

文章编号:1674-2869(2014)03-0015-03

红花的化学成分

肖艳华, 崔 猛, 李艳艳

(武汉工程大学化工与制药学院, 湖北 武汉 430074)

摘 要:红花资源丰富且有悠久的民间用药历史, 为了寻找其活性成分, 丰富红花化合物的类型, 对红花的化学成分进行系统的研究. 用体积分数 75% 乙醇提取红花, 所得浸膏以水稀释, 再以石油醚、氯仿、乙酸乙酯和正丁醇萃取, 对氯仿和乙酸乙酯部分浓缩所得浸膏以各种硅胶柱色谱和分离纯化, 利用溶解性、颜色反应等理化性质以及红外光谱、质谱及氢(1)核磁共振等波谱数据确定了所得物质的结构. 从红花中分离并鉴定了 3 个化合物, 分别为: 3-(3', 4'-二甲氧基苯基)-7-羟基-8-(3-甲基丁基)-香豆素(1), 1-(2-吡啶基)-3-戊酮(2), α -甲氧基苯乙酸-1-十一烷基十二烷酯(3). 这 3 个化合物均为首次从该植物中分离得到.

关键词:红花; 化学成分; 分离纯化; 香豆素

中图分类号: TQ463+.6

文献标识码: A

doi: 10.3969/j.issn.1674-2869.2014.03.003

0 引 言

红花(*Safflower carthamus*)为菊科(Compositae)植物的干燥管状花, 是中国传统药材, 始载于《开宝本草》, 曰:“主产后血运噤, 腹内恶血不尽, 绞痛, 胎死腹中, 并酒煮服, 亦中毒下雪”. 中医认为药花味辛微苦、性湿, 归心、肝经, 是活血通

经, 去淤止痛之良药. 红花油被广泛用作抗氧化剂和维生素 A、维生素 D 的稳定剂, 还生产天然可食用的红、黄色素, 是优良的天然添加剂, 还是化妆品及纺织品的无污染染色剂^[1]. 为了深入研究红花化学成分, 为实现红花药材价值最大化的提供一定依据, 本研究初步探讨红花的化学成分.

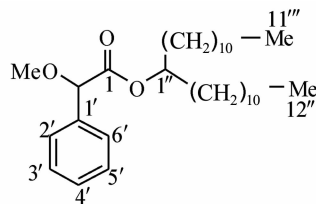
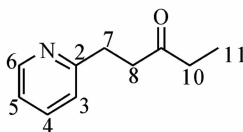
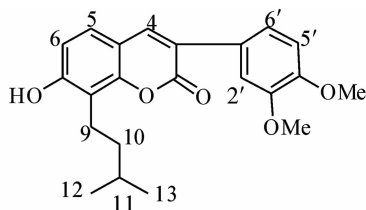


图 1 化合物 1, 2 和 3 的结构

Fig. 1 Structure of compounds 1-3

1 实验部分

Perkin Elmer Spectrum One FT-IR 光谱仪(溴化钾压片); Bruker Avance 400 核磁共振仪, 用化学位移值(δ)表示, 以 TMS 作为内标, 偶合常数(J)用 Hz 表示; Finnigan LCQ DECA 质谱仪; ZF-20D 暗箱式紫外分析仪; RE-5298 旋转蒸发器; 柱色谱和薄层色谱用硅胶均为青岛海洋化工厂产品; 所用试剂纯度全部为分析纯; 常规显色剂为质量分数为 10% 的磷钼酸无水乙醇溶液和质量分数为 5% 的硫酸乙醇溶液.

所用药材红花样品由湖北襄阳隆中药业集团

有限公司提供, 样品保存在武汉工程大学化工与制药学院 706 室.

2 提取分离

将红花药材 1.60 kg, 用体积分数 75% 乙醇浸提 4 次, 每次 2 h, 浓缩后得到浸膏 0.57 kg. 在浸膏中加入适量水稀释, 根据溶剂极性大小顺序, 用石油醚、氯仿、乙酸乙酯和正丁醇 4 种溶剂依次萃取. 经旋转蒸发器蒸馏得氯仿部分 2.7 g、乙酸乙酯部位 7.9 g、氯仿部分氯仿溶解后经硅胶柱色谱(柱子规格 3 cm \times 30 cm, 孔径 0.050~0.075 mm 硅胶 80 g)分离, 氯仿-甲醇(体积比 50:1~2:1)

收稿日期: 2013-12-16

作者简介:肖艳华(1971-), 女, 湖北武汉人, 副教授, 博士. 研究方向: 药物合成、天然药物提取分离和活性研究以及精细化学品研发.

梯度洗脱,共收集 32 流份(每流份 20 mL),Fr5~16 合并后 1.6 g 经硅胶柱色谱(柱子规格 3 cm×30 cm,孔径 0.050~0.075 mm 硅胶 60 g)分离,其中 Fr6~10 用甲醇重结晶得到白色鳞状化合物 **2** (15 mg). Fr17~28 合并后经硅胶柱色谱(柱子规格 3 cm×30 cm,孔径为 0.050~0.075 mm 硅胶 50 g)分离,其中 Fr9~12 流份用氯仿重结晶得到白色针晶 **1** (8 mg). 乙酸乙酯部位经硅胶柱色谱(柱子规格 5 cm×45 cm,孔径 0.050~0.075 mm 硅胶 300 g),氯仿-一甲醇(30:1~2:1)梯度洗脱,共收集 30 部分(每流份 40 mL),Fr3~17 合并,经 ODS 柱和凝胶柱分离纯化,并用氯仿重结晶得到白色针晶化合物 **3** (10 mg).

3 结构鉴定

化合物 **1**: 无色针晶(氯仿);易溶于丙酮,甲醇,难溶于冷水. 在紫外(254 nm)灯下显蓝色荧光,硫酸-乙醇,磷钼酸-乙醇条件下均不显色,初步鉴定为香豆素类化合物. $IR_{\nu}(\text{KBr})\text{ cm}^{-1}$: ν_3 336.9 有一宽峰,为羟基的 O—H 伸缩振动, ν_2 917.4, 2 850.2 为甲基和亚甲基的伸缩振动, ν_1 701.8 为羰基的 C=O 伸缩振动, ν_1 488.9, 1 446.7 为甲基和亚甲基的 C—H 的弯曲振动吸收峰, ν_1 376.4 为异丙基—CH(CH₃)₂ 的变形振动. $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl₃) δ : 7.60 (1H, d, $J=9.5$, H-4), 6.92 (1H, s, H-5), 6.85 (2H, s, H-5', 6'), 6.27 (1H, d, $J=9.5$, H-6), 6.15 (1H, s, H-2'), 3.96 (6H, s, 3', 4'-OCH₃), 1.29~0.96 (4H, m, H-10, 11), 0.86 (6H, d, $J=15.5$, H-(13, 14)). 对照文献^[2-4]和 NMR 数据,鉴定其为 3-(3', 4'-二甲氧基苯基)-7-羟基-8-(3-甲基丁基)-香豆素.

化合物 **2**: 白色鳞状晶体(甲醇),易溶于乙醇,难溶于氯仿,硫酸-乙醇,磷钼酸-乙醇条件下均不显色. UV λ_{max} (MeOH): 209, 290. 初步鉴定为吡啶类化合物. $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, DMSO-*d*₆) δ : 8.63 (1H, s, H-6), 7.43 (1H, s, H-4), 7.27 (1H, s, H-3), 6.96 (1H, s, H-5), 3.16 (2H, s, H-7), 2.66 (2H, s, H-8), 2.32 (2H, s, H-10), 1.05 (3H, s, H-11). 该化合物的 NMR 与文献报道一致^[5], 故确定为 1-(2-吡啶基)-3-戊醇.

化合物 **3**: 白色针晶(氯仿),溶于甲醇,难溶于石油醚,在紫外(254 nm)灯下无荧光,硫酸-乙醇,磷钼酸-乙醇条件下均不显色. ESI-MS m/z :

489.45 [M+H]⁺. $IR_{\nu_{\text{max}}}(\text{KBr})\text{ cm}^{-1}$: ν_2 918.5, 2 850.6 为甲基和亚甲基的 C—H 伸缩振动, ν_1 732.4 为羰基的 C=O 伸缩振动, ν_1 495.8, 1 444.1 为甲基和亚甲基的 C—H 的弯曲振动吸收峰, ν_6 97.6 处强吸收显示烃基链长 > 4. $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl₃) δ : 7.36 (3H, s, H-2', 4', 6'), 7.14 (2H, s, H-3', 5'), 5.34 (1H, m, H-1''), 3.49 (3H, s, —OCH₃), 1.44~0.98 (40H, m, H-(2''~11'', 2'''~10''')), 0.86 (6H, d, H-12'', 11'''). NMR 数据与文献^[6]对照一致,确定化合物为 α -甲氧基苯乙酸-十一烷基十二烷酯.

4 讨论

从红花中分离并鉴定 3 个单体,全部是第一次从该种植物中分离出来, **1** 是香豆素类化合物, **2** 为吡啶类化合物, **3** 为酯类化合物,都具有一定的生理活性. 现代药理研究表明: **1** 具有抗病毒、抗肿瘤、抗骨质疏松、抗凝血、抗高血压、抗心律失常和抗心肌缺血再灌注性损伤等广泛的生理作用作用,其具有结构简单、易化学合成的特点,成为近年来新药开发的热点^[7]. **2** 可以用来治疗溃疡性结肠炎,还可以用作金属缓蚀剂,其活泼的化学性质可以合成多种重要的精细有机合成中间体,在农药、医药、染料、香料、橡胶、饲料以及日用化工等领域广泛应用^[8]. **3** 具有抗骨质疏松的作用,近年广泛开发用作除草剂^[9]. 实验结果丰富了红花中化合物的类型,为进一步研究红花的药理活性成分奠定了一定的基础.

致 谢

感谢武汉工程大学化工与制药学院提供的是实验平台,感谢实验室其他成员的支持与帮助!

参考文献:

- [1] 杨丽华,张敏,马春. 红花的现代研究进展[J]. 中国老年学杂志, 2007, 27 (14): 1429-1430.
YANG Li-hua, ZHANG Min, CHUN M A. Research development of safflower carthamus [J]. Chinese Journal of Gerontology, 2007, 27(14): 1429-1430.
- [2] YOU Li-sha, AN Rui, WANG Xin-hong. Discovery of novel osthole derivatives as potential anti-breast cancer treatment[J]. Bioorganic & Medicinal Chemistry Letters, 2010, 20(24): 7426-7428.
- [3] GHOSH C, AUZENNE E. N, N-Dimethylsphingosine-coumarin: synthesis, chemical characterization, and biological evaluation[J]. Bioconjugate Chem, 2007,

18(3):731-735.

[4] RYCHLIK M. Quantification of free coumarin and its liberation from glucosylated precursors by stable isotope dilution assays based on liquid chromatography-tandem mass spectrometric detection[J]. Agric Food Chemical,2008,56(3):796-801.

[5] SHEN Zhi-liang,LAI Yin-chang. Palladium-catalyzed cross-coupling of indium homoenolate with aryl halide with wide functional group compatibility[J]. Chemical Reviews,2011,13(3):422-425.

[6] HOVE,THOMAS R,ERICKSON. Long range shielding effects in the 1H NMR spectra of mosher like ester derivatives[J]. Organic Letters,2010,12(8):1768-1771.

[7] SECO J M,QUINO A E,RIGUERA R. Assignment of the absolute configuration of polyfunctional compounds by NMR using chiral derivatizing agents[J]. Chemical Reviews,2012,112(8):4603-4641.

[8] 李永生,何希瑞,杨燕. 紫花地丁化学成分与药理活性研究新进展[J]. 环球中医药,2013,6(4):313-318.

LI Yong-sheng, HE Xi-rui, YANG Yan. Study advancement about chemical composition and pharmacological action of Viola yedoensis[J]. Global Traditional Chinese Medicine,2013,6(4):313-318.

[9] LIU Lei, GUO Yuan-hui, HAN Ting. Antiosteoporotic effects of benzylbanzoate glucosides from Curculigo orchoides in ovariectomized rats[J]. Journal of Chinese Integrative Medicine,2012,10(12):1419-1426.

Chemical constituents of *Safflower carthamus*

XIAO Yan-hua ,CUI Meng ,LI Yan-yan

(School of Chemical Engineering & Pharmacy,Wuhan Institute of Technology,Wuhan 430074,China;)

Abstract: *Safflower carthamus* is rich in resources and has a long medication history. To find the active ingredient and enrich the types of compounds,a systematic research on its chemical constituents were carried out. The chemical constituents of *S. carthamus* were extracted by 75% ethanol. The residue was suspended in water and then extracted successively with Petroleum ether,chloroform,ethyl acetate and *n*-butanol. Chloroform part and ethyl acetate part were isolated and purified by silica gel column chromatography and recrystallization. Their structures were characterized by solubility,chromogenic reaction,infrared,mass spectrometry and 1H NMR. Three compounds including Coumarin,3-(3',4'- dimethoxyphenyl) -7-hydroxyl -8-(3- methylbut-hyl)(**1**),3-Pentone,1-(2-pyridinyl)(**2**),Benzeneacetic acid, α -methoxy-1-undecyldodecyl ester(**3**) were isolated and identified. All of them were obtained from this plant for the first time.

Key words: *Safflower carthamus*; chemical constituents; separation and purification; coumarin

本文编辑:张 瑞