

Table 1 Antifungal activities of compounds I, III, V and VI

Fungal strain (culture temperature and hour)	I	III	V	VI
<i>Cryptococcus neoformans</i> (37°C, 48 h)	-	-	-	+
<i>Candida albicans</i> (37°C, 48 h)	-	+	+	+
<i>Mucor globosus</i> (26°C, 48 h)	+	-	+	+
<i>Chaetomium globosum</i> (26°C, 48 h)	+	+	+	+
<i>Rhizopus nigricans</i> (26°C, 24 h)	-	-	+	-
<i>Scopulariopsis brevicatilis</i> (26°C, 48 h)	-	-	+	+

Inhibitory concentration was defined as follows: - = less than 1.0 mg/mL; + = more than 1.0 mg/mL.

Inoculation methods were performed as described in the literature¹

References

[1] 苏镜媛,张广文,李 核,等. 广藿香精油化学成分分析与抗菌

活性研究 [J]. 中草药, 2001, 32(3): 204-205.

- [2] Christopher O, Miles L M. Kinetics mechanism of the cyclization of 2', 6'-dihydroxychalcone and derivatives [J]. Chem Soc Perkin Trans II Polyace, 1989, (11): 1623-1632.
- [3] Lam J, Wrang P. Flavonoids, and polyacetylenes in *Dahlia tenuicaulis* [J]. Phytochemistry, 1975, 14(7): 1621-1623.
- [4] 张秀尧,凌罗庆,毛泉明,等. 西河柳化学成分的研究 [J]. 中草药, 1989, 20(3): 4-5.
- [5] Vidari G, Finzi P V, De Bernardi M. Flavonoids and quinones in stems of *Aframomum giganteum* [J]. Phytochemistry, 1971, 10(12): 3335-3338.
- [6] 关 玲,权丽辉,徐丽珍,等. 广藿香化学成分的研究 [J]. 中国中药杂志, 1994, 19(6): 356-358.
- [7] Herr W, Gibaja S, Bhat S V, et al. Dihydroflavonols and other flavonoids of *Eupatorium* species [J]. Phytochemistry, 1972, 11(9): 2859-2863.
- [8] 李文魁,李英和,杨峻山,等. 瓜子金化学成分的研究 [J]. 天然产物研究与开发, 1996, 8(3): 1-4.

木莓根部化学成分的研究

赵卫权, 董生, 王明奎

(中国科学院成都生物研究所, 四川 成都 610041)

摘要: 目的 研究木莓根部的化学成分。方法 采用正、反相硅胶柱层析分离纯化, 通过理化性质和光谱分析鉴定其化学结构。结果 从木莓根部甲醇提取物中分离并鉴定了 10 个化合物, 它们分别为: 胡萝卜苷 (I)、乌苏酸 (II)、 β , 1 α -二羟基-2-氧-乌苏-12-烯-28-酸 (III)、 2α , β , 2 3α -三羟基乌苏-12, 18-二烯-28-酸 (IV)、 2α , β , 2 3α -三羟基乌苏-12, 19-二烯-28-酸 (V)、 2α , β , 1 α , 2 3α -四羟基齐墩果-12-烯-28-酸 (VI)、 2α , β -二羟基乌苏-12, 18-二烯-28-酸 (VII)、 2α , β , 1 α -三羟基乌苏-12-烯-28-酸 (VIII)、 2α , β , 1 α -三羟基齐墩果-12-烯-28-酸 (IX) 和蔷薇酸 (X)。结论 以上成分均为首次从该植物中分得。

关键词: 木莓; 悬钩子属; 三萜

中图分类号: R284.1 文献标识码: A 文章编号: 0253-2670(2001)10-0874-03

Studies on chemical constituents in radicular part of *Rubus swinhoei*

ZHAO Wei-quan, DING Li-sheng, WANG Ming-kui

(Chengdu Institute of Biology, Chinese Academy of Sciences, Chengdu Sichuan 610041, China)

Key words *Rubus swinhoei* Hance; *Rubus* L.; triterpenoids

木莓 *Rubus swinhoei* Hance 系蔷薇科悬钩子属植物, 主要分布在陕西、江苏、安徽、浙江、福建、湖北、湖南、台湾、广东、广西、四川、云南等。其根有凉血止血、活血调经、收敛解毒之功效, 用于牙痛、疮漏、疗肿疮肿、月经不调等症状^[1], 但其药用成分未见报道。为探索该植物的有效成分, 揭示其生理活性物质, 使之在中医临床上应用更为广泛, 并为悬钩子属药用植物活性成分的研究以及深层次开发提供基

础资料, 本文对木莓根部甲醇提取物的化学成分进行了初步研究, 结果显示其中主要成分为三萜类化合物和鞣质。我们已经报道了其中一个结构新颖的三萜成分木莓酸的结构^[2]。本文继续报道其余的 10 个成分。它们分别是: 胡萝卜苷 (daucosterol, I)、乌苏酸 (ursolic acid, II)、 β , 1 α -二羟基-2-氧-乌苏-12-烯-28-酸 (2-oxo-pomolic acid, III)、 2α , β , 2 3α -三羟基乌苏-12, 18-二烯-28-酸 (pinfaenoic acid,

收稿日期: 2000-08-30

基金项目: 四川省青年科技基金会资助

作者简介: 赵卫权 (1975-), 男, 江苏六合人, 助理工程师, 硕士。1997年 6 月毕业于南京大学生物系获学士学位, 2000 年于中科院成都生物研究所获硕士学位, 研究方向为植物化学。现在成都军区防化技术大队工作。Tel (028) 6684044 E-mail weiquanzha@163.com

IV) α , β , 2 α -三羟基乌苏-12, 19-二烯-28-酸 (i-aspinfaenic acid, V) α , β , 19 α , 23 α -四羟基齐墩果-12-烯-28-酸 (arjungenin, VI) α , β -二羟基乌苏-12, 18-二烯-28-酸 (goreishic acid, VII) α , β , 19 α -三羟基乌苏-12-烯-28-酸 (tormic acid, VIII) α , β , 19 α -三羟基齐墩果-12-烯-28-酸 (arjunolic acid, IX)和蔷薇酸 (euscapic acid, X) 以上成分均为首次从该植物中分得。

1 实验部分

1.1 植物来源及仪器: 植物样品采自重庆南川县金佛山(海拔 1 000 m左右),由重庆市药物种植研究所刘正宇副研究员鉴定。

熔点用 XRC-1型显微熔点仪测定,温度计未校正;核磁用 Bruker AC-300P和 Avance DMX-500核磁共振仪测定,TMS为内标;层析用硅胶和硅胶 HPTLC为青岛海洋化工厂产品;MCI(37-75 μ m)为三菱化工产品;Lobar PR-18, Si 60及相应的 HPTLC为 Merck产品。

1.2 提取与分离: 木莓干燥根部 5.0 kg,粉碎后用 MeOH室温浸提 3次,减压回收 MeOH后得浸膏 488 g 取 446 g浸膏分散于 H₂O中,EtOAc萃取得萃取物 121.5 g 取 98 g在适量热 MeOH中溶解后,加等体积 H₂O及少量环己烷沉淀,将沉淀与水相蒸干后分别重复沉淀两次。沉淀物进行正相、反相柱层析分离,正相柱洗脱剂为石油醚-丙酮,氯仿-甲醇,氯仿-丙酮,氯仿-乙醚,氯仿-乙醚-甲醇;反相柱洗脱剂为甲醇-水。分离得到化合物I (80 mg),II (50 mg),III (70 mg),VI (70 mg),VII (13 mg),X (40 mg)以及IV和V (50 mg),VIII和IX (230 mg)的混合物。

1.3 结构鉴定

化合物I: 白色粉末,在紫外灯下(254 nm)不显色,mp 276 $^{\circ}$ C~278 $^{\circ}$ C。多种溶剂系统 TLC的 R_f值与标准品胡萝卜苷一致,混合熔点不下降。

化合物II: 白色粉末,在紫外灯(254 nm)不显色,硫酸显色为红色,多种溶剂系统 TLC的 R_f值与乌苏酸标准品一致。

化合物III~IX: 白色粉末,碳谱数据见表 1

化合物X: 白色粉末,mp 270 $^{\circ}$ C~271 $^{\circ}$ C。碳谱数据见表 1

2 结果与讨论

化合物I、II与标准品比较分别鉴定为乌苏酸和胡萝卜苷。

化合物III: 白色粉末,在紫外灯(254 nm)下无

荧光,碳谱数据显示该化合物有 30个碳信号,推测为三萜类化合物。¹³CNMR中 δ_c 140.2和 δ_c 128.7显示该化合物为乌苏烷型三萜; δ_c 73.5(s)显示 19位碳可能接有 α 型羟基; δ_c 83.7说明另一羧基存在, δ_c 182.2显示有一羟基存在, δ_c 212.7显示有一酮基存在。DEPT谱显示该化合物含 7个伯碳,8个仲碳,6个叔碳,9个季碳。与文献^[3]报道的 2-oxo-pomolic acid碳谱数据一致,鉴定化合物III为 2-oxo-pomolic acid

表 1 化合物III~X的¹³CNMR光谱数据(pyridine-d₅)

C位	III ^a	IV	V	VI	VII	VIII	IX	X
1	54.4(q)	45.3	47.1	47.4	48.5	48.3	47.6	42.9(q)
2	212.7(s)	66.5	66.5	69.0	68.7	68.7	68.7	66.2(d)
3	83.7(d)	78.2	80.0	78.3	83.8	83.9	83.9	79.4(d)
4	44.6(s)	43.9	43.1	43.6	39.5	38.7	39.9	38.8(d)
5	55.8(d)	48.5	50.0	48.2	56.1	56.1	56.1	48.8(d)
6	19.9(q)	19.1	19.1	18.8	18.9	19.1	19.0	18.6(q)
7	33.8(q)	34.9	34.1	33.6	35.1	33.6	33.4	33.5(q)
8	41.4(d)	39.6	39.9	40.1	40.0	40.5	40.1	40.6(s)
9	46.5(d)	48.1	48.1	48.5	48.4	47.9	48.5	47.6(d)
10	42.9(s)	38.4	38.4	38.5	38.5	40.9	38.7	38.7(s)
11	24.6(q)	32.0	32.0	28.8	23.6	24.2	29.2	24.1(q)
12	128.7(d)	126.1	127.4	123.5	125.9	128.0	123.9	128.0(d)
13	140.2(s)	139.6	138.7	145.0	139.5	140.0	145.0	140.0(s)
14	41.4(s)	35.6	44.1	42.2	45.1	42.4	42.2	42.1(s)
15	29.6(d)	29.3	28.8	29.2	29.2	29.4	29.2	29.4(q)
16	26.5(d)	22.3	22.3	24.3	27.1	26.4	24.9	26.4(q)
17	48.2(s)	49.9	47.1	46.0	49.8	47.9	46.1	48.3(s)
18	55.0(d)	135.5	50.9	44.8	136.3	54.6	44.9	54.6(d)
19	73.5(s)	134.8	129.3	81.3	-	72.7	81.3	72.7(s)
20	43.0(d)	43.9	124.1	35.7	34.8	42.2	35.8	42.4(d)
21	27.0(q)	27.2	33.7	28.4	31.9	27.2	28.9	27.1(d)
22	38.8(q)	35.0	26.5	33.1	35.6	38.5	33.7	38.5(q)
23	29.6(t)	69.2	69.2	66.6	29.4	29.4	28.4	29.5(t)
24	17.2(t)	14.6	14.6	14.3	17.8	16.8	17.6	22.3(t)
25	16.7(t)	18.4	17.6	17.7	17.7	16.9	16.9	16.8(t)
26	17.1(t)	18.6	18.5	17.3	18.4	17.7	17.6	17.3(t)
27	24.7(t)	23.8	24.0	24.9	22.2	24.8	24.3	24.7(t)
28	182.2(s)	178.9	180.1	181.0	179.0	180.7	181.0	180.7(s)
29	27.3(t)	19.9	20.8	29.2	19.7	27.0	29.2	27.0(t)
30	16.6(t)	18.6	18.1	24.9	19.0	17.3	24.9	16.7(t)

^a CD₃OD

化合物IV和V: 白色粉末,在紫外灯(254 nm)下于 GF₂₅₄薄层板上观察到一个紫红色斑点,碳谱数据显示该化合物为两个结构非常相似的三萜类化合物,并且从峰高上分析两化合物含量不等。相对较高一组峰 δ_c 126.1, 139.6, 135.5, 134.8显示该化合物为乌苏酸型三萜,与 goreishic acid I的碳谱数据^[5]比较,发现其 C, D, E环双键化学位移一致,12, 18位的共轭双键使其在紫外灯下可观察到荧光;相对较低的一组峰 δ_c 127.4, 138.7, 129.3, 124.1显示该化合物为乌苏酸型三萜,因此IV和V可能是双键异

构体。在 $\delta_c 60\sim 85$ 区间,这两个化合物的羟基碳峰重合在一起,说明这两个化合物 A, B, C 环相同,只是 D, E 环有差异。与文献^[4]报道的化合物 pinfaenoic acid (α , β , 2α -trihydroxy urs-12, 18-dien-28-oic acid)和 isopinfaenoic acid (α , β , 2α -trihydroxy urs-12, 19-dien-28-oic acid)的碳谱数据吻合,故鉴定 IV 为 pinfaenoic acid; V 为 isopinfaenoic acid

化合物 VI: 白色粉末,在紫外灯 (254 nm) 下无荧光,碳谱数据显示该化合物为三萜类 $\delta_c 123.5$ 和 145.0 两峰示其为齐墩果烷型三萜;在 $\delta_c 60\sim 85$ 区间有 4 个峰, $\delta_c 81.3$ (d) 为齐墩果烷型三萜 19α 构型羟基碳的常见化学位移值; $\delta_c 66.6, 69.0, 78.3$ 三个峰表明该化合物 2 位和 3 位分别有一个羟基,以及另一个其他位置的羟基。查阅含 4 个羟基的齐墩果烷型三萜酸的文献,发现该化合物碳谱数据与文献^[5,6]报道的化合物 arjungenin (α , β , 19α , 23 -tetrahydroxy olean-12-en-28-oic acid)的碳谱数据完全一致,鉴定化合物 VI 为 arjungenin

化合物 VII: 白色粉末,在紫外灯 (254 nm) 下于 GF₂₅₄ 薄层板上显紫红色,碳谱数据只显示出 29 个峰,但是根据其分离过程中的特征可以判断出该化合物属于三萜类 $\delta_c 125.9, 139.5, 136.3$ 显示该化合物为乌苏烷型三萜,另一个双键的碳信号被溶剂掩盖。 $\delta_c 68.7$ 和 83.6 示 A 环两羟基可能为 α , β 羟基构型。与文献^[5]报道化合物 goreishic acid I (α , β -dihydroxy urs-12, 18-dien-28-oic acid)碳谱数据比较完全一致,鉴定化合物 VII 为 goreishic acid I

化合物 VIII 和 IX: 白色粉末,紫外灯 (254 nm) 下不显色,碳谱数据显示该化合物为两个结构非常相似的二萜类化合物,并且从峰高上分析两化合物含量不等。在 $\delta_c 120\sim 150$ 区间有 $\delta_c 145.0, 140.0, 128.0, 123.4$ 四峰,并且 $\delta_c 145.0$ 和 123.4 两峰明显高于 140.0 和 128.0 两峰,说明量多者 (VIII) 为齐墩果烷型三萜;量少者 (IX) 为乌苏烷型三萜。在 $\delta_c 60\sim 85$ 区间有四个峰,其中 $\delta_c 81.3$ 为齐墩果烷型三萜 19α 构型羟基碳的常见化学位移值; $\delta_c 72.7$ 为乌苏烷型三萜 19α 构型羟基碳的常见化学位移值; $\delta_c 83.9$ 和 68.7 常为上述两类三萜的 α , β 羟基碳的化学位

移值。因此这对混合物确定为 VIII 与文献^[7]报道的化合物 arjunic acid (α , β , 19α -trihydroxy olean-12-en-28-oic acid) 一致; IX 与文献^[8]报道的化合物 tormetic acid (α , β , 19α -trihydroxy urs-12-en-28-oic acid) 碳谱数据一致

化合物 X: 白色粉末,在紫外灯 (254 nm) 下不显色,硫酸显色呈蓝色,碳谱数据显示该化合物有 30 个碳信号,推测为三萜类化合物 $^{13}\text{C NMR}$ 中 $\delta_c 140.0, 128.0$ 显示该化合物为乌苏烷型三萜, $\delta_c 66.2, 79.4$ 表明 2, 3 位碳可能有 α 型羟基, $\delta_c 72.7$ 表明 19 位碳可能接有 α 型羟基, $\delta_c 180.7$ 表明有一羟基存在,故推测其结构为 α , β , 19α -trihydroxy urs-12-en-28-oic acid 与文献^[9]报道的化合物蔷薇酸 (euscaphic acid) 碳谱数据比较完全一致

悬钩子属植物在民间常用作治疗烧伤的验方,不但能生肌止痛,而且愈后不留疤痕。现代研究证明其中的三萜酸有抗多种细菌和真菌的效果,并且没食子酸与其有协同作用^[10]。鞣质类对创伤表面有收敛作用。我们研究证明木莓含有大量的三萜酸和鞣质,说明该植物也将是一种治疗烧伤的有效药物

参考文献:

- [1] 张惠源. 中国中药资源志要 [M]. 北京: 科学出版社, 1994.
- [2] Zho W Q, Ding L S, Zhang Q, *et al.* A novel triterpene from *Rubus swinhoei* [J]. Chin Chem Lett, 2001, 12(3): 245-246.
- [3] 刘向前, 贾忠建. 高山地榆的化学成分研究 [J]. 中草药, 1993, 24(9): 451-454.
- [4] Durham D G, Liu L X, Richards R M E. Unsaturated E-ring triterpenoids *Rubus pinfaensis* [J]. Phytochemistry, 1996, 42(2): 505-508.
- [5] Mahato S B, Kunda A P. $^{13}\text{C NMR}$ spectra of pentacyclic triterpenoids - A compilation and some salient features [J]. Phytochemistry, 1994, 37(6): 1517-1575.
- [6] Nandy A K, Podder G, Sahu N P, *et al.* Triterpenoids and their glucosides from *Terminalia bellerica* [J]. Phytochemistry, 1989, 28(10): 2769-2772.
- [7] Delgado M C C, Silea M S D, Fo R B. 3E-hydroxy-21E-E-cinnamoyloxyolean-12-en-28-oic acid, a triterpenoid from *Enterolobium contortisiliquum* [J]. Phytochemistry, 1984, 23(10): 2289-2292.
- [8] 甘露, 赵玉英, 张俊华, 等. 粗叶悬钩子三萜类化合物的分离鉴定 [J]. 中国中药杂志, 1998, 23(6): 361-362.
- [9] Durham D G, Liu X J, Richard R M E. A triterpene from *Rubus pinfaensis* [J]. Phytochemistry, 1994, 36(6): 1469-1472.
- [10] Richards R M E, Durham D G, Liu X. Antibacterial activity of compounds from *Rubus pinfaensis* [J]. Planta Med, 1994, 60(5): 471-473.