

深裂锈毛莓氯仿部位的化学成分研究

黄艳^{1,2}, 梁冰^{1,2}, 刘元^{1,2*}, 刘布鸣^{1,2}, 宋志钊^{1,2}, 韦韡^{1,2}, 林霄^{1,2}, 文志云^{1,2}

1. 广西中医药研究院, 广西 南宁 530022

2. 广西中药质量标准研究重点实验室, 广西 南宁 530022

摘要: 目的 研究深裂锈毛莓氯仿部位的化学成分。方法 采用硅胶柱色谱和重结晶方法进行分离纯化, 根据化合物的理化性质和波谱数据鉴定其结构。结果 分离得到5个化合物, 分别鉴定为2 α ,3 β ,19 α -三羟基乌苏-12-烯-23-羧酸-28-*O*- β -D-吡喃葡萄糖酯(1)、2 α ,3 β ,19 α -三羟基乌苏-12-烯-28-酸(2)、2 α ,3 β ,19 α -三羟基乌苏-12-烯-23,28-二酸(3)、pseudosanguidiogenin A(4)、 β -谷甾醇(5)。结论 所有化合物均为首次从该植物中分离得到。

关键词: 深裂锈毛莓; 2 α ,3 β ,19 α -三羟基乌苏-12-烯-23-羧酸-28-*O*- β -D-吡喃葡萄糖酯; 2 α ,3 β ,19 α -三羟基乌苏-12-烯-28-酸

中图分类号: R284.1 **文献标志码:** A **文章编号:** 1674-5515(2013)03-0282-03

DOI: 10.7501/j.issn.1674-5515.2013.03.005

Chemical constituents in chloroform fraction from roots and rhizomes of *Rubus reflexus* var. *lanceolobus*

HUANG Yan^{1,2}, LIANG Bing^{1,2}, LIU Yuan^{1,2}, LIU Bu-ming^{1,2}, SONG Zhi-zhao^{1,2}, WEI Wei^{1,2}, LIN Xiao^{1,2}, WEN Zhi-yun^{1,2}

1. Guangxi Institute of Chinese Medicine & Pharmaceutical Science, Nanning 530022, China

2. Guangxi Key Laboratory of Traditional Chinese Medicine Quality Standards, Nanning 530022, China

Abstract: Objective To study the chemical constituents in the chloroform fraction from the roots and rhizomes of *Rubus reflexus* var. *lanceolobus*. **Methods** The chemical constituents were separated and purified by silica gel column chromatography and recrystallization, and their structures were identified by physicochemical characteristics and spectral features. **Results** Five compounds were isolated and identified as 2 α ,3 β ,19 α -trihydroxyurs-12-en-23-carboxyl-28-*O*- β -D-glucopyranosyl ester (1), 2 α ,3 β ,19 α -trihydroxyurs-12-en-28-oic acid (2), 2 α ,3 β ,19 α -trihydroxyurs-12-en-23,28-dioic acid (3), pseudosanguidiogenin A (4), and β -sitosterol (5). **Conclusion** All the compounds are isolated from this plant for the first time.

Key words: *Rubus reflexus* Ker var. *lanceolobus* Metc.; 2 α ,3 β ,19 α -trihydroxyurs-12-en-23-carboxyl-28-*O*- β -D-glucopyranosyl ester; 2 α ,3 β ,19 α -trihydroxyurs-12-en-28-oic acid

深裂锈毛莓系蔷薇科植物深裂锈毛莓 *Rubus reflexus* Ker var. *lanceolobus* Metc.的根、茎, 为传统瑶药“七十二风”中的七爪风^[1], 别名七爪风、七指风、出山虎、老虎爪, 分布于浙江、江西、广西、广东、湖北、湖南等省区。具有祛风除湿、强筋骨、收敛止血、活血调经之功效, 传统用于治疗月经不调、血崩、风湿骨痛、关节痛、四肢麻痹瘫痪、肺结核咳嗽、痢疾、呕吐、腹泻、小儿疳积。周小雷等^[2]对七爪风的化学成分进行了预实验研究, 结果表明其根及茎中可能含有三萜、甾体、糖类、苷类

和有机酸等化学成分。本实验对深裂锈毛莓氯仿部位的化学成分进行了研究, 分离得到5个化合物, 分别鉴定为2 α ,3 β ,19 α -三羟基乌苏-12-烯-23-羧酸-28-*O*- β -D-吡喃葡萄糖酯(1)、2 α ,3 β ,19 α -三羟基乌苏-12-烯-28-酸(2)、2 α ,3 β ,19 α -三羟基乌苏-12-烯-23,28-二酸(3)、pseudosanguidiogenin A(4)、 β -谷甾醇(5)。所有化合物均为首次从该植物中分离得到。

1 仪器与材料

X—4 熔点仪(上海精科物理光学仪器厂); RE—52A 旋转蒸发仪型(上海亚荣生化仪器厂); Bruker

收稿日期: 2013-04-16

基金项目: 广西科技攻关项目(桂科攻11107010-3-4); 广西青年基金资助项目(桂科基0991041)

作者简介: 黄艳(1987—), 女, 广西合浦人, 助理研究员, 从事中药、天然药化学成分与质量标准研究。Tel: (0771)5883405 E-mail: hy2002-2006@163.com

*通信作者 刘元, 女, 高级实验师, 从事中药药理学研究与新药开发。Tel: (0771)5868275 E-mail: liuyuan0821@vip.163.com

DRX—500 MHz 超导核磁共振仪、Bruker AM—400 MHz 超导核磁共振仪 (Bruker 公司); Agilent 5973N 气相色谱/四级杆质谱联用仪 (Agilent 公司); 柱色谱和薄层色谱用硅胶 (青岛海洋化工厂); 所用试剂均为分析纯。

深裂锈毛莓干燥根茎, 采集于广西金秀, 经广西中医药研究院中药研究所黄云峰助理研究员鉴定为蔷薇科植物深裂锈毛莓 *Rubus reflexus* Ker var. *lanceolobus* Metc. 的干燥根茎。

2 提取与分离

深裂锈毛莓根茎部药材 9.85 kg, 阴干、粉碎, 80%乙醇加热回流提取 3 次, 每次 2 h, 合并提取液, 减压回收乙醇得浸膏 5.08 kg。依次用石油醚、氯仿、醋酸乙酯、正丁醇萃取, 回收溶剂后分别得各部位 47.8、216.3、77.1、248.2 g。取氯仿部位 216.3 g 经硅胶柱色谱氯仿—甲醇 (100:0~0:100) 梯度洗脱, 得 275 个流份 (1 000 mL/份), 第 31~43 流份经氯仿—甲醇 (95:5) 反复重结晶得化合物 5 (145 mg); 第 61~62 流份经硅胶柱色谱氯仿—甲醇 (85:15)、醋酸乙酯—丙酮 (8:2) 洗脱, 得化合物 2 (42 mg)、化合物 3 (31 mg); 第 189~196 流份经硅胶柱色谱氯仿—甲醇 (70:30)、醋酸乙酯—丙酮 (7:3) 洗脱, 得化合物 1 (38 mg)、化合物 4 (109 mg)。

3 结构鉴定

化合物 1: 白色针状结晶 (MeOH), mp 255~257 °C。Liebermann-Burchard 反应呈阳性; $^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, $\text{C}_5\text{D}_5\text{N}$) δ : 6.29 (1H, d, $J=8.4$ Hz, H-1'), 5.53 (1H, m, H-12), 4.62 (1H, d, $J=9.6$ Hz, H-3), 4.30 (1H, m, H-2), 2.92 (1H, s, H-18), 1.78 (3H, s, CH_3 -27), 1.62 (3H, s, CH_3 -24), 1.37 (3H, s, CH_3 -29), 1.21 (3H, s, CH_3 -26), 1.15 (3H, s, CH_3 -25), 1.06 (3H, d, $J=6.6$ Hz, CH_3 -30); $^{13}\text{C-NMR}$ (150 MHz, $\text{C}_5\text{D}_5\text{N}$) δ : 180.0 (C-23), 176.9 (C-28), 139.2 (C-13), 128.1 (C-12), 95.8 (C-1'), 81.0 (C-3), 79.2 (C-5'), 78.9 (C-3'), 74.0 (C-2'), 72.6 (C-19), 71.2 (C-4'), 68.6 (C-2), 62.3 (C-6'), 54.7 (C-4), 54.3 (C-18), 52.2 (C-5), 48.5 (C-1), 48.2 (C-9), 42.0 (C-14), 41.8 (C-20), 40.6 (C-8), 38.5 (C-10), 37.6 (C-22), 33.4 (C-7), 28.7 (C-15), 26.9 (C-29), 26.6 (C-16), 26.2 (C-21), 24.4 (C-11), 24.2 (C-27), 21.4 (C-6), 17.4 (C-25), 17.3 (C-26), 16.6 (C-30), 13.4 (C-24)。以上数

据与文献报道^[3]一致, 故鉴定化合物 1 为 2 α ,3 β ,19 α -三羟基乌苏-12-烯-23-羧酸-28-*O*- β -D-吡喃葡萄糖酯。

化合物 2: 白色粉末, mp 222~224 °C。Liebermann-Burchard 反应呈阳性; $^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, $\text{C}_5\text{D}_5\text{N}$) δ : 0.90 (3H, s, CH_3), 0.98 (3H, s, CH_3), 1.10 (3H, s, CH_3), 1.11 (3H, d, $J=7.1$ Hz, CH_3 -30), 1.26 (3H, s, CH_3), 1.42 (3H, s, CH_3), 1.64 (3H, s, CH_3), 3.04 (1H, s, H-18), 3.12 (1H, td, $J=9.2$ 、4.5 Hz, H-2), 3.76 (1H, d, $J=9.2$ Hz, H-3), 5.58 (1H, m, H-12); $^{13}\text{C-NMR}$ (150 MHz, $\text{C}_5\text{D}_5\text{N}$) δ : 43.1 (C-1), 66.1 (C-2), 79.4 (C-3), 38.8 (C-4), 48.8 (C-5), 18.6 (C-6), 33.6 (C-7), 40.6 (C-8), 47.7 (C-9), 38.7 (C-10), 24.4 (C-11), 128.0 (C-12), 140.0 (C-13), 42.0 (C-14), 29.5 (C-15), 26.4 (C-16), 48.3 (C-17), 54.6 (C-18), 72.7 (C-19), 42.0 (C-20), 27.0 (C-21), 37.6 (C-22), 29.1 (C-23), 22.3 (C-24), 16.8 (C-25), 17.3 (C-26), 24.7 (C-27), 180.1 (C-28), 27.1 (C-29), 16.7 (C-30)。以上数据与文献报道^[4]一致, 故鉴定化合物 2 为 2 α ,3 β ,19 α -三羟基乌苏-12-烯-28-酸。

化合物 3: 白色粉末, Liebermann-Burchard 反应呈阳性; $^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, $\text{C}_5\text{D}_5\text{N}$) δ : 0.90 (3H, s, CH_3), 0.98 (3H, s, CH_3), 1.10 (3H, s, CH_3), 1.11 (3H, d, $J=7.1$ Hz, CH_3 -30), 1.26 (3H, s, CH_3), 1.42 (3H, s, CH_3), 1.64 (3H, s, CH_3), 3.04 (1H, s, H-18), 3.12 (1H, td, $J=9.2$ 、4.5 Hz, H-2), 3.76 (1H, d, $J=9.2$ Hz, H-3), 5.58 (1H, m, H-12); $^{13}\text{C-NMR}$ (150 MHz, $\text{C}_5\text{D}_5\text{N}$) δ : 48.1 (C-1), 68.6 (C-2), 81.0 (C-3), 54.7 (C-4), 52.2 (C-5), 21.3 (C-6), 33.2 (C-7), 40.4 (C-8), 48.0 (C-9), 38.4 (C-10), 24.0 (C-11), 127.6 (C-12), 139.9 (C-13), 42.2 (C-14), 29.1 (C-15), 26.2 (C-16), 48.1 (C-17), 54.7 (C-18), 72.5 (C-19), 42.0 (C-20), 27.0 (C-21), 38.4 (C-22), 180.6 (C-23), 13.5 (C-24), 17.2 (C-25), 17.0 (C-26), 24.5 (C-27), 180.0 (C-28), 26.9 (C-29), 16.7 (C-30)。以上数据与文献报道^[5]一致, 故鉴定化合物 3 为 2 α ,3 β ,19 α -三羟基乌苏-12-烯-23,28-二酸。

化合物 4: 白色粉末, mp 249~251 °C。Liebermann-Burchard 反应呈阳性; $^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, $\text{C}_5\text{D}_5\text{N}$) δ : 1.12 (3H, s, CH_3), 1.17 (3H, d, $J=6.7$ Hz, CH_3 -30), 1.21 (3H, d, $J=6.7$ Hz, CH_3 -30'), 1.27 (3H, s, CH_3), 1.38 (3H, s, CH_3),

1.46 (3H, s, CH₃), 1.54 (3H, s, CH₃), 1.68 (3H, s, CH₃), 1.73 (3H, s, CH₃), 1.76 (3H, s, CH₃), 1.85 (3H, s, CH₃), 4.65 (1H, d, $J=10.2$, H-3), 4.96 (1H, s, H-3'), 5.61 (1H, brs, H-12), 5.65 (1H, brs, H-12'), 6.37 (1H, brd, $J=6.6$ Hz, H-2'); ¹³C-NMR (150 MHz, C₅D₅N) δ : 48.0 (C-1), 67.9 (C-2), 82.0 (C-3), 55.8 (C-4), 51.2 (C-5), 21.5 (C-6), 32.8 (C-7), 40.2 (C-8), 48.0 (C-9), 38.3 (C-10), 24.1 (C-11), 127.6 (C-12), 139.8 (C-13), 42.2 (C-14), 29.2 (C-15), 26.3 (C-16), 48.2 (C-17), 54.4 (C-18), 72.7 (C-19), 42.1 (C-20), 27.1 (C-21), 38.0 (C-22), 180.5 (C-23), 12.5 (C-24), 17.5 (C-25), 17.1 (C-26), 24.5 (C-27), 180.5 (C-28), 27.2 (C-29), 16.7 (C-30) 40.1 (C-1'), 72.6 (C-2'), 72.6 (C-3'), 51.3 (C-4'), 48.2 (C-5'), 20.6 (C-6'), 33.9 (C-7'), 40.3 (C-8'), 47.3 (C-9'), 39.0 (C-10'), 24.5 (C-11'), 128.0 (C-12'), 139.9 (C-13'), 42.3 (C-14'), 29.2 (C-15'), 26.8 (C-16'), 48.5 (C-17'), 54.5 (C-18'), 72.6 (C-19'), 42.3 (C-20'), 27.2 (C-21'), 38.3 (C-22'), 25.2 (C-23'), 177.9 (C-24'), 14.9 (C-25'), 17.5 (C-26'), 24.4 (C-27'), 180.5 (C-28'), 27.1 (C-29'), 16.6 (C-30')。以上数据与文献报道^[6]一致, 故鉴定化合物 4 为 pseudosanguidiogenin A。

化合物 5: 无色针状结晶, mp 128~129 °C,

Liebermann-Burchard 反应呈阳性, 提示分子中具有甾体母核, 10%硫酸乙醇溶液显色为紫红色。与 β -谷甾醇对照品的薄层色谱具有相同的 R_f 值, 与 β -谷甾醇对照品混合测熔点不下降, 故鉴定化合物 5 为 β -谷甾醇。

参考文献

- [1] 戴 斌, 李钊东, 丘翠嫦, 等. “虎牛钻风”类传统瑶药的调查研究 [J]. 中国民族民间医药杂志, 1998, 31(2): 28-34.
- [2] 周小雷, 王 硕, 樊溪源, 等. 瑶药七爪风的化学成分预实验研究 [J]. 中国民族民间医药杂志, 2012, 21(2): 2-3.
- [3] Nguelefack T B, Mbakam F H, Tapondjou L A, *et al.* A dimeric triterpenoid glycoside and flavonoid glycosides with free radical-scavenging activity isolated from *Rubus rigidus* var. *camerunensis* [J]. *Arch Pharm Res*, 2011, 34(4): 543-550.
- [4] 刘岱琳, 朱 珊, 马 荣, 等. 固公果根中的三萜类成分 [J]. 中国天然药物, 2010, 8(1): 12-15.
- [5] Gao F, Chen F H, Tanaka T, *et al.* 19 α -hydroxyursane-type triterpene glucosyl esters from the roots of *Rubus suavissimus* S. LEE [J]. *Chem Pharm Bull*, 1985, 33(1): 37-40.
- [6] Liu X, Shi B F, Yu B. Four new dimeric triterpene glucosides from *Sanguisorba officinalis* [J]. *Tetrahedron*, 2004, 60(50): 11647-11654.