

化学成分

白花丹参的化学成分研究()

曹春泉, 孙隆儒*, 王小宁*

(山东大学药学院, 山东 济南 250012)

摘 要:目的 研究白花丹参的化学成分。方法 采用色谱法分离, 波谱学数据分析鉴定结构。结果 从白花丹参根的乙醇提取物中分离得到 4 个化合物, 分别鉴定为 8, 9, 10-dihydro-2, 6-dimethylfuro[3, 2-c]naphtha[2, 1-e]oxepin-2(1H)-10, 12-dione ($\tilde{N}$)、丹参二醇 C ($\hat{O}$)、鼠尾草酚酮 ($\hat{O}$) 和 1, 2, 6, 7, 8, 9-hexahydro-2, 6, 8-trimethyl-2, 3, 11-dioxanaphtho[2, 1-e]azulen-2(1H)-10, 12-dione ($\hat{O}$)。结论 化合物 $\tilde{N}$ 为新化合物, 命名为白花丹参酮(salmilalbanone), 化合物 $\hat{O} \sim \hat{O}$ 为首次从白花丹参中分离获得。

关键词: 白花丹参; 白花丹参酮; 结构鉴定

中图分类号: R284.1

文献标识码: A

文章编号: 0253-2670(2009)02-0173-03

Chemical constituents of *Salvia miltiorrhiza* fl. alba

CAO Chunquan, SUN Longru, WANG Xiaoning

(School of Pharmaceutical Sciences, Shandong University, Jinan 250012, China)

Abstract: Objective To study the chemical constituents of *Salvia miltiorrhiza* fl. alba. Methods The compounds were isolated by chromatographic techniques and their structures were elucidated by spectroscopic analysis. Results Four compounds were obtained from the plant and identified as 8, 9, 10-dihydro-2, 6-dimethylfuro[3, 2-c]naphtha[2, 1-e]oxepin-2(1H)-10, 12-dione ($\tilde{N}$), tanshindiol C ($\hat{O}$), salviolone ($\hat{O}$), 1, 2, 6, 7, 8, 9-hexahydro-2, 6, 8-trimethyl-2, 3, 11-dioxanaphtho[2, 1-e]azulene-2(1H)-10, 12-dione ($\hat{O}$). Conclusion Compound $\tilde{N}$ is a new one, named salmilalbanone (8, 9, 10-dihydro-2, 6-dimethylfuro[3, 2-c]naphtha[2, 1-e]oxepin-2(1H)-10, 12-dione), while compounds $\hat{O} \sim \hat{O}$ are isolated from the plant for the first time.

Key words: *Salvia miltiorrhiza* Bunge fl. alba; $\tilde{N}$; $\hat{O}$; $\hat{O}$; salmilalbanone; structural identification

白花丹参 *Salvia miltiorrhiza* fl. alba C. Y. Wu et H. W. Li 是唇形科植物丹参的白花变型, 主产于山东, 根入药。丹参有祛瘀止痛、活血通经、清心除烦的功能, 用于月经不调、经闭痛经、瘕积聚、胸腹刺痛、热痹疼痛、疮疡肿痛、心烦不眠、肝脾肿大、心绞痛等症。白花丹参除具有丹参的作用和用途外, 对治疗血栓闭塞性脉管炎具有独特疗效, 临床应用前景十分广阔。为充分开发、利用其资源, 对白花丹参根的化学成分进行了系统的研究, 报道了从白花丹参根中分离得到的 8 个化合物。本实验从白花丹参根 95% 乙醇提取物的醋酸乙酯部分得到 4 个化合物, 分别鉴定为 8, 9, 10-dihydro-2, 6-dimethylfuro[3, 2-c]naphtha[2, 1-e]oxepin-2(1H)-10, 12-dione

($\tilde{N}$)、丹参二醇 C (tanshindiol C, $\hat{O}$)、鼠尾草酚酮 (salviolone, $\hat{O}$) 和 1, 2, 6, 7, 8, 9-hexahydro-2, 6, 8-trimethyl-2, 3, 11-dioxanaphtho[2, 1-e]azulene-2(1H)-10, 12-dione ($\hat{O}$)。其中化合物 $\tilde{N}$ 为新化合物, 命名为白花丹参酮(salmilalbanone), 化合物 $\hat{O} \sim \hat{O}$ 为首次从白花丹参中分离获得。

1 材料与仪器

NMR、ESI-MS、HR-ESI-MS 均由山东大学药学院中心实验室代为测定, 仪器分别为 Bruker DRX-600 型核磁共振波谱仪、API 4000 型质谱仪和 Finnigan LCQ^{DECA} 质谱仪。显微熔点测定仪 X-6, 北京泰克仪器有限公司。

薄层色谱用硅胶 GF₂₅₄ 和柱色谱用硅胶(200~

* 收稿日期: 2008-06-21

作者简介: 曹春泉(1983), 女, 山东菏泽人, 硕士研究生, 研究方向为天然活性产物研究。 E-mail: ccq83ban@126.com

* 通讯作者: 孙隆儒 Tel: (0531) 88382012 E-mail: sunlr@sdu.edu.cn

300 目)均为青岛海洋化工厂产品, 试剂规格均为分析纯。所用药材由山东大学药学院赵华英教授鉴定。

2 提取与分离

白花丹参根粗粉 10 kg, 用 95% 乙醇超声提取 3 次, 合并提取液, 回收乙醇至无醇味后得浸膏, 加水适量捏溶, 用醋酸乙酯萃取, 得萃取物 87 g。萃取物经反复硅胶柱色谱分离、重结晶得到化合物 $\tilde{N} \sim \hat{O}$ 。

3 结构鉴定

化合物 $\tilde{N}$: 淡黄色针状结晶(石油醚2氯仿), mp 180~ 181 e; HR2EI2MS: 2951 096 6([M + H]⁺), 可确定其分子式为 C₁₈H₁₄O₄。

在¹H2NMR 波谱中, D 21 11(3H, s) 和 21 30(3H, s) 为 2 组甲基质子信号, 根据其化学位移值判断这 2 个甲基可能分别与双键碳相连; D21 33(2H, m) 和 21 90(2H, t, J= 71 9 Hz) 为 2 组亚甲基质子信号; D71 74(1H, d, J= 81 2 Hz) 和 71 50(1H, d, J= 81 2 Hz) 为一组邻位芳香质子信号; D71 35(1H, s) 和 61 08(1H, t, J= 31 1 Hz) 分别为两个不饱和碳上的质子信号。在¹³C2NMR 波谱中, 高场区有 4 个碳信号, 为 4 个饱和碳信号, 在 HMQC 谱中都与氢相关, 表明均与氢相连; 低场区 D113~ 163 有 14 个碳信号, 应为 12 个不饱和碳信号和两个羰基碳信号, 其中 D155~ 163 的 3 个碳信号应为两个羰基和一个与氧相连的不饱和碳, 羰基碳信号明显向高场位移, 应与氧相连; D1231 0、1261 1、1281 9 和 1401 6 在 HMQC 谱中都与氢相关, 表明与氢相连。

仔细分析化合物 $\tilde{N}$ 的 HMBC 谱的相关信号可知: H21(D21 90) 与 C22(D221 6), C23(D1281 9), C25(D1381 7), C29(D1271 5) 和 C210(D1361 4) 相关; H22(D 21 33) 与 C21(D 251 4), C23(D 1281 9), C24(D 1311 3) 和 C210(D1361 4) 相关; H23(D61 08) 与 C21(D 251 4), C22(D221 6), C25(D1381 7) 和 C218(D191 4) 相关; 此外还有 182Me(D 21 11) 与 C23(D1281 9), C24(D1311 3), C25(D1381 7) 相关。根据以上的 HM2 BC 相关信号并结合 HMQC 和¹H2¹H COSY 谱分析可以给出结构片段 A(图 12A)。H26(D71 50) 与 C24(D1311 3), C28(D1231 2) 和 C210(D1361 4) 相关; H27(D71 74) 与 C25(D1381 7), C29(D1271 5) 和 C214(D1551 5) 相关, 与结构片段 A 相连, 得结构片段 B(图 12B)。

从其 HMBC 谱中, 还可以发现以下的相关信号, H216(D71 35) 与 C213(D1231 6), C214(D1551 5) 和 C215(D1131 4) 相关; H217(D21 30) 与 C213(D

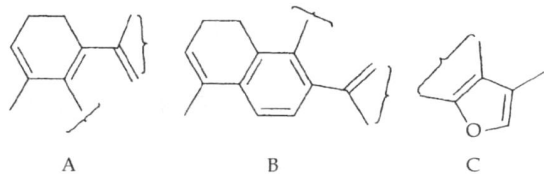


图 1 化合物 $\tilde{N}$ 的结构片段

Fig 1 Structural fragments of compound $\tilde{N}$

1231 6), C215(D1131 4) 和 C216(D1401 6) 相关, 给出结构片段 C(图 12C)。

片段 B 与 C 通过之前推测的中间连氧的两个羰基相连, 得到化合物 $\tilde{N}$ 结构为 8, 92dihydro21, 62 dimethylfuro [3, 22c] naphtha [2, 12e] oxepine210, 122dione(图 2), 与质谱数据吻合。质子信号和碳信号归属及 HMBC 相关见表 1。经 Science finder 检索未见有相同结构的报道, 确定该化合物为一新化合物, 命名为白花丹参酮(salmilalbanone)。

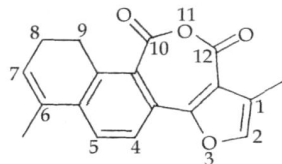


图 2 化合物 $\tilde{N}$ 的结构

Fig 2 Structure of compound $\tilde{N}$

表 1 化合物 $\tilde{N}$ 的¹H2NMR、¹³C2NMR及 HMBC 数据

Table 1 ¹H2NMR, ¹³C2NMR, and HMBC Data of compound $\tilde{N}$

碳位	D _H	D _C	HMBC(H y C)
1	21 90(2H, t, J= 71 9 Hz)	251 4	C22, C23, C25, C29, C210
2	21 33(2H, m)	221 6	C21, C23, C24, C210
3	61 08(1H, t, J= 31 1 Hz)	1281 9	C21, C22, C25, C218
4		1311 3	
5		1381 7	
6	71 50(1H, d, J= 81 2 Hz)	1261 1	C25, C28, C210
7	71 74(1H, d, J= 81 2 Hz)	1231 0	C25, C29, C214
8		1231 2	
9		1271 5	
10		1361 4	
11		1621 2	
12		1551 0	
13		1231 6	
14		1551 5	
15		1131 4	
16	71 35(1H, s)	1401 6	C213, C214, C215
17	21 30(3H, s)	91 0	C213, C215, C216
18	21 11(3H, s)	191 4	C23, C24, C25

化合物 $\hat{O}$: 红色针状结晶(甲醇2氯仿), mp 205~ 206 e; ES2MS m/z: 3131 4 [M + H]⁺; ¹H2NMR(600 MHz, DMSO2d₆) D 31 04~ 31 29(2H, m, H21), 11 65~ 11 98(2H, m, H22), 31 70(1H, d,

$J = 10.1$ Hz, H23), δ 95 (1H, d, $J = 8.1$ Hz, H26), δ 64 (1H, d, $J = 8.1$ Hz, H27), δ 73 (1H, s, H215), δ 16 (3H, s, 172Me), δ 32 (3H, s, 182Me), δ 85 (1H, s, OH23), δ 11 (1H, s, OH24); ^{13}C NMR (150 MHz, DMSO- d_6) δ 261.2 (C21), 271.0 (C22), 721.0 (C3), 721.6 (C24), 1481.0 (C25), 1331.6 (C26), 1201.1 (C7), 1271.5 (C28), 1251.0 (C29), 1411.4 (C210), 1821.2 (C211), 1741.8 (C212), 1201.0 (C213), 1601.2 (C214), 1191.6 (C215), 1421.3 (C216), 81.5 (C217), 241.8 (C218)。利用 HMBC 谱进行定位和确认取代基位置, 与文献报道^[1] 对照, 确定化合物 $\hat{0}$ 为丹参二醇 C (tanshindiol C)。

化合物 $\hat{0}$: 无色针状结晶 (石油醚/氯仿), mp 178~179 °C; HR-ESI-MS: 269.1537 [M+H]⁺; ^1H NMR (600 MHz, CDCl₃) δ 3.11 (2H, t, $J = 6.4$ Hz, H21), δ 1.95~1.97 (2H, m, H22), δ 1.72~1.74 (2H, m, H23), δ 7.56 (1H, d, $J = 8.5$ Hz, H26), δ 7.59 (1H, d, $J = 8.5$ Hz, H27), δ 8.06 (1H, s, H211), δ 7.97 (1H, s, H215), δ 2.49 (3H, s, 162Me), δ 1.38 (6H, s, 172Me and 182Me); ^{13}C NMR (150 MHz, CDCl₃) δ 281.8 (C21), 191.6 (C22), 381.0 (C23), 341.6 (C24), 1481.7 (C25), 1271.1 (C26), 1321.3 (C27), 1311.2 (C28), 1331.9 (C29), 1341.0 (C210), 1131.2 (C211), 1531.7 (C212), 1791.8 (C213), 1351.9 (C214), 1441.0 (C215), 221.2 (C216), 311.6 (C217 and 218)。利用 HMBC 和 HMQC 谱进行归属和确定取代基位置, 与文献报道^[2] 对照,

确定化合物 $\hat{0}$ 为鼠尾草酚酮 (salviolone)。

化合物 $\hat{0}$: 无色方晶 (石油醚/氯仿), mp 183~184 °C; ESI-MS m/z : 313.14 [M+H]⁺; ^1H NMR (600 MHz, CDCl₃) δ 2.77~3.00 (2H, m, H21), δ 1.81~1.88 (2H, m, H22), δ 1.70~1.72 (2H, m, H23), δ 7.59~7.62 (2H, m, H26 and H27), δ 3.60~3.66 (1H, m, H215), δ 4.22 (1H, dd, $J = 7.1, 11.7$ Hz, H216), δ 4.22 (1H, dd, $J = 7.1, 11.7$ Hz, H216), δ 1.36 (3H, d, $J = 6.8$ Hz, 172Me), δ 1.32 (3H, s, 182Me), δ 1.34 (3H, s, 182Me); ^{13}C NMR (150 MHz, CDCl₃) δ 281.3 (C21), 191.0 (C22), 381.1 (C23), 341.8 (C24), 1511.7 (C25), 1301.2 (C26), 1231.5 (C27), 1221.2 (C28), 1301.3 (C29), 1351.4 (C210), 1631.0 (C211), 1561.6 (C212), 1081.7 (C213), 1631.8 (C214), 381.4 (C215), 781.0 (C216), 181.7 (C217), 311.6 (C218), 311.8 (C219)。利用 HMBC 谱进行定位和确认取代基位置, 与文献报道^[2,3] 对照, 确定化合物 $\hat{0}$ 为 1, 2, 6, 7, 8, 9-hexahydro-2, 6, 6-trimethyl-2, 11-dioxanaphtho [2, 1e] azulene-2, 10, 12-dione。

参考文献:

- [1] Luo H W, Wu B G, Wu M Y, et al. Pigments from *Salvia miltiorrhiza* [J]. *Phytochemistry*, 1985, 24(4): 815-817.
- [2] Chang H M, Cheng K P, Choang T F, et al. Structure elucidation and total synthesis of new tanshinones isolated from *Salvia miltiorrhiza* Bunge (Danshen) [J]. *J Org Chem*, 1990, 55(11): 3532-3543.
- [3] 覃江克. 丹参酮类化合物的分离及化学转化研究 [A]. 中山大学博士学位论文 [D]. 广州: 中山大学, 2005.

酸浆化学成分的研究

许¹, 王冰¹, 周翎², 康廷国^{1*}

(1. 辽宁中医药大学, 辽宁 沈阳 110032; 2. 大连海港医院, 辽宁 大连 116013)

摘要: 目的 研究酸浆 *Physalis alkekengi* var. *franchetii* 的活性成分。方法 酸浆的宿萼经乙醇渗漉提取, 提取物经硅胶、Sephadex LH20 色谱分离, 并通过理化常数和波谱学方法鉴定化合物结构。结果 分离鉴定了 11 个化合物, 分别为 8-谷甾醇 (8)、酸浆苦素 A (A)、酸浆苦素 B (B)、酸浆苦素 O (O)、酸浆苦素 L (L)、酸浆苦素 M (M)、胡萝卜苷 (X)、商陆素 (G)、5, 4, 5-三羟基-2, 3, 2-二甲氧基黄酮醇 (U)、木犀草素 (U)、木犀草素-2, 7-二葡萄糖苷 (U)。结论 化合物 U 为新化合物, 命名为酸浆黄酮醇 (physaflavonol)。

关键词: 酸浆; 酸浆苦素; 酸浆黄酮醇

中图分类号: R284.1

文献标识码: A

文章编号: 0253-2670(2009)02-0175-04

* 收稿日期: 2008-02-15

基金项目: 科技部基础平台项目 (2005DKA21004)

作者简介: 康廷国 (1955), 男, 辽宁省赤峰人, 教授, 博士生导师, 主要研究方向为中成药鉴定。

Tel: (024) 31207058 E-mail: kangtg@lnutcm.edu.cn