

猫人参化学成分研究

袁珂¹, 朱建鑫², 张耀¹, 斯金平¹

(1. 浙江林学院 天然药物研发中心, 浙江 临安 311300; 2. 河南中医学院药学院, 河南 郑州 450008)

摘要:目的 对猫人参 *Actinidia valvata* 根的化学成分进行研究。方法 采用硅胶柱色谱法进行分离纯化, 根据理化性质和光谱方法鉴定化合物的结构。结果 从猫人参根乙醇提取物的醋酸乙酯部位分离鉴定了 10 个化合物, 结构鉴定为 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(毛花猕猴桃酸 B)(II)、2 α , 3 β , 19, 23-四羟基-12-烯-28-乌苏酸(III)、2 α , 3 β , 24-三羟基-12-烯-28-乌苏酸(IV)、积雪草酸(V)、3 β -(反式-*P*-香豆素酰基)-2 α , 24-二羟基-12-烯-28-乌苏酸(VI)、3 β -(反式-*P*-香豆素酰基)-2 α , 23-二羟基-12-烯-28-乌苏酸(VII)、熊果酸(VIII)、 β -谷甾醇(IX)、胡萝卜苷(X)。结论 以上化合物均系首次从该植物中分离得到。

关键词:猫人参; 化学成分; 三萜

中图分类号:R284.1

文献标识码:A

文章编号:0253-2670(2008)04-0505-03

猫人参是浙江特有的常用草药, 其来源为猕猴桃科猕猴桃属植物对萼猕猴桃 *Actinidia valvata* Dunn 的根, 俗称抗癌中药。主产于浙江富阳、临安、余姚、杭州、宁波、江山等地, 在湖北、江西和安徽等省也有分布^[1]。猫人参作为传统的药用植物, 其味苦、涩, 性寒, 具有清热解毒、消肿疔、祛风除湿的功效, 临床上用于治疗深部脓肿、骨髓炎、风湿痹痛、疮疡肿毒、肝硬化、黄疸腹水、上呼吸道感染、麻风病等。民间发现在抑制肿瘤生长、延缓病人生命方面有独特的效果。经反复实践, 逐渐形成了以猫人参为主的各种治疗肿瘤的验方, 用于治疗各类消化道肿瘤^[2]。虽有对药用植物猫人参研究的有关报道, 但对该植物化学成分的研究未见报道。笔者对该植物的化学成分进行了研究, 从乙醇提取物的醋酸乙酯部位分离鉴定了 10 个化合物, 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(毛花猕猴桃酸 B)(II)、2 α , 3 β , 19, 23-四羟基-12-烯-28-乌苏酸(III)、2 α , 3 β , 24-三羟基-12-烯-28-乌苏酸(IV)、积雪草酸(V)、3 β -(反式-*P*-香豆素酰基)-2 α , 24-二羟基-12-烯-28-乌苏酸(VI)、3 β -(反式-*P*-香豆素酰基)-2 α , 23-二羟基-12-烯-28-乌苏酸(VII)、熊果酸(VIII)、 β -谷甾醇(IX)、胡萝卜苷(X)。以上化合物均为首次从该植物中分离得到。

1 仪器与材料

WRS-1B 型数字熔点测定仪(上海精密科学仪器有限公司, 未校正); Bruker Daltonics 质谱仪; Bruker DPX-400 核磁共振仪(TMS 为内标); 真空

薄膜浓缩装置(自装)^[3]。柱色谱硅胶(200~300 目)、薄层色谱用硅胶 G 和 GF₂₅₄ 均系青岛海洋化工厂产品。实验试剂均为分析纯。

猫人参于 2006 年 6 月采自浙江顺溪, 由浙江林学院楼炳煊教授鉴定为猕猴桃科猕猴桃属植物对萼猕猴桃 *Actinidia valvata* Dunn, 标本存放于浙江林学院植物标本馆内。

2 提取与分离

取猫人参药材 5 kg, 干燥后粉碎成粗粉, 用 80% 乙醇回流提取 3 次, 每次 2 h。提取液采用真空薄膜浓缩装置^[3]进行减压浓缩至浸膏。将浸膏用适量水超声分散于水中, 依次用石油醚、醋酸乙酯和正丁醇萃取, 萃取液分别减压浓缩得到石油醚部位(50 g); 醋酸乙酯部位(210 g); 正丁醇部位(160 g); 水部位(640 g)。取醋酸乙酯部位 120 g, 经硅胶(200~300 目)柱色谱, 用氯仿-甲醇(1:0~1:1)梯度洗脱得到 10 个组分(Fr1~10)。其中 Fr1(3.6 g)经反复硅胶柱色谱分离, 石油醚-醋酸乙酯(50:1)洗脱, 从中分离得到化合物 IX(30 mg); Fr3(4.5 g)经硅胶柱色谱分离, 石油醚-醋酸乙酯(30:1)洗脱, 分离得到化合物 VIII(20 mg)、X(32 mg); Fr4(5.3 g)经硅胶反复柱色谱分离, 二氯甲烷-甲醇(50:1)洗脱, 从中分离得到化合物 I(25 mg)、II(32 mg)、III(15 mg)、IV(18 mg)、V(25 mg); Fr7(6.0 g)经硅胶柱色谱分离, 二氯甲烷-甲醇(20:1)洗脱, 分离得到化合物 VI(10 mg)、VII(11 mg)。

3 结构鉴定

收稿日期: 2007-10-29

基金项目: 浙江省林业厅科技攻关重点项目(02A01)

作者简介: 袁珂(1959-), 女, 教授, 主要从事药用植物活性成分研究及其产品开发。 E-mail: yuan_ke001@163.com

化合物 I: 白色粉末, 易溶于甲醇和氯仿的混合溶剂。氯仿-浓硫酸(Salkowski)反应使氯仿层显红色, 硫酸层呈现绿色荧光, 硫酸-甲醇显粉红色, EI-MS m/z : 488(M^+)。 1H -NMR(400 MHz, DMSO) δ : 0.93, 1.04, 1.11, 1.14, 1.19, 1.42 (18H, s, $6 \times CH_3$), 2.41 (1H, d, $J=11.2$ Hz, H-18), 4.48 (1H, s, H-2 β), 5.17 (1H, brt, H-12)。 ^{13}C -NMR(100 MHz, DMSO) δ : 42.3 (C-1), 66.2 (C-2), 74.6 (C-3), 45.1 (C-4), 48.6 (C-5), 18.3 (C-6), 33.7 (C-7), 40.0 (C-8), 47.5 (C-9), 37.9 (C-10), 23.5 (C-11), 124.9 (C-12), 138.6 (C-13), 42.4 (C-14), 27.9 (C-15), 24.2 (C-16), 47.2 (C-17), 52.8 (C-18), 40.5 (C-19), 38.9 (C-20), 33.5 (C-21), 36.7 (C-22), 23.4 (C-23), 65.7 (C-24), 17.4 (C-25), 17.0 (C-26), 23.7 (C-27), 178.7 (C-28), 17.2 (C-29), 21.5 (C-30)。以上数据与文献报道的基本一致^[4], 故鉴定为 2 α , 3 α , 24-三羟基-12-烯-28-乌苏酸(2 α , 3 α , 24-trihydroxyurs-12-en-28-oic acid)。

化合物 II: 白色粉末, 易溶于甲醇和氯仿的混合溶剂。氯仿-浓硫酸(Salkowski)反应, 氯仿层显红色, 硫酸层呈现绿色荧光, 硫酸-甲醇显粉红色, EI-MS m/z : 488(M^+)。 1H -NMR(400 MHz, MeOD) δ : 0.93, 1.01, 1.09, 1.14, 1.16 (18H, s, $6 \times CH_3$), 2.58 (1H, d, $J=11.2$ Hz, H-18), 4.16~4.48 (3H, m, H-2 α , H-3 α 和 H-23), 5.23 (1H, brt, H-12)。 ^{13}C -NMR(100 MHz, MeOD) δ : 44.8 (C-1), 66.5 (C-2), 78.7 (C-3), 45.1 (C-4), 48.7 (C-5), 18.8 (C-6), 34.0 (C-7), 40.3 (C-8), 48.1 (C-9), 38.7 (C-10), 24.0 (C-11), 126.7 (C-12), 139.8 (C-13), 42.1 (C-14), 28.7 (C-15), 24.8 (C-16), 48.3 (C-17), 53.7 (C-18), 39.8 (C-19), 39.9 (C-20), 31.3 (C-21), 37.6 (C-22), 69.7 (C-23), 14.0 (C-24), 17.7 (C-25), 17.9 (C-26), 24.1 (C-27), 181.2 (C-28), 17.2 (C-29), 21.5 (C-30)。以上数据与文献报道的数据基本一致^[4], 因此确定为 2 β , 3 β , 23-三羟基-12-烯-28-乌苏酸(毛花猕猴桃酸 B)(2 β , 3 β , 23-trihydroxyurs-12-en-28-oic acid, eriantic B)。

化合物 III: 白色粉末, 易溶于甲醇和氯仿的混合溶剂, 氯仿-浓硫酸(Salkowski)反应, 在氯仿层显红色, 硫酸层呈现绿色荧光, 硫酸-甲醇显粉红色, EI-MS m/z : 504(M^+)。 1H -NMR(400 MHz, MeOD) δ : 1.64, 1.35, 1.18, 1.13, 1.10, 0.99 (18H, s, $6 \times CH_3$), 4.74 (1H, d, $J=12.2$ Hz, H-23a), 3.90 (1H, d, $J=12.2$ Hz, H-23b), 5.26 (1H, d, $J=4.2$ Hz, H-

12)。 ^{13}C -NMR(100 MHz, MeOD) δ : 44.8 (C-1), 66.6 (C-2), 78.0 (C-3), 42.8 (C-4), 49.6 (C-5), 18.9 (C-6), 34.5 (C-7), 40.3 (C-8), 48.2 (C-9), 38.7 (C-10), 24.9 (C-11), 126.1 (C-12), 139.1 (C-13), 42.1 (C-14), 28.7 (C-15), 26.4 (C-16), 48.3 (C-17), 53.7 (C-18), 74.1 (C-19), 39.9 (C-20), 34.5 (C-21), 38.1 (C-22), 65.4 (C-23), 14.0 (C-24), 17.4 (C-25), 17.3 (C-26), 24.1 (C-27), 181.2 (C-28), 28.2 (C-29), 17.2 (C-30)。以上数据与文献报道的相符^[5], 故确定结构为 2 α , 3 β , 19, 23-四羟基-12-烯-28-乌苏酸(2 α , 3 β , 19, 23-tetrahydroxyurs-12-en-28-oic acid)。

化合物 IV: 白色粉末, 易溶于甲醇和氯仿的混合溶剂, 氯仿-浓硫酸(Salkowski)反应氯仿层显红色, 硫酸层呈现绿色荧光, 硫酸-甲醇显粉红色, EI-MS m/z : 488(M^+)。从 1H -NMR数据显示该化合物与化合物 I、II 是同类化合物。 ^{13}C -NMR(100 MHz, DMSO) δ : 47.3 (C-1), 69.7 (C-2), 83.4 (C-3), 45.1 (C-4), 48.6 (C-5), 18.3 (C-6), 33.7 (C-7), 40.0 (C-8), 47.5 (C-9), 37.9 (C-10), 23.5 (C-11), 126.7 (C-12), 139.8 (C-13), 42.4 (C-14), 27.9 (C-15), 24.2 (C-16), 47.2 (C-17), 52.8 (C-18), 40.5 (C-19), 38.9 (C-20), 33.5 (C-21), 36.7 (C-22), 24.2 (C-23), 66.4 (C-24), 17.4 (C-25), 17.0 (C-26), 23.7 (C-27), 181.6 (C-28), 17.2 (C-29), 21.5 (C-30)。以上数据与文献对照波谱数据基本一致^[6], 鉴定该化合物为 2 α , 3 β , 24-三羟基-12-烯-28-乌苏酸(2 α , 3 β , 24-trihydroxyurs-12-en-28-oic acid)。

化合物 V: 白色粉末, 易于甲醇和氯仿的混合溶剂, 氯仿-浓硫酸(Salkowski)反应氯仿层显红色, 硫酸层呈现绿色荧光, 硫酸-甲醇显粉红色, EI-MS m/z : 488(M^+)。推测该化合物与化合物 I、II、IV 为同类化合物。其理化性质与波谱数据与文献报道基本一致^[7], 故确定为积雪草酸(asiatic acid)。

化合物 VI: 淡黄色粉末, 易溶于甲醇和氯仿的混合溶剂, 氯仿-浓硫酸(Salkowski)反应氯仿层显红色, 硫酸层呈现绿色荧光, 硫酸-甲醇显粉红色, EI-MS m/z : 635 $[M+H]^+$ 。 1H -NMR数据与化合物 IV 比较多出以下数据: 7.95 (d, $J=15.8$ Hz, H-b), 7.54 (d, $J=8.6$ Hz, H-2, 6), 7.17 (d, $J=8.6$ Hz, H-3, 5), 6.63 (d, $J=15.8$ Hz, H-a) 是 *p*-coumaroyl 的氢信号。 ^{13}C -NMR(100 MHz, DMSO) δ : 49.0 (C-1), 69.7 (C-2), 85.4 (C-3), 45.7 (C-4), 56.0 (C-5), 18.3 (C-6), 33.3 (C-7), 40.0 (C-8), 48.2 (C-9),

37.9(C-10), 24.0(C-11), 125.7(C-12), 139.8(C-13), 43.4(C-14), 27.9(C-15), 24.9(C-16), 47.9(C-17), 53.8(C-18), 40.5(C-19), 39.9(C-20), 31.5(C-21), 37.7(C-22), 20.5(C-23), 64.4(C-24), 16.8(C-25), 17.0(C-26), 23.9(C-27), 179.6(C-28), 17.5(C-29), 21.5(C-30)。p-coumaroyl: 126.3(C-1), 130.6(C-2,6), 116.8(C-3,5), 161.0(C-4), 145.6(C-a), 116.0(C-b), 168.2(C=O)。其波谱数据与文献报道基本一致^[8],故确定为3 β -(反式-p-香豆素酰基)-2 α ,24-二羟基-12-烯-28-乌苏酸[3 β -(trans-p-coumaroyloxy)-2 α ,24-dihydroxyurs-12-en-28-oic acid]。

化合物VI:淡黄色粉末,易溶于甲醇和氯仿的混合溶剂,氯仿-浓硫酸(Salkowski)反应氯仿层显红色,硫酸层呈现绿色荧光,硫酸-甲醇显粉红色,EI-MS m/z :635[M+H]⁺。¹H-NMR数据与化合物VI比较相似,可能为同一类化合物。¹³C-NMR(100 MHz,DMSO) δ :48.5(C-1),66.7(C-2),80.4(C-3),43.7(C-4),48.0(C-5),18.3(C-6),33.3(C-7),40.0(C-8),48.2(C-9),37.9(C-10),24.0(C-11),125.4(C-12),139.2(C-13),43.0(C-14),28.9(C-15),24.9(C-16),47.9(C-17),53.8(C-18),40.5(C-19),39.9(C-20),31.5(C-21),37.7(C-22),64.8(C-23),14.8(C-24),16.8(C-25),17.0(C-26),23.9(C-27),180.0(C-28),17.5(C-29),21.5(C-30)。p-coumaroyl:126.2(C-1),130.6(C-2,6),116.8(C-3,5),161.4(C-4),145.6(C-a),116.8(C-b),168.5(C=O)。其波谱数据与文献报道基本一致^[6],故确定为3 β -(反式-p-香豆素酰基)-2 α ,23-二羟基-12-烯-28-乌苏酸[3 β -(trans-p-coumar-

oyloxy)-2 α ,23-dihydroxyurs-12-en-28-oic acid]。

化合物VII:白色结晶,mp 234~236 °C,氯仿-浓硫酸(Salkowski)反应氯仿层显红色,硫酸层呈现绿色荧光,硫酸-甲醇显粉红色,EI-MS、¹H-NMR和¹³C-NMR数据与文献报道基本一致^[9],鉴定该化合物为熊果酸(ursolic acid)。

化合物IX:白色针状结晶(氯仿),溶于甲醇,mp 138~140 °C,茴香醛-硫酸喷雾后加热显紫色。在薄层板上与 β -谷甾醇对照品对照Rf值相同,测定混合熔点不下降,故鉴定该化合物为 β -谷甾醇(β -sitosterol)。

化合物X:白色无定形粉末,易溶于甲醇,mp 282~283 °C,Liebermann-Burchard反应阳性,Molish反应阳性,5%的硫酸甲醇液显紫色。化合物X与胡萝卜苷对照品进行TLC检视,Rf值相同,显色相同。鉴定该化合物为胡萝卜苷(daucosterol)。

参考文献:

- [1] 中国科学院中国植物志编辑委员会. 中国植物志 [M]. 北京: 科学出版社, 1984.
- [2] 全国中草药汇编编写组. 全国中草药汇编(上册) [M]. 北京: 科学出版社, 1975.
- [3] 袁珂, 俞莉. 真空薄膜浓缩装置的研制及应用研究 [J]. 分析化学, 2005, 33(9): 1358-1360.
- [4] 黄初升, 张壮鑫, 李干孙, 等. 毛花猕猴桃中的两个新三萜化合物 [J]. 云南植物研究, 1988, 10(1): 93-96.
- [5] Seo S. Carbon-13 NMR Spectra of urs-12-enes and application to structural assignments of components of *Isodon japonicus* Hara tissue cultures [J]. *Tetrahedron Lett*, 1975, 1: 7.
- [6] Yutaka S, Kazunori O, Noriaki M. Triterpenoids from the fruit galls of *Actinidia Polygama* [J]. *Phytochemistry*, 1992, 31(8): 2801-2804.
- [7] 张国林, 周正质, 李伯刚. 圆萼刺参的化学成分研究 [J]. 天然产物研究与开发, 1997, 9(4): 10-13.
- [8] Yutaka S, Kazunori O, Noriaki M, et al. Triterpenoids from the fruit galls of *Actinidia polygama* [J]. *Phytochemistry*, 1994, 35(2): 377-380.
- [9] 李春, 孙玉茹, 孙有富. 中药路路通化学成分的研究 [J]. 药学报, 2002, 37(4): 23-26.

白花蛇舌草中苷类成分的研究

斯建勇, 陈迪华, 潘瑞乐, 赵晓宏

(中国医学科学院 中国协和医科大学药用植物研究所, 北京 100094)

摘要:目的 研究白花蛇舌草 *Hedyotis diffusa* 的化学成分, 为阐明其有效成分提供依据。方法 利用硅胶柱色谱、HPLC 进行分离, 根据化合物的光谱数据(IR、UV、MS、¹H-NMR、¹³C-NMR)鉴定其结构。结果 从其乙醇提取物中分离得到9个苷类化合物, 分别鉴定为: 车叶草苷(asperuloside, I)、鸡屎藤次苷甲酯(scandoside methyl ester, II)、去乙酰车叶草酸甲酯(deacetyl asperulosidic acid methyl ester, III)、车叶草酸(asperulosidic acid, IV)、Z-6-O-p-阿魏酰鸡屎藤次苷甲酯(Z-6-O-p-feruloyl-scandosidemethyl ester, V)、E-6-O-p-阿魏酰鸡屎藤次苷甲酯(E-6-

收稿日期: 2007-06-10

基金项目: 科技部国家重点科技(攻关)项目(99-929-01-29)

作者简介: 斯建勇(1963-), 男, 博士, 硕士生导师。 Tel: (010)62899748 E-mail: jysi@implad.ac.cn