

红花化学成分的研究

冯丹萍, 段宝忠, 夏从龙, 范 敏*
(大理大学药学与化学学院, 云南 大理 671000)

摘要: **目的** 研究红花 *Carthamus tinctorius* L. 的化学成分。**方法** 红花 70% 丙酮提取物采用硅胶、ODS、Sephadex LH-20、高速逆流色谱 (HSCCC)、HPLC 进行分离纯化, 根据理化性质及波谱数据鉴定所得化合物的结构。**结果** 从中分离得到 7 个化合物, 分别鉴定为羟基红花黄色素 A (1)、山柰酚-3-*O*-芸香糖苷 (2)、8 (*Z*)-十烯-4, 6-二炔-1-*O*-β-*D*-吡喃葡萄糖苷 (3)、syringing (4)、苯基 (偶氮-1)-2-羟基萘 (5)、methyl undec-5*Z*-enoate (6)、Z6, Z9, Z12-19: H (7)。**结论** 化合物 5~7 为首次从该植物中分离得到。
关键词: 红花; 化学成分; 分离鉴定
中图分类号: R284.1 **文献标志码:** B **文章编号:** 1001-1528(2021)08-2253-03
doi: 10.3969/j.issn.1001-1528.2021.08.051

中药红花为菊科红花属植物红花 *Carthamus tinctorius* L. 的干燥花。全球共有 13 种, 我国仅有一种, 原名红兰花, 别名草红花、刺红花、红花樱子等。其药性味辛、微苦、性温、归心和肝经, 具有活血、润燥、止痛、散肿通经的功效, 用于经闭、痛经、跌打损伤、冠心病、心绞痛和高血压等疾病^[1-2]。

从红花中分离得到的化学成分包括醌式查尔酮苷类、黄酮类、生物碱类、木脂素类、甾醇类、有机酸类、烷基二醇类及多炔类等, 其中醌式查尔酮苷类是红花中特有的活性成分。查尔酮类的 A 环被氧化成醌式或醌式的类似物而形成醌式查尔酮类, 并以碳苷化为主, 主要包括红花醌苷^[3]、cartormin^[4]、tinctormine^[5]、红花黄色素 A^[6]、safflomin C^[7]、羟基红花黄色素 A^[8]、红花苷、precarthamin、红花黄色素 B、anhydrosafflor yellow B^[9] 等。该植物中其他黄酮类成分, 主要包括 6-羟基山柰酚-3-*O*-葡萄糖苷、6-羟基山柰酚-7-*O*-葡萄糖苷、山柰酚 (kaempferol)、槲皮素、6-羟基-山柰酚、黄芩苷、槲皮素苷、山柰酚-3-芸香糖苷、芦丁^[10]、槲皮素-3-葡萄糖苷、槲皮素-6-葡萄糖苷^[11]、杨梅素^[12]、芹黄素^[13]、木樨草素及木樨草素-7-*O*-β-*D*-葡萄糖苷等。文献已报道醌式查尔酮苷类及其他黄酮类为红花中主要的活性成分^[14-15]。为进一步了解红花的化学成分, 本实验对其开展了较详细的化学成分研究, 从中分离得到 7 个化合物, 其中化合物 5~7 为首次从该植物中分离得到。

1 材料

JASCO DIP-370 型数字式旋光仪 (日本 Jasco 公司); Bio-Rad FTS-135 型红外光谱仪 (瑞士 Bruker 公司); UV210A 型紫外光谱仪 (日本 Shimadzu 公司); VG AUTO

Spec-3000 质谱仪 (日本 Shimadzu 公司); Bruker AV-400、Bruker AV-600 和 Bruker AV-800 核磁共振仪 (德国 Bruker 公司)。硅胶 (80~100, 200~300 目, 青岛海洋化工厂); 反相填充材料 RP-18 (40~60 μm, 德国 Merck 公司); MCI-gel CHP-20P (日本 Mitsubishi 公司); Agilent-1200 型高效液相色谱仪、ZORBAX SB-C₁₈ 反相柱 (美国 Agilent 公司)。Sephadex LH-20 (利德科技有限公司)。

红花于 2015 年 5 月购于昆明菊花村药材市场, 经中国科学院昆明植物所陈晓教授鉴定为正品。

2 提取与分离

取干燥红花 100 g, 粉碎后用 70% 丙酮在室温下冷浸提取 3 次, 每次 24 h, 合并提取液, 减压蒸馏除去有机溶剂后得粗提物, 经凝胶 (纯甲醇) 分离得到 5 个馏分 I-V。馏分 I 经过高速逆流色谱分离, 采用正丁醇-0.5% 甲酸水 (1:1) 洗脱, 得到 3 个馏分, 再经反相 ODS 柱层析, 反复正相硅胶柱层析及多次凝胶 (纯甲醇) 分离得化合物 3 (2 mg)、4 (6 mg)。馏分 II 经反相 ODS 柱, 多次正相硅胶柱层析以及反复凝胶后分离得化合物 5 (2 mg)、6 (5 mg)。馏分 III 经过高速逆流色谱分离, 采用正丁醇-0.5% 甲酸水 (1:1) 洗脱, 得到 4 个馏分, 再经过反相 RP-18 柱, 反复正相硅胶柱层析和多次凝胶 (甲醇/水) 分离得到化合物 2 (3 mg)。馏分 IV 经过反相 ODS 柱, 反复凝胶甲醇-水 (1:1) 分离得化合物 1 (40 mg)、7 (2 mg)。

3 结构鉴定

化合物 1: C₂₇H₃₂O₁₆, 黄色粉末, ESI-MS *m/z*: 635 [M + K]⁺。¹H-NMR (800 MHz, CD₃OD) δ: 7.55 (2H, s, H-8/H-9), 7.48 (2H, d, *J* = 8.8 Hz, H-2'/H-6'), 6.80 (2H, d, *J* = 8.8 Hz, H-3'/H-5'), 4.55 (1H, d, *J* = 9.5 Hz,

收稿日期: 2019-12-04
基金项目: 大理大学博士科研启动项目 (KY1819212210)
作者简介: 冯丹萍 (1996—), 女, 硕士生, 从事中药资源化学研究。E-mail: 13614608580@163.com
* 通信作者: 范 敏 (1988—), 女, 博士, 讲师, 从事中药资源化学研究。Tel: (0872) 2257411, E-mail: fanmin@dali.edu.cn

2253

H-1''), 4.20 (1H, s, H-2''), 3.86 (1H, d, $J=9.5$ Hz, H-6''), 3.82 (1H, d, $J=12.0$ Hz, H-6''); $^{13}\text{C-NMR}$ (200 MHz, CD_3OD) δ : 87.7 (C-1), 107.0 (C-2), 196.7 (C-3), 86.0 (C-4), 188.8 (C-5), 102.9 (C-6), 182.4 (C-7), 121.7 (C-8), 141.4 (C-9), 128.0 (C-1'), 131.2 (C-2'/C-6'), 116.7 (C-3'/C-5'), 160.1 (C-4'), 87.3 (C-1''), 70.7 (C-2''), 79.4 (C-3''), 71.0 (C-4''), 81.0 (C-5''), 61.9 (C-6''), 75.0 (C-1'''), 70.6 (C-2'''), 80.4 (C-3'''), 71.2 (C-4'''), 81.8 (C-5'''), 62.4 (C-6'''). 以上数据与文献 [6] 一致, 故鉴定为羟基红花黄色素 A。

化合物 2: $\text{C}_{27}\text{H}_{30}\text{O}_{15}$, 白色粉末。 $^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, CD_3OD) δ : 8.07 (2H, d, $J=9.0$ Hz, H-2'/H-6'), 6.89 (2H, d, $J=9.0$ Hz, H-3'/H-5'), 6.42 (1H, d, $J=2.4$ Hz, H-8), 6.22 (1H, d, $J=2.4$ Hz, H-6), 5.13 (1H, d, $J=7.2$ Hz, H-1 glc), 4.51 (1H, s, H-1 rha); $^{13}\text{C-NMR}$ (150 MHz, CD_3OD) δ : 158.7 (C-2), 135.6 (C-3), 179.6 (C-4), 105.8 (C-4a), 163.2 (C-5), 100.1 (C-6), 166.2 (C-7), 95.0 (C-8), 159.6 (C-8a), 122.9 (C-1'), 132.5 (C-2'/C-6'), 116.3 (C-3'/C-5'), 161.7 (C-4'), 3-*O*-Glc, 102.6 (C-1 glc), 75.9 (C-2 glc), 78.3 (C-3 glc), 71.6 (C-4 glc), 77.3 (C-5 glc), 68.7 (C-6 glc), Rha, 102.6 (C-1 rha), 72.2 (C-2 rha), 72.4 (C-3 rha), 74.0 (C-4 rha), 69.9 (C-5 rha), 18.1 (C-6 rha)。以上数据与文献 [16] 一致, 故鉴定为山柰酚-3-*O*-芸香糖苷。

化合物 3: $\text{C}_{16}\text{H}_{22}\text{O}_6$, 无色油状物, ESI-MS m/z : 333 $[\text{M}+\text{Na}]^+$ 。 $^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, CDCl_3) δ : 5.50 (1H, d, $J=10.2$ Hz, H-8), 4.25 (1H, d, $J=7.2$ Hz, H-1'), 2.48 (1H, t, $J=7.0$ Hz, H-3), 1.86 (3H, dd, $J=6.6, 1.8$ Hz, H-10); $^{13}\text{C-NMR}$ (150 MHz, CDCl_3) δ : 68.9 (C-1), 28.6 (C-2), 16.6 (C-3), 65.8 (C-4), 72.4 (C-5), 78.6 (C-6), 84.3 (C-7), 109.3 (C-8), 142.8 (C-9), 16.6 (C-10), 103.0 (C-1' glc), 73.5 (C-2' glc), 76.4 (C-3' glc), 69.4 (C-4' glc), 75.7 (C-5' glc), 61.4 (C-6' glc)。以上数据与文献 [17] 一致, 故鉴定为 8 (*Z*)-十烯-4, 6-二炔-1-*O*- β -D-吡喃葡萄糖苷。

化合物 4: $\text{C}_{17}\text{H}_{24}\text{O}_9$, 白色粉末。 $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CD_3OD) δ : 6.72 (2H, s, H-3/H-5), 6.52 (1H, d, $J=15.8$ Hz, H-7), 6.30 (1H, dt, $J=15.8, 4.9$ Hz, H-8), 4.84 (1H, s, H-1 glc), 4.2 (2H, dd, $J=5.5, 1.2$ Hz, H-9), 3.80 (6H, s, H- OCH_3); $^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, CD_3OD) δ : 135.8 (C-1), 154.3 (C-2/C-6), 105.3 (C-3/C-5), 135.2 (C-4), 131.3 (C-7), 130.0 (C-8), 63.6 (C-9), 102.0 (C-1 glc), 75.7 (C-2 glc), 77.8 (C-3 glc), 71.3 (C-4 glc), 78.3 (C-5 glc), 62.5 (C-6 glc), 57.0 (C- OCH_3)。以上数据与文献 [18] 一致, 故鉴定为 syringing。

化合物 5: $\text{C}_{16}\text{H}_{12}\text{N}_2\text{O}$, 红色粉末, ESI-MS m/z : 249 $[\text{M}+\text{H}]^+$ 。 $^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, CDCl_3) δ : 8.50 (1H, d, $J=7.8$ Hz, H-8), 7.67 (2H, m, H-2'/H-4), 7.54 (1H, d, $J=$

2254

7.8 Hz, H-5), 7.49 (1H, m, H-7), 7.42 (1H, m, H-3'), 7.33 (1H, m, H-6), 7.25 (1H, tt, $J=7.8, 1.0$ Hz, H-4'), 6.81 (1H, d, $J=9.4$ Hz, H-3); $^{13}\text{C-NMR}$ (150 MHz, CDCl_3) δ : 130.3 (C-1), 172.5 (C-2), 125.1 (C-3), 140.5 (C-4), 128.3 (C-4a), 128.9 (C-5), 126.0 (C-6), 129.1 (C-7), 121.9 (C-8), 133.8 (C-8a), 144.8 (C-1'), 118.7 (C-2'/C-6'), 129.8 (C-3'/C-5'), 127.6 (C-4')。以上数据与文献 [19] 一致, 故鉴定为苯基 (偶氮-1)-2-羟基萘。

化合物 6: $\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_2$, 黄色粉末, ESI-MS m/z : 199 $[\text{M}+\text{H}]^+$ 。 $^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, CDCl_3) δ : 5.35 (2H, m, H-5/H-6), 3.64 (3H, s, $-\text{OCH}_3$), 2.28 (2H, t, $J=7.2$ Hz, H-2), 2.02 (4H, m, H-4/H-7), 1.59 (2H, m, H-3), 1.29 (6H, m, H-8/H-9/H-10), 0.86 (3H, t, $J=6.0$ Hz, H-11); $^{13}\text{C-NMR}$ (150 MHz, CDCl_3) δ : 174.6 (C-1), 34.3 (C-2), 25.7 (C-3), 27.4 (C-4), 128.2 (C-5), 130.3 (C-6), 25.8 (C-7), 29.6 (C-8), 31.7 (C-9), 22.8 (C-10), 14.3 (C-11), 51.7 ($-\text{OCH}_3$)。以上数据与文献 [20] 一致, 故鉴定为 methyl undec-5*Z*-enoate。

化合物 7: $\text{C}_{19}\text{H}_{34}$, 无色油状物, ESI-MS m/z : 263 $[\text{M}+\text{H}]^+$ 。 $^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, CDCl_3) δ : 5.33 (6H, m, H-6/H-7/H-9/H-10/H-12/H-13), 2.75 (4H, t, $J=6.0$ Hz, H-8/H-11), 2.33 (4H, m, H-5/H-14), 2.00 (4H, m, H-4/H-15), 1.61 (10H, m, H-2/H-3/H-16/H-17/H-18), 0.85 (6H, m, H-1/H-19); $^{13}\text{C-NMR}$ (150 MHz, CDCl_3) δ : 14.3 (C-1), 22.8 (C-2), 32.1 (C-3), 29.4 (C-4), 27.4 (C-5), 130.4 (C-6), 128.3 (C-7), 24.9 (C-8), 130.2 (C-9), 129.9 (C-10), 24.9 (C-11), 128.1 (C-12), 130.2 (C-13), 27.4 (C-14), 29.6 (C-15), 29.7 (C-16), 34.1 (C-17), 22.9 (C-18), 14.4 (C-19)。以上数据与文献 [21] 一致, 故鉴定为 Z6, Z9, Z12-19: H。

4 结论

本实验从红花中分离得到 7 个化合物, 其中黄酮类 2 个 (包括 1 个酞式查尔酮苷类)、苯丙素类 1 个、多炔类 1 个、脂肪酸类 2 个, 其中化合物 5~7 为首次从该植物中分离得到。现代药理研究证明, 黄酮类化合物具有抗肿瘤、抗自由基、抗氧化等作用^[22]。苯丙素类化合物具有抗氧化作用^[23]。从红花中提取的羟基红花黄色素 A 具有抗氧化作用以及对新生血管的抑制作用^[24-25]; 对山柰酚-3-*O*-芸香糖苷的研究发现该化合物具有制备预防老年痴呆药物的用途^[26]。为了丰富对红花属植物的认识, 有必要对分离得到的单体化合物进行更深入的活性研究, 以期为该属植物的开发与利用提供依据。

参考文献:

[1] 佚名. 全国中草药汇编[M]. 北京: 北京人民出版社, 1992.
[2] 郑虎占, 懂泽宏, 余靖. 中药现代研究与应用[M].

北京：学院出版社，1998.

[3] 梁晓天. 常用中药基础研究（第二卷）[M]. 北京：科学出版社，2004.

[4] Yin H B, He Z S. A novel semi-quinone chalcone sharing a pyrrole ring C-glycoside from *Carthamus tinctorius* [J]. *Tetrahedron Lett*, 2000, 41(12)：1955-1958.

[5] Meselhy M R, Kadota S, Momose Y, *et al.* Tinctormine, a novel Ca²⁺ antagonist N-containing quinochalcone C-glycoside from *Carthamus tinctorius* L[J]. *Chem Pharma Bull*, 1992, 40(12)：3355-3357.

[6] Meselhy M R, Kadota S, Momose Y, *et al.* Two new quinochalcone yellow pigments from *Carthamus tinctorius* and Ca²⁺ antagonistic activity of tinctormine [J]. *Chem Pharma Bull*, 1993, 41(10)：1796-1802.

[7] Onodear J E A. The structure of safflomin C, a constituent of Safflower[J]. *Chem lett*, 1989, 9(18)：1571-1574.

[8] Masao M, Huang X L, Che Q M, *et al.* 6-hydroxykaemferol and its glycosides from *Carthamus tinctorius* petals [J]. *Phytochemistry*, 1992, 31(31)：4001-4004.

[9] 李艳梅, 车庆明. 红花化学成分的研究 [J]. 药学学报, 1998, 33(8)：626-628.

[10] Kim M N, Scao-Bogaert F L, Paris M. Flavonoids from *Carthamus tinctorius* flowers[J]. *Planta Med*, 1992, 58(3)：285-286.

[11] 杭丽君, 唐寅轩. 中药红花的化学成份研究 [J]. 现代应用药学, 1995, 12(2)：19-20.

[12] 金 鸣, 王玉芹, 李家实, 等. 红花中黄酮醇类成分的分离和鉴定 [J]. 中草药, 2003, 34(4)：21-22.

[13] 张 戈, 郭美丽, 李 颖, 等. 红花化学成分研究（Ⅱ） [J]. 第二军医大学学报, 2005, 26(2)：220-221.

[14] 刘世军, 唐志书, 崔春利, 等. 中药红花化学成分的研究进展 [J]. 河南中医, 2017, 37(1)：168-171.

[15] 司 玮. 红花中特征醌式查尔酮 C-苷类成分的富集、表征及应用研究 [D]. 上海：上海中医药大学, 2015.

[16] Kazuma K, Takahashi T, Sato K, *et al.* Quinochalcones and flavonoids from fresh florets in different cultivars of *Carthamus tinctorius* L. [J]. *Biosci Biotechnol Biochem*, 2000, 64(8)：1588-1599.

[17] Li S, Kuang H X, Yoshihito O, *et al.* New acetylenic glucosides from *Bidens bipinnata* Linne [J]. *Chem Pharma Bull*, 2004, 52(4)：439-440.

[18] Fukunaga T, Kajikawa I, Nishiya K, *et al.* Studies on the constituents of the Japanese mistletoe, *Viscum album* L. var. *coloratum* Ohwi grown on different host trees [J]. *Chem Pharm Bull*, 1989, 37(5)：1300-1303.

[19] Hansen P E, Lycka A. Carbon-carbon coupling constants of 1-phenylazo-2-naphthol and 2-phenylazo-1-naphthol obtained by the SEMINA-1 technique [J]. *Magn Reson Chem*, 2010, 24(9)：772-776.

[20] Odnokov V N, Akhmetova V R, Khasanov K D, *et al.* Insect pheromones and their analogs. XXXI. Synthesis of 5Z-decen-1-yl acetate and 6z-heneicosen-11-one on the basis of a functionally differentiated product from cyclopentene ozonolysis [J]. *Khim Priir Soedin*, 1991, 4：568-571.

[21] Yamakawa R, Duc Do N, Kinjo M, *et al.* Novel components of the sex pheromones produced by *Emerald Moths*：Identification, synthesis, and field evaluation [J]. *J Chem Ecol*, 2011, 37(1)：105-113.

[22] 陈旭丹, 于晓莹, 郝晓萌, 等. 三种黄酮类化合物抗自由基的研究 [J]. 食品研究与开发, 2007, 28(6)：20-22.

[23] 刘胜兰, 戴好富, 曾艳波, 等. 海南粗榧中的苯丙素类化合物及其抗氧化活性 [J]. 中国药物化学杂志, 2008, 18(3)：215-218.

[24] 金 鸣, 李金荣, 吴 伟. 羟基红花黄色素 A 抗氧化作用的研究 [J]. 中草药, 2004, 35(6)：665-666.

[25] 张 前, 牛 欣, 闫 妍, 等. 羟基红花黄色素 A 抑制新生血管形成的机制研究 [J]. 北京中医药大学学报, 2004, 27(3)：25-29.

[26] 中国人民解放军第二军医大学. 山奈酚-3-O-芸香糖苷用于制备防治老年痴呆药物的用途：中国，200510023526.2 [P]. 2005-10-12.