

小果蔷薇化学成分的研究

包海燕^{1,2}, 苗青^{1,2}, 沈阳¹, 朴淑娟¹, 宋少江², 林厚文¹, 吴兴文³ (1. 第二军医大学长征医院药学部, 上海 200003; 2. 沈阳药科大学中药学院, 辽宁 沈阳 110016; 3. 上海市闸北区中心医院药剂科, 上海 200070)

摘要 目的:研究小果蔷薇 *Rosa cymosa* Tratt 中的化学成分。方法:运用多种色谱方法对小果蔷薇中的化学成分进行分离,根据理化性质和波谱数据分析进行结构鉴定。结果:分离得到 6 个化合物,分别为 谷甾醇 (1), 2-羟基乌苏酸 (2), 蔷薇酸 (3), 胡萝卜苷 (4), 紫云英苷 (5), 翻白叶苷 A (6)。结论:化合物 1~6 均为从小果蔷薇中首次分离得到。

关键词 小果蔷薇;化学成分;提取分离;结构鉴定

中图分类号:R284 文献标识码:A 文章编号:1006-0111(2009)02-0101-03

Studies on chemical constituents of *Rosa cymosa*

BAO Hai-yan^{1,2}, MAO Qing^{1,2}, SHEN Yang¹, PAO Shu-juan¹, SONG Shao-jiang², LIN Hou-wen, WU Xing-wen³ (1. Department of Pharmacy, Changzheng Hospital, Second Military Medical University, Shanghai 200003, China; 2. School of Traditional Chinese Materia Medica, Shenyang Pharmaceutical University, Shenyang 110016, China; 3. Department of pharmacy, Shanghai Zhabei District Central Hospital, Shanghai 200070, China)

ABSTRACT Objective: To investigate the chemical constituents of *Rosa cymosa*. **Methods:** Multi-chromatographic methods were employed for the isolation and purification of *Rosa cymosa*. The structures were identified on the basis of chemical evidence and spectral data. **Results:** Six compounds were isolated and identified as -sitosterol (1), 2-hydroxyursolic acid (2), euscaphic acid (3), daucosterol (4), kaempferol-3-O- β -D-glucoside (5), potengriffoside A (6). **Conclusion:** Compounds 1~6 were all isolated from *Rosa cymosa* for the first time.

KEY WORDS *Rosa cymosa*; chemical constituents

小果蔷薇为蔷薇科蔷薇属植物小果蔷薇 *Rosa cymosa*, 别名山木香、鱼杆子、小金樱、白花七叶树、七姊妹。小果蔷薇为藤状灌木,长约 5 m,茎枝具硬钩状刺。多生长于海拔 250~1 300 m 的灌丛林缘、向阳山坡、路旁、溪边以及丘陵地带,广泛分布于江西、江苏、浙江、安徽、湖南、湖北、四川、云南、贵州、福建、广东、广西、台湾等省区^[1]。小果蔷薇以根、叶入药。其提取物除有显著的凝血作用外,对金黄色葡萄球菌、溶血性链球菌、变形杆菌和大肠杆菌有较强的抑制作用。根可外用敷患处,主治痈、疖、疮、疡以及烧伤、烫伤。叶外用适量,鲜品捣烂敷患处^[1]。小果蔷薇作为治疗烫伤的一种有效草药在民间广泛应用,但对其化学成分的研究很少,仅见对其中的多酚羟基糖苷、鞣质^[2]及精油^[3]成分的研究报道。为寻找小果蔷薇中的有效成分,作者对小果蔷薇叶中化学成分进行研究,从中分离鉴定了 6 个

化合物,分别为 谷甾醇 (1), 2-羟基乌苏酸 (2), 蔷薇酸 (3), 胡萝卜苷 (4), 紫云英苷 (5), 翻白叶苷 A (6)。化合物 1~6 均为从小果蔷薇中首次分离得到。

1 材料与仪器

1.1 仪器和试剂 SGW X-4 显微熔点仪 (上海精密科学仪器有限公司); Q-TOF micro 质谱仪测定; 质谱仪 (ESHMS) (英国质谱公司); ¹H-NMR 和 ¹³C-NMR Bruker AV-600 型核磁共振仪测定; 高效液相色谱仪 (Waters 公司 1525 HPLC 仪, 2996 PDA 检测器); 柱色谱所用担体: Sephadex LH-20 (20~80 μ m, Pharmacia Fine Chemical Co., Ltd.), Cosmosil ODS (40~80 μ m, Nacalai Tesque Inc.), 正相柱层析硅胶 (200~300 和 300~400 目)、薄层硅胶板 (烟台市芝罘黄务硅胶开发试验设计厂)。

1.2 材料 小果蔷薇 *Rosa cymosa* 样本 2006 年 5 月采集于湖南省邵阳市,由第二军医大学李红方老师鉴定。

基金项目:重大新药创制科技重大专项 (2009ZXJ09004-059)。

作者简介:包海燕 (1983-),女,硕士研究生。

通讯作者:吴兴文. Tel: (021) 56981429, E-mail: wxw902@yahoo.com.cn

1.3 提取与分离 小果蔷薇干燥叶 2.5 kg用 70%乙醇回流提取,提取液浓缩得浸膏(500 g),依次用石油醚、乙酸乙酯、正丁醇萃取,浓缩得到各萃取部分浸膏。乙酸乙酯层浸膏 80 g经减压硅胶柱色谱,用氯仿-甲醇(100:1, 50:1, 30:1, 10:1, 5:1, 1:1)梯度洗脱,得到 5个部分 E 1, E 2, E 3, E 4, E 5。E 1(1.6 g)部分,经硅胶柱色谱,用石油醚-丙酮梯度洗脱,得到化合物 1(20 mg)。E 3(2.8 g)部分,经硅胶柱色谱,以石油醚-丙酮梯度洗脱,得到 E 3-1 ~ E 3-3三个流份。E 3-1部分经 ODS开放柱色谱,以 70%的甲醇水洗脱,得到化合物 2(16 mg);E 3-2部分经硅胶柱色谱,用氯仿:甲醇(35:1)等度洗脱,然后经 HPLC反相柱色谱,以 75%的甲醇水洗脱,得到化合物 3(52 mg)。E 4经硅胶柱色谱,用氯仿-甲醇梯度洗脱得到 E 4-1 ~ E 4-4四个流份。E 4-2部分经反复硅胶柱色谱,依次用石油醚-丙酮,及氯仿-甲醇系统梯度洗脱,得到化合物 4(60 mg)。E 5部分进行快速减压柱色谱,用氯仿-甲醇梯度洗脱,得到 E 5-1 ~ E 5-5五个流份,E 5-1及 E 5-2部分分别经 Sephadex LH-20柱色谱,以 80%甲醇水洗脱并通过甲醇-水重结晶的方法分别得到化合物 5(25 mg)和 6(17 mg)。

2 结果

化合物 1:白色针晶(丙酮),mp 138 ~ 139, Liebmann-Burchard反应呈阳性,提示可能为三萜或者甾体类化合物。 $\text{IR}_{\text{max}}^{\text{KBr}}(\text{cm}^{-1})$: 3 435, 2 960, 2 867, 1 629, 1 465, 1 376。与已知化合物谷甾醇的红外光谱及标准图谱基本一致。且与谷甾醇标准品共薄层展开, R_f 值相同,混熔点不下降。因此推定化合物为谷甾醇。

化合物 2:白色粉末(甲醇),mp 253 ~ 255, Liebmann-Burchard反应呈阳性,提示该化合物可能为三萜或者甾体类的化合物。ESI-MS中给出分子量为 472,结合 $^1\text{H-NMR}$ 、 $^{13}\text{C-NMR}$ 推测其分子式为 $\text{C}_{30}\text{H}_{48}\text{O}_4$ 。在 $^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, CD_3OD)中有 5个甲基单峰信号(δ : 0.801, 0.845, 0.959, 1.010, 1.115),一个甲基(δ : 0.879(3H, d, $J=6$ Hz)的双峰信号,一个甲基(δ : 1.011)的宽单峰信号。在 $^{13}\text{C-NMR}$ (150 MHz, CD_3OD)中有两个烯碳(δ : 139.84, 126.65)信号,两个连氧碳原子(δ : 69.53, 84.49)信号。将波谱信号进行归属 $^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, CD_3OD): 0.801(3H, s), 0.845(3H, s), 0.879(3H, d, $J=6$ Hz), 0.959(3H, s), 1.010(3H, s), 1.011(3H, brs), 1.115(3H, s)。 $^{13}\text{C-NMR}$ (150 MHz,

CD_3OD): 48.7(C-1), 69.53(C-2), 84.49(C-3), 40.50(C-4), 56.69(C-5), 19.55(C-6), 31.81(C-7), 40.84(C-8), 48.7(C-9), 39.21(C-10), 24.45(C-11), 126.65(C-12), 139.84(C-13), 43.33(C-14), 29.21(C-15), 25.36(C-16), 49.22(C-17), 54.42(C-18), 40.46(C-19), 40.43(C-20), 34.25(C-21), 38.15(C-22), 29.33(C-23), 17.22(C-24), 17.50(C-25), 17.65(C-26), 24.10(C-27), C-28(180.2), 17.86(C-29), 21.57(C-30)。以上数据与文献^[4]报道的 2-羟基乌苏酸数据基本一致,故鉴定化合物 2为 2-羟基乌苏酸。

化合物 3:白色粉末(甲醇),mp 273 ~ 275, Liebmann-Burchard反应呈阳性。ESI-MS中给出分子量为 488,结合 $^1\text{H-NMR}$ 、 $^{13}\text{C-NMR}$ 推测其分子式为 $\text{C}_{30}\text{H}_{48}\text{O}_5$ 。在 $^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, CD_3OD)中,有 6个甲基(δ : 0.781, 0.863, 0.984, 0.984, 1.188, 1.367)的单峰信号及一个甲基(δ : 0.922(3H, d, $J=6.6$ Hz)的双峰信号。 $^{13}\text{C-NMR}$ (150 MHz, CD_3OD)中有两个烯碳(δ : 140.08, 129.36)信号和三个连氧碳信号(δ : 67.17, 80.11, 73.60)。将波谱信号进行归属 $^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, CD_3OD): 0.781(3H, s), 0.863(3H, s), 1.188(3H, s), 1.345(3H, s), 0.984(6H, s), 0.922(3H, d, $J=6.6$ Hz), 1.367(1H, s), 2.495(1H, s), 2.574(1H, m), 3.338(1H, s), 3.924(1H, m), 5.288(1H, t, $J=3.6$ Hz)。 $^{13}\text{C-NMR}$ (150 MHz, CD_3OD): 42.50(C-1), 67.17(C-2), 80.11(C-3), 39.46(C-4), 49.29(C-5), 19.29(C-6), 34.08(C-7), 41.27(C-8), 48.22(C-9), 39.38(C-10), 24.71(C-11), 129.36(C-12), 140.08(C-13), 42.75(C-14), 29.58(C-15), 26.62(C-16), 48.86(C-17), 55.09(C-18), 73.60(C-19), 43.09(C-20), 27.30(C-21), 39.02(C-22), 29.24(C-23), 22.46(C-24), 16.88(C-25), 17.55(C-26), 24.92(C-27), 182.31(C-28), 27.08(C-29), 16.60(C-30)。以上数据与文献^[5]报道的 2, 3, 19-三羟基乌苏-12烯-28酸数据基本一致,故鉴定化合物 3为 2, 3, 19-三羟基乌苏-12烯-28酸,即蔷薇酸。

化合物 4:白色粉末(甲醇),mp 287 ~ 289, Liebmann-Burchard反应阳性, Molish反应阳性。 $\text{IR}_{\text{max}}^{\text{KBr}}(\text{cm}^{-1})$: 3 000, 1 380, 1 370, 1 640, 1 035。经与胡萝卜苷标准样品比较, R_f , TLC完全一致,且

混合熔点不下降,故化合物 4 确定为胡萝卜苷。

化合物 5: 黄色粉末 (甲醇), mp 175 ~ 178, 盐酸镁粉反应呈阳性, Molish 反应呈阳性, 推测其为黄酮苷类化合物。ESIMS 给出分子量为 448, 结合 $^1\text{H-NMR}$ 、 $^{13}\text{C-NMR}$ 推测其分子式为 $\text{C}_{21}\text{H}_{20}\text{O}_{11}$ 。 $^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, DMSO-d_6) 中, δ : 8.021 (2H, d, $J = 8.4$ Hz), 6.866 (2H, d, $J = 8.4$ Hz) 及 6.379 (1H, s), 6.160 (1H, s) 信号表明该黄酮的 B 环有对位取代基, 而 A 环有间位偶合的两个氢。 $^{13}\text{C-NMR}$ (150 MHz, DMSO-d_6) 中出现一组糖信号: 100.92, 74.19, 76.41, 69.87, 77.45, 60.82。将波谱信号进行归属 $^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, DMSO-d_6): 8.021 (2H, d, $J = 8.4$ Hz, H-2', H-6'), 6.866 (2H, d, $J = 8.4$ Hz, H-3', H-5'), 6.379 (1H, s, H-8), 6.160 (1H, s, H-6), 5.437 (1H, d, $J = 7.8$ Hz, glc-1)。 $^{13}\text{C-NMR}$ (150 MHz, DMSO-d_6): 156.04 (C-2), 133.11 (C-3), 177.29 (C-4), 161.17 (C-5), 98.92 (C-6), 165.2 (C-7), 93.75 (C-8), 156.44 (C-9), 103.63 (C-10), 120.89 (C-1'), 130.82 (C-2'), 115.07 (C-3'), 159.92 (C-4'), 115.07 (C-5'), 130.82 (C-6'), 100.92 (glc-1), 74.19 (C-2), 76.41 (C-3), 69.87 (C-4), 77.45 (C-5), 60.82 (C-6)。以上数据与文献^[6]报道的紫云英苷数据基本一致, 故鉴定化合物 5 为紫云英苷。

化合物 6: 黄色粉末 (甲醇), mp 214 ~ 215, 盐酸镁粉反应呈阳性, Molish 反应呈阳性。ESIMS 给出分子量为 594。对比化合物 5, $^{13}\text{C-NMR}$ (150 MHz, DMSO-d_6) 中多出了对羟基桂皮酰的信号: 166.11, 113.60, 144.54, 124.89, 130.09, 115.70, 159.74, 130.09, 且糖上的仲碳信号向低场位移 2.1 ppm 个单位。将波谱信号进行归属 $^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, DMSO-d_6): 7.978 (2H, d, $J = 9$ Hz, H-2', H-6'), 6.845 (2H, d, $J = 9$ Hz, H-3', H-5'), 6.372 (1H, d, $J = 1.2$ Hz, H-8), 6.140 (1H, d, $J = 1.2$ Hz, H-6), 5.436 (1H, d, $J = 7.8$ Hz, glc-1), 6.101 (1H, d, $J = 15.6$ Hz, H-2'), 7.332 (1H, d, $J = 15.6$ Hz,

H-3'), 6.776 (2H, d, $J = 9$ Hz, H-5', H-9'), 7.358 (2H, d, $J = 9$ Hz, H-6', H-8')。 $^{13}\text{C-NMR}$ (150 MHz, DMSO-d_6): 156.31 (C-2), 133.02 (C-3), 177.35 (C-4), 161.11 (C-5), 98.72 (C-6), 164.16 (C-7), 93.62 (C-8), 156.37 (C-9), 103.81 (C-10), 120.72 (C-1'), 130.77 (C-2'), 115.04 (C-3'), 159.95 (C-4'), 115.04 (C-5'), 130.77 (C-6'), 100.94 (glc-1), 74.08 (C-2), 76.18 (C-3), 69.92 (C-4), 74.19 (C-5), 62.92 (C-6), 166.11 (C-1'), 113.60 (C-2'), 144.54 (C-3'), 124.89 (C-4'), 130.09 (C-5'), 115.70 (C-6'), 159.74 (C-7'), 115.70 (8'), 130.09 (C-9')。以上数据与文献^[6]报道的翻白叶苷 A 数据基本一致, 故鉴定化合物 6 为翻白叶苷 A。

3 讨论

小果蔷薇作为一种治疗烧烫伤的草药, 在民间应用广泛。但迄今为止, 对小果蔷薇的化学成分和生物活性的研究报道非常少。作者对小果蔷薇提取物的乙酸乙酯萃取部分进行了化学成分的系统分离, 鉴定了 6 个化合物结构。化合物 1 ~ 6 均为首次从该种植物中分离得到。对所得到的单体化合物的活性测试工作正在进行。

参考文献:

- [1] 陈树思. 小果蔷薇的开发利用 [J]. 资源开发与市场, 1999, 15 (1): 39.
- [2] Yoshida T, Feng WS, Okuda T. Two polyphenol glycosides and tannins from *Rosa cymosa* [J]. Phytochemistry, 1993, 32 (4): 1033.
- [3] 罗心毅. 小果蔷薇精油的化学成分 [J]. 云南植物研究, 1988, 10 (4): 483.
- [4] Fang JM, Wang KC, Cheng YS. Steroids and triterpenoids from *Rosa laevigata* [J]. Phytochemistry, 1991, 30 (4): 3383.
- [5] 鞠建华, 周亮, 林耕, 等. 枇杷叶中三萜成分及其抗炎、镇咳活性研究 [J]. 中国药学杂志, 2003, 38 (10): 752.
- [6] 钟海军, 陈纪军, 王惠英, 等. 翻白叶的化学成分 [J]. 中草药, 2000, 31 (7): 488.

收稿日期: 2008-05-08

(上接第 100 页)

- [3] Kicha AA, Kalinovsky AI, Levina EV, et al. Asterosaponin P₁ from the starfish *Patiria pectinifera* [J]. Tetrahedron Lett, 1983, 24 (36): 3893.
- [4] 张立新, 范晓, 石建功, 等. 海燕 *Asterina pectinifera* 化学成分研究 [J]. 中国海洋药物, 2004, 1: 6.
- [5] Ryuichi H, Yoko N, Tetsuya K, et al. $^1\text{H-NMR}$ spec-

troscopy and biological activities of polyhydroxylated steroids from the starfish *Asterina pectinifera* Müllerer Troscchel [J]. Liebigs Ann Chem, 1988: 1185.

- [6] 于德全, 杨峻山. 分析化学手册第七册 (第二版) [M]. 北京: 化学工业出版社: 2005.

收稿日期: 2008-04-15