

# 新二萜醌去氢丹参新酮

林隆泽 王晓明\* 黄秀兰 黄勇 杨保津

(中国科学院上海药物研究所)

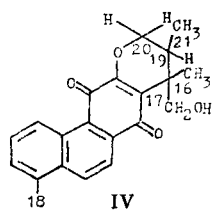
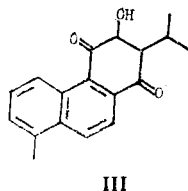
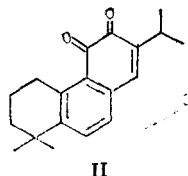
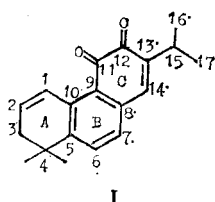
**提要** 从鼠尾草属植物红根草 (*Salvia prionitis* Hance) 的根中分到四个二萜醌类化合物, 经光谱分析推定为去氢丹参新酮(I), 丹参新酮(II), 丹参新醌乙(III)和丹参新醌丁(IV)。I 为新化合物, 所有化合物均系从该植物中首次分到。

**关键词** 红根草; 唇形科; 二萜醌; 去氢丹参新酮; 丹参新酮; 丹参新醌乙; 丹参新醌丁

红根草 (*Salvia prionitis* Hance) 系唇形科鼠尾草属植物, 为江南民间常用草药, 药用全草治疗腹泻菌痢、扁桃腺炎、咽喉炎, 并有抗结核和麻疯作用。已从其根中分到有抗菌和抗癌活性的红根草邻醌以及丹参酮等多种化合物。本文报道去氢丹参新酮(I), 丹参新酮(II), 丹参新醌乙(III)和丹参新醌丁(IV)的分离鉴定。

化合物 I 和化合物 II 都是红色针状结晶。高分辨质谱确定 I 的分子式为  $C_{19}H_{20}O_2$ , 比化合物 II 的分子式( $C_{19}H_{22}O_2$ )少两个氢原子, 两者的质谱中所对应的主要峰的质量数之差都是 2, 其紫外光谱也和 II 相似, 最大波长吸收峰在 460, 提示为邻醌, 红外光谱也显示羰基双键及苯环吸收峰在 1670, 1630, 1580, 1565, 1470  $cm^{-1}$ , 其核磁共振谱和 II 的核磁共振谱都显示有一个异丙基的二个甲基信号( $\delta$  1.14,  $2 \times CH_3$ ,  $dJ=7.2$  Hz), 及次甲基信号( $\delta$  3.01 多峰), 一个叉二甲基信号( $\delta$  1.27,  $2 \times CH_3$ , s), 一对邻位芳香质子信号( $\delta$  7.48 和  $\delta$  7.09, 各为双峰), 一个芳香质子单峰  $\delta$  7.07。所不同者, II 的核磁共振谱在  $\delta$  3.15 (t,  $J=6.4$  Hz, H-1),  $\delta$  1.78(m, H-2)和  $\delta$  1.63(m, H-3), 呈现三组亚甲基多峰, 而 I 则只有一个亚甲基双峰在  $\delta$  2.26 (d,  $J=4.4$  Hz), 但另有一个烯质子多峰在  $\delta$  6.31 和一个烯质子双峰在  $\delta$  7.84 ( $J=7.6$  Hz), 当照射烯质子多峰信号 ( $\delta$  6.31) 时, 则  $\delta$  2.26 处的亚甲基信号变成单峰,  $\delta$  7.84 处的烯质子信号亦变成单峰, 同样照射上述亚甲基信号, 则  $\delta$  6.31 处的烯质子信号亦变成双峰 ( $J=7.6$  Hz)。这表明 I 为 II 的去氢化合物, 即 I 的 A 环上在  $C_1$  和  $C_2$  之间有一个双键。II 的理化常数与从丹参中分到的丹参新酮(miltisone, II)<sup>(1,2)</sup>一致, 两者应为同一化合物。这样 I 就是去氢丹参新酮, 其结构式如 I 所示。

化合物 III 和 IV 与化合物 I 和 II 不同, 其紫外光谱的最长波长吸收峰分别为 383 及 357 nm, 均不超过 400 nm, 表明它们不是邻醌而是对醌, III 和 IV 的光谱数据分别与从丹参中分到的丹参新醌乙(III)<sup>(3)</sup>和丹参新醌丁(IV)<sup>(4)</sup>一致。因此它们应分别为同样的化合物。其核磁共振谱数据归属系根据自旋去偶的结果。



本文于 1987 年 4 月 15 日收到。

\* 硕士研究生

丹参新酮(II)和丹参新醌丁(IV)对 P 388 白血病细胞有较强的抑制活性。

## 实 验 部 分

熔点用 Kofler 微量熔点仪测定, 未校正; UV 用 Shimadzu UV-250 仪测定; IR 用 Perkin-Elmer 599 B 仪测定。NMR 用 Bruker AM 400 MHz 仪测定, TMS 为内标, MS 用 MAT 711 和 M-80 仪测定。

### 一. 提取分离

红根草根 (11 kg), 粉碎后用乙醇渗漉, 所得渗漉液减压浓缩至干, 将其进行氯仿-水分配, 所得氯仿提出物 (521 g) 经硅胶柱层析, 将等二个 2 立升氯仿洗脱液合并浓缩得 80 克洗脱物, 将其再次柱层析, 用氯仿及含醇氯仿洗脱, 依次得丹参酮 II-A 和含化合物 I, II, III 和 IV 的部位, 将此部位经柱层析和制备性薄层分离, 即得上述化合物的纯品。

### 二. 鉴定

**去氢丹参新酮(I):** 经丙酮结晶为红色针状结晶, mp 45~6°C; UV  $\lambda_{\text{max}}^{\text{MeOH}}$  nm (log  $\epsilon$ ): 222 sh(4.16), 272(4.05), 460(3.21); IR(KBr)  $\text{cm}^{-1}$ : 2970, 2940, 2880, 1670, 1630, 1580, 1565, 1470, 1430, 1390, 1370, 1260, 1235, 1195, 1150, 1080, 1000, 950, 790, 735, 700; NMR( $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ : 1.14(d, J=7.2 Hz, 6 H,  $\text{CH}_3$ -16,  $\text{CH}_3$ -17), 1.27(s, 6 H,  $\text{CH}_3$ -18,  $\text{CH}_3$ -19), 2.26(d, J=4.4 Hz, 2 H, H-3), 3.01(m, 1 H, H-15), 6.31(m, 1 H, H-2), 7.07(s, 1 H, H-14), 7.09(d, J=7.6 Hz, 1 H, H-7), 7.48(d, J=7.6 Hz, 1 H, H-6), 7.84(d, J=7.6 Hz, 1 H, H-1); EIMS m/z (%): 280( $\text{M}^+$ , 10), 252( $\text{M}^+$ -CO, 90.8), 237(100), 222(41), 219(15), 209(80), 195(50)。

HRMS 280 1459,  $\text{C}_{19}\text{H}_{20}\text{O}_2$  计算值 280, 1463。

**丹参新酮(II):** 用甲醇重结晶得红色针状结晶, mp 98°C (文献值为 94~5°C<sup>(2)</sup>), UV  $\lambda_{\text{max}}^{\text{MeOH}}$  nm(log  $\epsilon$ ): 208(4.42)260(4.44), 360(3.46), 432(3.50); IR(KBr)  $\text{Cm}^{-1}$ : 1670 sh, 1660, 1635(C=O); NMR( $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ : 1.14(d, J=7.0 Hz, 6 H,  $\text{CH}_3$ -16,  $\text{CH}_3$ -17), (文献<sup>(2)</sup>值为 1.50, 可能有差错, 因为大多数同类化合物的异丙基甲基信号均在  $\delta$  1.10~1.30 之间, 其合成品<sup>(3)</sup>的数值为  $\delta$  1.15), 1.28(s, 6 H,  $\text{CH}_3$ -18,  $\text{CH}_3$ -19), 1.63(m, 2 H, (H-3), 1.78(m, 2 H, H-2), 3.00(m, 1 H, H-15), 3.15(t, J=6.4 Hz, 2 H, H-1), 7.05(s, 1 H, H-14), 7.09(d, J=7.9 Hz, 1 H, H-7), 7.57(d, J=7.9 Hz, 1 H, H-6); EIMS m/z(%): 282( $\text{M}^+$ ,  $\text{C}_{19}\text{H}_{22}\text{O}_2$ , 5), 254( $\text{M}^+$ -CO, 70), 239(100), 224(34), 221(20), 219(21), 197(22)。

**丹参新醌乙(III):** 用甲醇重结晶得桔黄色结晶, mp 182°C; UV  $\lambda_{\text{max}}^{\text{MeOH}}$  nm(log  $\epsilon$ ): 216(4.57), 280 sh(4.30), 288(4.35), 333(3.73), 380(3.48);  $\lambda_{\text{max}}^{\text{MeOH-OH}^-}$  nm(log  $\epsilon$ ), 204(4.76), 214 sh(4.70), 269(4.27), 290 sh(4.25), 335 sh(3.78), 380(3.54), 520(3.01); IR(KBr)  $\text{cm}^{-1}$ : 3347(OH), 1653, 1629(C=O); <sup>1</sup>NMR( $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ : 1.29(d, J=6.7 Hz, 6 H,  $\text{CH}_3$ -16,  $\text{CH}_3$ -17), 2.73(s, 3 H,  $\text{CH}_3$ -18), 3.39(m, 1 H, H-15), 7.44(d, J=8.0 Hz, 1 H, H-3), 7.61(t, J=8.0 Hz, 1 H, H-2), 7.82(s, 1 H, OH,  $\text{D}_2\text{O}$  交换), 8.26(d, J=8.8 Hz, 1 H, H-7), 8.40(d, 1 H, J=8.8 Hz, H-6), 9.42(d, 1 H, J=8.0 Hz, H-1); EIMS m/z(%): 280( $\text{M}^+$ ,  $\text{C}_{18}\text{H}_{16}\text{O}_3$ , 100), 265(15), 247(18), 237(16), 223(12), 219(12), 209(12), 189(12), 178(12), 169(70), 152(12)。

**丹参新醌丁(IV):** 用甲醇重结晶得杏红色棱状结晶, mp, 176°C; UV  $\lambda_{\text{max}}^{\text{MeOH}}$  nm(log  $\epsilon$ );

232(4.67), 266 sh(4.14), 275(4.26), 287(4.21), 300(4.24), 340 sh(3.74), 358(3.83), 375(3.72); IR(KBr)cm<sup>-1</sup>: 3490(OH), 1710, 1630(C=O); <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>)δ: 1.42 (d, J=6.6 Hz, 3 H, CH<sub>3</sub>-21), 1.97(s, 3 H, CH<sub>3</sub>-16), 271(δ, 3 H, CH<sub>3</sub>-18), 3.05 和 3.38 (AB, J=13.2 Hz, 2 H, H-17), 3.68(m, 1 H, H-19), 4.38(t, J=9.6 Hz, 1 H, H-20), 4.66(s, 1 H, OH, D<sub>20</sub> 交换), 4.98(t, 1 H, J=8.8 Hz, H-20), 7.42 (d, J=8.0 Hz, 1 H, H-3), 7.50(t, 1 H, J=8.0 Hz, H-2), 7.79 (d, J=8.0 Hz, 1 H, H-7), 8.07(d, J=8.0 Hz, 1 H, H-6), 9.00(d, J=8.0 Hz, 1 H, H-1)。

致谢 本所分析室代测所有光谱。

### 参 考 文 献

1. Hayashi T, et al. The structure of miltirone, a new diterpenoid quinone. *Chem Comm* 1970, (5):299.
2. Nasipuri W, et al. Synthetic studies in the diterpene series. Part VIII. Synthesis of miltirone, a diterpenoid quinone *J Chem Soc Perkin Transaction I*. 1973, (3):285.
3. 房其年, 等. 丹参抗菌有效成分的研究. *化学学报* 1976, 34:197.
4. 罗厚蔚, 等. 丹参新醌丁的分离与结构测定, *药 学 学 报* 1985, 20:542.

## A NEW DITERPENOID QUINONE DEHYDROMILTIRONE

LZ Lin, XM Wang, XL Huang, Y Huang and BJ Yang

(Shanghai Institute of Materia Medica, Chinese Academy of Science, Shanghai)

**ABSTRACT** A new diterpenoid quinone dehydromiltirone (I), and three known compounds miltirone (II), danshenxinkun B (III), danshenxinkun D (IV), were isolated from the roots of *Salvia prionitis* Hance for the first time. All of them are minor constituents of the plant and their identification is based on spectral analysis.

**Key words** *Salvia prionitis* Hance; Labitae; Diterpenoid quinones; Dehydromiltirone; Miltirone; Danshenxinkun B; Danshenxinkun D