

红花化学成分研究

瞿 城, 乐世俊, 林 航, 开 均, 尚冠雄, 唐于平*, 陶伟伟, 段金廛

南京中医药大学 江苏省中药资源产业化过程协同创新中心江苏省方剂高技术研究重点实验室 中药资源产业化与方剂创新药物国家地方联合工程研究中心, 江苏 南京 210023

摘 要: 目的 研究红花 *Carthamus tinctorius* 的化学成分。方法 采用硅胶、Sephadex LH-20 和 pre-HPLC 等多种色谱技术进行分离纯化, 运用 MS、NMR 等波谱学方法以及结合文献数据鉴定化合物结构。结果 从红花乙醇提取物中分离得到 20 个化合物, 分别鉴定为山柰酚-3-*O*- β -D-葡萄糖基-(1 $\rightarrow$ 2)- β -D-葡萄糖苷 (1)、野黄芩素 (2)、正二十六烷酸 (3)、(2*S*)-1-*O*-heptatriacontanoyl glycerol (4)、4,4-二甲基庚二酸 (5)、5,7,4'-三羟基-6-甲氧基黄酮-3-*O*- β -D-芸香糖苷 (6)、*n*-tetratriacont-20,23-dienoic acid (7)、香草酸 (8)、没食子酸 (9)、tetrephthalic acid mono-[2-(4-carboxy-phenoxy-carbonyl)-vinyl] ester (10)、七叶亭 (11)、6-羟基芹菜素-6-*O*- β -D-葡萄糖基-7-*O*- β -D-葡萄糖醛酸苷 (12)、槲皮素-3,7-二-*O*- β -D-葡萄糖苷 (13)、6-甲氧基山柰酚 (14)、紫丁香苷 (15)、反式-1-(4'-羟基苯基)-丁-1-烯-3-酮 (16)、熊果酸 (17)、1-hexadecanoyl propan-2,3-diol (18)、柠檬醇 (19)、东莨菪内酯 (20)。结论 化合物 1、5、7、10、18、19 为首次从红花属植物中分离得到, 化合物 2~4、6、8、9、11、17、20 为首次从红花中分离得到。

关键词: 红花; 山柰酚-3-*O*- β -D-葡萄糖基-(1 $\rightarrow$ 2)- β -D-葡萄糖苷; 4,4-二甲基庚二酸; 香草酸; 七叶亭; 东莨菪内酯

中图分类号: R284.1 **文献标志码:** A **文章编号:** 0253-2670(2015)13-1872-06

DOI: 10.7501/j.issn.0253-2670.2015.13.003

Chemical constituents of *Carthamus tinctorius*

QU Cheng, YUE Shi-jun, LIN Hang, KAI Jun, SHANG Guan-xiong, TANG Yu-ping, TAO Wei-wei, DUAN Jin-ao

Nanjing University of Chinese Medicine, Jiangsu Collaborative Innovation Center of Chinese Medicinal Resources Industrialization and Jiangsu Key Laboratory for High Technology Research of Traditional Chinese Medicine Formulae and National and Local Collaborative Engineering Center of Chinese Medicinal Resources Industrialization and Formulae Innovative Medicine, Nanjing 210023, China

Abstract: Objective To investigate the chemical constituents of *Carthamus tinctorius*. **Methods** Compounds were isolated by a combination of various column chromatography over silica gel, Sephadex LH-20, and pre-HPLC and their structures were identified by spectral analytical methods of MS and NMR and/or comparison with literature data. **Results** Twenty compounds were isolated from the ethanol extract of *C. tinctorius*. Their structures were identified as kaempferol-3-*O*- β -D-glucosyl-(1 $\rightarrow$ 2)- β -D-glucoside (1), scutellarein (2), hexacosanoic acid (3), (2*S*)-1-*O*-heptatriacontanoyl glycerol (4), 4,4-dimethyl heptanedioic (5), 5,7,4'-trihydroxy-6-methoxyflavone-3-*O*- β -D-rutinoside (6), *n*-tetratriacont-20,23-dienoic acid (7), vanillic acid (8), gallic acid (9), tetraphthalic acid mono-[2-(4-carboxy-phenoxy-carbonyl)-vinyl] ester (10), esculetin (11), 6-hydroxyapigenin-6-*O*- β -D-glucoside-7-*O*- β -D-glucuronide (12), quercetin-3,7-di-*O*- β -D-glucoside (13), 6-methoxykaempferol (14), syringing (15), *E*-1-(4'-hydroxyphenyl)-but-1-en-3-one (16), ursolic acid (17), 1-hexadecanoyl propan-2,3-diol (18), citrostadienol (19), and scopoletin (20). **Conclusion** Compounds 1, 5, 7, 10, 18, and 19 are isolated from the plants of *Carthamus* L. for the first time, and compounds 2—4, 6, 8, 9, 11, 17, and 20 are obtained from *C. tinctorius* for the first time.

Key words: *Carthamus tinctorius* L.; kaempferol-3-*O*- β -D-glucosyl-(1 $\rightarrow$ 2)- β -D-glucoside; 4,4-dimethyl heptanedioic; vanillic acid; esculetin; scopoletin

收稿日期: 2015-04-28

基金项目: 国家自然科学基金资助项目 (81274058); 国家科技支撑计划项目 (2008BAI51B01)

作者简介: 瞿 城 (1992—), 男, 硕士在读, 研究方向为中药化学。Tel: 15951975223 E-mail: qucheng9527@163.com

*通信作者 唐于平, 男, 博士, 研究员, 博士生导师, 主要从事中药及方剂功效物质基础、量效关系和相互作用研究。

Tel: (025)85811695 E-mail: yupingtang@njucm.edu.cn

红花为菊科植物红花 *Carthamus tinctorius* L. 的干燥花, 始载于《开宝本草》, 主产于我国新疆、河南、浙江、云南等地^[1], 味辛, 性温, 归心、肝经, 是传统的活血化瘀、祛瘀止痛之良药, 用于治疗痛经闭经、血脉闭塞、跌打损伤、冠心病、高血压和心绞痛等^[2]。现代药理研究表明, 红花主要有抗凝血、抗血栓形成、兴奋心脏、增加冠状动脉血流量和降低冠状动脉阻力、增加心肌营养性、扩张血管、改善微循环、调节免疫、抗肿瘤等作用^[3]。迄今, 红花中已分离鉴定 104 种化合物, 包括醌式查耳酮苷类、黄酮类、生物碱类及有机酸等^[4]。本课题组前期进行了黄酮类成分分离和抗氧化效应评价实验, 并进一步从水部位分离鉴别了 2 个新的醌式查耳酮碳苷类化合物^[5-6], 本实验对红花乙醇提取物的石油醚和醋酸乙酯萃取部位进行了系统的化学成分研究, 从中分离得到 20 个化合物, 分别鉴定为山柰酚-3-*O*- β -D-葡萄糖基-(1 $\rightarrow$ 2)- β -D-葡萄糖苷 (kaempferol-3-*O*- β -D-glucosyl-(1 $\rightarrow$ 2)- β -D-glucoside, **1**)、野黄芩素 (scutellarein, **2**)、正二十六烷酸 (hexacosanoic acid, **3**)、(2*S*)-1-*O*-heptatriacontanoyl glycerol (**4**)、4,4-二甲基庚二酸 (4,4-dimethyl heptanedioic, **5**)、5,7,4'-三羟基-6-甲氧基黄酮-3-*O*- β -D-芸香糖苷 (5,7,4'-trihydroxy-6-methoxyflavone-3-*O*- β -D-rutinoside, **6**)、*n*-tetratriacont-20,23-dienoic acid (**7**)、香草酸 (vanillic acid, **8**)、没食子酸 (gallic acid, **9**)、tetraphthalic acid mono-[2-(4-carboxyphenoxy carbonyl)-vinyl] ester (**10**)、七叶亭 (esculetin, **11**)、6-羟基芹菜素-6-*O*- β -D-葡萄糖苷-7-*O*- β -D-葡萄糖醛酸苷 (6-hydroxyapigenin-6-*O*- β -D-glucoside-7-*O*- β -D-glucuronide, **12**)、槲皮素-3,7-二-*O*- β -D-葡萄糖苷 (quercetin-3,7-di-*O*- β -D-glucoside, **13**)、6-甲氧基山柰酚 (6-methoxykaempferol, **14**)、紫丁香苷 (syringing, **15**)、反式-1-(4'-羟基苯基)-丁-1-烯-3-酮 [*E*-1-(4'-hydroxyphenyl)-but-1-en-3-one, **16**]、熊果酸 (ursolic acid, **17**)、1-hexadecanoyl propan-2,3-diol (**18**)、柠黄醇 (citrostadienol, **19**)、东莨菪内酯 (scopoletin, **20**)。其中化合物 **1**、**5**、**7**、**10**、**18**、**19** 为首次从红花属植物中分离得到, 化合物 **2**~**4**、**6**、**8**、**9**、**11**、**17**、**20** 为首次从红花中分离得到。

1 仪器与材料

Bruker AV-400 核磁共振仪 (德国 Bruker 公司), Synapt MS Q-TOF 高分辨质谱仪 (美国 Waters 公

司), Waters 自动纯化系统 (2545 二元高压梯度泵, 2767 自动进样及收集器, 泵控制器, 2489 双波长检测器; FractionlynxTM 工作站), XBridgeTM C₁₈ OBDTM 制备柱 (150 mm $\times$ 30 mm, 5 μ m), 薄层色谱 (GF₂₅₄, 青岛海洋化工厂) 和柱色谱硅胶 (200~300 目, 青岛海洋化工厂), SephadexTM LH-20 (GE Healthcare Bio-Sciences AB)。显色剂为 10% 的硫酸乙醇, 其余试剂均为分析纯。

红花药材购自于安徽丰原铜陵中药饮片有限公司, 产于新疆, 并经南京中医药大学陈建伟教授鉴定为菊科植物红花 *Carthamus tinctorius* L. 的干燥花, 符合《中国药典》2010 年版项下标准。

2 提取与分离

称取红花药材 15 kg, 分别用 95% 和 70% 乙醇渗漉至无色, 合并渗漉液, 减压回收乙醇, 得浸膏约 1 950 g。将浸膏混悬于水中, 依次用石油醚和醋酸乙酯萃取。分别合并各部位萃取液, 减压回收溶剂, 得到石油醚部分 580 g, 醋酸乙酯部分 335 g 和水液部分 1 000 g。醋酸乙酯部位经硅胶 (200~300 目) 柱色谱, 以石油醚-醋酸乙酯 (100:1 $\rightarrow$ 1:1)、纯甲醇梯度洗脱, 得到 250 个流分。Fr. 39、Fr. 77 和 Fr. 135 分别经硅胶柱色谱分离得到化合物 **2** (7 mg)、**8** (5 mg) 和 **9** (14 mg); Fr. 58 和 Fr. 117 分别结晶析出白色粉末, 得化合物 **4** (28 mg) 和 **10** (18 mg); Fr. 127 经硅胶柱色谱分离得到化合物 **14** (25 mg)、**15** (6 mg) 和 **16** (5 mg); Fr. 167 经硅胶柱色谱分离得到化合物 **11** (22 mg) 和 **20** (3 mg), 其中 Fr. 167-13 经 pre-HPLC 色谱分离得到化合物 **1** (17 mg); Fr. 173、Fr. 186 和 Fr. 213 分别经 Sephadex LH-20 凝胶柱色谱和 pre-HPLC 色谱分离得到化合物 **6** (31 mg)、**12** (23 mg) 和 **13** (15 mg)。石油醚部位经硅胶柱色谱, 以石油醚-醋酸乙酯梯度洗脱 (100:1 $\rightarrow$ 1:1), 得到 145 个流分。Fr. 75、Fr. 79 和 Fr. 93 分别经硅胶柱色谱分离得到化合物 **3** (10 mg)、**17** (33 mg) 和 **18** (16 mg); Fr. 134 结晶析出无色针晶, 得化合物 **5** (4 mg), Fr. 135 结晶析出无色针晶, 得化合物 **19** (24 mg); 其余部分经硅胶柱色谱分离得到化合物 **7** (16 mg)。

3 结构鉴定

化合物 **1**: 黄色针状结晶 (甲醇), ESI-MS m/z : 625 $[M+H]^+$ 。¹H-NMR (400 MHz, DMSO-*d*₆) δ : 6.91 (2H, J = 9.0 Hz, H-3', 5'), 8.05 (2H, d, J = 9.0 Hz, H-2', 6'), 6.44 (1H, s, H-8), 6.20 (1H, s, H-6), 12.67

(1H, s, 5-OH), 3.05~3.62 (12H, m, sugar-H), 5.71 (1H, d, $J = 7.0$ Hz, 3-*O*-Glc-1-H-1), 4.62 (1H, d, $J = 7.0$ Hz, 3-*O*-Glc-2-H-1); $^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, DMSO- d_6) δ : 156.8 (C-2), 133.3 (C-3), 177.9 (C-4), 161.7 (C-5), 99.1 (C-6), 164.6 (C-7), 94.1 (C-8), 156.0 (C-9), 104.4 (C-10), 121.4 (C-1'), 131.4 (C-2', 6'), 115.7 (C-3', 5'), 160.4 (C-4'), 98.4 (Glc-C-1''), 82.9 (Glc-C-2''), 78.0 (Glc-C-3''), 70.1 (Glc-C-4''), 77.1 (Glc-C-5''), 61.3 (Glc-C-6''), 104.6 (Glc-C-1'''), 74.8 (Glc-C-2'''), 77.5 (Glc-C-3'''), 70.0 (Glc-C-4'''), 77.0 (Glc-C-5'''), 61.0 (Glc-C-6'''). 以上数据与文献报道一致^[7], 故鉴定化合物 **1** 为山柰酚-3-*O*- β -*D*-葡萄糖基-(1 $\rightarrow$ 2)- β -*D*-葡萄糖苷。

化合物 **2**: 黄色粉末 (甲醇), ESI-MS m/z : 287 $[\text{M}+\text{H}]^+$ 。 $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, DMSO- d_6) δ : 6.58 (1H, s, H-8), 6.93 (2H, $J = 8.8$ Hz, H-3', 5'), 7.92 (2H, d, $J = 8.8$ Hz, H-2', 6'), 6.75 (1H, s, H-3), 12.80 (1H, s, 5-OH), 10.48 (1H, s, 7-OH), 10.33 (1H, s, 4'-OH), 9.19 (1H, s, 6-OH); $^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, DMSO- d_6) δ : 164.0 (C-2), 102.7 (C-3), 182.5 (C-4), 147.5 (C-5), 129.6 (C-6), 153.8 (C-7), 94.3 (C-8), 150.1 (C-9), 104.5 (C-10), 121.9 (C-1'), 128.8 (C-2', 6'), 116.4 (C-3', 5'), 161.5 (C-4')。以上数据与文献报道一致^[8], 故鉴定化合物 **2** 为野黄芩素。

化合物 **3**: 白色粉末 (石油醚)。 $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, DMSO- d_6) δ : 2.35 (2H, t, $J = 12.5$ Hz, H-2), 1.64 (2H, m, H-3), 1.28 (44H, m, -CH₂), 0.88 (3H, t, $J = 7.0$ Hz, H-26)。以上数据与文献报道一致^[9], 故鉴定化合物 **3** 为正二十六烷酸。

化合物 **4**: 白色粉末 (石油醚), ESI-MS m/z : 485 $[\text{M}+\text{H}]^+$ 。 $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, DMSO- d_6) δ : 2.37 (2H, t, $J = 7.5$ Hz, H-2'), 1.65 (2H, t, $J = 7.5$ Hz, H-3'), 1.30 (46H, m, H-4'~26'), 0.91 (3H, t, $J = 7.0$ Hz, H-27'), 4.19 (2H, m, H-1), 3.95 (1H, m, H-2), 3.73 (1H, dd, $J = 11.6, 4.0$ Hz, H-3 β), 3.71 (1H, dd, $J = 11.6, 4.0$ Hz, H-3 α); $^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, DMSO- d_6) δ : 174.4 (C-1'), 70.3 (C-2), 65.2 (C-1), 63.3 (C-3), 34.2 (C-2'), 31.9 (C-26'), 29.4 (C-4'~24'), 24.9 (C-3'), 22.7 (C-25'), 14.1 (C-27')。以上数据与文献报道一致^[10], 故鉴定化合物 **4** 为 (2*S*)-1-*O*-heptatriacontanoyl glycerol。

化合物 **5**: 无色针晶 (氯仿), ESI-MS m/z : 189 $[\text{M}+\text{H}]^+$ 。 $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, DMSO- d_6) δ : 11.98

(1H, s, H-1), 1.25 (3H, s, H-5), 2.51 (2H, t, $J = 7.5$ Hz, H-2), 1.48 (2H, t, $J = 7.5$ Hz, H-3); $^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, DMSO- d_6) 显示 1 个甲基碳信号 δ 24.9、2 个亚甲基碳信号 δ 28.8, 28.9 和 1 个羰基碳信号 δ 175.0。以上数据与文献报道一致^[11], 故鉴定化合物 **5** 为 4,4-二甲基庚二酸。

化合物 **6**: 黄色粉末 (甲醇), ESI-MS m/z : 647 $[\text{M}+\text{Na}]^+$ 。 $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, DMSO- d_6) δ : 6.89 (2H, $J = 8.8$ Hz, H-3', 5'), 7.98 (2H, d, $J = 8.8$ Hz, H-2', 6'), 6.49 (1H, s, H-8), 12.63 (1H, s, 5-OH), 3.76 (3H, s, 6-OCH₃), 5.31 (1H, d, $J = 7.5$ Hz, 3-*O*-Glc-H-1), 5.07 (1H, d, $J = 6.0$ Hz, Rha-H-1), 1.00 (3H, s, Rha-CH₃); $^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, DMSO- d_6) δ : 156.8 (C-2), 133.3 (C-3), 178.0 (C-4), 152.7 (C-5), 131.3 (C-6), 157.3 (C-7), 94.5 (C-8), 152.3 (C-9), 104.1 (C-10), 121.4 (C-1'), 131.9 (C-2', 6'), 115.6 (C-3', 5'), 160.3 (C-4'), 60.4 (6-OCH₃); 3-*O*-Glc: 101.8 (C-1''), 74.6 (C-2''), 76.8 (C-3''), 70.4 (C-4''), 76.2 (C-5''), 67.4 (C-6''); Rha: 101.2 (C-1'''), 70.8 (C-2'''), 71.1 (C-3'''), 72.3 (C-4'''), 68.7 (C-5'''), 18.2 (C-6''')。以上数据与文献报道一致^[12], 故鉴定化合物 **6** 为 5,7,4'-三羟基-6-甲氧基黄酮-3-*O*- β -*D*-芸香糖苷。

化合物 **7**: 白色粉末 (石油醚), ESI-MS m/z : 505 $[\text{M}+\text{H}]^+$ 。 $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl₃) δ : 11.41 (1H, s, H-1), 5.38 (1H, m, H-23), 5.36 (1H, m, H-21), 5.34 (1H, m, H-20), 5.32 (1H, m, H-24), 2.80 (2H, t, $J = 7.2$ Hz, H-22), 2.37 (2H, dd, $J = 7.5, 7.8$ Hz, H-2), 2.07 (2H, m, H-19), 2.03 (2H, m, H-25), 0.91 (3H, t, $J = 7.0$ Hz, H-1); $^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, DMSO- d_6) δ : 180.5 (C-1), 130.2 (C-21), 34.1 (C-22), 31.9 (C-21), 31.5 (C-25), 29.7~22.6 (C-2~19, 26~33), 14.1 (C-34)。以上数据与文献报道一致^[13], 故鉴定化合物 **7** 为 *n*-tetratriacont-20,23-dienoic acid。

化合物 **8**: 白色针状结晶 (甲醇)。 $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, DMSO- d_6) δ : 7.46 (1H, d, $J = 8.4$ Hz, H-6), 7.44 (1H, brs, H-2), 6.84 (1H, d, $J = 8.4$ Hz, H-5), 3.82 (3H, s, 3-OCH₃); $^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, DMSO- d_6) δ : 122.1 (C-1), 115.5 (C-2), 147.7 (C-3), 151.6 (C-4), 113.2 (C-5), 123.9 (C-6), 168.9 (C-7), 56.0 (C-8)。以上数据与文献报道一致^[14], 故鉴定化合物 **8** 为香草酸。

化合物 **9**: 无色针状结晶 (甲醇)。 $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, DMSO- d_6) δ : 9.19 (2H, brs, 3, 4-OH), 6.92 (2H,

d, $J = 8.4$ Hz, H-2, 6), 12.25 (1H, brs, -COOH); $^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, DMSO- d_6) δ : 120.9 (C-1), 109.2 (C-2, 6), 145.9 (C-3, 5), 138.4 (C-4), 167.9 (C-7)。以上数据与文献报道一致^[15], 故鉴定化合物 **9** 为没食子酸。

化合物 **10**: 淡黄色粉末 (甲醇), ESI-MS m/z : 357 $[\text{M}+\text{H}]^+$ 。 $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, DMSO- d_6) δ : 7.80 (2H, d, $J = 8.5$ Hz, H-2, 6), 6.83 (2H, d, $J = 8.5$ Hz, H-3, 5), 6.80 (2H, d, $J = 8.5$ Hz, H-12, 16), 7.52 (2H, d, $J = 8.5$ Hz, H-13, 15), 7.50 (1H, d, $J = 15.5$ Hz, H-8), 6.29 (1H, d, $J = 15.5$ Hz, H-9); $^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, DMSO- d_6) δ : 132.8 (C-1), 130.5 (C-2, 6), 116.2 (C-3, 5), 162.1 (C-7), 144.6 (C-8), 115.8 (C-9), 168.4 (C-10), 125.7 (C-11), 115.6 (C-12, 16), 132.0 (C-13, 15), 167.6 (C-17), 160.1 (C-18)。以上数据与文献报道一致^[16], 故鉴定化合物 **10** 为 tetraphthalic acid mono-[2-(4-carboxy-phenoxy-carbonyl)-vinyl] ester。

化合物 **11**: 黄色粉末 (甲醇)。 $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, DMSO- d_6) δ : 7.86 (1H, d, $J = 8.5$ Hz, H-4), 6.98 (1H, s, H-5), 6.74 (1H, s, H-8), 6.16 (1H, d, $J = 8.5$ Hz, H-3); $^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, DMSO- d_6) δ : 161.3 (C-2), 112.4 (C-3), 144.9 (C-4), 111.4 (C-5), 143.6 (C-6), 151.7 (C-7), 103.0 (C-8), 149.2 (C-9), 110.8 (C-10)。以上数据与文献报道一致^[17], 故鉴定化合物 **11** 为七叶亭。

化合物 **12**: 淡黄色粉末 (甲醇)。 $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, DMSO- d_6) δ : 6.96 (2H, $J = 8.8$ Hz, H-3', 5'), 7.96 (2H, d, $J = 8.8$ Hz, H-2', 6'), 7.05 (1H, s, H-8), 6.87 (1H, s, H-3), 4.04 (1H, d, $J = 9.6$ Hz, H-5)。 6-*O*-Glc: 4.89 (1H, d, $J = 7.3$ Hz, H-1), 7-*O*-GluA: 5.26 (1H, d, $J = 7.5$ Hz, H-1); $^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, DMSO- d_6) δ : 164.9 (C-2), 103.3 (C-3), 182.8 (C-4), 153.3 (C-5), 129.6 (C-6), 156.1 (C-7), 94.7 (C-8), 152.9 (C-9), 106.4 (C-10), 121.5 (C-1'), 129.1 (C-2', 6'), 116.5 (C-3', 5'), 161.9 (C-4'); 6-*O*-Glc: 103.9 (C-1''), 74.6 (C-2''), 76.8 (C-3''), 70.2 (C-4''), 77.5 (C-5''), 61.2 (C-6''); 7-*O*-GluA: 100.6 (C-1'''), 73.5 (C-2'''), 75.7 (C-3'''), 71.7 (C-4'''), 75.9 (C-5'''), 170.6 (C-6''')。以上数据与文献报道一致^[18], 故鉴定化合物 **12** 为 6-羟基芹菜素-6-*O*- β -D-葡萄糖苷-7-*O*- β -D-葡萄糖醛酸苷。

化合物 **13**: 淡黄色粉末 (甲醇), ESI-MS m/z : 627 $[\text{M}+\text{H}]^+$ 。 $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, DMSO- d_6) δ : 7.61

(1H, d, $J = 2.4$ Hz, H-2'), 7.58 (1H, dd, $J = 2.4, 8.4$ Hz, H-6'), 6.87 (1H, d, $J = 8.4$ Hz, H-5'), 6.77 (1H, d, $J = 2.4$ Hz, H-8), 6.44 (1H, d, $J = 2.4$ Hz, H-6), 12.65 (1H, s, 5-OH), 9.79 (1H, s, 4'-OH), 9.13 (1H, s, 3'-OH), 3.09~3.78 (12H, m, sugar-H); 3-*O*-Glc: 5.49 (1H, d, $J = 7.0$ Hz, H-1), 7-*O*-Glc: 7.09 (1H, d, $J = 7.0$ Hz, H-1); $^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, DMSO- d_6) δ : 156.4 (C-2), 134.0 (C-3), 178.1 (C-4), 161.3 (C-5), 100.2 (C-6), 163.3 (C-7), 94.8 (C-8), 156.4 (C-9), 106.1 (C-10), 121.5 (C-1'), 116.9 (C-2'), 145.3 (C-3'), 149.1 (C-4'), 115.8 (C-5'), 122.1 (C-6'); 3-*O*-Glc: 101.2 (C-1''), 74.5 (C-2''), 77.0 (C-3''), 70.4 (C-4''), 78.0 (C-5''), 61.4 (C-6''); 7-*O*-Glc: 100.2 (C-1'''), 73.6 (C-2'''), 76.9 (C-3'''), 70.1 (C-4'''), 77.6 (C-5'''), 61.1 (C-6''')。以上数据与文献报道一致^[19], 故鉴定化合物 **13** 为槲皮素-3,7-二-*O*- β -D-葡萄糖苷。

化合物 **14**: 无色油状液体 (甲醇)。 $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, DMSO- d_6) δ : 6.93 (2H, $J = 9.0$ Hz, H-3', 5'), 8.04 (2H, d, $J = 9.0$ Hz, H-2', 6'), 6.51 (1H, s, H-8), 3.76 (3H, s, 6-OCH₃); $^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, DMSO- d_6) δ : 135.8 (C-2), 147.3 (C-3), 176.6 (C-4), 152.2 (C-5), 131.4 (C-6), 157.8 (C-7), 94.3 (C-8), 151.9 (C-9), 103.7 (C-10), 122.2 (C-1'), 115.9 (C-2', 6'), 130.0 (C-3', 5'), 159.7 (C-4'), 60.4 (-OCH₃)。以上数据与文献报道一致^[20], 故鉴定化合物 **14** 为 6-甲氧基山柰酚。

化合物 **15**: 无色针状结晶 (甲醇)。 $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CD₃OD) δ : 6.49 (1H, d, $J = 16.0$ Hz, H-7), 6.33 (1H, dt, $J = 16.0, 5.5$ Hz, H-8), 6.73 (2H, brs, H-3, 5), 4.87 (1H, d, $J = 7.0$ Hz, H-1'), 4.11 (2H, dd, $J = 5.5, 1.5$ Hz, H-9), 3.78 (6H, s, 2, 6-OCH₃); $^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, CD₃OD) δ : 133.1 (C-1), 153.2 (C-2, 6), 105.0 (C-3, 5), 130.7 (C-4), 134.4 (C-7), 128.9 (C-8), 61.9 (C-10), 103.1 (C-1'), 74.7 (C-2'), 77.0 (C-3'), 70.4 (C-4'), 77.8 (C-5'), 61.4 (C-6'), 56.9 (2 $\times$ -OCH₃)。以上数据与文献报道一致^[21], 故鉴定化合物 **15** 为紫丁香苷。

化合物 **16**: 黄色粉末 (甲醇)。 $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, DMSO- d_6) δ : 7.54 (2H, d, $J = 8.5$ Hz, H-2', 6'), 6.78 (2H, d, $J = 8.5$ Hz, H-3', 5'), 7.51 (1H, d, $J = 16.0$ Hz, H-1), 6.58 (1H, d, $J = 16.0$ Hz, H-2), 2.27 (3H, s, 4-CH₃), 10.03 (1H, s, 4'-OH); $^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, DMSO- d_6) δ : 144.1 (C-1), 124.5 (C-2), 198.4 (C-3), 27.6 (C-4), 125.8 (C-1'), 130.9 (C-2', 6'), 116.3 (C-3',

5'), 160.4 (C-4')。以上数据与文献报道一致^[22], 故鉴定化合物 **16** 为反式-1-(4'-羟基苯基)-丁-1-烯-3-酮。

化合物 **17**: 无色棱晶 (甲醇)。¹H-NMR (400 MHz, DMSO-*d*₆) δ : 1.12 (3H, s, H-27), 1.03 (3H, s, H-26), 0.95 (3H, s, H-30), 0.90 (3H, s, H-23), 0.89 (3H, d, *J* = 5.4 Hz, H-29), 0.85 (3H, s, H-25), 0.81 (3H, s, H-24), 5.31 (1H, d, *J* = 3.5 Hz, H-12), 3.25 (1H, dd, *J* = 8.9, 6.9 Hz, H-3 α), 2.32 (1H, d, *J* = 11.3 Hz, H-18 β); ¹³C-NMR (100 MHz, DMSO-*d*₆) δ : 38.9 (C-1), 27.3 (C-2), 77.3 (C-3), 38.7 (C-4), 55.1 (C-5), 18.4 (C-6), 33.1 (C-7), 39.5 (C-8), 47.8 (C-9), 37.0 (C-10), 23.3 (C-11), 117.4 (C-12), 139.2 (C-13), 42.2 (C-14), 28.2 (C-15), 24.5 (C-16), 47.7 (C-17), 52.9 (C-18), 39.2 (C-19), 38.9 (C-20), 30.9 (C-21), 37.0 (C-22), 28.3 (C-23), 15.5 (C-24), 15.8 (C-25), 17.0 (C-26), 23.6 (C-27), 179.4 (C-28), 17.2 (C-29), 21.3 (C-30)。以上数据与文献报道一致^[23], 故鉴定化合物 **17** 为熊果酸。

化合物 **18**: 白色粉末 (石油醚), ESI-MS *m/z*: 331 [M+H]⁺。¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃) δ : 2.37 (2H, t, *J* = 7.5 Hz, H-2'), 1.65 (2H, t, *J* = 7.5 Hz, H-3'), 1.30 (24H, m, H-4'~15'), 0.90 (3H, t, *J* = 7.0 Hz, H-16'), 4.20 (2H, m, H-1), 3.95 (1H, m, H-2), 3.72 (1H, dd, *J* = 11.6, 4.0 Hz, H-3 β), 3.62 (1H, dd, *J* = 11.6, 4.0 Hz, H-3 α); ¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃) δ : 174.4 (C-1'), 70.3 (C-2), 65.2 (C-1), 63.3 (C-3), 34.2 (C-2'), 31.9 (C-15'), 29.5 (C-4'~13'), 24.9 (C-3'), 22.7 (C-14'), 14.1 (C-16')。以上数据与文献报道一致^[24], 故鉴定化合物 **18** 为 1-hexadecanoyl propan-2,3-diol。

化合物 **19**: 白色粉末 (石油醚)。¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃) δ : 0.56 (3H, s, 18-CH₃), 0.85 (3H, s, 19-CH₃), 0.97 (3H, s, 21-CH₃), 0.99 (6H, d, *J* = 6.0 Hz, 26, 27-CH₃), 1.00 (3H, d, *J* = 6.3 Hz, 4-CH₃), 1.61 (3H, d, *J* = 6.8 Hz, 29-CH₃), 5.20 (1H, dd, *J* = 1.5, 6.0 Hz, H-7), 3.14 (1H, dt, *J* = 3.5, 12.0 Hz, H-3), 2.85 (1H, sept, *J* = 6.6 Hz, H-25); ¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃) δ : 145.9 (C-24), 139.1 (C-8), 117.5 (C-7), 116.5 (C-28), 76.2 (C-3), 56.0 (C-17), 55.0 (C-14), 49.7 (C-9), 46.7 (C-5), 43.4 (C-13), 40.3 (C-4), 39.5 (C-12), 37.0 (C-1), 36.6 (C-20), 35.9 (C-22), 34.8 (C-10), 31.0 (C-2), 28.6 (C-25), 28.0 (C-16), 28.0 (C-23), 26.6 (C-6), 22.9 (C-15), 21.4 (C-11), 21.1 (C-27), 21.0 (C-26), 18.9 (C-21), 15.1 (4-CH₃), 14.1

(C-19), 12.7 (C-29), 11.8 (C-18)。以上数据与文献报道一致^[25], 故鉴定化合物 **19** 为柠檬醇。

化合物 **20**: 淡黄色粉末 (甲醇), ESI-MS *m/z*: 193 [M+H]⁺。¹H-NMR (400 MHz, DMSO-*d*₆) δ : 7.89 (1H, d, *J* = 9.4 Hz, H-4), 6.18 (1H, d, *J* = 9.4 Hz, H-3), 7.21 (1H, s, H-8), 6.86 (1H, s, H-5), 3.80 (3H, s, 6-OCH₃); ¹³C-NMR (100 MHz, DMSO-*d*₆) δ : 168.2 (C-2), 151.7 (C-7), 150.2 (C-9), 147.8 (C-6), 145.0 (C-4), 111.5 (C-3), 109.9 (C-10), 107.2 (C-5), 103.3 (C-8), 56.4 (6-OCH₃)。以上数据与文献报道一致^[26], 故鉴定化合物 **20** 为东莨菪内酯。

4 讨论

本研究从红花乙醇提取液中分离并鉴定得到 20 个化合物, 包括黄酮类、脂肪酸类、酚酸及香豆素类等成分。红花具有很好的活血化瘀作用, 一般认为其主要功效物质是醌式查耳酮碳苷与黄酮类化合物^[4-5], 因此, 本研究中得到的黄酮类成分化合物 **1**、**2**、**6**、**12**~**15** 可能对红花的活血化瘀整体功效有一定贡献。有文献报道野黄芩素 (**2**) 可通过降低基质金属蛋白酶活性抑制肿瘤细胞的浸润和转移^[27], 没食子酸 (**9**) 对酪氨酸酶催化活性具有抑制作用^[28], 七叶亭 (**11**) 可通过抗炎作用发挥对缺血再灌注心肌的保护作用^[29]。因此, 这些研究结果为红花的深入研究与开发利用奠定了基础。

参考文献

- [1] 中国科学院中国植物志编委会. 中国植物志 (第 78 卷) [M]. 北京: 科学出版社, 1983.
- [2] 南京中医药大学. 中药大辞典 [M]. 第 2 版. 上海: 上海科学技术出版社, 2006.
- [3] 徐如英, 童树洪. 红花的化学成分及药理作用研究进展 [J]. 中国药业, 2010, 19(20): 86-87.
- [4] Zhou X D, Tang L Y, Xu Y L, *et al*. Towards a better understanding of medicinal uses of *Carthamus tinctorius* L. in traditional Chinese medicine: A phytochemical and pharmacological review [J]. *J Ethnopharmacol*, 2014, 151(1): 27-43.
- [5] 乐世俊, 唐于平, 王林燕, 等. 红花中黄酮类化合物的分离与体外抗氧化研究 [J]. 中国中药杂志, 2014, 39(17): 3295-3300.
- [6] Yue S J, Tang Y P, Xu C M, *et al*. Two new quinochalcone C-glycosides from the florets of *Carthamus tinctorius* [J]. *Int J Mol Sci*, 2014, 15(9): 16760-16771.
- [7] 杨炳友, 唐玲, 太成梅, 等. 洋金花化学成分的研究 [J]. 中草药, 2006, 37(8): 1147-1149.
- [8] Qiu F, Xia H J, Zhang T Y, *et al*. Two major urinary

- metabolites of scutellarin in rats [J]. *Planta Med*, 2007, 73(4): 363-365.
- [9] 华会明, 李 铨, 形素娥, 等. 柳穿鱼化学成分的研究 [J]. 中国药理学杂志, 2005, 40(9): 653-656.
- [10] Qi S H, Zhang S, Huang J S, *et al*. Glycerol derivatives and sterols from *Sargassum parvivesiculosum* [J]. *Chem Pharm Bull*, 2004, 52(8): 986-988.
- [11] 袁珊琴, 于能江, 赵毅民, 等. 络石藤化学成分的研究 [J]. 中草药, 2010, 41(2): 179-181.
- [12] Bertrand C, Fabre N, Moulis C. Constituents of *Pilocarpus trachylophus* [J]. *Fitoterapia*, 2001, 72(7): 844-847.
- [13] IllMin C, Minyoung K, Nagella P, *et al*. Fatty acid constituent from the heat processed roots of *Panax ginseng* [J]. *Asian J Chem*, 2013, 25(2): 1086-1088.
- [14] 陈 艳, 张国刚, 毛德双, 等. 半枝莲的化学成分研究 [J]. 中国药物化学杂志, 2008, 18(1): 48-50.
- [15] 廖圆月, 周国平, 吴国江, 等. 旱柳叶中 1 个新的色原酮苷 [J]. 中草药, 2014, 45(20): 2887-2889.
- [16] Wei W X, Pan Y J, Chen Y Z. Carboxylic acids from *Phyllanthus urinaria* [J]. *Chem Nat Compd*, 2005, 41(1): 17-21.
- [17] 谭俊杰, 蒋山好, 朱大元. 天山棱子芹化学成分的研究 [J]. 天然产物研究与开发, 2005, 17(3): 267-271.
- [18] Carmen F, Daniela R, Felice S, *et al*. Flavonoids in subtribe *Centaureinae* (Cass.) Dumort. (tribe *Cardueae*, Asteraceae): distribution and ¹³C-NMR spectral data [J]. *Chem Biodivers*, 2012, 9(10): 2096-2158.
- [19] 王爱芹, 王秀坤, 李军林, 等. 南葶苈子化学成分的分
离与结构鉴定 [J]. 药学学报, 2004, 39(1): 46-51.
- [20] 张 飞, 覃江江, 成向荣, 等. 湖北旋覆花化学成分的研究 [J]. 天然产物研究与开发, 2012, 24(4): 427-431.
- [21] 吴锦玉, 吴岩斌, 易 骏, 等. 凹叶厚朴叶的化学成分研究 [J]. 中草药, 2013, 44(21): 2965-2968.
- [22] 李晓峰, 胡晓茹, 戴 忠, 等. 红花水提部位化学成分研究 [J]. 中药材, 2012, 35(10): 1616-1619.
- [23] 李 雯, 田新雁, 肖朝江, 等. 叶穗香茶菜地下部分化学成分研究 (II) [J]. 中国药理学杂志, 2014, 49(16): 1382-1385.
- [24] Laxminarain M, Shahzad A S. *n*-Alkanes and α -palmitin from *Paspalum scrobiculatum* seeds [J]. *Z Naturforsch C*, 2000, 55(7/8): 500-502.
- [25] Kim J S, Yean M H, Lee S Y, *et al*. Phytochemical studies on *Lonicera Caulis* (1) -sterols and triterpenoids [J]. *Kor J Pharmacogn*, 2009, 40(4): 319-325.
- [26] 沈玉萍, 钟雄雄, 余筱洁, 等. 中药香椿叶的化学成分研究 [J]. 中国药理学杂志, 2013, 48(1): 22-24.
- [27] 史秀娟. 野黄芩素对基质金属蛋白酶抑制机理的研究 [D]. 长春: 吉林大学, 2009.
- [28] 龚盛昭, 杨卓如, 林 希. 香草酸对酪氨酸酶催化活性的抑制作用 [J]. 精细化工, 2005, 22(12): 927-930.
- [29] 王志强, 夏 勇. 七叶亭预处理对大鼠急性心肌缺血再灌注损伤的保护作用 [J]. 成都医学院学报, 2011, 6(1): 49-51.