

• 化学成分 •

龙血竭酚类成分研究

苏小琴^{1,2}, 李曼曼^{1,2}, 顾宇凡^{1,2}, 孙晶^{1,2}, 张静^{1,2}, 黄正^{1,2}, 霍会霞^{1,2}, 张倩¹, 赵云芳¹, 李军^{1*}, 屠鹏飞^{1*}

1. 北京中医药大学 中药现代研究中心, 北京 100029

2. 北京中医药大学中药学院, 北京 100102

摘要: 目的 研究龙血竭 *Draconis Resina* 的酚类化学成分。方法 利用硅胶、Sephadex LH-20 柱色谱及半制备液相等色谱方法分离纯化, 结合其理化性质及 MS、NMR 等光谱数据鉴定化合物的结构。结果 从龙血竭醋酸乙酯提取部位分离得到 14 个化合物, 分别鉴定为 4'-羟基-1', 4"-二甲氧基查尔烷 (1)、7-羟基-5, 4'-二甲氧基-2-苯基苯并呋喃 (2)、紫檀芪 (3)、3, 4'-二羟基-5-甲氧基二苯乙烯 (4)、5, 7, 4'-三羟基二氢黄酮 (5)、瑞士松素 (6)、7-羟基二氢黄酮 (7)、甘草素 (8)、对羟基苯甲酸甲酯 (9)、4-羟基-3-甲氧基苯甲酸甲酯 (10)、4-羟基-3-甲氧基苯甲酸乙酯 (11)、2, 4-二羟基苯乙酮 (12)、3, 4-二羟基烯丙基苯 (13) 和 β -谷甾醇 (14)。结论 化合物 1 为新天然产物, 化合物 2 为首次从百合科植物中分离得到, 化合物 5、9~12 为首次从龙血树属植物中分离得到, 化合物 6~7 为首次从剑叶龙血树中分离得到。

关键词: 龙血竭; 剑叶龙血树; 酚类化合物; 4'-羟基-1', 4"-二甲氧基查尔烷; 二苯乙烯; 二氢黄酮

中图分类号: R284.1 文献标志码: A 文章编号: 0253-2670(2014)11-1511-04

DOI: 10.7501/j.issn.0253-2670.2014.11.002

Phenolic constituents from *Draconis Resina*

SU Xiao-qin^{1,2}, LI Man-man^{1,2}, GU Yu-fan^{1,2}, SUN Jing^{1,2}, ZHANG Jing^{1,2}, HUANG Zheng^{1,2}, HUO Hui-xia^{1,2}, ZHANG Qian¹, ZHAO Yun-fang¹, LI Jun¹, TU Peng-fei¹

1. Modern Research Center for Traditional Chinese Medicine, Beijing University of Chinese Medicine, Beijing 100029, China

2. School of Chinese Materia Medica, Beijing University of Chinese Medicine, Beijing 100102, China

Abstract: Objective To study the phenolic constituents of *Draconis Resina*. **Methods** The compounds were isolated and purified by silica gel and sephadex LH-20 column chromatography, and their structures were identified by physiochemical properties and MS and NMR spectroscopic data. **Results** Fourteen compounds were isolated from the ethyl acetate extract of *Draconis Resina* and identified as 4'-hydroxy-1', 4"-dimethoxychalcane (1), 7-hydroxy-5, 4'-dimethoxy-2-arylbenzofuran (2), pterostilbene (3), 3, 4'-dihydroxy-5-methoxystilbene (4), 5, 7, 4'-trihydroxyflavanone (5), pinocembrin (6), 7-hydroxyflavanone (7), liquiritigenin (8), methyl 4-hydroxybenzoate (9), methyl 4-hydroxy-3-methoxybenzoate (10), ethyl 4-hydroxy-3-methoxybenzoate (11), 2, 4-dihydroxyacetophenone (12), 3, 4-dihydroxyallylbenzene (13), and β -sitosterol (14). **Conclusion** Compound 1 is a new natural product. Compound 2 is firstly obtained from the plants of Liliaceae. Compounds 5 and 9—12 are firstly isolated from the plants of *Dracaena* Vand. ex L., and compounds 6 and 7 are isolated from *Dracaena cochinchinensis* for the first time.

Key words: *Draconis Resina*; *Dracaena cochinchinensis* (Lour.) S. C. Chen; phenolic compounds; 4'-hydroxy-1', 4"-dimethoxychalcane; stilbene; flavanone

龙血竭为百合科龙血树属剑叶龙血树 *Dracaena cochinchinensis* (Lour.) S. C. Chen 含脂木材经提取得到的树脂, 基原植物主要分布在我国广西和云南省^[1]。龙血竭具有活血化瘀、止血、止

痛、生肌敛疮等功效, 临床上用于治疗外伤出血、血瘀经闭、疮疡不敛、心绞痛、心肌梗死等症。近年来对于龙血竭的研究也较为深入, 药理研究表明龙血竭具有抗炎镇痛、保护心肌细胞、抗血小板聚

收稿日期: 2014-03-03

基金项目: 教育部新世纪优秀人才支持计划资助项目 (NCET-13-0693)

作者简介: 苏小琴 (1990—), 女, 硕士研究生, 研究方向为中药药效物质基础。Tel: (010)64286490 E-mail: lansxq1990@126.com

*通信作者 李军 Tel: (010)64286350 E-mail: drlj666@163.com

屠鹏飞 Tel: (010)82802750 E-mail: pengfeitu@163.com

集等作用^[2],所含化学成分主要有酚类、甾体皂苷类和萜类等^[3]。为进一步阐明龙血竭的药效物质基础,本课题组对龙血竭的醋酸乙酯提取部位进行了系统的化学成分研究,分离得到14个化合物,分别鉴定为4'-羟基-1',4''-二甲氧基查尔烷(4'-hydroxy-1',4''-dimethoxychalcane, **1**)、7-羟基-5,4'-二甲氧基-2-苯基苯并呋喃(7-hydroxy-5,4'-dimethoxy-2-arylbenzofuran, **2**)、紫檀芪(pterostilbene, **3**)、3,4'-二羟基-5-甲氧基二苯乙烯(3,4'-dihydroxy-5-methoxy stilbene, **4**)、5,7,4'-三羟基二氢黄酮(5,7,4'-trihydroxy flavanone, **5**)、瑞士松素(pinocembrin, **6**)、7-羟基二氢黄酮(7-hydroxyflavanone, **7**)、甘草素(liquiritigenin, **8**)、对羟基苯甲酸甲酯(methyl 4-hydroxy benzoate, **9**)、4-羟基-3-甲氧基苯甲酸甲酯(methyl 4-hydroxy-3-methoxybenzoate, **10**)、4-羟基-3-甲氧基苯甲酸乙酯(ethyl 4-hydroxy-3-methoxybenzoate, **11**)、2,4-二羟基苯乙酮(2,4-dihydroxy acetophenone, **12**)、3,4-二羟基烯丙基苯(3,4-dihydroxyallylbenzene, **13**)、 β -谷甾醇(β -sitosterol, **14**)。其中化合物**1**为新天然产物,化合物**2**为首次从百合科植物中分离得到,化合物**5**、**9**~**12**为首次从龙血树属植物中分离得到,化合物**6**、**7**为首次从剑叶龙血树中分离得到。

1 仪器与材料

高效液相-离子阱-飞行时间质谱仪(日本岛津公司);Varian 500 核磁共振仪(美国 Varian 公司);半制备型高效液相色谱仪(美国 Waters 公司);Sephadex LH-20 填料(Amersham Biosciences, 瑞典);ODS 柱色谱填料(40~63 μm , 德国 Merck);柱色谱用硅胶(200~300 目)及薄层色谱用 GF₂₅₄ 硅胶预制板,均为青岛海洋化工厂生产。

龙血竭成品购买于广西中医学院制药厂(批号 20120404),为剑叶龙血树 *Dracaena cochinchinensis* (Lour.) S. C. Chen 含脂木材的乙醇提取物,样品存放于北京中医药大学中药现代研究中心。

2 提取与分离

龙血竭成品 950 g,依次用石油醚、醋酸乙酯回流提取,减压回收溶剂后,得到石油醚提取物 65 g、醋酸乙酯提取物 600 g、药渣 265 g。醋酸乙酯提取物经硅胶柱色谱,依次用石油醚-醋酸乙酯(10:1→1:3)和氯仿-甲醇(20:1→0:1)梯度洗脱,得到28个流分(Fr. 1~28)。Fr. 5 经减压硅胶柱色谱分离得到16个流分(Fr. 5a~5p)。Fr. 5f 经反复硅胶柱色谱、ODS 柱色谱、Sephadex LH-20 柱色谱及半

制备液相纯化得到化合物**9**(8 mg)、**10**(5 mg)、**11**(6 mg)、**12**(6 mg)、**13**(10 mg)和**14**(20 mg)。Fr. 5g 经 Sephadex LH-20 柱色谱纯化得到化合物**3**(40 mg)和**6**(5 mg)。Fr. 5h 经反复硅胶柱色谱、Sephadex LH-20 柱色谱及半制备液相纯化得到化合物**1**(5 mg)。Fr. 5i 经反复硅胶柱色谱、Sephadex LH-20 柱色谱及半制备液相纯化得到化合物**7**(2 mg)。Fr. 6 经硅胶柱色谱分离得到17个流分(Fr. 6a~6q)。Fr. 6f 经反复硅胶柱色谱、ODS 柱色谱及半制备液相纯化得到化合物**2**(10 mg),Fr. 6g 经反复硅胶柱色谱、Sephadex LH-20 柱色谱及半制备液相纯化得到化合物**4**(30 mg)、**5**(8 mg)和**8**(6 mg)。

3 结构鉴定

化合物**1**: 红色粉末,HR-ESI-MS m/z : 269.117 4 $[M-H]^-$, 推测分子式为 $C_{17}H_{18}O_3$ 。¹H-NMR 中可以看出三碳烯桥结构^[4] [δ_H 6.28 (1H, d, J = 16.0 Hz, H-1), 6.16 (1H, dt, J = 16.0, 6.5 Hz, H-2), 3.35 (2H, d, J = 6.5 Hz, H-3)], AA'BB' 耦合系统 [δ_H 7.23 (2H, d, J = 8.5 Hz, H-2'', 6''), 6.81 (2H, d, J = 8.5 Hz, H-3'', 5'')] 和 ABX 耦合系统 [δ_H 6.92 (1H, d, J = 8.0 Hz, H-6'), 6.40 (1H, d, J = 2.0 Hz, H-3'), 6.31 (1H, dd, J = 8.0, 2.0 Hz, H-5')] 的特征信号以及2个甲氧基的信号 [δ_H 3.78 (3H, s, 2'-OCH₃), 3.75 (3H, s, 4''-OCH₃)]。¹³C-NMR 中显示14个烯碳信号,1个脂肪碳信号和2个甲氧基碳信号。以上 NMR 数据显示化合物**1**为查尔烷类衍生物^[5]。在 HMBC 中(图1), δ_H 7.23 (H-2'', 6'') 与 δ_C 129.7 (C-1)、 δ_C 158.8 (C-4'') 相关, δ_H 6.16 (H-2) 与 δ_C 130.7 (C-1'') 相关, δ_H 3.75 (4''-OCH₃) 与 δ_C 158.8 (C-4'') 相关,从而判断 B 环为 AA'BB' 系统且对位为甲氧基取代。 δ_H 3.78 (2'-OCH₃) 与 δ_C 158.2 (C-2') 相关, δ_H 3.35 (H-3) 与 δ_C 158.2 (C-2') 相关, δ_H 6.92 (H-6') 与 δ_C 32.3 (C-3) 相关,从而确定 A 环的甲氧基和羟基取代位置分别在 2' 和 4' 位。根据以上数据鉴定化合物**1**为 4'-羟基-1', 4''-二甲氧基查尔烷。Kamat 等^[6]于 1982 年合成了此化合物,但是核磁数据未见报道,本实验为首次报道从自然界分离得到该化合物,并首次通过 2D-NMR 对其核磁数据进行归属。¹H-NMR (500 MHz, CD₃OD) δ : 7.23 (2H, d, J = 8.5 Hz, H-2'', 6''), 6.92 (1H, d, J = 8.0 Hz, H-6'), 6.81 (2H, d, J = 8.5 Hz, H-3'', 5''), 6.40 (1H, d, J = 2.0 Hz, H-3'), 6.31 (1H, dd, J = 8.0, 2.0 Hz, H-5'), 6.28 (1H, d, J = 16.0 Hz, H-1), 6.16 (1H, dt, J = 16.0, 6.5 Hz, H-2), 3.78 (3H, s, 2'-OCH₃), 3.75 (3H, s,

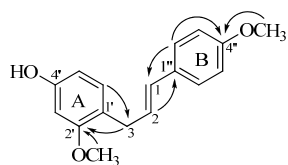


图1 化合物1的主要 HMBC 相关图

Fig. 1 Key HMBC correlation of compound 1

4''-OCH₃), 3.35 (2H, d, J = 6.5 Hz, H-3); ¹³C-NMR (125 MHz, CD₃OD) δ : 158.8 (C-4''), 158.2 (C-2'), 156.7 (C-4'), 130.7 (C-1''), 129.7 (C-1), 129.2 (C-6'), 127.0 (C-2), 126.6 (C-2'', 6''), 119.5 (C-1'), 113.5 (C-3'', 5''), 106.4 (C-5'), 98.5 (C-3'), 54.4 (2'-OCH₃), 54.2 (4''-OCH₃), 32.3 (C-3)。

化合物2: 淡黄色粉末, ESI-MS m/z : 269 [M-H]⁻。 ¹H-NMR (500 MHz, CD₃OD) δ : 7.69 (2H, d, J = 9.0 Hz, H-2', 6'), 6.86 (2H, d, J = 9.0 Hz, H-3', 5'), 6.87 (1H, s, H-3), 6.64 (1H, d, J = 2.0 Hz, H-4), 6.44 (1H, d, J = 2.0 Hz, H-6), 3.98 (3H, s, 5-OCH₃), 3.81 (3H, s, 4'-OCH₃); ¹³C-NMR (125 MHz, CD₃OD) δ : 159.4 (C-7), 159.3 (C-2), 158.4 (C-4'), 146.7 (C-5), 140.3 (C-7a), 132.4 (C-3a), 127.4 (C-2', 6'), 123.5 (C-1'), 116.6 (C-3', 5'), 100.7 (C-3), 97.8 (C-6), 95.6 (C-4), 56.6 (5-OCH₃), 56.2 (4'-OCH₃)。以上数据与文献报道基本一致^[7], 故鉴定化合物2为7-羟基-5, 4'-二甲氧基-2-苯基苯并呋喃。

化合物3: 淡黄色粉末, ESI-MS m/z : 257 [M+H]⁺。 ¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃) δ : 7.40 (2H, d, J = 8.5 Hz, H-2', 6'), 7.03 (1H, d, J = 16.0 Hz, H- β), 6.90 (1H, d, J = 16.0 Hz, H- α), 6.84 (2H, d, J = 8.5 Hz, H-3', 5'), 6.68 (2H, t, J = 2.0 Hz, H-2, 6), 6.43 (1H, t, J = 2.0 Hz, H-4), 3.85 (6H, s, 3, 5-OCH₃); ¹³C-NMR (125 MHz, CDCl₃) δ : 160.8 (C-3, 5), 155.4 (C-4'), 139.8 (C-1'), 130.1 (C-1), 128.8 (C- α), 128.1 (C-2', 6'), 126.5 (C- β), 115.7 (C-3', 5'), 104.6 (C-2, 6), 99.7 (C-4), 55.5 (3, 5-OCH₃)。以上数据与文献报道基本一致^[8], 故鉴定化合物3为紫檀芪。

化合物4: 淡黄色粉末, ESI-MS m/z : 243 [M+H]⁺。 ¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃) δ : 7.38 (2H, d, J = 8.5 Hz, H-2', 6'), 7.00 (1H, d, J = 16.5 Hz, H- α), 6.84 (1H, d, J = 16.5 Hz, H- β), 6.83 (2H, d, J = 8.5 Hz, H-3', 5'), 6.62 (1H, t, J = 2.0 Hz, H-2), 6.58 (1H, t, J = 2.0 Hz, H-6), 6.32 (1H, t, J = 2.0 Hz, H-4), 3.82 (3H, s, -OCH₃); ¹³C-NMR (125 MHz, CDCl₃) δ : 162.6 (C-5), 158.3 (C-3), 156.9 (C-4'), 141.5 (C-1), 131.6

(C-1'), 130.4 (C- α), 129.5 (C-2', 6'), 127.8 (C- β), 117.2 (C-3', 5'), 107.2 (C-2), 106.2 (C-6), 102.2 (C-4), 56.9 (-OCH₃)。以上数据与文献报道基本一致^[9], 故鉴定化合物4为3, 4'-二羟基-5-甲氧基二苯乙烯。

化合物5: 黄色粉末, ESI-MS m/z : 271 [M-H]⁻。 ¹H-NMR (500 MHz, CD₃OD) δ : 7.31 (2H, d, J = 8.5 Hz, H-2', 6'), 6.82 (2H, d, J = 8.5 Hz, H-3', 5'), 5.88 (1H, d, J = 2.0 Hz, H-8), 5.86 (1H, d, J = 2.0 Hz, H-6), 5.32 (1H, dd, J = 13.0, 2.5 Hz, H-2), 3.10 (1H, dd, J = 17.0, 13.0 Hz, H-3ax), 2.68 (1H, dd, J = 17.0, 2.5 Hz, H-3eq); ¹³C-NMR (125 MHz, CD₃OD) δ : 197.7 (C-4), 169.4 (C-7), 165.6 (C-5), 165.0 (C-9), 159.1 (C-4'), 131.3 (C-1'), 129.2 (C-2', 6'), 116.5 (C-3', 5'), 103.3 (C-10), 97.5 (C-6), 96.6 (C-8), 80.6 (C-2), 44.2 (C-3)。以上数据与文献报道基本一致^[10], 故鉴定化合物5为5, 7, 4'-三羟基二氢黄酮。

化合物6: 棕色粉末, HR-ESI-MS m/z : 257 [M+H]⁺。 ¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃) δ : 7.40 (5H, m, H-2'~6'), 5.97 (2H, d, J = 2.0 Hz, H-6, 8), 5.38 (1H, dd, J = 12.5, 2.5 Hz, H-2), 3.05 (1H, dd, J = 17.5, 12.5 Hz, H-3ax), 2.77 (1H, dd, J = 17.5, 2.5 Hz, H-3eq); ¹³C-NMR (125 MHz, CDCl₃) δ : 195.5 (C-4), 166.6 (C-7), 163.8 (C-5), 163.1 (C-9), 138.5 (C-1'), 128.8 (C-3', 5'), 128.8 (C-4'), 126.1 (C-2', 6'), 102.5 (C-10), 96.5 (C-6), 95.6 (C-8), 79.1 (C-2), 43.3 (C-3)。以上数据与文献报道基本一致^[11], 故鉴定化合物6为瑞士松素。

化合物7: 棕色粉末, ESI-MS m/z : 241 [M+H]⁺。 ¹H-NMR (500 MHz, CD₃OD) δ : 7.74 (1H, d, J = 8.5 Hz, H-5), 7.42 (5H, m, H-2'~6'), 6.51 (1H, dd, J = 8.5, 2.0 Hz, H-6), 6.39 (1H, d, J = 2.0 Hz, H-8), 5.51 (1H, dd, J = 13.0, 3.0 Hz, H-2), 3.05 (1H, dd, J = 17.0, 13.0 Hz, H-3ax), 2.77 (1H, dd, J = 17.0, 3.0 Hz, H-3eq); ¹³C-NMR (125 MHz, CD₃OD) δ : 193.0 (C-4), 166.9 (C-7), 165.4 (C-9), 140.7 (C-1'), 129.9 (C-5), 129.7 (C-4'), 129.6 (C-3', 5'), 127.3 (C-2', 6'), 115.0 (C-10), 111.9 (C-6), 103.9 (C-8), 81.0 (C-2), 45.1 (C-3)。以上数据与文献报道一致^[11], 故鉴定化合物7为7-羟基二氢黄酮。

化合物8: 黄色粉末, ESI-MS m/z : 257 [M+H]⁺。 ¹H-NMR (500 MHz, CD₃OD) δ : 7.72 (1H, d, J = 9.0 Hz, H-5), 7.33 (2H, d, J = 8.5 Hz, H-2', 6'), 6.82 (2H, d, J = 8.5 Hz, H-3', 5'), 6.48 (1H, dd, J = 9.0, 2.0 Hz, H-6), 6.33 (1H, d, J = 2.0 Hz, H-8), 5.38 (1H, dd, J = 13.0, 3.0 Hz, H-2), 3.05 (1H, dd, J = 17.0, 13.0 Hz,

H-3ax), 2.70 (1H, dd, $J = 17.0, 3.0$ Hz, H-3eq); $^{13}\text{C-NMR}$ (125 MHz, CD_3OD) δ : 193.5 (C-4), 167.9 (C-7), 165.7 (C-9), 159.0 (C-4'), 131.5 (C-1'), 129.8 (C-5), 129.0 (C-2', 6'), 116.3 (C-3', 5'), 114.6 (C-10), 112.3 (C-6), 104.0 (C-8), 81.0 (C-2), 45.0 (C-3)。以上数据与文献报道基本一致^[12], 故鉴定化合物 **8** 为甘草素。

化合物 **9**: 白色粉末, ESI-MS m/z : 151 $[\text{M}-\text{H}]^-$ 。 $^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CDCl_3) δ : 7.96 (2H, dd, $J = 8.0, 2.0$ Hz, H-2, 6), 6.86 (2H, dd, $J = 8.0, 2.0$ Hz, H-3, 5), 3.89 (3H, s, 7-OCH₃); $^{13}\text{C-NMR}$ (125 MHz, CDCl_3) δ : 166.9 (C-7), 159.7 (C-4), 131.9 (C-2, 6), 123.3 (C-1), 115.2 (C-3, 5), 51.9 (7-OCH₃)。以上数据与文献报道基本一致^[13], 故鉴定化合物 **9** 为对羟基苯甲酸甲酯。

化合物 **10**: 棕色油状物, ESI-MS m/z : 181 $[\text{M}-\text{H}]^-$ 。 $^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CDCl_3) δ : 7.65 (1H, dd, $J = 8.5, 1.5$ Hz, H-6), 7.56 (1H, d, $J = 1.5$ Hz, H-2), 6.94 (1H, d, $J = 8.5$ Hz, H-5), 3.96 (3H, s, 3-OCH₃), 3.87 (3H, s, 7-OCH₃); $^{13}\text{C-NMR}$ (125 MHz, CDCl_3) δ : 167.0 (C-7), 150.1 (C-3), 146.3 (C-4), 124.1 (C-1), 122.0 (C-6), 114.2 (C-5), 111.9 (C-2), 56.0 (3-OCH₃), 51.9 (7-OCH₃)。以上数据与文献报道基本一致^[14], 故鉴定化合物 **10** 为 4-羟基-3-甲氧基苯甲酸甲酯。

化合物 **11**: 棕色油状物, ESI-MS m/z : 197 $[\text{M}+\text{H}]^+$ 。 $^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CDCl_3) δ : 7.64 (1H, dd, $J = 8.5, 2.0$ Hz, H-6), 7.55 (1H, d, $J = 2.0$ Hz, H-2), 6.93 (1H, d, $J = 8.5$ Hz, H-5), 4.36 (2H, q, $J = 7.2$ Hz, H-8), 3.95 (3H, s, -OCH₃), 1.38 (3H, t, $J = 7.2$ Hz, H-9); $^{13}\text{C-NMR}$ (125 MHz, CDCl_3) δ : 166.4 (C-7), 149.9 (C-4), 146.1 (C-3), 124.1 (C-1), 122.7 (C-6), 113.9 (C-5), 111.7 (C-2), 60.8 (C-8), 56.1 (-OCH₃), 14.4 (C-9)。以上数据与文献报道基本一致^[15], 故鉴定化合物 **11** 为 4-羟基-3-甲氧基苯甲酸乙酯。

化合物 **12**: 红色粉末, ESI-MS m/z : 153 $[\text{M}+\text{H}]^+$ 。 $^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CDCl_3) δ : 7.60 (1H, dd, $J = 8.5, 1.0$ Hz, H-5), 6.39 (1H, d, $J = 8.5$ Hz, H-6), 6.33 (1H, d, $J = 1.0$ Hz, H-3), 2.54 (3H, s, -CH₃); $^{13}\text{C-NMR}$ (125 MHz, CDCl_3) δ : 202.5 (C-7), 164.7 (C-4), 164.6 (C-2), 132.9 (C-6), 113.3 (C-1), 108.3 (C-5), 102.8 (C-3), 26.0 (-CH₃)。以上数据与文献报道基本一致^[16], 故鉴定化合物 **12** 为 2, 4-二羟基苯乙酮。

化合物 **13**: 棕色油状物, ESI-MS m/z : 299 $[\text{M}-\text{H}]^-$ 。 $^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CDCl_3) δ : 6.81 (1H, d, $J = 8.0$ Hz, H-5), 6.72 (1H, d, $J = 1.5$ Hz, H-2), 6.64 (1H, dd, $J =$

8.0, 1.5 Hz, H-6), 5.90 (1H, m, H-2'), 5.07 (2H, m, H-3'), 3.27 (2H, d, $J = 6.5$ Hz, H-1'); $^{13}\text{C-NMR}$ (125 MHz, CDCl_3) δ : 143.4 (C-3), 141.6 (C-4), 137.6 (C-2'), 133.4 (C-1), 121.2 (C-6), 115.9 (C-5), 115.6 (C-2), 115.6 (C-3'), 39.4 (C-1')。以上数据与文献报道基本一致^[17], 故鉴定化合物 **13** 为 3, 4-二羟基烯丙基苯。

化合物 **14**: 白色针晶, 20%硫酸-乙醇溶液呈紫红色斑点, 与 β -谷甾醇对照品在多个溶剂系统下共薄层, 其 R_f 值一致, 混合后熔点不下降, 故鉴定化合物 **14** 为 β -谷甾醇。

参考文献

- [1] 中国科学院中国植物志编辑委员会. 中国植物志 (第14卷) [M]. 北京: 科学出版社, 1980.
- [2] 钟月平. 中药龙血竭的临床应用及研究进展 [J]. 现代中西医结合杂志, 2010, 19(19): 2469-2470.
- [3] 张庆云, 朱 辉, 陈红英, 等. 龙血竭研究进展 [J]. 武警医学院学报, 2004, 13(1): 69-71.
- [4] Lynn D G, Steffens J C, Kamut V S, *et al.* Isolation and characterization of the first host recognition substance for parasitic angiosperms [J]. *J Am Chem Soc*, 1981, 103(7): 1868-1870.
- [5] El-Feraly F S, Hufford C D. Synthesis and carbon-13 nuclear magnetic resonance assignments of xenognosin [J]. *J Org Chem*, 1982, 47(8): 1527-1530.
- [6] Kamat V S, Graden D W, Lynn D G, *et al.* A versatile total synthesis of xenognosin [J]. *Tetrahedron Lett*, 1982, 23(15): 1541-1544.
- [7] Zeng X, Wang Y, Qiu Q, *et al.* Bioactive phenolics from the fruits of *Livistona chinensis* [J]. *Fitoterapia*, 2012, 83(1): 104-109.
- [8] 胡迎庆, 屠鹏飞, 李若瑜, 等. 剑叶龙血树中芪类化合物及其抗真菌活性的研究 [J]. 中草药, 2001, 32(2): 104-106.
- [9] 何 兰, 王竹红, 李华民, 等. 广西血竭化学成分的研究 (II) [J]. 中国中药杂志, 2003, 28(12): 1195.
- [10] 达娃卓玛, 格桑索朗, 扎西次仁, 等. 毛瓣绿绒蒿的化学成分研究 [J]. 中国医药指南, 2011, 9(21): 247-248.
- [11] Meksuriyen D, Cordell G A. Traditional medicinal plants of thailand XIII. Flavonoid derivatives from *Dracaena loureiri* (Agavaceae) [J]. *J Sci Soc Thailand*, 1988, 14: 3-24.
- [12] 牛 犇, 胡先望, 高 俊. 甘草素与异甘草素分离研究 [J]. 化学世界, 1996, 37(10): 539-541.
- [13] 吴 琼, 华会明, 李占林. 仙人掌化学成分分离与鉴定 [J]. 中国药物化学杂志, 2013, 23(2): 120-126.
- [14] 冯卫生, 王彦志, 郑晓珂. 中药化学成分结构解析 [M]. 北京: 科学出版社, 2008.
- [15] 李 静, 徐康平, 邹 辉, 等. 胡桃楸青果皮化学成分研究 [J]. 中南药学, 2013, 11(1): 1-3.
- [16] 龚小见, 朱海燕, 杨小生, 等. 柳叶白前化学成分研究 [J]. 天然产物研究与开发, 2006, 18(增刊): 50-51.
- [17] 陈惠琴, 梅文莉, 左文健, 等. 海南血竭的化学成分研究 [J]. 中国药物化学杂志, 2011, 21(4): 308-311.