

国产西红花化学成分的研究

中国药科大学 中药分析教研室
药用植物栽培室 (南京 210038)

周素娣*
周锦祥

摘要 从国产栽培西红花干燥柱头的甲醇提取物分离出西红花甙类成分经光谱分析, 确定化合物Ⅰ和Ⅱ分别为西红花甙-Ⅰ(crocin-Ⅰ)和西红花甙-Ⅱ(crocin-Ⅱ), 其中Ⅱ为首次从中国栽培品西红花药材中分得。

关键词 西红花 西红花甙-Ⅰ 西红花甙-Ⅱ

药材西红花为鸢尾科植物番红花(*Crocus sativus* L.)的干燥柱头, 又名藏红花。具有活血化瘀, 散郁开结, 治忧思郁结, 胸膈痞闷, 吐血, 伤寒发狂, 惊怖恍惚, 妇女经闭, 产后瘀血腹痛, 跌扑肿痛^[1]。本品在历史上依靠进口, 见到的样品有外表加油、掺假、含量低现象存在。现在我国已引种栽培成功, 质量优于进口品, 每年并有相当数量的西红花药材出口。为研究国内栽培西红花的性质及活性成分, 我们对其化学成分进行提取、分离和鉴定, 从中分得西红花甙Ⅰ和西红花甙Ⅱ, 其中西红花甙Ⅱ为首次从中国栽培品西红花药材中分得。

1 仪器与药品

1.1 仪器: MPS-2000 分光光度计(日本岛津公司); ELENMETAL ANALYZER-MOD 1106; IR PE-983(美国珀金-埃尔默公司); AM-500 核磁共振仪(Bruker), TMS 内标; UIC 2002 质谱仪。

1.2 药品及试剂: 西红花药材(国产品, 从新加坡进口品)均由上海市药材公司提供; 经作者鉴定。薄层和柱层硅胶(青岛海洋化工厂);

其余试剂为国产分析纯。

2 提取和分离

取西红花干燥药材粗粉 4g, 用石油醚、甲醇回流提取, 甲醇提取液回收甲醇得红色物, 提取物用硅胶进行柱层析, 以醋酸乙酯-甲醇-水梯度洗脱, 经纯化处理, 得化合物Ⅰ和Ⅱ。

3 结果鉴定

化合物Ⅰ: 微小暗红色粉状结晶; mp 184℃~186℃; 其甲醇溶液与浓 H₂SO₄ 反应呈蓝色, 后变为紫堇色; 能溶于水、甲醇、难溶于苯、石油醚等非极性溶剂。Anal, C₄₄H₅₄O₃₄·3H₂O, C 49.54, H 6.67^[1]; UV λ_{max}^{MeOH} nm: 458, 432; MS m/z: 977 (M+H)⁺; IR ν_{max}^{KBr} cm⁻¹: 3400 (OH), 2860, 1700 (C=O), 1570, 1610 (C=C), 1600, 1470, 1220, 1060 (C-O-C); ¹H NMR (DMSO-d₆), δ: 7.31 (2 H, d, J=11.2 Hz, C_{10,10'}-H), 6.61 (2 H, dd, J=11.2, 15.0 Hz, C_{11,11'}-H), 6.78 (2 H, d, J=15.0 Hz, C_{12,12'}-H), 6.50 (2 H, dd, J=8.0, 2.5 Hz, C_{14,14'}-H), 6.80 (2 H, dd, J=8.0, 2.5 Hz, C_{15,15'}-H), 5.38 (2 H, d, J=8.1 Hz, C_{11''}-H),

* Address: Zhou Sudi, Department of Analysis Chinese Materia Medica, China Pharmaceutical University, Nanjing

4. 19(2 H, d, $J=7.8\text{Hz}$, $C_{1''}\text{-H}$), 3. 00(2 H, dd, $J=7.8, 7.8\text{Hz}$, $C_{2''}\text{-H}$), 3. 05~3. 50(m, 糖上其它质子信号), 3. 50~4. 0(m, $C_{6''}, 6''\text{-H}$), 1. 90(s, CH_3), 1. 91(s, CH_3); $^{13}\text{CNMR}$ (DMSO- d_6), δ : 166. 25($C_8, C_{8'}$), 125. 37($C_9, C_{9'}$), 139. 95($C_{10}, C_{10'}$), 123. 97($C_{11}, C_{11'}$), 144. 66($C_{12}, C_{12'}$), 136. 98($C_{13}, C_{13'}$), 136. 01($C_{14}, C_{14'}$), 132. 05($C_{15}, C_{15'}$), 12. 62和12. 74($C_{19}, C_{19'}$, C_{20} 和 $C_{20'}$), 94. 01($C_{1''}$), 103. 17($C_{1''}$), 72. 53($C_{2''}$), 73. 53($C_{2''}$), 76. 84($C_{3''}$, $C_{3''}$), 69. 32($C_{4''}$), 70. 01($C_{4''}$), 76. 64($C_{5''}$), 76. 36($C_{5''}$), 68. 01($C_{6''}$), 61. 06($C_{6''}$)。以上数据分析与西红花甙-I (crocin-I 或 α -crocin) 一致^[2~4], 化合物 I 确定为西红花甙-I。

化合物 II: 深红色粉末状结晶, mp 208 $^{\circ}\text{C}$ ~210 $^{\circ}\text{C}$; 其甲醇液与浓 H_2SO_4 反应呈蓝色, 后变为紫堇色; 易溶于水、甲醇等, 难溶于非极性溶剂。Anal, $\text{C}_{36}\text{H}_{52}\text{O}_{19} \cdot \text{H}_2\text{O}$, C53 : 59, H6. 80; $\text{UV}\lambda_{\text{max}}^{\text{MeOH}} \text{nm}$: 458, 432, 358, 258; $\text{IR}\nu_{\text{max}}^{\text{KBr}} \text{cm}^{-1}$: 3400(OH), 2860, 1690($\text{C}=\text{O}$), 1600, 1470。 $^1\text{HNMR}$ (DMSO- d_6), δ : 7. 31(2 H, d, $J=6.11\text{Hz}$, $C_{10,10'}\text{-H}$), 6. 57(2 H, dd, $J=11.9, 14.7\text{Hz}$, $C_{11,11'}\text{-H}$), 6. 71(2 H, d, $J=14.7\text{Hz}$, $C_{13,13'}\text{-H}$), 6. 45(2 H, dd, $J=8.0, 2.5\text{Hz}$, $C_{14,14'}\text{-H}$), 6. 75(2 H, dd, $J=8.0, 2.5$

Hz , $C_{15,15'}\text{-H}$), 5. 39(2 H, d, $J=7.5\text{Hz}$, $C_{11''}\text{-H}$), 4. 22(1 H, d, $J=7.8\text{Hz}$, $C_{1''}\text{-H}$), 3. 04(1 H, dd, $J=9.0, 9.0\text{Hz}$, $C_{2''}\text{-H}$), 3. 10~3. 60(m, 糖上其它质子信号), 3. 60~4. 0(m, $C_{6''}, 6''\text{-H}$), 1. 88(s, CH_3), 1. 87(s, CH_3); $^{13}\text{CNMR}$ (DMSO- d_6), δ : 166. 16($C_8, C_{8'}$), 125. 40($C_9, C_{9'}$), 139. 80($C_{10}, C_{10'}$), 123. 86($C_{11}, C_{11'}$), 144. 48($C_{12}, C_{12'}$), 136. 86($C_{13}, C_{13'}$), 135. 86($C_{14}, C_{14'}$), 131. 93($C_{15}, C_{15'}$), 12. 62和12. 54($C_{19}, C_{19'}$, C_{20} 和 $C_{20'}$), 94. 60($C_{1''}$), 103. 11($C_{1''}$), 72. 14($C_{2''}$), 73. 47($C_{2''}$), 76. 85($C_{3''}$, $C_{3''}$), 69. 33($C_{4''}$), 69. 80($C_{4''}$), 76. 93, 76. 32和76. 49($C_{5''}, C_{5''}$), 67. 96($C_{6''}$), 61. 04和60. 62($C_{6''}$)。以上数据分析与西红花甙-II (crocin-II) 一致^[5], 确定化合物 II 为西红花甙-II。

参考文献

- 1 江苏新医学院编. 中药大辞典. 下册 上海: 上海人民出版社, 1977. 2671
- 2 Speranza G, et al. 13- Cis-crocin: A new Crocinoid Saffron. Gazz Chim, Ital, 1984, 114: 189
- 3 Pfander H, et al. Helv Chim Acta, 1975, 58(6): 1608
- 4 Pfander H, et al. Helv Chim Acta, 1975, 58(7): 2233
- 5 Dhingra VK, et al. Indian J Chem, 1975, 13(4): 339

(1997-09-12 收稿)

珊瑚姜精油超临界 CO_2 萃取的化学组分研究 Δ

中科院地化所生物资源超临界流体萃取研究开发中心(贵阳 550002) 李金华*

万固存 刘毅 田弋夫 余顺德 刘华 肖尧 陈凯宇

珊瑚姜 *Zingiber corallinum* Hance. 又名阴姜, 姜科姜属植物, 为贵州少数民族秘传使用的中草药, 气味温辛, 含多种挥发组分和蒽醌甙, 其精油对常见皮肤致病性真菌和细菌有较强的抑制作用[董熙昌,

等. 贵阳医学院学报, 1986, 11(1): 211; 1988, 13(3): 336], 可用以治疗真菌引起的体癣、股癣、脂溢性皮炎等各种皮肤病, 曾被贵州神奇制药厂、贵阳医学院麦科特制药公司用作产品的主要功能原料, 是一种

* 李金华, 男, 1990年毕业于北京大学, 1997年于中科院地化所获理学博士学位, 现任贵州省生物资源超临界萃取重点中试基地技术部主任。主要从事天然产物中生物活性组分的超临界萃取工艺研究和产品开发, 是贵州省重点科学技术基金项目“50升超临界设备的研制及珊瑚姜超临界萃取的中间试验”的主要负责人之一。已申请一项国家发明专利, 发表论文12篇。正主持一项国家自然科学基金, 一项省基金和一项所长择优基金项目。

Δ 贵州省重点科学技术基金项目, 有关成果已申请国家专利。