, 分子式为 C<sub>17</sub>H<sub>18</sub>O<sub>4</sub>, 分子量 Mr = 286.33。计算晶体密度 D<sub>x</sub> = 1.322 g  $\cdot$  cm<sup>-3</sup>。用 DIP-2000K 面探测器收集衍射强度数据, MoK $\alpha$  辐射, 石墨单色器, 晶体与 IP 板距离 d = 90 mm,  $\omega$  扫描, 其范围为 0~180°, 回摆角度  $\Delta\Phi = 6^\circ$ , 间隔为 6°, 总计摄取 30 幅图象(每张 13 min), 独立衍射点 981 个, 可观察点(|F|<sup>2</sup>  $\geq$  8.0 $\sigma$  |F|<sup>2</sup>) 904 个。在微机上用直接法(SHELXS-86)解析晶体结构, 从 E 图上直接得到 20 个非氢原子位置, 交迭使用最小二乘法和差值 Fourier 法获得另外 1 个非氢原子坐标, 用最小二乘法修正各向异性结构参数, 用几何计算法与差值 Fourier 法获得全部氢原子位置。最终可靠因子 R = 0.072, R<sub>w</sub> = 0.064(W = 1/ $\sigma^2$ |F|)。图 1 为分子相对构型图; 图 2 为分子立体结构投影图。

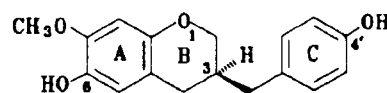


Fig 1 Opposite configuration of compound VI.

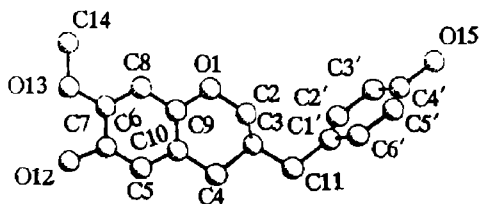


Fig 2 Projection of stereo-structure of compound VI.

如图 1 所示,分子骨架主要由 A, B, C 环构成,其中 A, C 环为苯环,其二面角为  $81.5^\circ$ 。B 环为六元氧环。晶态下 B 环的构象为半椅式, C-3 的苯基处于横键, 3-H 处于竖键。晶态下 C-6 羟基与另外 2 个分子上的 C-4' 羟基形成分子间氢键  $[O12 \cdots O15 * (1 - X, 1/2 + Y, 3/2 - Z, 1/2 - X, -Y, 1/2 + Z)]$ , 其距离分别为:  $2.782 \text{ \AA}$ ,  $2.756 \text{ \AA}$ 。若分子的绝对构型如图 1 所示,则此螺旋为左手螺旋,若分子的绝对构型与图 1 相反,则为右手螺旋,其螺距为  $5.538 \text{ \AA}$ , 截面为八元环。

致谢 剑叶龙血树由广西药品检验所黄燮才鉴

定, MS 由上海药物研究所测试,  $^1\text{H NMR}$ ,  $^{13}\text{C NMR}$  由中山大学测试中心测试, 其他光谱由本所分析仪器室测试。

### 参 考 文 献

- 1 王锦亮, 李兴从, 江东福, 等. 云南血竭的化学成分及抗真菌活性. 云南植物研究, 1995, **17**:336
- 2 王雪芬, 卢文杰, 陈家源. 剑叶龙血树化学成分的研究. 广西中医药, 1993, **16**:38
- 3 Meksuriyen D, Cordell GA. Traditional medicinal plants of thailand, IX. 10-Hydroxy-11-methoxydracaenone and 7, 10-dihydroxy-11-methoxydracaenone from *Dracaena loureiri*. *J Nat Prod*, 1987, **50**:1118
- 4 Jain AC, Gupta SK. Isolation of lanosta-8, 25-dien-3 $\beta$ -ol from the fungus *Fomes fastuosus*. *Phytochemistry*, 1984, **23**:2392
- 5 Meksuriyen D, Cordell GA. Traditional medicinal plants of Thailand XIII. Flavonoid derivatives from *Dracaena loureiri* (Agavaceae). *J Sci Soc*, 1988, **14**:3
- 6 Ghisalberti EL, Jefferies PR, Lanteri R, *et al.* Constituents of proplis. *Experientia*, 1978, **34**:157
- 7 Meksuriyen D, Cordeu GA. Retrodihydrochalcones from *Dracaena loureiri*. *J Nat Prod*, 1988, **51**:1129

## STUDIES ON THE CHEMICAL CONSTITUENTS OF CHLOROFORM EXTRACT OF *DRACAENA COCHINCHINENSIS*

Lu Wenjie(Lu WJ), Wang Xuefen(Wang XF), Chen Jiayuan(Chen JY), Lu Yang(Lu Y)\*, Wu Nan(Wu N)\*, Kang Wenjun(Kang WJ)\* and Zheng Qitai(Zheng QT)\*

(Guangxi Institute of Traditional Chinese Medicine and Materia Medica, Nanning 530022;

\* Institute of Materia Medica, Chinese Academy of Medical Sciences and Peking Union Medical College, Beijing 100050)

**ABSTRACT** Six compounds were isolated from *Dracaena cochinchinensis* (Lour.) S. C. Chen. Their structures were identified as 2, 3, 5, 6-tetrachloro-1, 4-dimethoxybenzene (I), 7-hydroxy-4'-methoxyflavan (II), 4'-hydroxy-3, 5-dimethoxystilbene (III), 4'-hydroxy-2, 6-dimethoxydihydrochalcone (IV), 4'-hydroxy-2, 4, 6-trimethoxydihydrochalcone (V) and 6-hydroxy-7-methoxy-3-(4'-hydroxybenzyl) chromane (VI) by chemical method and spectral analysis. IV and VI are new compounds.

**KEY WORDS** *Dracaena cochinchinensis* (Lour.) S. C. Chen; 4'-Hydroxy-2, 6-dimethoxydihydrochalcone; 6-Hydroxy-7-methoxy-3-(4'-hydroxybenzyl) chromane