红藤化学成分的研究

上海医科大学中山医院（200032）　苗抗立*　张建中　王飞音**　秦咏芃**

摘要　从红藤 *Sargentodoxa cuneata*（Oeiv.）Rehd.et Wils.茎的乙醇提取物中分得6种结晶单体，经理化性质和波谱数据分析，鉴定了它们的结构分别为β-谷甾醇（Ⅰ）、β-胡萝卜甙（Ⅱ）、崩大碗酸（Ⅲ）、无梗五加甙D（Ⅳ）、红藤甙（Ⅴ）和蔗糖（Ⅵ），其中化合物Ⅴ为一新化合物。

关键词　红藤　崩大碗酸　无梗五加甙D　红藤甙

红藤*Sargentodoxa cuneata*（Oeiv.）Rehd. et Wils.，别名大活血、血藤、大血藤等，属木通科植物，分布于我国华东、华南等地区[1]。其藤茎具有消炎、活血通经及祛风湿等功效，主治风湿痛[2]。红藤、鸡血藤、雷公藤等组成的“三藤合剂”我院临床用于治疗胶原性疾病，效果良好，为此我们分别对3味药进行化学成分研究。

红藤茎的乙醇提取物，经多次柱层析分离分得6个结晶单体，其中化合物Ⅰ为β-谷甾醇，化合物Ⅱ为β-胡萝卜甙，化合物Ⅳ为无梗五加甙D[3]。

化合物Ⅲ为白色结晶，L-B反应呈紫色，推测可能为三萜类化合物。质谱给出分子量m/z488，元素分析$C_{30}H_{48}O_5$。其质谱特征碎片峰呈典型的乌索酸类化合物的RDA裂解（见图1）[4]。Ⅲ的碎片峰m/z248（基峰，a），203（a-COOH），与乌索酸相同，而m/z240（b），239（b-H），222（b-H_2O）的b系列碎片峰均较乌索酸多32个质量数，由此得知Ⅲ的A/B环上有3个羟基，D/E环上有一个羟基。核磁共振谱δ5.18（1H，bs，C_{12}-H），表明有=C<结构；δ0.52（6H，s，$CH_3\times2$）提示含有偕碳离子；δ0.82（3H，d，J=6.3Hz，C_{20}-CH_3），这些都提示Ⅲ为乌索酸类化合物。另红外光谱在1450（C=C）及1385，1375（$CH_3-\underset{\displaystyle CH_3}{\overset{\displaystyle |}{\underset{\displaystyle |}{C}}}-CH_3$），3432，1050（OH）和1690$cm^{-1}$（C-C$\overset{O}{\underset{OH}{}}$）的特征吸收支持了这一点。综上所述证实Ⅲ为崩大碗酸（madasiatic acid）。

化合物Ⅴ为无色针状结晶，元素分析$C_{14}H_{20}O_7$，α-萘酚反应阳性，推测可能含糖，红外光谱中895，872，815cm^{-1}的吸收及氢谱中δ3.5～4.0的多重峰均证实其含糖。Ⅴ的氢谱提示Ⅴ含有苯环，δ2.64处单峰含有3个质子为苯环甲基，δ3.94的单峰为甲氧基。三氯化铁-铁氰化钾反应阴性，说明苯环上不含有羟基。结合Ⅴ的NOE差谱确定甲氧基应取代在苯环的3位，甲基应取代在4位。当照射δ3.94（甲氧基）时，δ7.61（C_2-H）有0.82%增值，4位甲基也有增值；照射δ7.61时，δ3.94有7.5%的增值。据此确定Ⅴ的结构为新的化合物，命名为红藤甙，化学结构式见图2。化合物Ⅲ，Ⅳ和Ⅴ均为首次从红藤中分得。

1　仪器和材料

红藤茎购自徐汇中药饮片厂。熔点用Kofler显微熔点测定仪（未校正）；红外光谱仪为Perkin-Elmer599B；质谱由MAT-44仪测定；氢谱和碳谱均由Brucker AM-400型仪器测定。薄板层析用板为硅胶GF254（中国福山生化试剂厂）、硅胶60F254（Emerk公

*Address: Miao Kangli, Zhong Shan Hospital, Shanghai Medical University, Shanghai

**上海医科大学药学院92届毕业生

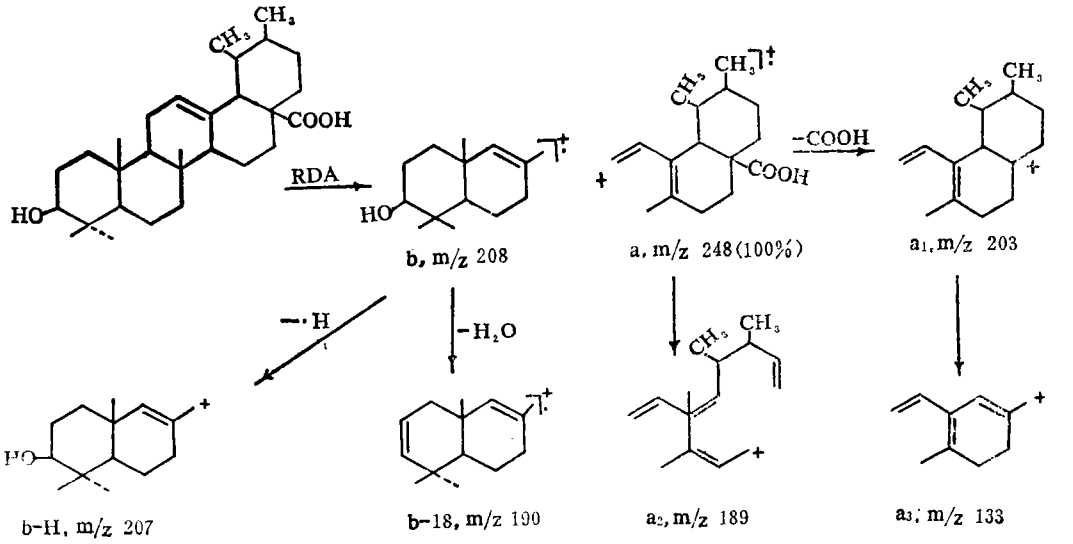
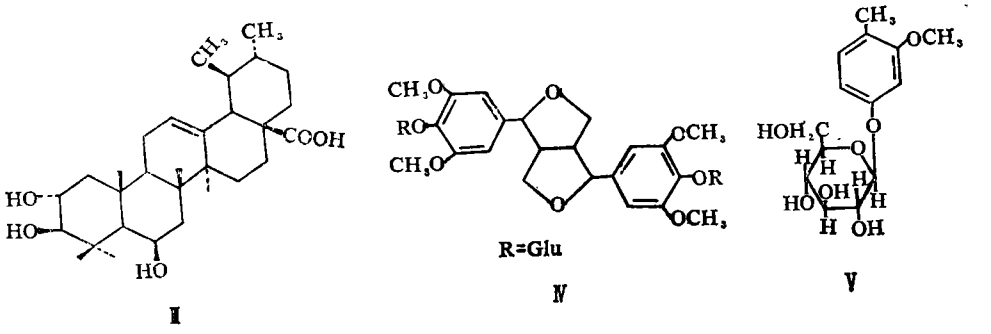


图1　乌索酸的裂解



Ⅰ　　Ⅳ　　Ⅴ

图2　Ⅰ，Ⅳ和Ⅴ的化学结构式

司），上柱用硅胶（青岛海洋化工厂），低压柱层析用硅胶（硅胶H，10～40μ，青岛海洋化工厂）。

2　提取和分离

将干燥粉碎的红藤茎20kg，用95%乙醇热提得醇浸膏1.8kg，取其中600g上硅胶柱，以二氯甲烷和甲醇依次梯度洗脱，从第8流份得Ⅰ，第43流份得Ⅳ，第51流份得Ⅴ。合并流份第16～33份共30g，再次进行硅胶层析，流动相为正己烷-丙酮-甲醇，其中第16流份又经低压柱层析分离，用三氯甲烷-甲醇（9∶1）洗脱得Ⅱ和Ⅲ；第26流份经低压柱层析分离得Ⅴ。

3　鉴定

Ⅰ：白色针状结晶（EtOH），mp133～135℃，元素分析，IR光谱，MS均与β-谷甾醇一致。

Ⅱ：白色粉末状（MeOH），mp 268～270℃，元素分析、IR光谱均与β-胡萝卜甙一致，酸水解纸层析检出葡萄糖。

Ⅲ：白色结晶（MeOH），mp249～251℃，元素分析$C_{32}H_{48}O_5$，计算值（%）：C73.77，

H9.83；实验值（%）：C71.96，H9.96。IR$\nu_{max}^{BKr}cm^{-1}$：3420（OH），2920，2880，1690（C=O），1450（C=C），1385，1375（$CH_3-\overset{|}{C}-CH_3$），1050（OH）。MS m/z：488（M^+），470（M^+-H_2O），455（$M^+-H_2O-CH_3$），248（100%，a），203(a-CO-OH），240（b），239（b-H），222（b-H_2O），133。^{1}H-NMR（DMSO-D_6）：δ0.54（6H，s，$CH_3\times2$），0.74（3H，s，CH_3），0.82（3H，d，J=6.3Hz，CH_3），0.92（3H，s，CH_3），0.94（3H，s，CH_3），1.05（3H，s，CH_3）.3.03（1H，d，OH），3.17（1H，d，OH），3.48（1H，m），5.18（$=\overset{|}{C}-H$）。

Ⅳ：白色针状结晶（MeOH-H_2O），mp268℃，元素分析$C_{34}H_{46}O_{18}$，计算值（%）：C54.55，H7.18；实验值（%）：C54.76，H7.14。IR$\nu_{max}^{KBr}cm^{-1}$：3400(OH)，2930，2860，1595，1508（Ar^-），1467，1424，1376，1234（Ar-OCH_3），1105，1073，1056（C-O），925（D-吡喃葡萄糖环振动），895，810。EI-MS m/z：418(M^+-2×葡萄糖），387（M^+-葡萄糖，-OCH_3），251，235，236，210，193，181（100%），167，161，154。^{1}H-NMR（DMSO-D_6）δ：3.03(2H，m，$C_{1,5}$-H），3.7～3.58（20H，m，糖分子的质子），3.76（12H，s，$OCH_3\times4$），3.82（2H，dd，$C_{4,8}$-H），4.17（2H，dd，$C_{4,8}$-H），4.66（2H，d，J=3.1Hz，糖的端基质子），4.88（2H，m，$C_{2,6}$-H），6.66（4H s，苯环质子）。^{13}C-NMR（DMSD-d_6）δ:53.62（$C_{1,5}$），56.43（$OCH_3\times4$），71.36，（$C_{4,8}$），85.08（$C_{2,6}$），102.65（苯环C_2），104.21（苯环C_6），133.69（苯环C_1），137.11（苯环C_4），152.62（苯环$C_{3,5}$）；糖部分δ60.90（C_6），69.91（C_4），74.14(C_3)，76.47（C_2），77.19（C_5），104.21（C_1）。Ⅳ酸水解，水层部分纸层析检出葡萄糖。

Ⅴ：白色针状结晶（EtOH），mp161～162℃，元素分析$C_{14}H_{20}O_7$。α-萘酚反应阳性，三氯化铁-铁氰化钾反应阴性。IRν_{max}^{KBr} cm^{-1}：3530～3410（OH），1660，1589，1512，1458（Ar^-），1217（C-O），1280，1087，1025（C-O-C），895，872，815（β-D-葡萄糖C-O-C）。^{1}H-NMR（D_2O）δ:7.69（1H，dd，J=8.4Hz，J=1.7Hz，C_6-H），7.61（1H，d，J=1.6Hz，C_2-H），7.25（1H，d，J=8.5Hz，C_5-H），5.27(1H，d，J=7.2Hz，糖端基质子），3.94（3H，s，OCH_3），4.00～3.50（糖上的质子），2.64（3H，s，Ar-CH_3）。Ⅴ酸水解水层部分纸层析检查出葡萄糖。

Ⅵ：为黄色结晶，mp161℃，氢谱上有糖的信号，α-萘酚反应阳性，纸层析检查与标准品对照检测得知Ⅵ为蔗糖。

酸水解：用5%H_2SO_4的50%甲醇中回流5h，反应液用水稀释后，以氯仿萃取去甙元部分，水层部分调至中性后，浓缩点样于纸层上，用正丁醇—醋酸—水（4∶1∶5）展开。

致谢：本工作得到上海药物研究所黄丽瑛女士和该所分析室质谱组、核磁组同志的帮助，在此一并表示谢意。

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，1979．122

2 韩桂秋．药学学报，1986，21（1）：68

3 Sandberg F. Planta Medica，1973，24：392

4 丛浦珠．质谱学在天然有机化学中的应用．1987．684

（1993-09-01收稿）

ABSTRACTS OF ORIGINAL ARTICLES

Studies on the Chemical Constituents of Sargentglor yvine

(*Sargentodoxa cuneata*)

Miao Kangli, Zhang Jianzhong, Wang Feiyin, et al

Six compounds were isolated from the EtOH extract of stems of *Sargentodoxa cuneata*. They were identified as β-sitosterol (Ⅰ), β-daucosterol (Ⅱ), madasiatic acid (Ⅲ), acanthoside D (Ⅳ), sargencuneside (Ⅴ), and sucrose (Ⅵ) on the basis of chemical and spectral analyses. Among them, Ⅴ is a new compound.

(Original article on page 171)

A Study on Polysaccharide of the Hongshier (*Umbilicaria hypococcinea*)

Ding Dongning, Yan Baoqi, et al

UMH polysaccharide was isolated and purified with alcohol precipitation from hot water extract of *Umbilicaria hypococcinea* Liano. By Sephadex G-150 column chromatography, UMH was shown to be a single homogeneous substance, sugar content 90.4%. By gas chromatography analysis, UMH was composed of glucose, mannose and glucuronic acid, their molecule ratio was about 45 : 1 : 9. Its mean molecular weight was estimated to be 40×10^4. IR analysis periodate oxidation and Smith degradation showed that the main chain of UMH is composed, of α (1→6) and (1→4) linkage, and was an acidic hetrosaccharide.

(Original article on page 175)

Studies on the Chemical Constituents Bigflower Rhodiola (*Rhodiola crenulata*)

Peng Jiangnan, Ma Chengyu, Ge Yongchao, et al

Five compounds were isolated from the rhizome and roots of *Rhodiola crenulata* S.H.Fu. They were identified as rhodionin (Ⅰ), rhodiosin (Ⅱ), tyrosol (Ⅲ), salidroside (Ⅳ) and gallic acid (Ⅴ), respectively, by UV, MS, ^1H and ^{13}CNMR spectroscopic and chemical reactions.

(Original article on page 177)

Determination of Glycyrrhizic Acid and Chlorogenic Acid by HPLC

Rong Zhifen, Zhang Weiqing, Hu Wenjie, et al

A method for the determination of glycyrrhizic acid and chlorogenic acid in Chinese medicinal preparation by Rp-HPLC-UV was described. Mobile phase: methanol (0.5%HAc) : H_2O (0.5%HAc); C_{18} column and externat standard was used.

(Original article on page 181)

Quantitative Determination of Borneol in Yuqingan Liquid

Wei Xiaoshu

Borneol in Yuqingan liquid was determined quantitatively by GC. The sample was first extracted by ethyl acetate and component determined by two types of column packed with 10%OV-17 and 10% PEG-20M/chromosorb WHP respectively. N-tetradecane was used as an