

红花化学成分的研究

尹宏斌,何直升*,叶 阳

(中国科学院上海生命科学研究院药物研究所 新药研究国家重点实验室,上海 200031)

摘要: 目的 为进一步揭示红花 *Carthamus tinctorius* L. 药理活性的化学物质基础,开发其活性成分,我们对其进行了较为深入系统的化学成分研究。方法 经大孔树脂、硅胶和 Sephadex LH-20反复柱层析分得并通过波谱分析鉴定了 12个化合物。结果 它们分别为: 2,3,4,9-tetrahydro-1-methyl-1-H-pyrido [3,4-b] indole-3-carboxylic acid(I); thymine-2-desoxyribofuranoside(II); ethyl α -D-lyxofuranoside(III); kaempferol-3-O-rutinoside(IV); syringin(V); quercetin-3-O β -D-galactoside(VI); safflor yellow-A(VII); carthamin(VIII)和阿魏酸、对羟基桂皮酸、胡萝卜苷、 β -谷甾醇。结论 化合物I、II和III为首次从该植物中分得。化合物VII对 ADP诱导的大鼠血小板聚集有较好的抑制活性。

关键词: 红花;色素;醌式查耳酮

中图分类号: R284.1 文献标识码: A 文章编号: 0253-2670-(2001)09-0776-03

Studies on chemical constituents of *Carthamus tinctorius*

YIN Hong-bin, HE Zhi-sheng, YE Yang

(State Key Laboratory of Drug Research, Shanghai Institute of Materia Medica, Shanghai Institute for Biological Sciences, Chinese Academy of Sciences, Shanghai 200031, China)

Abstract **Object** To carry out a continual systematic study on the chemical constituents of *Carthamus tinctorius* L. in order to reveal the pharmacological active components for their further development. **Methods** By repeated chromatographic separation on macroporus resin, silica gel, Sephadex LH-20 and spectral analysis. **Results** Twelve compounds were obtained and identified as 2,3,4,9-tetrahydro-1-methyl-1-H-pyrido [3,4-b] indole-3-carboxylic acid (I); thymine-2-desoxyribofuranoside (II); ethyl α -D-lyxofuranoside (III); kaempferol-3-O-rutinoside (IV); syringin (V); quercetin-3-O β -D-galactoside (VI); safflor yellow-A (VII); carthamin (VIII) and ferulic acid, *p*-hydroxycinnamic acid, daucosterol, β -sitosterol. **Conclusion** Compounds I, II and III were obtained from this plant for the first time. Compound VII showed antiplatelet aggregation activity induced by ADP in rats.

Key words *Carthamus tinctorius* L.; coloring matters; quinone chalcone

红花为菊科植物 *Carthamus tinctorius* L. 的干燥管状花,全国各地多有栽培,主产于河南、浙江、四川等地^[1],为传统的常用中药。红花始载于《开宝本草》曰:“主产后血运口噤,腹内恶血不尽,绞痛,胎死腹中,并酒煮服。亦中蛊毒下雪”。中医认为红花味辛、微苦、性温、归心、肝经,是活血通经、去瘀止痛之良药^[1]。红花分布广泛,药理作用显著,因此自本世纪初就已开始对其化学成分进行研究,至 80年代中期分得黄酮体、聚乙炔、5-羟色胺、甾族、木脂体、烷基二醇、有机酸和甾醇等类化合物及红花中的主要色素成分 250余种。

为进一步揭示红花药理活性的化学物质基础,开发其活性成分,我们对红花进行了较为深入系统

的化学成分研究。从中分得 20余个化合物,其中 cartormin^[2]和 cartorimine^[3]已报道,本文报道另 12个化合物: 2,3,4,9-tetrahydro-1-methyl-1-H-pyrido [3,4-b] indole-3-carboxylic acid(I); thymine-2-desoxyribofuranoside (II); ethyl α -D-lyxofuranoside (III); kaempferol-3-O-rutinoside (IV); syringin (V); quercetin-3-O β -D-galactoside (VI); safflor yellow-A(VII); carthamin(VIII)和阿魏酸、对羟基桂皮酸、胡萝卜苷、 β -谷甾醇。其中化合物I、II和III为首次从该植物中分得。化合物VII对 ADP诱导的大鼠血小板聚集有较好的抑制活性。

1 仪器和材料

Buchi-510熔点测定仪(温度未校正) Jacso,

Dip-181旋光测定仪。 Nicolet 750型红外光谱仪。 Brucker AM-400型核磁共振仪。 Varian MAT-711型质谱仪。

实验材料购自上海市药材公司,由本所黄秀兰教授鉴定。

2 提取和分离

市售红花 5 kg,先用石油醚脱脂,然后用乙醇浸泡渗漉,提取液减压浓缩至无醇,依次用乙酸乙酯和正丁醇分配,分别浓缩得提取物 100 g和 500 g 经大孔树脂、硅胶和 Sephadex LH-20 反复柱层析得以上化合物。

3 鉴定

化合物 I: 无色针晶, mp 242℃~ 244℃。分子式为 $C_{13}H_{14}N_2O_2$ EIMS m/z 230 $[M]^+$, 215 $[M - CH_3]^+$ 。 IR $\nu_{max}^{KBr} cm^{-1}$: 3 450, 3 250~ 3 300 br, 3 000, 1 643, 1 450, 740 1H NMR (400 MHz, $DM-SO-D_6$) δ 1.61(3H, d, J= 6.7 Hz), 2.78(1H, m), 3.17(1H, dd, J= 4.4, 16.0 Hz), 3.61(1H, dd, J= 4.8, 12.0 Hz), 4.52(1H, q, J= 4.0 Hz), 7.00(1H, dd, J= 7.3, 7.5 Hz), 7.09(1H, dd, J= 7.3, 7.5 Hz), 7.34(1H, d, J= 7.8 Hz), 7.45(1H, d, J= 7.7 Hz), 11.1(1H, s)。 ^{13}C NMR (400 MHz, $DMSO-D_6$) δ 16.6(q), 23.2(t), 48.9(d), 57.5(d), 106.7(s), 111.2(s), 118.0(d), 118.8(d), 121.3(d), 126.1(s), 132.0(s), 136.3(s), 169.3(s) 以上光谱数据与文献报道^[4]一致,故化合物 I 鉴定为: 2, 3, 4, 9-tetrahydro-1-methyl-1-H-pyrido[3, 4-b]indole-3-carboxylic acid

化合物 II: 无色针晶, mp 184℃~ 185℃。分子式为 $C_{10}H_{14}O_5N_2$ FABMS m/z 243 $[M+ 1]^+$ 。 IR $\nu_{max}^{KBr} cm^{-1}$: 3 313, 3 100~ 2 700 br, 1 709, 1 660, 1 273, 1 067, 582 1H NMR (400 MHz, CD_3OD) δ 1.71(3H, d, J= 1.2 Hz), 2.06(2H, m), 3.56(1H, dd, J= 3.5, 12.2 Hz), 3.63(1H, dd, J= 3.3, 12.2 Hz), 3.74(1H, m), 4.23(1H, m), 6.11(1H, t, J= 6.7 Hz), 7.65(1H, d, J= 1.2 Hz)。 ^{13}C NMR (400 MHz, CD_3OD) δ 12.4(q), 41.2(t), 62.8(t), 72.2(d), 86.2(d), 88.8(d), 111.5(d), 138.1(d), 152.3(d), 166.3(d) 以上光谱数据与文献报道^[5]一致,故化合物 II 鉴定为: thymine-2-des-oxyribofuranoside

化合物 III: 无色针晶, mp 95℃~ 96℃。分子式为 $C_7H_4O_5$ FABMS m/z 179 $[M+ 1]^+$ 。 1H NMR (400 MHz, $CDCl_3$) δ 1.15(3H, t, J= 7.0 Hz), 3.46

(1H, m), 3.73(3H, m), 4.91(1H, s) ^{13}C NMR (400 MHz, $CDCl_3$) δ 14.9(q), 61.3(t), 63.2(t), 77.1(d), 80.9(d), 84.3(d), 107.3(d) 参考文献^[6]确定 III 为: ethyl α -D-lyxofuranoside

化合物 IV: 黄色粉末, 分子式为 $C_{27}H_{30}O_{15}$ EIMS m/z 595 $[M+ H]^+$, 449, 287, 180, 164 1H NMR 和 ^{13}C NMR 等波谱数据与文献报道^[7]一致,故化合物 IV 鉴定为: kaempferol-3-O-rutinoside

化合物 V: 无色针晶, mp 192℃~ 193℃。分子式为 $C_{17}H_{24}O_9$ EIMS m/z 372 $[M]^+$, 210, 182, 167, 154, 149 IR $\nu_{max}^{KBr} cm^{-1}$: 3 388, 1 589, 1 510, 1 470, 1 419, 1 340, 1 240, 1 027~ 1 134 br, 810 1H NMR 和 ^{13}C NMR 等波谱数据与文献报道^[8]一致,故化合物 V 鉴定为: syringin

化合物 VI: 黄色粉末, 分子式为 $C_{21}H_{20}O_{12}$ FABMS m/z 465 $[M+ 1]^+$ 。 IR $\nu_{max}^{KBr} cm^{-1}$: 3 400, 2 902, 1 654, 1 606, 1 508, 1 500, 1 450, 1 359, 1 198 1H NMR 和 ^{13}C NMR 等波谱数据与文献报道^[9]一致,故化合物 VI 鉴定为: quercetin-3-O- β -D-galactoside

化合物 VII: 黄色粉末, 分子式为 $C_{27}H_{30}O_{12}$ FABMS m/z 595 $[M+ 1]^+$ 。 IR $\nu_{max}^{KBr} cm^{-1}$: 3 380, 1 650, 1 620, 1 600, 1 515, 1 505, 1 170, 1 075, 1 025, 930 1H NMR 等波谱数据与文献报道^[10]一致,故化合物 VII 鉴定为: safflor yellow-A

化合物 VIII: 铁红色粉末, 分子式为 $C_{43}H_{42}O_{22}$ IR $\nu_{max}^{KBr} cm^{-1}$: 3 390 br, 1 650, 1 620, 1 600, 1 515, 1 505, 1 170, 1 080, 1 010, 930 1H NMR 等波谱数据与文献报道^[10]一致,故化合物 VIII 鉴定为: carthamin

另外还分到阿魏酸、对羟基桂皮酸、胡萝卜苷和 β -谷甾醇。

心血管生物活性测试结果显示化合物 VII 对 ADP 诱导的大鼠血小板聚集有较好的抑制活性。

参考文献:

- [1] 江苏新医学院. 中药大辞典 [M]. 上海: 上海科学技术出版社, 1986 992-994.
- [2] Yin H B, He Z S. A novel semi-quinone chalcone sharing a pyrole ring C-glycoside from *Carthamus tinctorius* [J]. Tetrahedron Lett, 2000, 41(12): 1955-1958.
- [3] Yin H B, He Y Y. Cartorimine, a new cycloheptenone oxide derivative from *Carthamus tinctorius* [J]. J Nat Prod, 2000, 63(8): 1164-1165.
- [4] Matsumoto T, Trueb W, Gwinner G, et al. Isolierung Von ($\rightarrow$ -R-4-hydroxy-pyrrolidon-(2) und einigen weiteren Verbindungen aus *Amanita muscaria* [J]. Helv Chim Acta, 1969, 52 716-720.
- [5] Rees C B, Skone P A. The protection of thymine and guanine

- residues in oligodeoxynucleotide synthesis[J]. J Chem Soc Perkin Trans I, 1984, 6 1263-1271.
- [6] Breitmaier E, Voelter W. ^{13}C NMR Spectroscopy, methods and applications in organic chemistry[M]. New York: 2nd edition, Verlag Chemie Weinheim, 1978.
- [7] Rahman W. Flower pigments flavonoids from the white flowers of *Bauhinia variegata* Linn. [J]. Naturwissenschaften, 1966, 53 385.
- [8] Sutarjadi T M M, F H L Van Os. Indoid and phenolic glycosides of *Fraxinus griffithii* [J]. Phytochemistry, 1978, 17 564.
- [9] 金晓,李家实,阎文玫. 菟丝子黄酮类成分的研究[J]. 中国中药杂志, 1992, 17(5): 292.
- [10] 安熙强,李艳红,方圣鼎,等. 红花中黄色素和红色素的分离鉴定[J]. 中草药, 1990, 21(4): 44.

浆果楝化学成分研究

罗晓东, 吴少华, 马云保, 吴大刚

(中国科学院昆明植物研究所 植物化学开放实验室, 云南 昆明 650204)

摘要:目的 寻找楝科植物中的杀虫及药用活性成分。方法 分离鉴定浆果楝 *Cipadessa baccifera* 的乙醇提取物中的化合物。结果 从浆果楝的乙醇提取物中分离鉴定了 6 个化合物, 它们分别是香橙烷- β , 7α -二醇(I), 4(14)-桉烯- 8α , 11-二醇(II), 4(14)-桉烯- 3α , 11-二醇(III), 东莨菪素(IV), β -羟基- 5α , 8α -过环氧麦角甙-6, 22-二烯(V) 和豆甾-4烯- 6β -醇-3-酮(VI)。结论 它们都是首次从该属植物中分离得到。

关键词: 浆果楝; 楝科; 化学成分

中图分类号: R284.1 文献标识码: A 文章编号: 0253-2670(2001)09-0778-03

Studies on chemical constituents of *Cipadessa baccifera*

LUO Xiao-dong, WU Shao-hua, MA Yun-bao, WU Da-gang

(Laboratory of Phytochemistry, Kuming Institute of Botany, Chinese Academy of Sciences, Kuming Yunnan 650201, China)

Key words *Cipadessa baccifera* Miq.; Meliaceae; chemical constituents

浆果楝 *Cipadessa baccifera* Miq. 为楝科 Meliaceae 浆果楝属 *Cipadessa* 植物, 生于常绿阔叶林或疏林灌木林中。可治疗疟疾、感冒、腹泻、痢疾、皮肤瘙痒、外伤出血等证^[1]。在以前的文献中, 报道了从本属其他植物中分离得到二萜及黄酮苷^[2~5], 但未见浆果楝化学成分的报道。我们现报道从浆果楝风干果实的乙醇提取物中得到的 6 个化合物。它们都是首次从该属植物中分离得到。

1 仪器和材料

熔点用 XRC-1 显微熔点仪测定, 温度未经校正; IR 光谱用 Bio-Rad 135 型分光光度计测定, KBr 压片; UV 光谱使用日本岛津 UV-210A 仪以甲醇为溶剂测定; MS 用 VG Autospec-3000 质谱仪测定; NMR 用 Bruker AM-400 和 DRX-500 超导核磁共振仪测定, 以 TMS 为内标。各种层析用硅胶均为青岛海洋化工厂出品。植物样品采用云南西双版纳热带植物园内, 风干粉碎。植物学名由中国科学院云南西双版纳热带植物园陶园达教授鉴定。

2 提取和分离

风干粉碎的浆果楝果实 4.0 kg, 以 95% 工业乙醇回流提取 3 次, 减压回收乙醇, 所得浓缩提取物用乙酸乙酯萃取 3 次, 回收溶剂, 乙酸乙酯萃取物部分 (62 g) 经硅胶及反相硅胶 RP-18 反复柱层析分离得到化合物 I (3 mg), II (16 mg), III (12 mg), IV (4 mg), V (29 mg), VI (15 mg)。

3 鉴定

化合物 I: 无色针晶 (MeOH); mp $135^{\circ}\text{C} \sim 136^{\circ}\text{C}$; 分子式: $\text{C}_{15}\text{H}_{26}\text{O}_2$; IR (KBr) ν_{max} : 3394 (羟基), 2980, 2949, 2925, 2866, 1456, 1379, 1299, 1247, 1110, 1085, 987 cm^{-1} ; ^1H NMR (CDCl_3 , 500 MHz) δ 1.55~1.95 (m, CH_2 和 CH), 1.25 (3H, s, CH_3), 1.17 (3H, s, CH_3), 1.04 (6H, s, CH_3); ^{13}C NMR (CDCl_3 , 500 MHz) δ 80.1 (s, C-4), 75.0 (s, C-10), 56.4 (d, C-1), 48.5 (d, C-5), 44.5 (t, C-9), 41.2 (t, C-3), 28.6 (q, C-12), 28.3 (d, C-6), 26.6 (d, C-6), 24.5 (q, C-14), 23.8 (t, C-2), 20.3 (q, C-15),