

• 中药与天然药 •

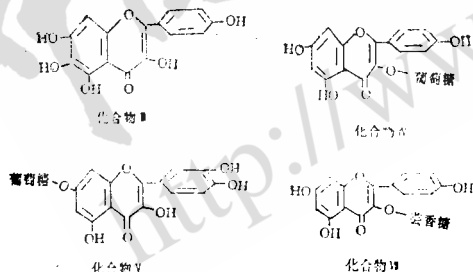
中药红花的化学成份研究

杭丽君 (浙江中医学院, 杭州 310009)

唐寅轩 (杭州大学化学系, 杭州 310028)

摘要 从中药红花[*Carthamus tinctorius* Flowers]中分离得八种黄酮醇化合物, 经理化分析和光谱鉴定是山奈酚 Kaempferol(I), 槲皮素 quercetin(II), 6-羟基山奈酚 6-hydroxykaempferol(III), 山奈酚-3-葡萄糖甙 Kaempferol-3-glucoside(IV), 槲皮素-7-葡萄糖甙 quercetin-7-glucoside(V), 槲皮素-3-葡萄糖甙 quercetin-3-glucoside(VI), 山奈酚-3-芸香甙 Kaempferol-3-rutinoside(VII), 芦丁 rutin(VIII)。其中(III)、(IV)、(V)、(VI)首次从该植物中分离得到。

红花是一种常用的中药, 它具有活血通经, 去瘀止痛功效。临床上常用来治疗子宫充血, 心血管、血柱形成等疾病, 也用作止痛, 消炎剂^[1]。药理实验证明红花黄色素具有明显地提高缺氧的耐受力, 并能使冠脉扩张, 增加冠脉流量^[2]; 并具有显著地抑制 ADP 诱导的家兔血小板聚集作用^[3]。关于红花的化学成分研究国内外报道甚少, 本实验对此进行了研究。分离出八种, 黄酮醇化合物, 其中(III)、(IV)、(V)、(VI)是首次从该植物中分离得到。这四种化合物的结构如下:



实验部分

1 提取与分离

取红花干燥花 0.5 kg, 用石油醚冲洗后, 用 80% 乙醇提取, 在真空中浓缩回收乙醇。然后水层分别用乙醚、乙酸乙酯、正丁醇依次萃取。乙醚提取物用葡聚糖 LH-20 柱层析, 用甲醇(含少量水)洗脱, 得化合物(I)和(II); 乙酸乙酯提取物用葡

聚糖 LH-20 柱层析, 用甲醇洗脱, 得 50 流份, 每流份 10 ml, 40~46 流份中得化合物(III), 270~320 流份用纤维素柱层析, 用[乙酸乙酯: 甲醇: 水 (50:3:10)]洗脱, 得化合物(IV)、(V)、(VI); 正丁醇提取物用葡聚糖 LH-20 柱层析, 用乙醇洗脱, 再用纤维素柱层析, 用水饱和正丁醇洗脱, 得化合物(VII)、(VIII)。得到的化合物均为黄色。

2 化合物结构鉴定

仪器: 显微熔点测定仪(四川大学仪器厂), 岛津 UV-2100 型可见—紫外分光光度计, 核磁共振仪为 TEOLFX-90Q 型, 红外光谱用 Nicolet 5DX FI-IR 型仪, 质谱用 MAT-711 质谱仪

化合物(I)、m.p.: 276~278°C; $UV_{\lambda_{max}}^{MeOH}$ nm: 253 sh, 266, 294 sh, 322 sh, 367; ^1H-NMR (DMSO- d_6) δ ppm: 8.10(H-2', H-6'), 6.98(H-3', H-5'), 6.46(H-8), 6.22(H-6); 以上光谱与山奈酚标准品对照一致。此化合物是山奈酚。

化合物(II)、m.p.: 313~315°C; $UV_{\lambda_{max}}^{MeOH}$ nm: 255, 269 sh, 301 sh, 370; ^1H-NMR (DMSO- d_6) δ ppm: 7.74(H-2'), 7.57(H-6'), 6.88(H-5'), 6.42(H-8), 6.19(H-6); 上述光谱与标准品槲皮素一致, 故是槲皮素。

化合物(III)、m.p.: 270°C; $UV_{\lambda_{max}}^{MeOH}$ nm: 256, 275 sh, 310 sh, 350; MS/(m/z): 303[M+H]⁺, 116, 102, 78; ^1H-NMR (CD₃OD) δ ppm: 8.13(H-2', H-6'), 6.94(H-3', H-5'), 6.48(H-

8); 综合上述数据, 与化合物(I)的 $^1\text{H-NMR}$ 谱对照, C-6上的质子峰消失, C₈上的质子峰与文献^[4] 655~657(图60, 61)变化相同。证明此化合物为6-羟基山奈酚。

化合物(Ⅶ)、 $m\cdot p = 224^\circ\text{C}$; $\text{UV}_{\lambda_{\text{max}}}^{\text{MeOH}}$ nm; 266, 298sh, 350; $\text{MS}/(m/z)$: 449 $[\text{M} + \text{H}]^+$, 287, 180, 130; $^1\text{H-NMR}(\text{DMSO}-d_6)\delta\text{ppm}$: 8.03(H-2', H-6'), 6.88(H-3', H-5'), 6.37(H-8), 6.12(H-6), 5.35~5.5(H-1''); 此化合物用酸水解后得山奈酚和葡萄糖。上述UV、 $^1\text{H-NMR}$ 光谱与文献^[5]报道一致, 此化合物是山奈酚-3-葡萄糖甙。

化合物(V)、 $m\cdot p 247\sim 249^\circ\text{C}$; $\text{UV}_{\lambda_{\text{max}}}^{\text{MeOH}}$ nm, 257, 270 sh, 375; $\text{MS}(m/z)$: 465 $[\text{M} + \text{H}]^+$, 303, 180; $^1\text{H-NMR}(\text{DMSO}-d_6)\delta\text{ppm}$: 7.7(H-2'), 7.56(H-6'), 6.9(H-5'), 6.76(H-8), 6.40(H-6), 5.02~5.1(H-1''); 此化合物水解后得槲皮素和葡萄糖。以上 $^1\text{H-NMR}$ 谱与甙元槲皮素相比, 与文献^[4]607~608黄酮醇A环质子变化相符。故化合物为槲皮素-7-葡萄糖甙。

化合物(Ⅷ)、 $m\cdot p 225\sim 227^\circ\text{C}$; $\text{UV}_{\lambda_{\text{max}}}^{\text{EtOH}}$ nm, 258, 366; $^1\text{H-NMR}(\text{CD}_3\text{OD})\delta\text{ppm}$: 7.74(H-2'), 7.58(H-6'), 6.88(H-5'), 6.36(H-8), 6.18(H-6), 5.26~5.27(H-1''); 与文献^[6]报道一致。结合水解产物得槲皮素和葡萄糖, 故此化合物是槲皮素-3-葡萄糖甙。

化合物(Ⅸ)、 $m\cdot p 203\sim 224$; $\text{UV}_{\lambda_{\text{max}}}^{\text{MeOH}}$ nm; 267, 300sh, $^1\text{H-NMR}(\text{DMSO}-d_6)\delta\text{ppm}$: 7.95(H-2', H-6'), 6.85(H-3', H-5'), 6.33(H-8), 6.12(H-6), 5.3(H-1''glc-1), 5.1(H-1''rha-1), 0.98(3H, rha-6); $^{13}\text{C-NMR}(\text{DMSO}-d_6)\delta\text{ppm}$: 177.48(c-4), 164.43(c-7), 161.28(c-5), 160.05(c-4'), 156.97(c-9), 156.62(c-2), 133.31(c-

3), 130.98(c-2', c-6'), 120.97(c-1'), 115.23(c-3', c-5'), 104.04(c-10), 101.40(c-1-glc), 100.8(c-1-rha), 98.90(c-6), 93.96(c-8), 76.49(c-3-glc), 75.85(c-5-glc), 74.29(c-2-glc), 71.91(c-4-rha), 70.73(c-3-rha), 70.46(c-2-rha), 70.05(c-4-glc), 68.36(c-5-rha), 66.99(c-6-glc), 17.83(c-6-rha); $\text{MS}(m/z)$: 595 $(\text{M} + \text{H})^+$, 449, 287, 180, 164; 上述光谱与文献^[7]、^[8]一致, 结合水解产物得山奈酚和芸香糖。此化合物是山奈酚-3-芸香糖甙。

化合物(Ⅹ)、 $m\cdot p$: 180~190 $^\circ\text{C}$; $\text{UV}_{\lambda_{\text{max}}}^{\text{MeOH}}$ nm 259, 266sh, 299sh, 359; $\text{IR}_{\text{max}}^{\text{KBr}}$ cm^{-1} : 3400(OH), 1670, (c=O), 1620, 1520, 1470(C_6H_5 -); 水解后生成槲皮素和芸香糖。与标准品芦丁的TLC, UV, IR图谱一致。此化合物是芦丁。

参 考 文 献

- 1 江苏新医学院编. 中药大辞典. 上册. 上海: 上海人民出版社, 1975, 992
- 2 黄正良等. 红花黄色素对动物耐缺氧的影响. 中草药, 1985, 16(10): 27
- 3 黄正良等. 红花黄色素的抗凝血作用研究. 中草药, 1987, 18(4): 22
- 4 中国科学院上海药物研究所编译. 黄酮体化合物鉴定手册. 北京: 科学出版社, 1981, 658, 607
- 5 于荣敏, 李锐等. 小花棘豆化学成分研究. 植物学报, 1992, 34(5): 369
- 6 冀春茹, 刘延译等. 芫花叶中羟基芫花素与异槲皮素甙的分离与鉴定. 药学通报, 1983, 18(12): 61
- 7 赵世祥, 林平等. 大金钱草化学成分研究. 中草药, 1988, 19(6): 5-8
- 8 Markham KR et al. Carbon- ^{13}C NMR Studies of Flavonoids-Ⅲ. Tetrahedron, 1978, 34: 1389~1390

收稿日期: 1994-10-25