

西北蔷薇果化学成分的研究

甘肃省人民医院药剂科(兰州 730000) 俞作仁* 臧庶声** 程桂香

摘要 从西北蔷薇果中首次分得 7 个化合物,经理化性质及光谱分析分别鉴定为正二十九烷(I)、二十八碳酸(II)、 β -谷甾醇(III)、19 α -羟基乌苏酸(IV)、2 α ,3 α ,24-三羟基-12-烯-28-乌苏酸甲酯(V)、石吊兰素(VI)和胡萝卜苷(VII)。其中 V 和 VI 为首次从蔷薇属植物中分得。

关键词 西北蔷薇 19 α -羟基乌苏酸 2 α ,3 α ,24-三羟基-12-烯-28-乌苏酸甲酯 石吊兰素

西北蔷薇果系蔷薇科蔷薇属植物西北蔷薇 *Rosa davidii* Crep. 的成熟果实。甘肃、宁夏及陕西秦岭等地区的野生资源极为丰富。民间以该果实泡茶、泡酒或当野果采食,宁夏以其代替金樱子入药^[1]。据报道该果实流浸膏对动物有抗疲劳、耐缺氧、促进小肠蠕动及助消化的功效,而且对血红蛋白含量及白细胞数均有升高的作用^[2]。有关该果实的化学成分研究国内外尚未见报道。为了开发利用此广泛的资源,我们对西北蔷薇果的化学成分进行了研究。从该果实的乙醇提取物中分离得到 7 个化合物,经理化性质及光谱分析分别鉴定为正二十九烷(nonacosane, I)、二十八碳酸(noctacosanoic acid, II)、 β -谷甾醇(β -sitosterol, III)、19 α -羟基乌苏酸(19 α -hydroxyursolic acid, IV)、2 α ,3 α ,24-三羟基-12-烯-28-乌苏酸甲酯(2 α ,3 α ,24-trihydroxyurs-12-en-28-oate, V)、石吊兰素(lysionotin, VI)和胡萝卜甙(daucosterol, VII)。其中 V 和 VI 为首次从蔷薇属植物中得到。

1 仪器及药材

熔点用 X₄ 显微熔点仪测定,温度计未校正。UV 用岛津 UV-240 型紫外光谱仪测定;IR 由 Perkin-Elmer 281B 型红外光谱仪测定。MS 用 HP5988 型质谱仪测定。¹HNMR 用 Bruker Am-400 型核磁共振仪测定。柱层析及薄层层析硅胶均系青岛海洋化工厂产品。本药材采自甘肃省榆中县兴隆山,由兰州

医学院生药教研室周印锁教授鉴定。

2 提取和分离

取风干的西北蔷薇果 5 kg,碾碎,用工业酒精室温浸提 3 次,合并提取液,减压浓缩回收乙醇得浸膏 1 kg。加少量水稀释,搅拌至悬浮状时依次用石油醚,乙醚萃取,回收溶剂得石油醚部分 56 g,乙醚部分 10 g。

取石油醚部分 15 g,常压硅胶柱层析,石油醚-乙醚梯度洗脱得化合物 I、II、III。取乙醚部分 7 g,苯-丙酮=4:1 作洗脱剂硅胶柱层析,同时采用制备薄层方法得到化合物 IV、V、VI;氯仿-甲醇=4:1 作洗脱剂反复硅胶柱层析得化合物 VII。

3 鉴定

化合物 I:白色蜡状,mp 57 °C~58 °C。EIMS m/z:408(M⁺),393,379,365,⋯,71,57,43,间隔 CH₂,碎片丰度呈平滑曲线逐渐下降。以上数据与文献^[3]报道的正二十九烷一致。

化合物 II:白色无定形粉末,mp 68 °C~70 °C。EIMS m/z:424(M⁺),396,368,354,340,297,241,227,185,149,129,97,83,60,57,43(基峰)。¹HNMR δ ppm:1.2 左右有较高的峰。以上数据与文献^[4]报道的二十八碳酸一致。

化合物 III:白色针晶(丙酮),mp 138 °C~139 °C。Lieberman-Burchard 反应阳性(紫→绿)。EIMS m/z:414(M⁺),399,396,381,

* Address: Yu Zuoren, People's Hospital of Gansu Province, Lanzhou

** 兰州医学院化学教研室

329, 303, 273, 255, 231, 213, 145, 83, 43。其 Rf 值及 IR 光谱与 β -谷甾醇标准品一致。

化合物 IV: 白色粉末状结晶, mp 271 °C ~ 273 °C。Lieberman-Burchard 反应阳性(紫红)。IR、¹HNMR 数据与文献^[5,6]报道的 19 α -羟基乌苏酸一致。

化合物 V: 白色针晶, mp 190 °C ~ 191 °C。Lieberman-Burchard 反应阳性(紫), 示为三萜。IR $\nu_{\max}^{\text{KBr}} \text{cm}^{-1}$: 3 408, 1 722, 1 228。EIMS m/z: 502 (M⁺), 484, 466, 442, 262 (基峰, RDA 裂解), 203, 189, 133。¹HNMR δ ppm (CDCl₃): 5.25 (1 H, m, C₁₂-H), 3.35, 4.01 (2 H, d, J=12 Hz, C₂₄-CH₂OH。注: 若羟基处于 23 位碳上, 其 2 个质子信号均应在 3.85 ppm 以下^[7]), 3.80 (1 H, m, C₂- β H), 3.21 (1 H, d, J=4.0 Hz, C₃- β H。注: C₃ 质子在 3.21 ppm 处裂解为二重峰, 偶合裂分说明 C₂ 有羟基取代, 偶合常数说明 C₂, C₃ 质子为 a-e 偶合, 故羟基构型为 2 α -OH, 3 α -OH), 3.60 (3 H, s, -OCH₃), 2.58 (1 H, d, J=10 Hz, C₁₈-H), 0.69~1.12 (18 H, 6 \times CH₃), 以上数据与文献^[8]报道的 2 α , 3 α , 24-三羟基-12-烯-28-乌苏酸甲酯一致。

化合物 VI: 黄色针晶(丙酮), mp 195 °C ~ 196 °C, 盐酸镁粉反应阳性。UV $\lambda_{\max}^{\text{MeOH}} \text{nm}$: 285, 345; UV $\lambda_{\max}^{\text{AlCl}_3} \text{nm}$: 310, 364; 再加入 HCl 无变化。示其结构为黄酮化合物, 无邻二酚羟基, 初步判断可能有 5-OH 或 3-OH。EIMS m/z: 344 (M⁺), 329 (基峰), 301, 286, 197 (RDA, A₁⁺ 片-15), 169, 135 (B₂⁺ 片), 132 (RDA, B₁⁺ 片), 113, 89, 69。由黄酮类化合物

两种基本裂解途径得到的 B₁⁺ 碎片(132)及 B₂⁺ 碎片(135), 推断 C 环 3 位无取代, B 环有一甲氧基。同时从质谱数据推测 A 环可能有 2 个羟基及 2 个甲氧基取代。¹HNMR δ ppm (CDCl₃): 3.92, 4.03, 4.06 (9 H, s, 3 \times OCH₃), 6.61 (1 H, s, C₃-H), 7.00, 7.12 (2 H, d, C_{3',5'}-H), 7.66, 7.97 (2 H, d, C_{2',6'}-H), H 谱数据肯定了以上的判断和推测。综上鉴定化合物 VI 为 5, 7-二羟基-6, 8, 4'-三甲氧基黄酮, 且以上数据与文献^[9]报道的石吊兰素一致。

化合物 VII: 白色粒晶, mp 298 °C ~ 300 °C。Lieberman-Burchard 反应阳性(紫 \rightarrow 绿), Molish 反应阳性。IR $\nu_{\max}^{\text{KBr}} \text{cm}^{-1}$: 3 429, 1 672。EIMS m/z: 414 (M⁺ - glu), 399, 396, 381, 329, 255, 233, 213, 145。与胡萝卜苷标准品的 Rf 值一致, 混合熔点不下降, 且以上数据与文献^[9]报道的胡萝卜苷一致。

致谢: IR 由兰州医学院化学教研室测定; ¹HNMR 及 EIMS 由兰州大学应用有机化学国家重点实验室代测。

参考文献

- 1 全国中草药汇编编写组. 全国中草药汇编. 上册. 北京: 人民卫生出版社, 1976: 543
- 2 冯昭明, 等. 中药材, 1993; 16(4): 33
- 3 蒋建勤, 等. 植物学报, 1990; 32(5): 376
- 4 张君增, 等. 中草药, 1994; 25(11): 565
- 5 黄成钢, 等. 中草药, 1991; 22(6): 285
- 6 李 斌, 等. 中国中药杂志, 1996; 21(7): 427
- 7 Jirku S, et al. Phytochem, 1983; 22(10): 2547
- 8 徐 垠, 等. 药学报, 1979; 14(7): 447
- 9 宋 蔚, 等. 中国中药杂志, 1997; 22(6): 359

(1997-10-27 收稿)

欢迎邮购《中国中西医结合内科学》

《中国中西医结合内科学》由著名中西医结合专家王清贵博士主编, 全国 80 多位教授、博士研究生编写, 是广大医务工作者、高等医药院校师生不可多得的高级参考工具书。每种疾病均包括概述, 中、西医病因病机及病理, 临床表现, 辅助检查, 诊断与鉴别诊断, 西医最新治疗, 中医辨证论治, 中医单方、秘方、验方治疗, 针灸推拿治疗等。陈灏珠教授为本书题词作序。本书已由黑龙江科学技术出版社出版发行, 每册定价 100 元, 另加 15% 邮费。欢迎订阅, 款到立即寄书。

联系人: 黑龙江抚远黑龙江省前哨医院王清贵博士 邮编: 156511 电话: (0454) 2162403(晚)