

月季花的化学成分研究

张沛, 薛莹, 青琳森, 晏菊芳, 廖循, 董生*

(中国科学院成都生物研究所 国家天然药物工程技术研究中心, 四川 成都 610041)

摘要:目的 对山西产月季花 *Rosa chinensis* 的化学成分进行系统的分离和鉴定。方法 采用色谱分离技术进行分离纯化, 通过理化性质、波谱分析鉴定其结构。结果 从月季花的甲醇提取物中分离并鉴定了 13 个化合物, 分别为槲皮素-3-O- α -L-鼠李糖苷(1)、胡桃苷(2)、槲皮素-3-O- β -D-半乳糖苷(3)、蒽薹苷(4)、山柰酚-3-O-6'-反式-香豆酰基- β -D-葡萄糖苷(5)、槲皮素(6)、没食子酸(7)、山柰酚-3-O- α -L-鼠李糖苷(8)、槲皮素-3-O-6'-反式-香豆酰基- β -D-葡萄糖苷(9)、山柰酚-3-O-2'-没食子酰基- β -D-葡萄糖苷(10)、槲皮素-3-O-2'-没食子酰基- β -D-葡萄糖苷(11)、山柰酚(12)和 β -谷甾醇(13)。结论 月季花中主要含黄酮苷类化合物; 在分离鉴定的成分中, 化合物1~5、9~11和13为首次从该植物中分离得到。

关键词: 月季花; 黄酮苷; 蔷薇科

中图分类号: R284.1

文献标识码: A

文章编号: 0253-2670(2010)10-1616-03

月季花 *Rosa chinensis* Jacq 为蔷薇科植物, 又名月月红、四季花、月季红, 分布于全国大部分地区。月季花药材为其干燥球形花蕾或微开的花朵, 气清香, 味淡、微苦, 具有活血调经的功能^[1]。现代药理学研究表明月季的花、根和叶均可入药^[2]。据报道月季花的主要活性成分为黄酮和酚酸类化合物, 另外还有芳香油、鞣质和色素等^[3,4]。为了进一步阐明其活性物质基础, 本实验从其甲醇提取物中共分离纯化出 13 个化合物, 运用 MS 和 NMR 等现代波谱学技术将其结构分别鉴定为槲皮素-3-O- α -L-鼠李糖苷(1)、胡桃苷(2)、槲皮素-3-O- β -D-半乳糖苷(3)、蒽薹苷(4)、山柰酚-3-O-6'-反式-香豆酰基- β -D-葡萄糖苷(5)、槲皮素(6)、没食子酸(7)、山柰酚-3-O- α -L-鼠李糖苷(8)、槲皮素-3-O-6'-反式-香豆酰基- β -D-葡萄糖苷(9)、山柰酚-3-O-2'-没食子酰基- β -D-葡萄糖苷(10)、槲皮素-3-O-2'-没食子酰基- β -D-葡萄糖苷(11)、山柰酚(12)和 β -谷甾醇(13)。其中化合物1~5、9~11和13为首次从该植物中分离得到。

1 仪器、试剂及药材

质谱用 Finnigan LCQ^{DECA} 型质谱仪测定; 核磁共振用 Bruker AV-600 型核磁共振仪测定, TMS 为内标; 检测用薄层色谱硅胶 GF₂₅₄ 和分离用柱色谱硅胶(160~200目和200~300目)均为青岛海洋化工厂产品; 聚酰胺(60~90目)为江苏临江试剂化工厂产品; Sephadex LH-20 为 Pharmacia 公司产品; 月季花购自成都荷花池中药材市场。由本所高

信芬研究员鉴定为 *Rosa chinensis* Jacq。

2 提取与分离

取市售月季花 12 kg, 粉碎后用 80% 甲醇加热回流提取 4 次, 每次 3 h, 减压回收溶剂后得浸膏 3.2 kg。取出 850 g 浸膏用水稀释至 2 000 mL, 依次用等体积的石油醚和醋酸乙酯各萃取 4 次, 分别减压浓缩得到石油醚萃取物 69 g 和醋酸乙酯萃取物 145 g。将醋酸乙酯萃取物先进行聚酰胺柱色谱分离为 8 个部分, 结合硅胶柱色谱、制备型 TLC、半制备 HPLC 及 Sephadex LH-20 凝胶柱色谱对各部分进行分离, 得到化合物 1~12; 将石油醚萃取物进行硅胶柱色谱, 以石油醚-丙酮梯度洗脱分离得到化合物 13。

3 结构鉴定

化合物 1: 淡黄色粉末, ESFMS m/z : 447[$M-H$]⁻, 471[$M+Na$]⁺。¹H-NMR(600 MHz, DMSO- d_6) δ : 7.24(1H, dd, $J=2.0, 8.2$ Hz, H-6'), 7.28(1H, d, $J=2.0$ Hz, H-2'), 6.85(1H, d, $J=8.2$ Hz, H-5'), 6.37(1H, d, $J=1.8$ Hz, H-8), 6.19(1H, d, $J=1.8$ Hz, H-6), 12.63(1H, s, 5-OH), 4.89(1H, d, $J=4.8$ Hz, H-1''), 0.80(3H, d, $J=6.2$ Hz, Me-6')。¹³C-NMR(150 MHz, DMSO- d_6) δ : 157.8(C-2), 134.7(C-3), 178.2(C-4), 161.8(C-5), 99.1(C-6), 164.7(C-7), 94.1(C-8), 156.9(C-9), 104.6(C-10), 121.6(C-1'), 116.1(C-2'), 145.7(C-3'), 148.9(C-4'), 115.9(C-5'), 121.2(C-6'), 102.3

①收稿日期: 2010-03-12

作者简介: 张沛(1983-), 女, 汉族, 云南昆明人, 硕士研究生, 从事天然产物化学研究。

Tel: (028) 85236208 E-mail: topcat_zp@163.com

* 通讯作者 丁立生 Tel: (028) 85239109 E-mail: lsding@cib.ac.cn

(C-1''), 70.5 (C-2''), 71.0 (C-3''), 71.7 (C-4''), 70.8 (C-5''), 18.0 (C-6'')。上述数据与文献报道的槲皮素-3-O- α -L-鼠李糖苷数据^[5]一致。

化合物 2: 淡黄色粉末, ESI-MS m/z : 417 [M-H]⁻, 441 [M+Na]⁺。¹H-NMR (600 MHz, DMSO- d_6) δ : 8.03 (2H, d, J = 8.7 Hz, H-2', 6'), 6.90 (2H, d, J = 8.7 Hz, H-3', 5'), 6.45 (1H, d, J = 1.6 Hz, H-8), 6.21 (1H, d, J = 16 Hz, H-6), 12.63 (1H, s, 5-OH), 10.85 (1H, s, 7-OH), 10.17 (1H, s, 4'-OH), 5.23 (1H, d, J = 4.8 Hz, H-1''), 3.54 ~ 4.15 (H-2'' ~ 4''), 3.28 (2H, m, H-5'')。 ¹³C-NMR (150 MHz, DMSO- d_6) δ : 157.2 (C-2), 133.9 (C-3), 178.1 (C-4), 161.7 (C-5), 99.1 (C-6), 164.7 (C-7), 94.2 (C-8), 156.8 (C-9), 104.5 (C-10), 121.2 (C-1'), 131.3 (C-2', 6'), 115.9 (C-3', 5'), 160.4 (C-4'), 108.5 (C-1''), 82.6 (C-2''), 77.6 (C-3''), 86.8 (C-4''), 61.3 (C-5'')。上述数据与胡桃苷的文献值^[5]一致。

化合物 3: 淡黄色粉末, ESI-MS m/z : 463 [M-H]⁻, 487 [M+Na]⁺。 ¹H-NMR (600 MHz, DMSO- d_6) δ : 7.65 (1H, dd, J = 1.9, 8.3 Hz, H-6'), 7.51 (1H, d, J = 2.0 Hz, H-2'), 6.80 (1H, d, J = 8.3 Hz, H-5'), 6.38 (1H, d, J = 2.0 Hz, H-8), 6.18 (1H, d, J = 2.0 Hz, H-6), 12.60 (1H, s, OH-5), 5.35 (1H, d, J = 7.7 Hz, H-1'')。 ¹³C-NMR (150 MHz, DMSO- d_6) δ : 156.8 (C-2), 134.0 (C-3), 178.0 (C-4), 161.7 (C-5), 99.1 (C-6), 164.6 (C-7), 94.0 (C-8), 156.7 (C-9), 104.4 (C-10), 121.6 (C-1'), 115.7 (C-2'), 145.3 (C-3'), 148.9 (C-4'), 116.4 (C-5'), 122.5 (C-6'), 102.3 (C-1''), 71.7 (C-2''), 73.7 (C-3''), 68.4 (C-4''), 76.3 (C-5''), 60.6 (C-6'')。以上数据与槲皮素-3-O- β -D-半乳糖苷的文献报道^[6]一致。

化合物 4: 黄色粉末, ESI-MS m/z : 433 [M-H]⁻。 ¹H-NMR (600 MHz, CD₃OD) δ : 7.49 (1H, dd, J = 2.2, 8.4 Hz, H-6'), 6.90 (1H, d, J = 8.4 Hz, H-5'), 6.39 (1H, d, J = 2.2 Hz, H-8), 7.52 (1H, d, J = 2.2 Hz, H-2'), 6.20 (1H, d, J = 2.0 Hz, H-6), 5.46 (1H, H-1'')。 ¹³C-NMR (150 MHz, CD₃OD) δ : 158.0 (C-2), 133.5 (C-3), 178.6 (C-4), 161.7 (C-5), 98.5 (C-6), 164.7 (C-7), 93.4 (C-8), 157.2 (C-9), 104.2 (C-10), 121.7 (C-1'), 115.5 (C-2'), 145.0 (C-3'), 148.5 (C-4'), 115.1 (C-5'), 121.6 (C-6'), 108.1 (C-1''), 81.9 (C-2''), 77.3 (C-3''), 86.6 (C-4''), 61.2 (C-5'')。以上数据与文献

报道^[7]对照证明化合物 4 为篇蓄苷。

化合物 5: 淡黄色粉末, ESI-MS m/z : 593 [M-H]⁻。 ¹H-NMR (600 MHz, CD₃OD) δ : 7.98 (2H, d, J = 8.8 Hz, H-2', 6'), 6.80 (2H, d, J = 8.8 Hz, H-3', 5'), 6.31 (1H, d, J = 2.0 Hz, H-8), 6.13 (1H, d, J = 2.0 Hz, H-6), 5.23 (1H, d, J = 7.3 Hz, H-1''), 7.39 (1H, d, J = 16.0 Hz, H- α), 6.06 (1H, d, J = 16.0 Hz, H- β), 7.30 (2H, d, J = 8.6 Hz, H-2'', 6''), 6.79 (2H, d, J = 8.6 Hz, H-3'', 5'')。 ¹³C-NMR (150 MHz, CD₃OD) δ : 158.0 (C-2), 133.8 (C-3), 178.0 (C-4), 161.6 (C-5), 98.6 (C-6), 164.6 (C-7), 93.4 (C-8), 157.0 (C-9), 104.2 (C-10), 121.3 (C-1'), 130.8 (C-2', 6'), 115.4 (C-3', 5'), 160.1 (C-4'), 102.5 (C-1''), 74.4 (C-2''), 76.6 (C-3''), 70.3 (C-4''), 74.3 (C-5''), 62.9 (C-6''), 145.1 (C- α), 113.3 (C- β), 125.7 (C-1'''), 129.8 (C-2''', 6'''), 159.7 (C-4'''), 114.6 (C-3''', 5'''), 167.3 (C-7''')。以上数据与文献报道的山柰酚-3-O-6'-反式-香豆酰基- β -D-葡萄糖苷数据^[8]一致。

化合物 6: 黄色粉末, ESI-MS m/z : 301 [M-H]⁻。 ¹H-NMR (600 MHz, DMSO- d_6) δ : 7.54 (1H, dd, J = 1.8, 8.4 Hz, H-6'), 6.88 (1H, d, J = 8.4 Hz, H-5'), 6.40 (1H, d, J = 1.8 Hz, H-8), 7.67 (1H, d, J = 1.8 Hz, H-2'), 6.19 (1H, d, J = 1.8 Hz, H-6), 12.48 (1H, s, 5-OH)。 ¹³C-NMR (150 MHz, DMSO- d_6) δ : 148.2 (C-2), 136.2 (C-3), 176.3 (C-4), 161.2 (C-5), 98.6 (C-6), 164.3 (C-7), 93.8 (C-8), 156.6 (C-9), 103.5 (C-10), 122.4 (C-1'), 115.5 (C-2'), 145.5 (C-3'), 147.3 (C-4'), 116.1 (C-5'), 120.4 (C-6')。以上数据与文献报道的槲皮素数据^[9]一致。

化合物 7: 淡黄色针晶, FeCl₃ 反应显蓝色; ESI-MS m/z : 169 [M-H]⁻; 与没食子酸对照品 TLC 对照, 说明为同一化合物。

化合物 8: 黄色粉末, ESI-MS m/z : 431 [M-H]⁻, 455 [M+Na]⁺。 ¹H-NMR (600 MHz, DMSO- d_6) δ : 12.60 (1H, s, 5-OH), 7.74 (2H, d, J = 8.94 Hz, H-2', 6'), 6.90 (2H, d, J = 8.70 Hz, H-3', 5'), 6.39 (1H, d, J = 1.92 Hz, H-8), 6.19 (1H, d, J = 2.28 Hz, H-6), 5.28 (1H, d, J = 1.1 Hz, H-1''), 0.78 (3H, d, J = 5.9 Hz, Me-6'')。 ¹³C-NMR (150 MHz, DMSO- d_6) δ : 157.0 (C-2), 134.7 (C-3), 178.2 (C-4), 161.8 (C-5), 99.2 (C-6), 164.7 (C-7), 94.2 (C-8), 157.7 (C-9), 104.6 (C-10),

121. 0 (C-1'), 131. 1 (C-2', 6'), 115. 9 (C-3', 5'), 160. 5 (C-4'), 102. 3 (C-1''), 71. 1 (C-2''), 70. 8 (C-3''), 71. 6 (C-4''), 70. 5 (C-5''), 17. 9 (C-6''). 以上数据与山柰酚-3-O- α -L-鼠李糖苷的文献数据^[5]一致。

化合物 9: 黄色粉末, ESI-MS m/z : 609 [M-H]⁻, 633 [M+Na]⁺。 ¹H-NMR (600 MHz, DMSO-*d*₆) δ : 7. 52 (1H, d, J = 2. 16 Hz, H-2'), 7. 50 (1H, dd, J = 7. 92, 2. 16 Hz, H-6'), 6. 80 (1H, d, J = 8. 16 Hz, H-5'), 7. 34 (2H, d, J = 9. 0 Hz, H-2', 6'), 6. 77 (2H, d, J = 6. 77 Hz, H-3', 5'), 7. 32 (1H, d, J = 16. 4 Hz, H- α), 6. 10 (1H, d, J = 15. 9 Hz, H- β), 6. 29 (1H, s, H-8), 6. 09 (1H, s, H-6), 5. 46 (1H, d, J = 7. 14 Hz, H-1''). ¹³C-NMR (150 MHz, DMSO-*d*₆) δ : 156. 8 (C-2), 133. 5 (C-3), 177. 7 (C-4), 160. 3 (C-5), 99. 4 (C-6), 166. 7 (C-7), 94. 1 (C-8), 156. 6 (C-9), 103. 9 (C-10), 122. 0 (C-1'), 115. 6 (C-2'), 145. 3 (C-3'), 149. 1 (C-4'), 116. 5 (C-5'), 121. 4 (C-6'), 101. 3 (C-1''), 74. 8 (C-2''), 76. 8 (C-3''), 70. 4 (C-4''), 74. 5 (C-5''), 63. 6 (C-6''), 125. 4 (C-1'''), 130. 6 (C-2'''), 160. 3 (C-4'''), 116. 2 (C-3'''), 145. 0 (C-7'''), 114. 1 (C-8'''), 166. 7 (C-9'''). 以上数据与文献报道的槲皮素-3-O-6'-反式-香豆酰基- β -D-葡萄糖苷数据^[10]一致。

化合物 10: 黄色粉末, ESI-MS m/z : 599 [M-H]⁻, 623 [M+Na]⁺。 ¹H-NMR (600 MHz, DMSO-*d*₆) δ : 8. 00 (2H, d, J = 8. 94 Hz, H-2', 6'), 6. 87 (2H, d, J = 8. 94 Hz, H-3', 5'), 7. 01 (2H, s, H-2'', 6''), 6. 37 (1H, d, J = 1. 92 Hz, H-8), 6. 15 (1H, d, J = 1. 92 Hz, H-6), 5. 78 (1H, d, J = 8. 10 Hz, H-1''), 4. 91 (1H, dd, H-2''). ¹³C-NMR (150 MHz, DMSO-*d*₆) δ : 156. 5 (C-2), 132. 9 (C-3), 177. 5 (C-4), 161. 6 (C-5), 98. 6 (C-6), 165. 6 (C-7), 94. 2 (C-8), 156. 8 (C-9), 104. 3 (C-10), 121. 2 (C-1'), 131. 3 (C-2', 6'), 115. 6 (C-3', 5'), 160. 5 (C-4'), 99. 3 (C-1''), 74. 7 (C-2''), 74. 7 (C-3''), 70. 6 (C-4''), 78. 2 (C-5''), 61. 1 (C-6''), 121. 2 (C-1'''), 109. 4 (C-2'''), 139. 0 (C-4'''), 145. 9 (C-3'''), 165. 0 (C-7''). 上述数据与山柰酚-3-O-2'-没食子酰基- β -D-葡萄糖苷的文献报道^[11]一致。

化合物 11: 黄色粉末, ESI-MS m/z : 615 [M-H]⁻, 639 [M+Na]⁺。 ¹H-NMR (600 MHz, DM-

SO-*d*₆) δ : 7. 58 (1H, dd, J = 8. 46, 1. 9 Hz, H-6'), 7. 49 (1H, d, J = 1. 9 Hz, H-2'), 6. 82 (1H, d, J = 8. 2 Hz, H-5'), 6. 29 (1H, s, H-8), 6. 10 (1H, s, H-6), 5. 79 (1H, d, J = 7. 92 Hz, H-1''), 4. 96 (1H, dd, H-2''). ¹³C-NMR (150 MHz, DMSO-*d*₆) δ : 156. 8 (C-2), 132. 9 (C-3), 177. 2 (C-4), 161. 6 (C-5), 98. 7 (C-6), 165. 6 (C-7), 94. 2 (C-8), 156. 4 (C-9), 103. 8 (C-10), 122. 4 (C-1'), 115. 7 (C-2'), 145. 5 (C-3'), 149. 4 (C-4'), 116. 2 (C-5'), 121. 2 (C-6'), 99. 6 (C-1''), 74. 9 (C-2''), 74. 6 (C-3''), 70. 7 (C-4''), 78. 2 (C-5''), 61. 3 (C-6''), 121. 2 (C-1'''), 109. 3 (C-2'''), 139. 0 (C-4'''), 146. 0 (C-3'''), 165. 6 (C-7''). 上述数据与槲皮素-3-O-2'-没食子酰基- β -D-葡萄糖苷的文献数据^[12]一致。

化合物 12: 黄色粉末, 化合物 12 与山柰酚对照品作 TLC 对照, R_f 值一致, 证明为同一化合物^[13]。

化合物 13: 白色晶体, m_p 138~140 °C, 与 β -谷甾醇对照品作 TLC 对照, R_f 值一致, 证明为同一化合物。

参考文献:

- [1] 中国药典[S]. 一部. 2005
- [2] 王浩江, 孙体健, 曹晓峰. 月季花中总黄酮含量测定[J]. 山西医科大学学报, 2007, 38(4): 318-319
- [3] 徐文昭. 月季花花瓣的黄酮成分的研究[J]. 南京中医药大学学报: 自然科学版, 2000, 16(4): 225-226
- [4] 张曦, 吴锡信. 月季花的药理及临床应用探讨[J]. 吉林中医药, 2004, 24(4): 47
- [5] Markham K R, Temai B, Geiger H, *et al.* Carbor 13 NMR studies of flavonoids. III, naturally occurring flavonoid glycosides and their acylated derivatives [J]. *Tetrahedron*, 1978, 34(9): 1389-1397
- [6] Yasukawa K, Takido M. A flavonol glycoside from *Lysimachia mauritiana* [J]. *Phytochemistry*, 1987, 26(4): 1224-1226
- [7] 刘有强, 孔令义. 闹羊花中黄酮类成分研究[J]. 中草药, 2009, 40(2): 199-201
- [8] Agrawal P K. *Carbor 13 NMR of Flavonoids* [M]. New York: Elsevier Scientific Publishing Company, 1989
- [9] 赵海誉, 范妙璇, 石晋丽, 等. 北葶苈子化学成分研究[J]. 中草药, 2010, 41(1): 14-18
- [10] Lavault M, Richomme P. Constituents of *Helichrysum stoechas* variety *olonense* [J]. *Chem Nat Compd*, 2004, 40(2): 118
- [11] Isobe T, Ito N, Noda Y. Minor flavonoids of *Polygonum nodosum* [J]. *Phytochemistry*, 1980, 19: 1877
- [12] Isobe T, Fukushima T, Noda Y. A new flavonoid glycoside from *Polygonum nodosum* [J]. *Chem Lett*, 1979, 8(1): 27-30
- [13] 马燕燕, 伏劲松, 单晓庆, 等. 香柏的化学成分研究[J]. 中草药, 2010, 41(1): 32-36