

中华猕猴桃根化学成分研究

陈晓晓, 杨尚军*, 白少岩

山东省医学科学院药物研究所 山东省罕见病重点实验室, 山东 济南 250062

摘要: 目的 研究中华猕猴桃 *Actinidia chinensis* 根中的化学成分。方法 采用硅胶柱色谱进行分离纯化, 通过波谱方法鉴定化合物的结构。结果 从中华猕猴桃根中分离并鉴定了 11 个化合物, 分别为 γ -奎尼酸内酯 (1)、硬脂酸葡萄糖苷 (2)、胡萝卜苷 (3)、表-儿茶素 (4)、2 α ,3 α ,24-三羟基-12-烯-28-乌苏酸 (5)、表科罗素酸 (6)、熊果酸 (7)、正丁基果糖苷 (8)、蔗糖 (9)、二十四烷酸 (10)、 β -谷甾醇 (11)。结论 化合物 1 为首次获得的新天然产物, 化合物 2、8 和 10 首次从该植物中分离得到。

关键词: 中华猕猴桃; 三萜类化合物; γ -奎尼酸内酯; 硬脂酸葡萄糖苷; 正丁基果糖苷

中图分类号: R284.1 文献标志码: A 文章编号: 0253-2670(2011)05-0841-03

Chemical constituents in root of *Actinidia chinensis*

CHEN Xiao-xiao, YANG Shang-jun, BAI Shao-yan

Key Laboratory of Rare and Uncommon Diseases, Institute of Materia Medica, Shandong Academy of Medical Sciences, Ji'nan 250062, China

Abstract: Objective To study the chemical constituents in the root of *Actinidia chinensis*. **Methods** The chemical constituents were isolated and purified by silica gel column and their structures were identified on the basis of spectral methods. **Results** Eleven compounds were isolated and identified as γ -quinide (1), stearyl- β -D-glucopyranoside (2), daucosterol (3), (-)-*epi*-catechin (4), 2 α ,3 α ,24-trihydroxy-12-en-28-oic acid (5), 3-*epi*-corosolic acid (6), ursolic acid (7), *n*-butyl- β -D-fructopyranoside (8), sucrose (9), lignoceric acid (10), and β -steriol (11). **Conclusion** Compound 1 is isolated for the first time as natural substance, and compounds 2, 8, and 10 are isolated from *A. chinensis* for the first time.

Key words: *Actinidia chinensis* Planch.; triterpenoids; γ -quinide; stearyl- β -D-glucopyranoside; *n*-butyl- β -D-fructopyranoside

中华猕猴桃根为猕猴桃科植物猕猴桃 *Actinidia chinensis* Planch. 的根, 又称为藤梨根。中华猕猴桃分布在中国东部, 主要分布在陕西、江西、湖南、湖北、福建、浙江、河南、安徽等省^[1]。中华猕猴桃根、根皮性寒、味苦涩, 具有活血消肿、祛风利湿、清热利尿、散热止血的功效, 可用于治疗肝炎、水肿、跌打损伤、风湿性关节炎、痢疾、丝虫病、胃癌、乳腺癌等^[2]。本实验对中华猕猴桃根的化学成分进行研究, 从乙醇提取物中分离鉴定了 11 个化合物, 分别为 γ -奎尼酸内酯 (1, γ -quinide)、硬脂酸葡萄糖苷 (2)、胡萝卜苷 (3)、表-儿茶素 (4)、2 α , 3 α , 24-三羟基-12-烯-28-乌苏酸 (5)、表科罗素酸 (6)、熊果酸 (7)、正丁基果糖苷 (8)、蔗糖 (9)、二十四烷酸 (10)、 β -谷甾醇 (11)。化合物 1 为首

次获得的新天然产物, 化合物 2、8 和 10 为首次从该植物中分离得到。

1 仪器、试剂与材料

X₄ 型显微熔点测定仪 (温度计未校正, 北京第三光学仪器厂); Nicolet 670 型红外光谱仪 (KBr 压片, Thermo Nicolet corporation); Agilent Trap VL 型质谱仪 (HP Agilent); Bruker Avance 600 型核磁共振仪 (瑞士 Bruker 公司)。柱色谱用硅胶 (300~400 目, 青岛腾海精细硅胶化工公司); 薄层色谱用硅胶 H、G 和 GF₂₅₄ (青岛海洋化工公司)。

样品采于湖北省神农架, 经北京大学尚明英教授鉴定为中华猕猴桃 *Actinidia chinensis* Planch. 的根; 试剂均为分析纯。

2 提取与分离

收稿日期: 2010-12-07

作者简介: 陈晓晓 (1984—), 女, 山东省齐河县人, 硕士研究生, 研究方向为天然药物化学。

*通讯作者 杨尚军 Tel: (0531)82919970 E-mail: yangsj118@tom.com

干燥中华猕猴桃根 8 kg, 搅碎, 用 6 倍量 95% 乙醇冷浸提取 3 次, 每次 3 d, 减压浓缩至提取液无醇味, 所得浸膏加适量水混悬, 依次用石油醚、醋酸乙酯、正丁醇各萃取 3 次, 各萃取液分别回收溶剂。醋酸乙酯提取物 178 g, 经反复硅胶柱色谱, 采用不同比例的二氯甲烷-甲醇和石油醚 (60~90 °C) - 丙酮洗脱, 得到化合物 2~7 和 10、11。正丁醇提取物 210 g, 经反复硅胶柱色谱, 采用不同比例的二氯甲烷-甲醇洗脱, 得化合物 1、8 和 9。

3 结构鉴定

化合物 1: 无色结晶 (二氯甲烷-甲醇), ESI-MS m/z : 196.8 $[M+Na]^+$, 172.5 $[M-H]^-$, 结合 1H -NMR 和 ^{13}C -NMR 确定该化合物分子式为 $C_7H_{10}O_5$ 。

IR ν_{max}^{KBr} (cm^{-1}): 3 463, 3 355, 3 241, 2 923, 1 794, 1 084, 1 055, 1 035, 743, 681。 1H -NMR (600 MHz, DMSO- d_6): δ 1.70 (1H, t, $J = 12$ Hz, H-2a), 1.85 (1H, m, H-2b), 3.50 (1H, ddd, $J = 11.2, 5.4, 6.8$ Hz, H-3), 3.81 (1H, t, $J = 4.5, 4.7$ Hz, H-4), 4.62 (1H, t, $J = 5.4, 5.4$ Hz, H-5), 2.25 (1H, d, $J = 11.4$ Hz, H-6a), 2.12 (1H, m, H-6b); ^{13}C -NMR (600 MHz, DMSO- d_6): δ 71.8 (C-1), 39.6 (C-2), 65.8 (C-3), 65.4 (C-4), 76.1 (C-5), 36.9 (C-6), 177.9 (C-7)。国外学者曾合成了该化合物^[3], 现根据 HSQC, HMBC 谱, 对其 C、H 信号进行了归属。故鉴定化合物 1 为 *r*-奎尼酸内酯, 为首次获得的新天然产物。

化合物 2: 白色粉末 (二氯甲烷-甲醇), ESI-MS m/z : 485 $[M+K]^+$ 。 IR ν_{max}^{KBr} (cm^{-1}): 3 397, 1 663, 2 918, 2 849, 1 470, 1 102, 1 080, 719。 1H -NMR (600 MHz, $CDCl_3$): δ 5.38 (1H, H-1'), 3.55~4.38 (6H, m, H-2'~H-6'), 此为葡萄糖上的 H 信号。2.04 (2H, t), 1.85 (2H, m), 1.25~1.66 (CH_2 , br s), 0.88 (3H, t, $J = 7.2$ Hz), 此为硬脂酸上的 H 信号。其 1H -NMR 数据与文献所报道的数据一致^[4], 故鉴定化合物 2 为硬脂酸葡萄糖苷。

化合物 3: 白色粉末 (二氯甲烷-甲醇), mp 295~297 °C。 IR ν_{max}^{KBr} (cm^{-1}): 3 384, 2 934, 2 858, 1 463, 1 379, 1 162, 1 075, 1 024。将该化合物与胡萝卜苷对照品共薄层层析, Rf 值和斑点显示颜色均一致, 且混合熔点不下降, 故鉴定化合物 3 为胡萝卜苷。

化合物 4: 无色结晶状物 (二氯甲烷-甲醇), mp 246~247 °C。 ESI-MS m/z : 290.9 $[M+H]^+$, 288.9 $[M-H]^-$ 。 1H -NMR (600 MHz, DMSO- d_6): δ 6.89 (1H, d, $J = 1.2, H-2'$), 6.68 (1H, d, $J = 7.8$ Hz, H-5'),

6.66 (1H, dd, $J = 7.8, 1.2$ Hz, H-6'), 5.89 (1H, d, $J = 2.4$ Hz, H-8), 5.72 (1H, d, $J = 2.4$ Hz, H-6), 4.69 (1H, d, $J = 3.6$ Hz, H-2), 4.00 (1H, m, H-3), 2.68 (1H, dd, $J = 4.2, 14.1$ Hz, H-4 α), 2.48 (1H, dd, $J = 3.6, 17.0$ Hz, H-4 β)。其 1H -NMR 数据与文献数据^[5]一致。故鉴定化合物 4 为表-儿茶素。

化合物 5: 白色粉末 (甲醇), mp 211~212 °C。 ESI-MS m/z : 511 $[M+Na]^+$, 487 $[M-H]^-$ 。 IR ν_{max}^{KBr} (cm^{-1}): 3 419, 1 698, 2 926, 1 456, 1 379, 1 032。 ^{13}C -NMR (600 MHz, C_5D_5N) 数据见表 1。上述 ^{13}C -NMR 数据和文献中的波谱数据^[6]基本符合, 故鉴定化合物 5 为 2 $\alpha, 3\alpha, 24$ -三羟基-12-烯-28-乌苏酸。

化合物 6: 白色粉末 (甲醇), ESI-MS m/z : 495 $[M+Na]^+$ 。 IR ν_{max}^{KBr} (cm^{-1}): 3 330, 2 919, 2 849, 1 691, 1 466, 1 378, 1 049。 ^{13}C -NMR (600 MHz, DMSO- d_6) 数据见表 1。上述 ^{13}C -NMR 数据和文献中的波谱数据^[7]基本符合, 故鉴定化合物 6 为表科罗素酸。

化合物 7: 白色粉末 (二氯甲烷-甲醇), ESI-MS m/z : 479 $[M+Na]^+$, 455 $[M-H]^-$ 。 IR ν_{max}^{KBr} (cm^{-1}): 3 529, 2 955, 2 871, 1 716, 1 454, 1 385, 1 123, 1 040。 ^{13}C -NMR (600 MHz, DMSO- d_6) 数据见表 1。上述 ^{13}C -NMR 数据和文献中的波谱数据^[8]基本符合, 所以鉴定化合物 7 为熊果酸。

化合物 8: 白色针状结晶 (甲醇), mp 266~270 °C。 ESI-MS m/z : 258.9 $[M+Na]^+$, 234.7 $[M-H]^-$ 。结合质谱、碳谱及氢谱, 推断该化合物分子式为 $C_{10}H_{20}O_6$ 。 1H -NMR 和 ^{13}C -NMR 中显示除了有一组糖信号外, 另外只有 4 个碳信号: C-1 (59.6), H-1 (3.50, 2H), C-2 (32.1), H-2 (1.46, 2H), C-3 (19.3), H-3 (1.33, 2H), C-4 (14.2), H-4 (0.87, t, 3H), 这是正丁基的信号。该糖有 2 个 CH_2 信号 (δ_C 62.3, 64.1), 且端基碳为季碳 (δ_C 100.4), 只有 6 碳酮糖如果糖、山梨糖才符合这些特点。酸水解后 TLC 检测为果糖, 所以此化合物为正丁基果糖苷。果糖部分波谱数据: 1H -NMR (600 MHz, DMSO- d_6): δ 3.38~3.75 (7H); ^{13}C -NMR (100 MHz, DMSO- d_6): δ 62.3 (C-1'), 100.4 (C-2'), 69.2 (C-3'), 69.6 (C-4'), 69.3 (C-5'), 64.1 (C-6')。以上数据与文献报道数据^[9]基本一致, 故鉴定化合物 8 为正丁基-*O*- β -D-吡喃果糖苷。

化合物 9: 无色粒状结晶 (甲醇-水), mp 186~187 °C。 ESI-MS m/z : 341 $[M-H]^-$ 。 IR ν_{max}^{KBr} (cm^{-1}):

表 1 化合物 5~7 的 ¹³C-NMR 谱(5: C₅D₅N, 6 和 7: DMSO)

Table 1 ¹³C-NMR data of compounds 5—7
(5 in C₅D₅N, 6 and 7 in DMSO)

碳位	5	6	7	碳位	5	6	7
1	42.5	41.6	32.6	16	24.6	23.8	23.7
2	66.0	65.1	26.9	17	47.9	47.5	46.9
3	73.9	76.2	76.7	18	53.3	52.8	52.2
4	45.0	38.8	38.4	19	39.2	38.9	38.9
5	49.2	47.5	54.7	20	39.2	38.0	39.4
6	18.6	17.9	17.9	21	30.8	30.6	30.1
7	33.7	32.6	36.4	22	37.2	36.7	38.1
8	39.9	38.1	39.9	23	23.6	27.9	28.1
9	47.8	47.2	46.7	24	65.0	16.9	15.1
10	38.3	38.1	36.2	25	17.2	14.4	15.9
11	23.6	23.4	23.2	26	17.1	16.6	16.8
12	125.3	124.9	124.5	27	23.6	23.4	22.7
13	139.0	138.7	138.1	28	179.7	178.7	178.2
14	43.0	41.6	41.5	29	16.9	16.9	16.9
15	28.4	29.1	27.4	30	21.1	21.5	20.9

3 561, 3 385, 3 335, 2 940, 2 913, 1 460, 1 430, 1 128, 1 069, 1 052, 999; ¹³C-NMR (600 MHz, DMSO-*d*₆): δ 104.4 (C-1), 83.0 (C-2), 77.4 (C-3), 74.7 (C-4), 60.9 (C-5), 62.6 (C-6), 92.2 (C-1'), 72.04 (C-2'), 73.28 (C-3'), 70.22 (C-4'), 73.28 (C-5'), 62.44 (C-6'). 以上数据与文献数据^[10]一致, 故鉴定化合物 9 为蔗糖。

化合物 10: 白色粉末(二氯甲烷), ESI-MS *m/z*: 391 [M+Na]⁺, 367 [M-H]⁻, 324, 310, 282, 255, 241。IR ν_{\max}^{KBr} (cm⁻¹): 2 917, 2 848, 1 705 (C=O), 1 463, 1 410, 1 310, 720 (*n*≥4), 以上数据符合饱和

长链脂肪酸特征, 故鉴定化合物 10 为二十四烷酸。

化合物 11: 白色针状结晶(石油醚-丙酮), mp 137.6~138.0 °C。ESI-MS *m/z*: 415 [M+H]⁺, 413 [M-H]⁻。IR ν_{\max}^{KBr} (cm⁻¹): 3 317, 2 960, 2 937, 2 867, 1 464, 1 382, 1 055。与 β-谷甾醇对照品共薄层色谱, R_f 值和斑点显示颜色均一致, 且混合熔点不下降。故鉴定化合物 11 为 β-谷甾醇。

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] 张菊明, 林佩芳, 何一中, 等. 中华猕猴桃多糖复合物的抗感染免疫作用 [J]. 中草药, 1986, 17(9): 402-408.
 [3] Scholz-Bottcher B M, Ernst L, Maiera H G. New stereoisomers of quinic acid and their lactones [J]. *Liebigs Ann Chem*, 1991, 10: 1029-1036.
 [4] 韦汉燕. 美味猕猴桃根石油醚与乙酸乙酯部位化学成分的研究 [D]. 广西: 广西中医学院, 2005.
 [5] 金哲雄, 曲中原. 山茶叶化学成分的研究 [J]. 中草药, 2010, 41(7): 1068-1071.
 [6] Kojima H, Ogura H. Configurational studies on hydroxyl groups at C-2, 3 and 23 or 24 of oleanene and ursene-type triterpenes by NMR spectroscopy [J]. *Phytochemistry*, 1989, 28(6): 1703-1710.
 [7] Kojima H, Ogura H. Terpenoids from *Prunella Vulgaris* [J]. *Phytochemistry*, 1986, 25(3): 729-733.
 [8] 付晓丽, 张立伟, 林文翰, 等. 满山红化学成分的研究 [J]. 中草药, 2010, 41(5): 704-707.
 [9] Zhang C Z, Xu X Z, Li C. Fructosides from *Cynomorium songaricum* [J]. *Phytochemistry*, 1996, 41(3): 975-976.
 [10] 杨 岚, 赵玉英, 屠呦呦. 莪果蕨贯众化学成分的研究 [J]. 中国中药杂志, 2003, 28(3): 278-279.