

分经 Sephadex-LH20 纯化后得化合物 N (20 mg)。

3 结构鉴定

化合物 I: 白色针晶, mp 211°C ~ 213°C, FAB-MS m/z : 755($M^+ - 1$), 623($M^+ - xyl - 1$) 和 491(苷元), 1H NMR 和 ^{13}C NMR 谱数据见表 1。

化合物 II: 白色粉末, EL-MS m/z (%) 414 (20.8%), TLC 检测与标准品对照鉴定为 β -胡萝卜素。

化合物 III: 黄色针晶, TLC 检测与标准品对照, 鉴定为小檗碱。

化合物 IV: 白色粉末, mp 271°C ~ 273°C, IR、UV、 1H 、 ^{13}C NMR 光谱数据与文献^[4]一致, 故推定该化合物的结构为 5-羟基-4'-甲氧基黄酮 7-O-(6- α -L-鼠李糖基)- β -D-葡萄糖苷。

参考文献

- 1 中国科学院中国植物志编委会. 中国植物志. 北京: 科学出版社, 1979: 502
- 2 Ganenko T V, et al. Khim Prir Soedin, 1985, 21: 370; Chem Nat Compd (Engl, Trans 1), 1986: 228
- 3 Ganenko T V, et al. Khim Prir Soedin, 1985, 21: 370; Chem Nat Copd (ENG 1, Trans 1), 1984: 61
- 4 Ina H, et al. Phytochemistry, 1981, 20: 1176

(1999-01-11 收稿)

Studies on Chemical Constituents of Smith Meadowrue Root (*Thalictrum smithii*)

Yu Shichun, Wu Qingli, Wang Liwei, et al. (Institute of Medicinal Plant Development, Chinese Academy of Medical Sciences and Peking Union Medical College, Beijing 100094)

Abstract From the root of *Thalictrum smithii* Boivin, a new triterpene glycoside, 24S-cycloartane-3 β , 16 β , 24, 25, 30-pentaol-3-O-(2-O- β -D-xylosyl)- β -D-xyloside (I) and three known compounds, β -sitosterol-3-O- β -D-glucoside (II), berberine (III) and 5-hydroxy-4'-methoxyflavono-7-O-(6-O- α -L-rhamnosyl)- β -D-glucoside (IV) were isolated. Their structures were determined by spectroscopic and chemical methods.

Key words *Thalictrum* L. *Thalictrum smithii* Boivin 24S-cycloartane-3 β , 16 β , 24, 25, 30-pentaol-3-O-(2-O- β -D-xylosyl)- β -D-xyloside

中越猕猴桃根三萜化学成分的研究 Δ

广西大学化工学院(南宁 530004) 覃益民* 陈希慧 蔡民廷

广西大学师范学院应用化学研究所 黄初升** 刘红星

摘要 从中越猕猴桃 *Actinidia indochnensis* 的根部中分离得到 5 个化合物, 根据其理化性质和波谱分析, 分别鉴定为 2 α , 3 α , 24-三羟基-12-烯-28-乌苏酸(I), 2 β , 3 β , 23-三羟基-12-烯-28-乌苏酸(II), 24-hydroxytormentric acid(III), 熊果酸(IV) 和 β -谷甾醇(V), 以上化合物均首次从该植物中获得, 其中化合物 III 为从该属植物中首次分离得到。

关键词 中越猕猴桃 三萜 12-烯-28-乌苏酸

猕猴桃属 *Actinidia* L. 的许多植物在我国民间有用其根作为治疗某些癌症疾病的单方使用^[1]。中越猕猴桃 *A. indochnensis* Merr. 系落叶藤本植物, 分布于广西、云南等

中越边境一带, 其化学成分未见报道。我们首次从广西德保县产的中越猕猴桃根中分离得到多种结晶成分, 经光谱数据和理化性质的测定, 鉴定了其中的 5 种结晶成分的结构, 它

* Address: Qin Yimin, College of Chemical Engineering, Guangxi University, Nanning

** 通讯联系人。

Δ 国家自然科学基金(批准号 29662001)、广西自然科学基金资助。

们分别是 2 α , 3 α , 24-三羟基-12-烯-28-乌苏酸(I), 2 β , 3 β , 23-三羟基-12-烯-28-乌苏酸(II), 24-hydroxytormentric acid(III), 熊果酸(IV)和 β -谷甾醇(V); 以上化合物均首次从该植物中获得, 其中化合物 III 为从该属植物中首次分离得到。化合物 I~IV 的化学结构式见图 1。

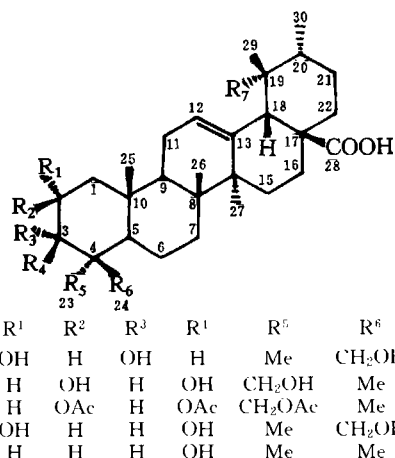


图 1 化合物 I~IV 的化学结构式

1 仪器与材料

熔点用 Kofler 熔点仪, 温度计未经校正。红外光谱用 FT-170SX 红外光谱仪, KBr 压片。核磁共振谱用 FT-80 A 及 Bruker AM

400 型, TMS 为内标。EIMS 用 HP-5988 型和 2AB-HS 型 MS 仪。薄层层析硅胶 GF₂₅₄ 及柱层析硅胶为青岛海洋化工厂产品。所用溶剂及试剂为分析纯或化学纯。中科院广西植物所研究员李瑞高先生帮助采集和鉴定中越猕猴桃植物。

2 提取与分离

中越猕猴桃根 5.2 kg, 粉碎为小颗粒状, 用工业酒精(95%)室温浸提 5 次(每次 5 d), 提取液于 60℃ 减压浓缩至干, 得 180 g 深黄色膏状物, 然后加 500 mL 蒸馏水, 搅成糊状混合液, 依次用乙酸乙酯, 正丁醇各提取 3 次(每次 500 mL), 分别合并乙酸乙酯提取液和正丁醇提取液, 减压回收溶剂得乙酸乙酯提取部分的浸膏 9.5 g(Fr. A)和正丁醇提取部分的浸膏 62 g(Fr. B)。

Fr. A 部分进行硅胶柱层析, 先用石油醚洗脱, 然后以石油醚-丙酮梯度洗脱得 2 个白色结晶化合物 IV (120 mg)和 V (620 mg)。Fr. B 部分进行硅胶柱层析, 以氯仿-甲醇梯度洗脱, 然后用制备薄层层析分离(CHCl₃-MeOH=9:1)得 3 种白色化合物 I (1.30 g), II (100 mg)和 III (800 mg)。

峰质子的信号, 偶合常数 10.5 Hz, 这正是 12-烯-28-乌苏酸 C₁₈位质子的特征峰, 由此可推测化合物 I, II 和 IV 具有 12-烯-28-乌苏酸的骨架结构^[3]。

化合物 III 的质谱峰出现 m/z 264 和 246, 见图 3。

示其在 C₁₈上有一个羟基取代, 而它的¹³C-NMR 谱在 124.3 和 138.3 ppm 的共振信号证实化合物 III 具有 12-烯-28-乌苏酸的骨架而非 12-烯-28-齐墩果酸的骨架^[4]。

化合物 I: 甲醇中重结晶得无色针状晶体, mp 289℃~291℃, 与标准品 2 α , 3 α , 24-三羟基-12-烯-28-乌苏酸的 R_f 值相同, 混合熔点不降低, IR, MS, ¹H-NMR 与文献值相一致, 故确定为 2 α , 3 α , 24-三羟基-12-烯-28-乌苏酸^[5]。

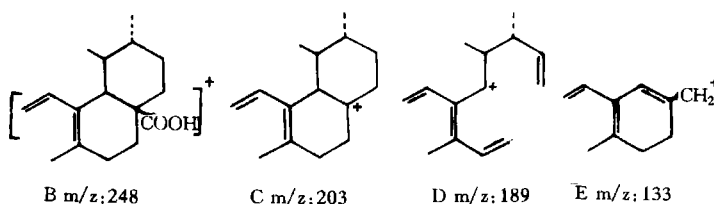


图 2 化合物 I, II 和 IV 的质谱裂解碎片

3 结构鉴定

化合物 I~IV 对 Liebermann 反应显紫红色, 示为三萜化合物。I, II 和 IV 的质谱基峰峰为 248(B), 且出现 203, 189 和 133 丰度较大的碎片离子峰(C, D, E)见图 2, 提示它们具有 12-烯-28-乌苏酸或者 12-烯-28-齐墩果酸的骨架, 且 D、E 环上无含氧取代基的五环三萜化合物^[2]; 此外, 它们的¹H-NMR (C₅D₅N)于 2.60~2.66 ppm 处的一个二重

(base), 222, 209, 203, 189, 133. ¹³CNMR 见表 1。

表 1 化合物 II 和 III 的 ¹³CNMR 谱 (δ ppm)*

carbon	I (C ₅ D ₅ N)	II (CDCl ₃)	carbon	I (C ₅ D ₅ N)	II (CDCl ₃)
1	43.6	46.0	16	25.1	25.4
2	65.4	67.5	17	48.3	47.7
3	78.2	83.7	18	53.9	55.0
4	44.0	43.7	19	39.5	71.9
5	48.3	53.3	20	39.5	42.1
6	18.6	18.0	21	30.9	27.7
7	33.1	32.5	22	37.6	37.2
8	40.0	41.3	23	68.7	22.9
9	48.0	46.3	24	14.2	64.4
10	38.1	39.2	25	17.6	21.8
11	23.9	24.9	26	17.6	14.6
12	125.2	127.0	27	23.1	22.3
13	139.6	138.7	28	181.5	180.1
14	42.6	42.3	29	16.7	23.0
15	28.7	28.6	30	21.5	15.8

*所有碳的归属都依据 DEPT 谱确定

化合物 II-A (II 的三乙酰化产物): 称 50 mg 的 II 加入 1 mL 吡啶和 1 mL 醋酐的混合液, 放置过夜, 然后倒入 20 mL 冰水中, 用乙酸乙酯萃取, 酯层依次用稀盐酸、饱和碳酸氢钠溶液、蒸馏水、饱和食盐水洗涤, 无水硫酸钠干燥, 减压回收溶剂后用硅胶柱层析分离得浅黄色固体 40 mg. ¹HNMR (CDCl₃): 0.76, 0.88, 1.09, 1.26 (18 H, 6 × CH₃), 198, 2.02, 2.08 (each 3 H, s, COMe), 2.20 (1 H, d, J = 11 Hz, C₁₈-H), 3.57, 3.87 (each 1 H, d, J = 11.5 Hz, C₂₃-H₂), 4.22 (1 H, d, J = 5.7 Hz, C_{3a}-H), 5.21 ~ 5.25 (2 H, m, C_{2a}-H and C₁₂-H). IR: 3 450 ~ 3 050 (COOH), 1 680, 1 716, 1 220 cm⁻¹. EIMS m/z: 614 (M⁺), 569, 495, 449, 435, 391, 389, 248 (base), 203, 189, 133.

化合物 III: 甲醇中析出白色无定形粉末固体, IR: 3 420, 1 691, 1 615, 1 464, 1 381, 1 106 cm⁻¹. ¹HNMR (CDCl₃, 400 MHz): 0.83 (3 H, d, J = 6 Hz, C₃₀-Me), 0.72, 0.91, 1.10, 1.15, 1.25 (each 3 H, s, 5 × Me), 2.40 (1 H, brs, C_{18β}-H), 2.45 (1 H, dt, J = 13, 4.5 Hz, C_{5a}-H), 2.96 (1 H, d, J = 10.5 Hz, C_{3a}-H), 3.31 (1 H, d, J = 11.5 Hz, C_{24a}-

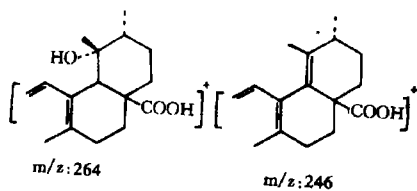


图 3 化合物 III 的裂解碎片

化合物 I: 在甲醇中析出白色无定形粉末。MS m/z: 488 (M⁺), 结合元素分析结果得分子式 C₃₀H₄₈O₅。IR 在 3410 cm⁻¹ 和 1690 cm⁻¹ 的吸收峰示有羟基和羧基存在。化合物 I 的乙酰化产物 I-A 在 δ1.98, 2.02, 2.08 处的三个乙酰甲基吸收峰示化合物 I 有三个羟基存在, 而在 δ3.57 和 3.87 出现一对 J = 11.5 Hz 的双重峰, 这是该类化合物 C₄ 上平伏乙酰亚甲酯基质子的特征讯号^[6], 示化合物 I 在 C₂₃ 位上有一个羟基存在。化合物 I 的 C₃ 上羟基同碳质子的二重峰共振信号 (δ: 4.22, J = 5.7 Hz) 提示在 C₂ 上也有羟基存在, 而且 C₂ 与 C₃ 二质子间为 a-e 偶合, 这样化合物 I 的可能结构为 2β, 3β, 23-三羟基-12-烯-28-乌苏酸 (II), 或者 2α, 3α, 23-三羟基-12-烯-28-乌苏酸, 后者的三乙酰化产物曾自双盖蕨属植物 *Diplezium esculentum* 中分离得到过^[7], 其 ¹HNMR 在 δ4.85 ~ 5.02 出现 3β-H 和 2β-H 的共振讯号, 而没有 δ4.22 的二重峰, 故化合物 I 的结构可推定为 2β, 3β, 23-三羟基-12-烯-28-乌苏酸, 此化合物的 IR, MS, ¹HNMR, ¹³CNMR 与从棕毛花猕猴桃 *A. eriantha* Benth 根部分离得到的毛花猕猴桃酸 B 的光谱数据均一致^[8]。 ¹HNMR (C₅D₅N): 0.93, 1.00, 1.07, 1.15 (18 H, s, 6 × Me), 2.61 (1 H, d, J = 10.5 Hz, C₁₈-H), 3.72 (1 H, d, J = 11.0 Hz, C₂₂-H), 4.17 ~ 4.26 (3 H, m, C_{2a}-H, C_{3a}-H and C₂₃-H), 5.46 (1 H, m, w 1/2 = 7 Hz, C₁₂-H)。IR cm⁻¹: 3 430 ~ 3 440 (OH), 1 690 (COOH), 1 388, 1 378, 1 050, 960。EIMS m/z: 488 (M⁺), 471 (M⁺ - OH), 440 (471 - CH₂OH), 452, 443, 424, 412, 393, 248

H), 3.72 (1 H, dt, J = 1.05, 4 Hz, C_{2β}-H), 3.94 (1 H, d, J = 11.5 Hz, C_{24b}-H), 5.18 (1 H, brt, J = 4 Hz, C₁₂-H)。¹³C NMR 见表 1; EIMS m/z: 458 (M⁺ - HCOOH), 410, 386, 264, 246, 218, 205, 203, 201, 191, 187, 185, 173。以上光谱数据与自 *Desfontainia spinosa* 的植物根茎中分离得到的 24-hydroxytormentric acid 结构数据相当吻合^[9], 故推测化合物 III 为 2α, 3β, 19, 24-四羟基-12-烯-28-乌苏酸 (即 24-hydroxytormentric acid), 为猕猴桃属植物首次发现的天然产物。

化合物 IV: 甲醇中结晶为无色片状晶体, mp 256 C ~ 259 C, 分子式 C₃₀H₄₈O₃ (Calc. For C₃₀H₄₈O₃: C, 78.95; H, 10.52; Found: C, 78.38; H, 10.86)。IR: 3 400, 2 920, 1 685, 1 450, 1 383, 1 375 cm⁻¹。EIMS m/z: 456 (M⁺), 439, 424, 411, 248 (base), 203, 189, 133。¹H NMR (C₅D₅N): 0.91, 0.98, 1.04, 1.08, 1.25 (21 H, 7 ×

Me), 2.66 (1 H, d, J = 10 Hz), 3.46 (1 H, dd, J = 10 and 8 Hz), 5.52 (1 H, brt, J = 3 Hz)。所有光谱数据与标准品熊果酸比较, 全部吻合, 故推测化合物 IV 的结构为熊果酸。

化合物 V: Lieberman 反应显蓝绿色, 丙酮中重结晶得无色片状结晶, mp 139 C ~ 140 C, 其 IR, MS, ¹H NMR 与标准品 β-谷甾醇的数据相吻合, 且混合熔点不下降, 故化合物 V 的结构推测为 β-谷甾醇。

参考文献

- 1 江苏新医学院. 中药大辞典. 上海: 上海科技出版社, 1986: 2210, 440
- 2 Budzikewicz H, et al. Structure Elucidation of Products by Mass Spectroscopy, vol 11. San Francisco, Holden-Day press, 1964: 112
- 3 Stanley R J, et al. Aust J Chem, 1983, (1): 2537
- 4 Seo S, et al. Tetrahedron Lett, 1975, (1): 7
- 5 白素平, 等. 中草药, 1997, 28(2): 69
- 6 Jiaku S, et al. Phytochemistry, 1983, 22: 2547
- 7 Renee T, Indian J Chem, 1980, 19B: 819
- 8 黄初升, 等. 云南植物研究, 1988, 10(1): 93
- 9 Houghton P J, et al. Phytochemistry, 1986, (8): 1939

(1998-09-15 收稿)

Studies on the Triterpenoids Constituents of Indochina Actinidia Root

(*Actinidia indochinensis*)

Qin Yimin, Huang Chusheng, Chen Xihui, et al. (Department of Chemistry, Guangxi University, Nanning 530004)

Abstract Five compounds were isolated from the root of *Actinidia indochinensis* Merr. and identified as 2α, 3α, 24-trihydroxy-urs-12-en-28-oic acid (I), 2β, 3β, 23-trihydroxy-urs-12-en-28-oic acid (II), 24-hydroxytormentric acid (III), ursolic acid (IV) and β-sitosterol by spectral data and physicochemical properties. Compound III was isolated from *Actinidia* L. for the first time.

Key words *Actinidia indochinensis* Merr. triterpenoids urs-12-en-28-oic acid

热烈庆祝《中草药》杂志创刊 30 周年 (1970~1999)

《中草药》杂志编辑部衷心感谢各界朋友多年来对我刊的大力支持与帮助!