

• 化学成分 •

美味猕猴桃根中三萜类成分研究

徐一达, 尹 莲

南京中医药大学药学院, 江苏 南京 210046

摘要: 目的 研究美味猕猴桃 *Actinidia deliciosa* 根的化学成分。方法 以 95%乙醇为提取溶剂, 经多种色谱方法分离, 根据理化性质, 结合谱学手段对化合物进行结构鉴定。结果 从美味猕猴桃根中分离得到 3 个化合物, 分别鉴定为 2 β , 3 β , 28-三羟基-12, 20(30)-羽扇豆二烯 (1)、2 α , 3 β , 19 α , 24-四羟基-12-烯-28-乌苏酸 (2)、2 α , 3 β , 23, 27-四羟基-12-烯-28-乌苏酸 (3)。
结论 化合物 1 为 1 个新的羽扇豆烷型三萜, 命名为猕猴桃素 A。

关键词: 美味猕猴桃; 三萜; 2 β , 3 β , 28-三羟基-12, 20(30)-羽扇豆二烯; 羽扇豆烷; 猕猴桃素 A

中图分类号: R284.1 **文献标志码:** A **文章编号:** 0253-2670(2013)08-0935-03

DOI: 10.7501/j.issn.0253-2670.2013.08.002

Study on triterpenes from roots of *Actinidia deliciosa*

XU Yi-da, YIN Lian

College of Pharmacy, Nanjing University of Chinese Medicine, Nanjing 210046, China

Abstract: Objective To investigate the chemical constituents from the roots of *Actinidia deliciosa*. **Methods** With 95% ethanol as the extraction solvent, various chromatography techniques were used to separate and purify the constituents and the structures were identified based on spectroscopic data. **Results** Three compounds were isolated from the roots of *A. deliciosa* and identified as lupane-12, 20(30)-diene-2 β , 3 β , 28-triol (1), 2 α , 3 β , 19 α , 24-tetrahydroxy-12-en-28-ursolic acid (2), and 2 α , 3 β , 23, 27-tetrahydroxy-12-en-28-ursolic acid (3). **Conclusion** Compound 1 is a new triterpenoid named actinidin A.

Key words: *Actinidia deliciosa* C. F. Liang; triterpenes; lupane-12, 20(30)-diene-2 β , 3 β , 28-triol; lupane; actinidin A

美味猕猴桃 *Actinidia deliciosa* C. F. Liang 为猕猴桃科落叶藤本植物。猕猴桃根俗称猫人参^[1], 民间用其治疗水肿、跌打损伤、风湿性关节炎等病。猕猴桃根性寒, 味苦, 能清热解毒、活血消肿, 用于治疗肝炎、水肿、风湿性关节炎等症^[2]。现代药理研究表明, 猕猴桃根具有抗肿瘤、增强免疫力、护肝、抗氧化作用^[3]。目前文献报道猕猴桃根中含有大量的乌苏酸类化合物, 并认为乌苏酸是抗癌、抗肝损伤的主要活性成分^[3-5]。本研究从美味猕猴桃根中分离得到 2 个乌苏酸类化合物, 鉴定为 2 α , 3 β , 19 α , 24-四羟基-12-烯-28-乌苏酸 (2 α , 3 β , 19 α , 24-tetrahydroxy-12-en-28-ursolic acid, 2)、2 α , 3 β , 23, 27-四羟基-12-烯-28-乌苏酸 (2 α , 3 β , 23, 27-tetrahydroxy-12-en-28-ursolic acid, 3); 同时分离到 1 个新的羽扇豆烷型三萜类化合物, 鉴定为 2 β , 3 β , 28-三羟基-12, 20(30)-羽扇豆二烯 [lupane-12, 20(30)-

diene-2 β , 3 β , 28-triol, 1], 命名为猕猴桃素 A。

1 仪器与材料

核磁共振仪 Bruker Avance 500 (Bruker 公司), XT4—100A 显微熔点测定仪, Bruker Esquire 2000 质谱仪 (瑞士 Bruker 公司), AB-8 型大孔树脂 (天津南开大学化工厂), ODS 色谱柱填料 (Nacalai Tosoh Inc), MCI 色谱柱填料 (Mitsubishi Chemical Corporation), 薄层色谱用高效硅胶板 (GF254 山东烟台芝罘化工厂), 试剂三氯甲烷、甲醇、正丁醇 (AR 级, 国药集团化学试剂有限公司), 95%乙醇为工业级。

本实验所用原料美味猕猴桃根由湖南老爹公司提供, 经中国科学院植物研究所徐增莱教授鉴定为美味猕猴桃 *Actinidia deliciosa* C. F. Liang 的根。

2 提取与分离

美味猕猴桃根 30 kg, 粉碎, 过 30 目筛, 每批 10 kg 投入到 100 L 提取罐中, 按料液比 1:7 加入

收稿日期: 2013-02-27

作者简介: 徐一达 (1992—), 男, 本科生。Tel: 14751765525 E-mail: wxxyida@yahoo.com.cn

95%乙醇, 回流提取 3 次, 每次 2 h。合并清液, 减压浓缩至一定体积, 上大孔树脂柱(1 500 mm×100 mm, AB-8), 用 60%~90%乙醇-水梯度洗脱, TLC 检测, 合并 Rf 值相同的组分, 收集到 7 个组分 A~G。结合抗肝损伤药理实验, 将有活性的 E 段减压回收乙醇, 得浓缩液, 上 MCI 柱, 用 75%~90%乙醇-水梯度洗脱, 得 3 个不同组分 I~III, 将组分 II 上 ODS 柱, 用 75%~90%乙醇-水反复洗脱, 经 TLC 纯度鉴定, 得到化合物 **1** (55 mg)、**2** (141 mg) 和 **3** (193 mg)。

3 结构鉴定

化合物 **1**: 白色无定形粉末, 溶于醋酸乙酯、甲醇、乙醇等溶剂, 熔点 249 °C, Ehrlich 反应呈阳性, $[\alpha]_D^{20} +51.6$ (c 0.30, MeOH), HR-ESI-MS m/z : 455.680 7 $[M-H]^-$ (计算值 455.689 3)。分子式为 $C_{30}H_{48}O_3$ 。 1H -NMR (500 MHz, C_5D_5N) δ : 5.47 (1H, s, H-12), 4.92 (2H, d, J = 11.0 Hz, H-29), 4.61 (1H, d, J = 10.7 Hz, H-28a), 4.46 (1H, d, J = 5.6 Hz, H-2), 4.21 (1H, d, J = 5.6 Hz, H-3), 4.08 (1H, d, J = 10.7 Hz, H-28b), 2.33 (1H, m, H-19), 1.24 (3H, s, H-29), 1.20 (3H, s, H-25), 1.14 (3H, s, H-23), 1.06 (3H, s, H-24), 1.10 (3H, s, H-26), 0.94 (3H, s, H-27)。 ^{13}C -NMR 数据见表 1。

在化合物 **1** 的 1H -NMR 谱, δ 5.47 有 1 个烯氢信号, δ 4.92 有 2 个烯氢信号, 说明可能有 2 个双键存在。 δ 4.61, 4.46, 4.21, 4.08 各有 1 个氢信号, 推测为含氧碳上的氢信号。 δ 1.24, 1.20, 1.14, 1.06, 1.10, 0.94 各有 1 个单峰甲基信号, 提示有 6 个甲基存在。由氢谱数据结合 Ehrlich 化学反应及猕猴桃根已有的大量乌苏酸及其衍生物报道^[5-8], 进一步判断该化合物为三萜类化合物。

在 ^{13}C -NMR (125 MHz, C_5D_5N) 谱中出现 30 个碳信号, δ 154.5, 139.6, 126.1, 105.4 应为 4 个双键碳信号, 表明有 2 个双键, 这与氢谱信号相对应^[9], 从 DEPT 谱中看到 δ 154.5, 139.6 为季碳, δ 105.4 为 CH_2 碳信号, 说明存在末端双键。 δ 80.3, 69.5, 64.8 应为连氧碳信号, 推测有 3 个羟基取代存在^[8], 其中 δ 64.8 为 CH_2 碳信号, 说明甲基上有羟基取代。 δ 56.2, 48.7 为 2 个 CH 碳信号。 δ 48.7, 48.5, 48.3 的 3 个碳信号中, δ 48.5 为 CH_2 碳信号, 说明其邻位有羟基取代, δ 48.3 为季碳信号, 这一季碳信号可能为 C-17。 δ 24.1×2, 17.9, 17.8, 17.1, 14.8 共 6 个甲基 (以 DMSO- d_6 为溶剂时可见到 δ 24.1, 21.6, 17.9, 17.7,

表 1 化合物 1~3 的 ^{13}C -NMR 数据 (C_5D_5N)

Table 1 ^{13}C -NMR data of compounds 1—3 (C_5D_5N)

碳位	1	2	3
1	48.5 (CH ₂)	43.2 (CH ₂)	42.0 (CH ₂)
2	69.5 (CH)	66.4 (CH)	66.4 (CH)
3	80.3 (CH)	74.4 (CH)	77.4 (CH)
4	40.2 (C)	43.3 (C)	41.3 (C)
5	56.2 (CH)	49.8 (CH)	42.8 (CH)
6	19.6 (CH ₂)	19.2 (CH ₂)	18.2 (CH ₂)
7	33.3 (CH ₂)	33.9 (CH ₂)	33.9 (CH ₂)
8	40.4 (CH)	40.4 (C)	40.4 (C)
9	48.7 (CH)	48.6 (CH)	48.6 (CH)
10	38.5 (C)	38.9 (C)	38.9 (C)
11	23.4 (CH ₂)	24.6 (CH ₂)	24.6 (CH ₂)
12	126.1 (CH)	127.4 (CH)	125.9 (CH)
13	139.6 (C)	139.9 (C)	137.9 (C)
14	43.0 (C)	42.3 (C)	43.3 (C)
15	29.1 (CH ₂)	29.2 (CH ₂)	29.2 (CH ₂)
16	25.4 (CH ₂)	26.5 (CH ₂)	24.5 (CH ₂)
17	48.3 (C)	48.5 (C)	46.2 (C)
18	41.5 (CH)	54.5 (CH)	52.5 (CH)
19	38.3 (CH)	30.4 (CH)	39.7 (CH)
20	154.5 (C)	38.8 (C)	39.6 (CH)
21	30.4 (CH ₂)	35.2 (CH ₂)	29.2 (CH ₂)
22	30.1 (CH ₂)	38.8 (CH ₂)	31.8 (CH ₂)
23	24.1 (CH ₃)	65.3 (CH ₂)	69.3 (CH ₂)
24	24.1 (CH ₃)	14.3 (CH ₃)	17.3 (CH ₃)
25	17.1 (CH ₃)	17.1 (CH ₃)	17.1 (CH ₃)
26	17.8 (CH ₃)	17.6 (CH ₃)	17.6 (CH ₃)
27	14.8 (CH ₃)	24.9 (CH ₃)	74.4 (CH ₂)
28	64.8 (CH ₂)	181.0 (C)	181.2 (C)
29	17.9 (CH ₃)	27.9 (CH ₃)	17.9 (CH ₃)
30	105.4 (CH ₂)	17.9 (CH ₃)	23.9 (CH ₃)

17.3, 16.7 共 6 个碳信号)。从 δ 154.5, 105.4 末端双键推测该化合物具有羽扇豆烷型三萜的结构特征^[7-8], 而 δ 139.6, 126.1 碳信号又类似于乌苏酸的特征^[7-8]。进一步分析得知 δ 69.5 为 C-2 信号, 即 C-2 位上有羟基取代, 由于羟基取代的 β 效应, 导致 C-3 化学位移向低场位移到 δ 80.3, 同样 C-1 也向低场位移。 δ 48.5 的 CH_2 碳信号应为 C-1, δ 56.2 的 CH 信号为 C-5, 同时判断 C-23 和 C-24 的 2 个甲基上没有羟基取代, δ 48.7 的 CH 信号为 C-9。

从 HMBC 谱中可以看到 δ 2.24 的氢 (H-11, CH_2) 与碳信号 δ 126.1、 δ 0.94 的氢 (H-27, CH_3) 与碳信号 δ 139.6 有远程相关性, 推断 δ 126.1 应为 C-12、 δ 139.6 的季碳信号应为 C-13。在 HMBC 谱中还可见到 δ 2.59 (H-18) 与 δ 139.6 (C-13) 有远程相关, δ 2.33 (H-19) 与碳信号 δ 154.5 (C-20) 有远

程相关, 从HMQC中可知 δ 2.59的H对应的碳信号为 δ 41.5, δ 2.33的H对应的碳信号为 δ 38.3。碳谱中, 非连氧碳中除了2个CH信号 δ 56.2 (C-5), 48.7 (C-9)外, 只有2个CH信号 δ 41.5, 38.3, 因此E环只能是羽扇豆烷型三萜的结构^[6]。其中 δ 41.5为C-18信号, δ 38.3为C-19信号, 这2个碳信号比羽扇豆烷型三萜相应的值要低, 推断可能是受C-12, C-13双键影响而向高场位移。另从HMBC谱中可知 δ 4.08 (H-28b), 4.61 (H-28a)与季碳信号 δ 48.3 (C-17)有远程相关性, 表明被羟基取代的甲基与C-17相连。根据以上分析推断化合物**1**为2, 3, 28-三羟基-12, 20(30)-羽扇豆二烯。

从化合物**1**的H-3的二重峰共振信号(δ 4.21, d, $J=5.6$ Hz)来看, C-2上也有羟基存在, 这与碳谱结果相吻合, 而且H-2与H-3为a-e耦合, 表明化合物C-2和C-3上的2个羟基为2 α , 3 α 构型或2 β , 3 β 构型。根据文献对三萜A环上取代基构型的分析^[10], 若C-2和C-3上的2个羟基为2 α , 3 α 构型, 其H-2 β 和H-3 β 的化学位移应在 δ 4.85~5.02, 不会有 δ 4.21的二重峰H-3, 故化合物**1**的C-2和C-3上的2个羟基应为2 β , 3 β 构型。H-19(δ 2.33, m)的化学位移与峰的裂分情况与文献报道一致^[8], 得出C-19上的异丙烯基为 α 构型。故鉴定化合物**1**为2 β , 3 β , 28-三羟基-12, 20(30)-羽扇豆二烯, 为一新化合物, 命名为猕猴桃素A。结构见图1。

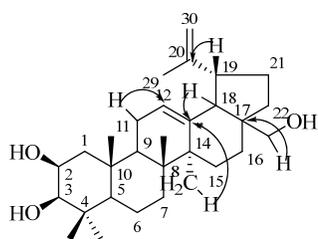


图1 化合物**1**的结构和HMBC相关

Fig. 1 Structure and key HMBC correlations of compound **1**

化合物**2**: 白色粉末。¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃) δ : 0.82 (3H, s, H-29), 0.86 (3H, s, H-30), 0.93 (3H, s, H-23), 1.09 (3H, s, H-25), 1.15 (3H, s, H-26), 1.23 (3H, s, H-27), 2.43 (1H, s, H-18), 2.98 (1H, d, $J=11.0$ Hz, H-3), 3.69 (1H, dt, $J=11.0, 4.0$ Hz, H-2), 4.04

(1H, d, $J=11.4$ Hz, H-24b), 4.27 (1H, s, H-24a), 5.22 (1H, brt, $J=4.2$ Hz, H-12)。¹³C-NMR数据见表1。综合氢谱与碳谱数据, 并参考文献报道^[11], 鉴定化合物**2**为2 α , 3 β , 19 α , 24-四羟基-12-烯-28-乌苏酸。

化合物**3**: 白色粉末。¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃) δ : 0.76 (3H, d, $J=7.0$ Hz, H-29), 0.82 (3H, d, $J=6.0$ Hz, H-30), 0.91 (3H, s, H-24), 1.07 (3H, s, H-25), 1.13 (3H, s, H-26), 2.44 (1H, d, $J=11.2$ Hz, H-18), 2.96 (1H, d, $J=10.7$ Hz, H-3), 3.71 (1H, dt, $J=10.7, 3.8$ Hz, H-2), 4.06 (1H, d, $J=11.3$ Hz, H-23b), 4.21 (1H, d, $J=11.8$ Hz, H-27b), 4.38 (1H, d, $J=11.3$ Hz, H-23a), 4.51 (1H, d, $J=11.8$ Hz, H-27a), 5.36 (1H, brt, $J=4.1$ Hz, H-12)。¹³C-NMR数据见表1。综合氢谱与碳谱数据, 并参考文献报道^[11], 鉴定化合物**3**为2 α , 3 β , 23, 27-四羟基-12-烯-28-乌苏酸。

参考文献

- [1] 袁珂, 朱建鑫, 张耀, 等. 猫人参化学成分研究 [J]. 中草药, 2008, 39(4): 505-507.
- [2] 宋祖利. 湖北几种常用民间药的应用及其性状鉴别 [J]. 中国民族民间医药杂志, 2002(1): 33-34.
- [3] 江苏新医学院. 中药大辞典 (下册) [M]. 上海: 上海人民出版社, 1977.
- [4] 王鑫杰, 缪浏萍, 吴彤, 等. 中华猕猴桃根化学成分与药理活性研究进展 [J]. 中草药, 2012, 43(6): 1233-1238.
- [5] 来燕, 徐德平. 美味猕猴桃根活性化学成分的研究 [J]. 中药材, 2007, 30(2): 166-168.
- [6] 梁洁, 甄汉深, 李生茂, 等. 广西产美味猕猴桃根正丁醇部位化学成分研究 [J]. 中国中药杂志, 2008, 33(11): 1275-1277.
- [7] 吴寿金, 赵泰, 秦永祺. 现代中草药成分化学 [M]. 北京: 中国医药科技出版社, 2002.
- [8] 于德泉, 杨峻山. 分析化学手册 (第七分册) [M]. 北京: 化学工业出版社, 1999.
- [9] 方琴, 黄初升, 陈希慧. 几种猕猴桃属植物中乌苏烷型三萜化合物的谱学研究 [J]. 广西师范学院学报: 自然科学版, 2007, 24(4): 53-60.
- [10] 覃益民, 陈希慧, 蔡民廷, 等. 中越猕猴桃根三萜化学成分的研究 [J]. 中草药, 1999, 30(5): 323-326.
- [11] 刘国华, 徐德平. 猕猴桃根抗肝损伤活性的研究 [J]. 食品与机械, 2009, 25(4): 60-63.