

• 化学成分 •

丹参多酚酸提取物化学成分的分离与鉴定

田介峰^{1,2}, 阎红^{1,2}, 王瑞静^{1,2}, 李伟^{2,3}, 岳洪水⁴, 罗学军^{1,2*}, 何毅^{1,2*}

1. 天士力控股集团有限公司 研究院现代中药开发中心, 天津 300410

2. 天士力医药集团股份有限公司 创新中药关键技术国家重点实验室, 天津 300410

3. 天士力控股集团有限公司天士力研究院, 天津 300410

4. 天津天士力之骄药业有限公司 技术支持部, 天津 300410

摘要: 目的 研究丹参多酚酸提取物的化学成分。方法 利用各种色谱技术进行分离纯化, 利用光谱技术进行化合物结构解析。结果 从丹参多酚酸提取物中分离得到 7 个化合物, 分别鉴定为 (2R)-2-[(7-羟基-2-羧基-2,3-二氢苯并呋喃基)-(4→3)-2-(2E)-烯丙酰氧基]-3-(3,4-二羟基苯基)-丙酸 (1)、丹酚酸 D (2)、原儿茶醛 (3)、迷迭香酸 (4)、紫草酸 (5)、丹酚酸 B (6) 和丹酚酸 Y (7)。结论 化合物 1 为新化合物, 命名为丹酚酸 D 内酯。

关键词: 丹参多酚酸; 丹酚酸 D 内酯; 丹酚酸 D; 原儿茶醛; 迷迭香酸; 紫草酸

中图分类号: R284.1 文献标志码: A 文章编号: 0253-2670(2018)21-5024-05

DOI: 10.7501/j.issn.0253-2670.2018.21.011

Isolation and identification of chemical constituents from extract of salvia polyphenolic acids

TIAN Jie-feng^{1,2}, YAN Hong^{1,2}, WANG Rui-jing^{1,2}, LI Wei^{2,3}, YUE Hong-shui⁴, LUO Xue-jun^{1,2}, HE Yi^{1,2}

1. TCM Research Center, Tasly Academy, Tasly Holding Group Co., Ltd., Tianjin 300410, China

2. State Key Laboratory of Critical Technology in Innovative Chinese Medicine, Tasly Pharmaceutical Group Co., Ltd., Tianjin 300410, China

3. Tasly Academy, Tasly Holding Group Co., Ltd., Tianjin 300410, China

4. Department of Technology Development, Tianjin Tasly Pride Pharmaceutical Co., Ltd., Tianjin 300410, China

Abstract: **Objective** To investigate the chemical constituents from salvia polyphenolic acids. **Methods** Various column chromatographic techniques were used to separate and purify the chemical constituents and their structures were identified by spectral analysis. **Results** Seven compounds were isolated and obtained from salvia polyphenolic acids, which were identified as (2R)-2-[(3-(7-hydroxy-2-oxo-2,3-dihydrobenzofuran-4-yl)-(2E)-acryloyl) oxy]-3-(3,4-dihydroxyphenyl)-propanoic acid (1), salvianolic acid D (2), protocatechuic aldehyde (3), rosmarinic acid (4), lithospermic acid (5), salvianolic acid B (6), and salvianolic acid Y (7). **Conclusion** Compound 1 is a new compound, which is named as salvianolic acid D lactone.

Key words: salvia polyphenolic acids; salvianolic acid D lactone; salvianolic acid D; protocatechuic aldehyde; rosmarinic acid; lithospermic acid

丹参 *Salvia miltiorrhiza* Bge. 属于唇形科鼠尾草属植物, 入药部位为其干燥根茎, 是一种临床常用中药, 最早记载于《神农本草经》。其味苦, 微寒, 归心、肝经, 具有活血祛瘀、通经止痛、清心除烦、

凉血消痛的功效, 用于胸痹心痛、脘腹胁痛、癥瘕积聚、热痹疼痛、心烦不眠、月经不调、痛经经闭、疮疡肿痛等病症^[1]。现代中药化学研究表明丹参的主要药效成分可以分为 2 类: 一类是脂溶性二萜类

收稿日期: 2018-06-05

基金项目: 国家科技重大专项重大新药创制项目“中医药优势领域的创新中药关键技术开发研究”(2017ZX09301005)

作者简介: 田介峰 (1987—), 男, 博士研究生, 研究方向为天然药物中活性物质研究。E-mail: TSL-TIANJIEFENG@tasly.com

*通信作者 罗学军 E-mail: luoxuej@tasly.com

何毅 E-mail: heyi@tasly.com

化合物, 如丹参酮 I、丹参酮 II_A、隐丹参酮等; 另一类是水溶性酚酸类化合物, 如丹酚酸 B、紫草酸、迷迭香酸等。其中酚酸类成分具有多种药理活性, 如心脑血管活性、抗肿瘤活性、抗氧化活性等^[2]。注射用丹参多酚酸是天津天士力之骄药业有限公司的独家中药保护品种, 其有效成分为丹参多酚酸。为明确其化学成分, 本实验对其制剂前的最终中间体丹参多酚酸提取物 (该中间体为产品中的药效组分) 的化学成分进行了深入研究, 从中分离得到了 7 个化合物, 分别鉴定为 (2*R*)-2-[(7-羟基-2-羧基-

2,3-二氢苯并呋喃基)-(4→3)-2-(2*E*)-烯丙酰氧基]-3-(3,4-二羟基苯基)-丙酸 ((2*R*)-2-[(3-(7-hydroxy-2-oxo-2,3-dihydrobenzofuran-4-yl)-(2*E*)-acryloyl) oxy]-3-(3,4-dihydroxyphenyl)-propanoic acid, **1**)、丹酚酸 D (salvianolic acid D, **2**)、原儿茶醛 (protocatechuic aldehyde, **3**)、迷迭香酸 (rosmarinic acid, **4**)、紫草酸 (lithospermic acid, **5**)、丹酚酸 B (salvianolic acid B, **6**) 和丹酚酸 Y (salvianolic acid Y, **7**), 结构见图 1。其中, 化合物 **1** 为新化合物, 命名为丹酚酸 D 内酯。

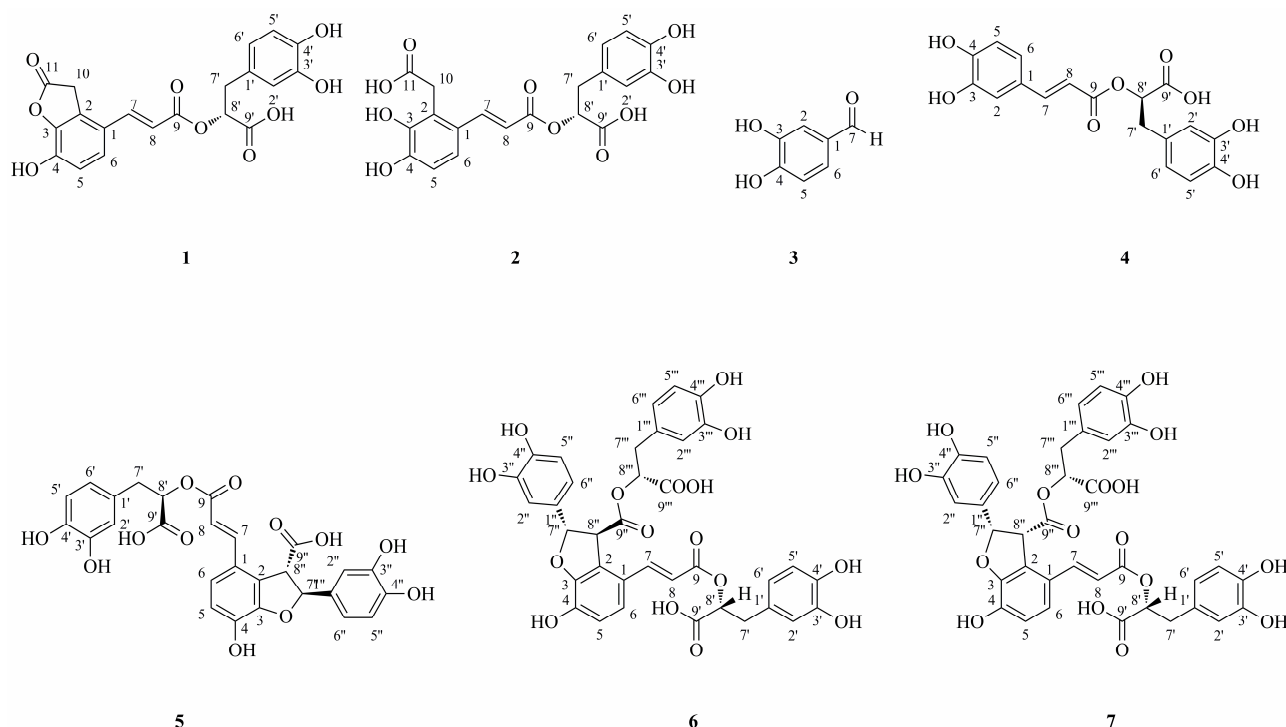


图 1 丹参多酚酸提取物中分离鉴定的化合物结构

Fig. 1 Structures of compounds isolated from salvia polyphenolic acids

1 仪器与材料

Bruker Avance 400 型核磁共振仪 (德国布鲁克公司); Waters UPLC-Q-TOF/MS (Synapt G2) 液质联用仪 (美国 Waters 公司); Buchi 旋转蒸发仪 (瑞士 Buchi 公司); 梅特勒 XS205DU 电子天平 (托利多仪器有限公司); Waters UPLC 超高效液相色谱 (美国 Waters 公司); LC-80 轴向加压制备色谱 (法国 Novasep 公司); MCI-Gel 树脂 (日本三菱公司); Sephadex LH20 凝胶 (美国 GE 公司); ODS 填料 (日本 YMC 公司); 乙腈 (色谱纯)、无水乙醇 (色谱纯), 天津市康科德科技有限公司; 甲酸 (色谱纯, 上海阿拉丁试剂公司); 氘代试剂 (德国 Merck 公司)。

丹参多酚酸提取物由天津天士力之骄药业有限公司提供 (生产批号 20131-101)。

2 提取与分离

取丹参多酚酸提取物 500 g, 用 10% 乙醇水溶液溶解, 先后分 6 次上样于 MCI 柱色谱中 (10 cm×51 cm), 用 10% 乙醇水溶液洗脱, 体积流量 100 mL/min, 得到 4 个流分 F1~F4, 分别为 33、20、50 和 35 g。F1 经过 Sephadex LH20 凝胶色谱 (8 cm×100 cm, 50% 乙醇水溶液洗脱, 体积流量 10 mL/min) 得到化合物 **1** 和 **2** 的混合物 8.6 g, 该混合物经过 LC-80 轴向加压制备色谱 [ODS 填料, 8 cm×40 cm], 乙腈-0.01% 甲酸水溶液 (22:78) 洗脱, 体积流量 200 mL/min, 分离得到化合物 **1** (2.2 g) 和

2 (2.6 g); F2 经过 LC-80 轴向加压制备色谱 [ODS 填料, 8 cm×40 cm, 乙腈-0.01%甲酸水溶液 (23 : 77) 洗脱, 体积流量 200 mL/min] 分离得到化合物 **3** (200 mg) 和 **5** (5.3 g); F3 再经过 MCI 色谱柱脱色 [10 cm×51 cm, 乙醇-0.01%甲酸水溶液 (20 : 80) 洗脱, 体积流量 30 mL/min] 得到化合物 **6** (52 g); F4 经过 LC-80 轴向加压制备色谱 [ODS 填料, 8 cm×40 cm, 乙腈-0.01%甲酸水溶液 (24 : 76) 洗脱, 体积流量 200 mL/min] 分离得到化合物 **4** (12.5 g) 和 **7** (4.8 g)。

3 结构鉴定

化合物 **1**: 白色粉末, 三氯化铁显色呈阳性, 提示其为酚酸类化合物。ESI-MS m/z : 399 [M-H]⁻, 提示其相对分子质量为 400; HR-ESI-MS m/z : 399.073 4 (计算值 399.071 6) [M-H]⁻, 423.074 2 (计算值 423.068 7) [M+Na]⁺, 推测其分子式为 C₂₀H₁₆O₉ (计算值 400.335 6), 不饱和度为 13。

¹H-NMR (400 MHz, DMSO-*d*₆)、¹³C-NMR (100 MHz, DMSO-*d*₆) 数据见表 1。¹H-NMR 谱中显示 16 个氢信号, 其中 δ 6.34 (1H, d, J = 16.0 Hz), 7.49 (1H, d, J = 16.0 Hz) 为 1 组反式烯氢信号, δ 6.87 (1H, d, J = 8.6 Hz), 7.43 (1H, d, J = 8.6 Hz) 为 1 组相互偶合的苯环上的邻位氢信号, δ 6.64 (1H, d, J = 8.0 Hz), 6.54 (1H, dd, J = 2.0, 8.0 Hz), 6.68 (1H, d, J = 2.0 Hz) 为苯环上 1 组 ABX 偶合系统的氢信号, δ 8.77 (1H, brs), 8.81 (1H, brs), 10.61 (1H, brs) 为 3 个酚羟基活泼氢信号, δ 13.10 (1H, brs) 为 1 个羧基活泼氢信号。再结合 ¹³C-NMR 核磁共振数据可知化合物 **1** 的结构中具有 2 个苯环片段和 1 个碳碳双键片段。将化合物 **1** 的核磁共振数据和丹酚酸 D (化合物 **2**) 的核磁数据进行比较发现两者的差别主要在于 A 片段 (图 2)。2 个化合物 A 片段各个碳和氢的核磁共振数据均有轻微差别, 而 B 片段两者几乎一致 (表 1), 表明化合物 **1** 和 **2** 的 A 片段的结构有所差别,

表 1 化合物 **1** 和 **2** 的核磁共振数据
Table 1 NMR data of compounds **1** and **2**

碳位	1		2	
	δ _H	δ _C	δ _H	δ _C
1		121.1, s		124.8, s
2		126.1, s		123.1, s
3		141.5, s		143.7, s
4		143.3, s		147.4, s
5	6.87 (1H, d, J = 8.6 Hz)	116.7, d	6.75 (1H, d, J = 8.4 Hz)	114.0, d
6	7.43 (1H, d, J = 8.6 Hz)	125.0, d	7.19 (1H, d, J = 8.4 Hz)	118.3, d
7	7.49 (1H, d, J = 16.0 Hz)	142.2, d	7.72 (1H, d, J = 15.7 Hz)	143.2, d
8	6.34 (1H, d, J = 16.0 Hz)	116.0, d	6.30 (1H, d, J = 15.7 Hz)	114.8, d
9		165.7, s		165.9, s
10	4.16 (2H, s)	32.9, t	3.69 (2H, s)	31.3, t
11		173.8, s		172.4, s
1'		127.2, s		127.3, s
2'	6.68 (1H, d, J = 2.0 Hz)	116.5, d	6.67 (1H, d, J = 2.0 Hz)	116.6, d
3'		144.9, s		145.0, s
4'		144.0, s		144.1, s
5'	6.64 (1H, d, J = 8.0 Hz)	115.4, d	6.64 (1H, d, J = 8.1 Hz)	115.4, d
6'	6.54 (1H, dd, J = 2.0, 8.0 Hz)	120.0, d	6.53 (1H, dd, J = 2.0, 8.1 Hz)	120.1, d
7'	2.91 (1H, dd, J = 8.5, 14.4 Hz)	36.1, t	2.89 (1H, dd, J = 8.3, 14.3 Hz)	36.1, t
	3.00 (1H, dd, J = 4.3, 14.4 Hz)		2.98 (1H, dd, J = 4.3, 14.3 Hz)	
8'	5.05 (1H, dd, J = 4.3, 8.5 Hz)	73.0, d	5.01 (1H, dd, J = 4.3, 8.3 Hz)	73.0, d
9'		170.6, s		170.8, s
酚羟基活泼氢	8.77 (1H, brs)		8.75 (1H, overlapped)	
	8.81 (1H, brs)		8.75 (1H, overlapped)	
	10.61 (1H, brs)		10.01 (1H, brs)	
			10.59 (1H, brs)	
羧基活泼氢	13.10 (1H, brs)		12.79 (2H, brs)	

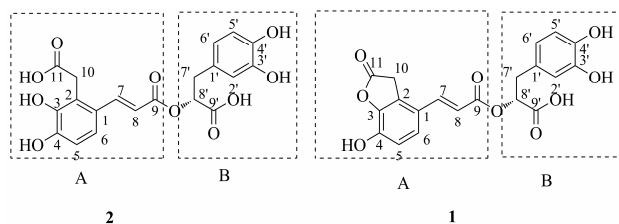


图 2 丹酚酸 D (2) 和化合物 1 的结构

Fig. 2 Structures of salvia acid D (2) and compound 1

再结合化合物 1 和丹酚酸 D (2) 的质谱数据以及不饱和度推测化合物 1 C-11 位羧基和 C-3 位羟基脱水形成了内酯。由于化合物 1 和丹酚酸 D (2) 的 HMBC 谱并无明显差别, 不能通过 HMBC 谱判断化合物 1 C-11 位羧基和 C-3 位羟基是否脱水形成了内酯。通过观察 2 个化合物的活泼氢 (由于活泼氢在 HMBC 谱上的相关点不明显, 在表 1 中并没有将其进行具体归属, 但可以通过化学位移值判断其是羧基活泼氢还是酚羟基活泼氢) 发现化合物 1 相较于 2 的化学位移值为 δ 10.01 (1H, brs) 的酚羟基活泼氢消失, 化学位移值为 δ 13.10 (1H, brs) 的羧基活泼氢的数目由 2 个变为 1 个, 间接证明化合物 1 C-11 位的羧基和 C-3 位羟基脱水形成了内酯。此外化合物 1 C-11 的化学位移值由 δ 172.4 向低场位移到了 δ 173.8 (推测其原因可能为内酯环形成后由于苯环和碳碳双键共轭体系的存在, 使得 C-11 位羧基的电子得到分散, 化学位移值向低场位移), 也是化合物 1 C-11 位羧基和 C-3 位羟基脱水形成内酯的依据。综上所述确定了化合物 1 的结构。化合物 1 的二维核磁共振数据进一步证实了该化合物的结构 (图 3)。最终化合物 1 鉴定为 (2R)-2-[(7-羟基-2-羧基-2,3-二氢苯并呋喃基)-(4 \rightarrow 3)-2-(2E)-烯丙酰氧基]-3-(3,4-二羟基苯基)-丙酸, 经 Scifinder 数据库检索未见报道, 是 1 个新化合物, 命名为丹酚酸 D 内酯。

化合物 2: 白色粉末, 三氯化铁显色呈阳性, 提示其为酚酸类化合物。ESI-MS m/z : 417 $[M-H]^-$,

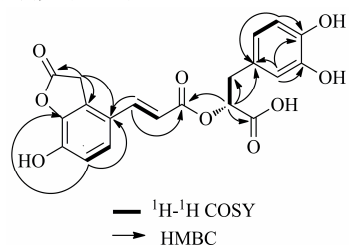


图 3 化合物 1 关键的 1H - 1H COSY 相关和 HMBC 相关
Fig. 3 Key 1H - 1H COSY and HMBC correlations of compound 1

提示其相对分子质量为 418; 1H -NMR (400 MHz, DMSO- d_6)、 ^{13}C -NMR (100 MHz, DMSO- d_6) 核磁共振数据见表 1, 通过和文献核磁共振数据^[3]对比以及二维核磁共振数据确证将其鉴定为丹酚酸 D。

化合物 3: 白色粉末, 三氯化铁显色呈阳性, 提示其为酚酸类化合物。ESI-MS m/z : 139 $[M+H]^+$, 提示其相对分子质量为 138; 1H -NMR (400 MHz, CD $_3$ OD) δ : 7.29 (1H, overlapped, H-2), 6.91 (1H, m, H-5), 7.31 (1H, overlapped, H-6), 9.69 (1H, brs, H-7); ^{13}C -NMR (100 MHz, CD $_3$ OD) δ : 131.0 (C-1), 115.5 (C-2), 147.3 (C-3), 153.9 (C-4), 116.4 (C-5), 126.5 (C-6), 193.2 (C-7)。以上数据与文献报道一致^[4], 因此鉴定化合物 3 为原儿茶醛。

化合物 4: 白色粉末, 三氯化铁显色呈阳性, 提示其为酚酸类化合物。ESI-MS m/z : 359 $[M-H]^-$, 提示其相对分子质量为 360; 1H -NMR (400 MHz, DMSO- d_6) δ : 7.05 (1H, brs, H-2), 6.67 (1H, d, J = 7.5 Hz, H-5), 6.98 (1H, d, J = 7.5 Hz, H-6), 7.43 (1H, d, J = 16.0 Hz, H-7), 6.22 (1H, d, J = 16.0 Hz, H-8), 6.76 (1H, brs, H-2'), 6.62 (1H, d, J = 8.0 Hz, H-5'), 6.52 (1H, d, J = 8.0 Hz, H-6'), 2.99 (1H, dd, J = 4.3, 14.2 Hz, H-7'a), 2.88 (1H, dd, J = 8.6, 14.2 Hz, H-7'b), 4.98 (1H, dd, J = 4.3, 8.6 Hz, H-8'); ^{13}C -NMR (100 MHz, DMSO- d_6) δ : 125.3 (C-1), 113.6 (C-2), 144.8 (C-3), 148.5 (C-4), 115.7 (C-5), 121.3 (C-6), 145.5 (C-7), 114.8 (C-8), 165.8 (C-9), 127.9 (C-1'), 116.6 (C-2'), 145.4 (C-3'), 143.8 (C-4'), 115.3 (C-5'), 119.8 (C-6'), 36.3 (C-7'), 72.2 (C-8'), 170.2 (C-9')。以上数据与文献报道一致^[5], 因此鉴定化合物 4 为迷迭香酸。

化合物 5: 白色粉末, 三氯化铁显色呈阳性, 提示其为酚酸类化合物。ESI-MS m/z : 537 $[M-H]^-$, 提示其相对分子质量为 538; 1H -NMR (400 MHz, CD $_3$ OD) δ : 6.81 (1H, d, J = 8.4 Hz, H-5), 7.21 (1H, d, J = 8.4 Hz, H-6), 7.81 (1H, d, J = 15.9 Hz, H-7), 6.34 (1H, d, J = 15.9 Hz, H-8), 6.79 (1H, d, J = 2.0 Hz, H-2'), 6.67 (1H, d, J = 8.1 Hz, H-5'), 6.61 (1H, dd, J = 8.1, 2.0 Hz, H-6'), 2.98 (1H, dd, J = 14.6, 8.6 Hz, H-7'a), 3.08 (1H, dd, J = 14.6, 4.5 Hz, H-7'b), 5.13 (1H, dd, J = 8.6, 4.5 Hz, H-8'), 6.75 (1H, overlapped, H-2''), 6.75 (1H, overlapped, H-5''), 6.72 (1H, dd, J = 8.3, 2.0 Hz, H-6''), 4.35 (1H, d, J = 4.9 Hz, H-7''), 5.89 (1H, d, J = 4.9 Hz, H-8''); ^{13}C -NMR (100 MHz, CD $_3$ OD) δ : 124.7 (C-1), 127.6 (C-2), 148.8 (C-3),

145.2 (C-4), 118.4 (C-5), 121.8 (C-6), 144.1 (C-7), 116.5 (C-8), 168.3 (C-9), 129.4 (C-1'), 117.6 (C-2'), 146.6 (C-3'), 145.2 (C-4'), 116.5 (C-5'), 121.8 (C-6'), 37.9 (C-7'), 74.9 (C-8'), 173.5 (C-9'), 133.8 (C-1''), 113.6 (C-2''), 146.7 (C-3''), 146.1 (C-4''), 118.3 (C-5''), 116.4 (C-6''), 88.9 (C-7''), 57.5 (C-8''), 175.2 (C-9'')。以上数据与文献报道一致^[6-7], 因此鉴定化合物 **5** 为紫草酸。

化合物 **6**: 白色粉末, 三氯化铁显色呈阳性, 提示其为酚酸类化合物。ESI-MS m/z : 717 $[M-H]^-$, 提示其相对分子质量为 718。¹H-NMR (400 MHz, CD₃OD) δ : 6.83 (1H, d, $J = 8.4$ Hz, H-5), 7.15 (1H, d, $J = 8.4$ Hz, H-6), 7.52 (1H, d, $J = 16.0$ Hz, H-7), 6.20 (1H, d, $J = 16.0$ Hz, H-8), 6.51 (1H, d, $J = 2.0$ Hz, H-2'), 6.54 (1H, d, $J = 8.0$ Hz, H-5'), 6.30 (1H, dd, $J = 8.0, 2.0$ Hz, H-6'), 2.83 (1H, dd, $J = 14.4, 9.6$ Hz, H-7'a), 3.07 (1H, dd, $J = 14.4, 4.8$ Hz, H-7'b), 5.17 (1H, overlapped, H-8'), 6.76 (1H, d, $J = 2.0$ Hz, H-2''), 6.69 (1H, d, $J = 8.0$ Hz, H-5''), 6.65 (1H, dd, $J = 8.0, 2.0$ Hz, H-6''), 5.85 (1H, d, $J = 5.0$, H-7''), 4.35 (1H, d, $J = 5.0$ Hz, H-8''), 6.74 (1H, d, $J = 1.6$ Hz, H-2'''), 6.74 (1H, d, $J = 8.0$ Hz, H-5'''), 6.61 (1H, dd, $J = 8.4, 1.6$ Hz, H-6'''), 3.00 (2H, overlapped, H-7'''), 5.18 (1H, overlapped, H-8''') ; ¹³C-NMR (100 MHz, CD₃OD) δ : 124.7 (C-1), 126.4 (C-2), 146.7 (C-3), 149.1 (C-4), 118.5 (C-5), 121.9 (C-6), 143.6 (C-7), 117.7 (C-8), 168.1 (C-9), 129.0 (C-1'), 116.6 (C-2'), 146.6 (C-3'), 146.0 (C-4'), 116.6 (C-5'), 122.2 (C-6'), 37.9 (C-7'), 74.7 (C-8'), 173.7 (C-9'), 133.7 (C-1''), 113.5 (C-2''), 145.9 (C-3''), 145.2 (C-4''), 116.5 (C-5''), 117.4 (C-6''), 88.3 (C-7''), 57.9 (C-8''), 172.6 (C-9''), 129.3 (C-1'''), 116.6 (C-2'''), 145.0 (C-3'''), 145.0 (C-4'''), 118.5 (C-5'''), 122.4 (C-6'''), 37.5 (C-7'''), 75.6 (C-8'''), 172.4 (C-9''')。以上数据与文献报道基本一致^[8], 因此鉴定化合物 **6** 为丹酚酸 B。

化合物 **7**: 白色粉末, 三氯化铁显色呈阳性, 提示其为酚酸类化合物。ESI-MS m/z : 717 $[M-H]^-$, 提示其相对分子质量为 718; ¹H-NMR (400 MHz, CD₃OD) δ : 6.77 (1H, d, $J = 8.4$ Hz, H-5), 7.11 (1H, d, $J = 8.4$ Hz, H-6), 7.53 (1H, d, $J = 16.0$ Hz, H-7), 6.25 (1H, d, $J = 16.0$ Hz, H-8), 6.71 (1H, d, $J = 2.0$ Hz, H-2'), 6.64 (1H, d, $J = 8.0$ Hz, H-5'), 6.57 (1H, dd, $J = 2.0, 8.0$ Hz, H-6'), 2.98 (1H, dd, $J = 14.4, 6.9$ Hz,

H-7'a), 3.02 (1H, dd, $J = 14.4, 4.8$ Hz, H-7'b), 5.11 (1H, dd, $J = 6.9, 4.8$ Hz, H-8'), 6.90 (1H, d, $J = 2.0$ Hz, H-2''), 6.68 (1H, overlap, H-5''), 6.68 (1H, overlap, H-6''), 5.90 (1H, d, $J = 9.2$ Hz, H-7''), 4.77 (1H, d, $J = 9.2$ Hz, H-8''), 6.48 (1H, d, $J = 1.6$ Hz, H-2'''), 6.56 (1H, d, $J = 8.0$ Hz, H-5'''), 6.33 (1H, dd, $J = 8.0, 1.6$ Hz, H-6'''), 2.54 (1H, dd, $J = 14.0, 6.1$ Hz, H-7'''a), 2.45 (1H, dd, $J = 14.0, 6.6$ Hz, H-7'''b), 4.35 (1H, dd, $J = 6.1, 6.6$ Hz, H-8'''); ¹³C-NMR (100 MHz, CD₃OD) δ : 123.2 (C-1), 126.8 (C-2), 148.2 (C-3), 145.4 (C-4), 116.9 (C-5), 121.3 (C-6), 142.4 (C-7), 115.5 (C-8), 166.7 (C-9), 127.7 (C-1'), 116.4 (C-2'), 144.8 (C-3'), 144.6 (C-4'), 114.9 (C-5'), 120.8 (C-6'), 36.4 (C-7'), 73.3 (C-8'), 171.2 (C-9'), 127.8 (C-1''), 113.6 (C-2''), 144.4 (C-3''), 143.9 (C-4''), 114.7 (C-5''), 118.4 (C-6''), 87.0 (C-7''), 53.2 (C-8''), 170.0 (C-9''), 126.9 (C-1'''), 116.4 (C-2'''), 143.8 (C-3'''), 143.7 (C-4'''), 114.9 (C-5'''), 120.7 (C-6'''), 36.1 (C-7'''), 74.4 (C-8'''), 171.0 (C-9''')。以上数据与文献报道基本一致^[9], 因此鉴定化合物 **7** 为丹酚酸 Y。

参考文献

- [1] 中国药典 [S]. 一部. 2015.
- [2] 梁文仪, 陈文静, 杨光辉, 等. 丹参酚酸类成分研究进展 [J]. 中国中药杂志, 2016, 41(3): 806-812.
- [3] Lee H J, Cho J Y, Moon J H. Chemical conversions of salvianolic acid B by decoction in aqueous solution [J]. *Fitoterapia*, 2012, 83(7): 1196-1204.
- [4] Kang H S, Choi J H, Cho W K, *et al.* A sphingolipid and tyrosinase inhibitors from the fruiting body of *Phellinus linteus* [J]. *Arch Pharm Res*, 2004, 27(7): 742-750.
- [5] 程建明, 葛婷婷, 帅维维, 等. 丹参滴注液中酚酸类有效成分分离研究 [J]. 南京中医药大学学报, 2012, 28(6): 567-569.
- [6] Steven J O, Kian L T, Anja W, *et al.* Total synthesis of (+)-lithospermic acid by asymmetric intramolecular alkylation via catalytic C-H bond activation [J]. *J Am Chem Soc*, 2005, 127(39): 13496-13497.
- [7] 刘生生, 韩飞, 许卉, 等. 丹酚酸 B 热解产物化学成分分离与鉴定 [J]. 中草药, 2011, 42(2): 247-250.
- [8] Sun Y S, Zhu H F, Wang J H, *et al.* Isolation and purification of salvianolic acid A and salvianolic acid B from *Salvia miltiorrhiza* by high-speed counter-current chromatography and comparison of their antioxidant activity [J]. *J Chromatogr B*, 2009, 877(8/9): 733-737.
- [9] Gong J, Ju A C, Zhou D Z, *et al.* Salvianolic acid Y: A new protector of PC12 cells against hydrogen peroxide-induced injury from *Salvia officinalis* [J]. *Molecules*, 2015, 20(1): 683-692.