

金樱子根三萜类的化学成分研究

代华年¹, 马国需³, 邹节明⁴, 钟小清⁴, 周艳林⁴, 黄小燕^{2,3}, 袁经权^{1,2*}, 许旭东^{3*}

1. 广西中医药大学药学院, 广西 南宁 530001
2. 广西药用植物研究所, 广西 南宁 530023
3. 中国医学科学院药用植物研究所, 北京 100193
4. 桂林三金药业股份有限公司, 广西 桂林 541004

摘要: 目的 研究金樱子 *Rosa laevigata* 根中的化学成分。方法 利用各种色谱柱对金樱子根中的化学成分进行分离纯化, 并根据理化性质和光谱分析进行结构鉴定。结果 从金樱子根的二氯甲烷及醋酸乙酯部位中分离得到 13 个三萜类成分, 分别鉴定为 niga-ichigosides F₂ (1)、野蔷薇亭 (2)、阿江榄仁亭 (3)、构莓苷 F1 (4)、蔷薇酸 (5)、号角树酸 3-甲酯 (6)、2-乙酰基-洋委陵菜酸 (7)、坡模酸 (8)、2 α ,3 α -二羟基乌苏-12,18-二烯-28-酸 (9)、3 β -*E*-feruloyl corosolic acid (10)、覆盆子酸 (11)、2-*O*-乙酰基野鸭椿酸 (12)、12,13-dihydromicromeric acid (13)。结论 化合物 3、6、7、9~13 为首次从该植物中分离得到; 化合物 10、12、13 为首次从蔷薇属中分离得到。

关键词: 金樱子根; 三萜类; 蔷薇酸; 坡模酸; 野蔷薇亭; 阿江榄仁亭

中图分类号: R284.1 文献标志码: A 文章编号: 0253-2670(2016)03-0374-05

DOI: 10.7501/j.issn.0253-2670.2016.03.003

Triterpenoids from roots of *Rosa laevigata*

DAI Hua-nian¹, MA Guo-xu³, ZOU Jie-ming⁴, ZHONG Xiao-qing⁴, ZHOU Yan-lin⁴, HUANG Xiao-yan^{2,3}, YUAN Jing-quan^{1,2}, XU Xu-dong³

1. College of Pharmacy, Guangxi University of Chinese Medicine, Nanning 530001, China
2. Guangxi Botanical Garden of Medicinal Plant, Nanning 530023, China
3. Institute of Medicinal Plant Development, Peking Union Medical College and Chinese Academy of Medical Sciences, Beijing 100193, China
4. Guilin Sanjin Pharmaceutical Co., Ltd., Guilin 541004, China

Abstract: Objective To study the triterpenoids from the roots of *Rosa laevigata*. **Methods** The silica gel column chromatography was used to extract and separate the chemical constituents from the roots of *R. laevigata*. HPLC was used to analyze its purity, chemical and spectroscopy methods were used to determine their structures. **Results** Thirteen constituents were isolated and identified as niga-ichigosides F₂ (1), rosamultin (2), arjunetin (3), kaji-ichigoside F₁ (4), auscaphic acid (5), cecropiacic acid 3-methyl ester (6), 2-acetyl tormentic acid (7), pomolic acid (8), 2 α ,3 α -dihydroxyurs-12,18-dien-28-oic acid (9), 3 β -*E*-feruloyl corosolic acid (10), fupenzic acid (11), 2-*O*-acetyl euscaphic acid (12), and 12,13-dihydromicromeric acid (13). **Conclusion** Compounds 3, 6, 7 and 9—13 are obtained from this plant for the first time. Compounds 10, 12 and 13 are obtained from the plants of *Rosa* L. for the first time.

Key words: roots of *Rosa laevigata* Michx; chemical compositions; triterpenoid; euscaphic acid; pomolic acid; rosamultin; arjunetin

金樱子 *Rosa laevigata* Michx 是蔷薇科 (Rosaceae) 蔷薇属 *Rosa* L. 的传统药用野生植物^[1], 含有多种营养成分, 其中主要的活性成分是多糖、黄酮类、三萜类及其衍生物等。金樱子的果实有固

精、涩肠、缩尿、止泻等功能, 主治滑精、遗尿、尿频、高血压等, 并对防止实验性的动脉粥样硬化有一定的功效^[2-3]。近年来的研究表明金樱子具有抗氧化、抑菌消炎、抗肿瘤、抗病毒、免疫调节、降

收稿日期: 2015-09-14

基金项目: 国家自然科学基金资助项目 (81360683)

作者简介: 代华年, 男, 中药化学硕士研究生。Tel: 15300125834 E-mail: 18704525970@163.com

*通信作者 袁经权 (1967—), 男, 博士, 研究员, 主要从事中药及天然药物研究。

许旭东 (1968—), 男, 博士, 研究员, 主要从事中药及天然药物研究。

糖调脂、保护肾脏等多种药理作用。临床上用于治疗上呼吸道感染、烧伤烫伤、直肠脱垂及各种妇科疾病等。金樱子根是我国南方地区民间习用药材,更是我国大宗医药原料,它是生产三金片、金鸡胶囊、妇科千金片、王老吉等中成药的关键原料药材,支撑着我国数十亿医药产业发展,但是目前对金樱子根的物质基础和作用机制研究尚不够深入。因此,为了进一步阐明该药的有效成分,本课题组对金樱子根的化学成分进行了系统研究,从中分离得到13个化合物,分别鉴定为 niga-ichigosides F₂ (**1**)、野蔷薇亭 (rosamultin, **2**)、阿江榄仁亭 (arjunetin, **3**)、构莓苷 F₁ (kaji-ichigoside F₁, **4**)、蔷薇酸 (euscaphic acid, **5**)、号角树酸 3-甲酯 (cecropiacic acid 3-methyl ester, **6**)、2-乙酰基-洋委陵菜酸 (2-acetyl tormentic acid, **7**)、坡模酸 (pomolic acid, **8**)、2 α ,3 α -二羟基乌苏-12,18-二烯-28-酸 (2 α ,3 α -dihydroxyurs-12,18-dien-28-oic acid, **9**)、3 β -*E*-feruloyl corosolic acid (**10**)、覆盆子酸 (fupenzic acid, **11**)、2-*O*-乙酰基野鸭椿酸 (2-*O*-acetyl euscaphic acid, **12**)、12,13-dihydromicromeric acid (**13**)。化合物 **3**、**6**、**7**、**9**~**12** 为首次从该植物中分离得到;化合物 **10**、**12**、**13** 为首次从蔷薇属中分离得到。

1 仪器与材料

Bylabuv-III 灯 (北京炳洋科技有限公司), Bruker Avance III 600 型核磁共振波谱仪 (德国 Bruker 公司), DZF-6030A 真空干燥箱 (上海-恒科学仪器有限公司), Lumtech 高效液相色谱仪 (K501 四元低压半制备), RE-2000A 型旋转蒸发仪 (上海振捷实验设备有限公司), 色谱柱为 Agilent SB-Phenyl (250 mm $\times$ 9.4 mm, 5 μ m, 美国安捷伦公司), 普通试剂均为分析纯 (中国医药集团上海化学试剂公司), HPLC 试剂均为色谱纯, 蒸馏水为实验室自制。

药材由桂林三金药业股份有限公司提供提供, 采集于桂林市雁山镇, 经广西壮族自治区药用植物园袁经权研究员鉴定为蔷薇科植物金樱子 *Rosa laevigata* Michx 的根。

2 提取与分离

金樱子根 8.0 kg, 阴干, 粉碎, 分别用石油醚、二氯甲烷、醋酸乙酯、丙酮、50%甲醇加热回流提取 3 次, 每次提取 1.5 h, 减压浓缩各提取液, 得到浸膏。

取二氯甲烷部位 (40 g), 经硅胶柱色谱柱分离, 二氯甲烷-甲醇 (100:0、80:1、50:1、30:1、10:1、5:1、2:1、0:100) 进行梯度洗脱, 将所

得洗脱液薄层点板合并相同极性段部分, 得到 8 个部位 Fs. 1~8。将所得 Fs. 7 部位用硅胶柱色谱分离, 流动相为二氯甲烷-甲醇 (10:1、5:1、2:1、0:1), 得到 4 个流分 Fs. 7.1~7.4。得到的流分 Fs. 7.2 经半制备型 HPLC (MeOH-H₂O 70:30, 2 mL/min) 分离纯化, 得到化合物 **1** (11.1 mg, 11.3 min)、**2** (12.5 mg, 13.6 min)。得到的流分 Fs. 7.3 经半制备型 HPLC (MeOH-H₂O 62:28, 2 mL/min) 分离纯化, 得到化合物 **3** (9.3 mg, 20.2 min)、**4** (13.4 mg, 22.0 min)。

取醋酸乙酯部位 (132.5 g), 经硅胶柱色谱分离, 二氯甲烷-甲醇 (100:0、100:1、80:1、50:1、10:1、5:1、2:1、1:1、0:100) 进行梯度洗脱, 将所得洗脱液经薄层色谱合并相同极性段部分, 得到 7 个部位 Fs. 1~7。Fs. 4 (CH₃Cl-MeOH 100:1、80:1) 部位用硅胶柱色谱分离, 流动相为二氯甲烷-甲醇 (100:0、40:1、20:1、5:1、0:100), 得到 3 个流分 Fs. 4.1~4.3, Fs. 4.2 (CH₃Cl-MeOH 5:1) 经半制备型 HPLC (MeOH-H₂O 95:5, 2 mL/min) 分离纯化, 得到化合物 **13** (23.1 mg, 22.8 min)。Fs. 5 (CH₃Cl-MeOH 50:1) 部位用硅胶柱色谱分离, 流动相为石油醚-醋酸乙酯 (10:1、6:1、3:1、1:1、0:100), 二氯甲烷-甲醇 (1:1、0:100), 得到 7 个流分 Fs. 5.1~5.7。Fs. 5.6 (CH₃Cl-MeOH 1:1) 经半制备型 HPLC (MeOH-H₂O 75:25, 2 mL/min) 分离纯化, 得到化合物 **5** (13.8 mg, 22.1 min); Fs. 5.5 (石油醚-醋酸乙酯 0:100) 经半制备型 HPLC (MeOH-H₂O 82:18, 2 mL/min) 分离纯化, 得到化合物 **6** (16.8 mg, 17.9 min)、**7** (18.0 mg, 24.0 min)、**8** (20.5 mg, 27.8 min)、**9** (17.6 mg, 39.8 min)、**10** (17.2 mg, 55.1 min) 及 Fs. 5.5.1 (21.3 min); Fs. 5.5.1 经半制备型 HPLC (MeOH-H₂O 76:24, 2 mL/min) 分离纯化, 得到化合物 **11** (38.0 mg, 35.2 min)、**12** (19.2 mg, 36.7 min)。

3 结构鉴定

化合物 **1**: 白色粉末, 10%浓硫酸-乙醇溶液显紫红色。¹H-NMR (600 MHz, CD₃OD) δ : 0.78 (3H, s, 24-CH₃), 0.78 (3H, s, 25-CH₃), 0.93 (3H, d, J = 6.6 Hz, 30-CH₃), 1.03 (3H, s, 26-CH₃), 1.21 (3H, s, 29-CH₃), 1.35 (3H, s, 27-CH₃), 3.53 (1H, s, H-23b), 3.61 (1H, s, H-23a), 3.81 (1H, m, H-2), 3.89 (1H, d, J = 2.4 Hz, H-3), 5.31 (1H, t, J = 2.4 Hz, H-12), 5.33 (1H, d, J = 8.4 Hz, H-1'); ¹³C-NMR (150 MHz,

CD₃OD) δ : 43.0 (C-1), 67.4 (C-2), 79.0 (C-3), 42.5 (C-4), 44.3 (C-5), 19.3 (C-6), 33.8 (C-7), 41.5 (C-8), 48.5 (C-9), 38.5 (C-10), 25.0 (C-11), 129.7 (C-12), 139.9 (C-13), 42.7 (C-14), 29.8 (C-15), 26.7 (C-16), 49.1 (C-17), 55.2 (C-18), 73.8 (C-19), 43.2 (C-20), 27.4 (C-21), 39.3 (C-22), 71.5 (C-23), 17.5 (C-24), 17.9 (C-25), 17.7 (C-26), 25.0 (C-27), 178.8 (C-28), 27.2 (C-29), 16.8 (C-30), 96.0 (C-1'), 74.1 (C-2'), 78.8 (C-3'), 71.3 (C-4'), 78.5 (C-5'), 62.6 (C-6')。其 ¹H-NMR 及 ¹³C-NMR 与文献报道的基本一致^[4], 故将化合物 **1** 鉴定为 niga-ichigosides F₂。

化合物 **2**: 白色粉末, 10%浓硫酸-乙醇溶液显紫红色。¹H-NMR (600 MHz, CD₃OD) δ : 0.78 (3H, s, 25-CH₃), 0.81 (3H, s, 24-CH₃), 0.93 (3H, d, J = 6.6 Hz, 30-CH₃), 1.01 (3H, s, 26-CH₃), 1.02 (3H, s, 23-CH₃), 1.20 (3H, s, 29-CH₃), 1.33 (3H, s, 27-CH₃), 3.47 (1H, d, J = 9.6 Hz, H-3), 3.62 (1H, m, H-2), 5.31 (1H, t, J = 3.0 Hz, H-12), 5.32 (1H, d, J = 8.4 Hz, H-1'); ¹³C-NMR (150 MHz, CD₃OD) δ : 48.4 (C-1), 69.7 (C-2), 84.7 (C-3), 39.4 (C-4), 56.6 (C-5), 19.9 (C-6), 34.3 (C-7), 41.5 (C-8), 48.9 (C-9), 40.7 (C-10), 25.0 (C-11), 129.7 (C-12), 139.9 (C-13), 42.9 (C-14), 29.8 (C-15), 26.7 (C-16), 49.0 (C-17), 55.1 (C-18), 73.8 (C-19), 43.1 (C-20), 27.4 (C-21), 38.5 (C-22), 29.5 (C-23), 17.7 (C-24), 16.8 (C-25), 17.8 (C-26), 24.9 (C-27), 178.7 (C-28), 27.3 (C-29), 17.3 (C-30), 96.0 (C-1'), 74.0 (C-2'), 78.5 (C-3'), 71.3 (C-4'), 78.7 (C-5'), 62.6 (C-6')。其 ¹H-NMR 及 ¹³C-NMR 与文献报道的基本一致^[5], 故将化合物 **2** 鉴定为野蔷薇亭。

化合物 **3**: 白色粉末, 10%浓硫酸-乙醇溶液显紫红色。¹H-NMR (600 MHz, CD₃OD) δ : 0.75 (3H, s, 26-CH₃), 0.81 (3H, s, 25-CH₃), 0.94 (3H, s, 24-CH₃), 0.95 (3H, s, 30-CH₃), 1.00 (3H, s, 29-CH₃), 1.01 (3H, s, 23-CH₃), 1.29 (3H, s, 27-CH₃), 3.46 (1H, d, J = 9.6 Hz, H-3), 3.23 (1H, d, J = 4.2 Hz, H-19), 3.62 (1H, m, H-2), 5.33 (1H, d, J = 3.0 Hz, H-12), 5.37 (1H, d, J = 8.4 Hz, H-1'); ¹³C-NMR (150 MHz, CD₃OD) δ : 48.2 (C-1), 69.7 (C-2), 84.7 (C-3), 40.7 (C-4), 57.0 (C-5), 19.9 (C-6), 33.5 (C-7), 41.1 (C-8), 49.5 (C-9), 39.9 (C-10), 25.1 (C-11), 125.0 (C-12), 144.6 (C-13), 42.9 (C-14), 29.6 (C-15), 28.6 (C-16), 47.3 (C-17), 45.3 (C-18), 82.6 (C-19), 36.2 (C-20), 29.7 (C-21), 34.0 (C-22), 28.8 (C-23), 18.0 (C-24), 17.6 (C-25), 17.2

(C-26), 25.1 (C-27), 178.8 (C-28), 29.5 (C-29), 25.4 (C-30), 96.0 (C-1'), 74.1 (C-2'), 78.9 (C-3'), 71.3 (C-4'), 78.5 (C-5'), 62.6 (C-6')。其 ¹H-NMR 及 ¹³C-NMR 与文献报道的基本一致^[6-7], 故将化合物 **3** 鉴定为阿江榄仁亭。

化合物 **4**: 白色粉末, 10%浓硫酸-乙醇溶液显紫红色。¹H-NMR (600 MHz, CD₃OD) δ : 0.90 (3H, s, 24-CH₃), 1.03 (3H, s, 25-CH₃), 1.05 (3H, d, J = 6.6 Hz, 30-CH₃), 1.20 (3H, s, 26-CH₃), 1.24 (3H, s, 23-CH₃), 1.37 (3H, s, 29-CH₃), 1.59 (3H, s, 27-CH₃), 3.06 (1H, m, H-2), 3.75 (1H, d, J = 2.4 Hz, H-3), 5.53 (1H, t, J = 3.0 Hz, H-12), 6.28 (1H, d, J = 8.4 Hz, H-1'); ¹³C-NMR (150 MHz, CD₃OD) δ : 42.6 (C-1), 66.6 (C-2), 79.4 (C-3), 39.2 (C-4), 49.2 (C-5), 19.1 (C-6), 34.0 (C-7), 41.3 (C-8), 48.1 (C-9), 39.1 (C-10), 24.6 (C-11), 128.9 (C-12), 139.7 (C-13), 43.4 (C-14), 29.6 (C-15), 26.6 (C-16), 49.1 (C-17), 54.9 (C-18), 73.1 (C-19), 42.6 (C-20), 27.2 (C-21), 38.1 (C-22), 29.9 (C-23), 22.7 (C-24), 17.1 (C-25), 18.0 (C-26), 25.0 (C-27), 177.4 (C-28), 27.4 (C-29), 17.2 (C-30), 96.3 (C-1'), 74.5 (C-2'), 79.6 (C-3'), 71.8 (C-4'), 79.8 (C-5'), 62.9 (C-6')。其 ¹H-NMR 及 ¹³C-NMR 与文献报道的基本一致^[8], 故将化合物 **4** 鉴定为构莓苷 F1。

化合物 **5**: 白色粉末, 10%浓硫酸-乙醇溶液显紫红色。¹H-NMR (600 MHz, CD₃OD) δ : 0.62 (3H, s, 24-CH₃), 0.71 (3H, s, 25-CH₃), 0.77 (3H, d, J = 6.6 Hz, 30-CH₃), 0.82 (3H, s, 26-CH₃), 0.82 (3H, s, 23-CH₃), 1.03 (3H, s, 29-CH₃), 1.19 (3H, s, 27-CH₃), 3.17 (1H, d, J = 2.4 Hz, H-3 β), 3.77 (1H, dt, J = 10.8, 4.2 Hz, H-2 β), 5.13 (1H, t, J = 3.0 Hz, H-12); ¹³C-NMR (150 MHz, CD₃OD) δ : 42.9 (C-1), 67.4 (C-2), 80.3 (C-3), 39.2 (C-4), 49.5 (C-5), 19.5 (C-6), 34.3 (C-7), 41.4 (C-8), 48.4 (C-9), 39.6 (C-10), 24.9 (C-11), 129.6 (C-12), 140.2 (C-13), 42.7 (C-14), 29.8 (C-15), 26.8 (C-16), 48.8 (C-17), 55.3 (C-18), 73.8 (C-19), 43.3 (C-20), 27.5 (C-21), 39.6 (C-22), 29.4 (C-23), 22.7 (C-24), 16.8 (C-25), 17.7 (C-26), 25.1 (C-27), 182.5 (C-28), 27.3 (C-29), 17.1 (C-30)。其 ¹H-NMR 及 ¹³C-NMR 与文献报道的基本一致^[6], 故将化合物 **5** 鉴定为蔷薇酸。

化合物 **6**: 白色粉末, 10%浓硫酸-乙醇溶液显紫红色。¹H-NMR (600 MHz, C₅D₅N) δ : 1.06 (3H, s, 26-CH₃), 1.07 (3H, d, J = 6.6 Hz, 30-CH₃), 1.14 (3H,

s, 25-CH₃), 1.34 (3H, s, 29-CH₃), 1.37 (3H, s, 24-CH₃), 1.39 (3H, s, 23-CH₃), 1.83 (3H, s, 27-CH₃), 3.68 (3H, s, COOCH₃), 5.62 (1H, t, $J = 3.0$ Hz, H-12); ¹³C-NMR (150 MHz, C₅D₅N) δ : 42.4 (C-1), 174.5 (C-2), 180.3 (C-3), 47.1 (C-4), 49.5 (C-5), 22.1 (C-6), 33.3 (C-7), 40.8 (C-8), 39.8 (C-9), 42.7 (C-10), 24.8 (C-11), 128.0 (C-12), 140.1 (C-13), 43.4 (C-14), 29.8 (C-15), 26.9 (C-16), 48.8 (C-17), 55.2 (C-18), 73.1 (C-19), 42.8 (C-20), 27.3 (C-21), 38.9 (C-22), 28.1 (C-23), 24.7 (C-24), 19.8 (C-25), 17.6 (C-26), 24.8 (C-27), 181.2 (C-28), 27.6 (C-29), 17.2 (C-30), 52.4 (C-31)。其 ¹H-NMR 及 ¹³C-NMR 与文献报道的基本一致^[9], 故将化合物 **6** 鉴定为号角树酸 3-甲酯。

化合物 **7**: 白色粉末, 10%浓硫酸-乙醇溶液显紫红色。¹H-NMR (600 MHz, C₅D₅N) δ : 0.75 (3H, s, 23-CH₃), 1.03 (3H, s, 24-CH₃), 1.05 (3H, s, 26-CH₃), 1.11 (3H, d, $J = 6.6$ Hz, 30-CH₃), 1.22 (3H, s, 25-CH₃), 1.43 (3H, s, 29-CH₃), 1.71 (3H, s, 27-CH₃), 2.01 (3H, s, 32-CH₃), 5.56 (1H, t, $J = 3.0$ Hz, H-12); ¹³C-NMR (150 MHz, C₅D₅N) δ : 45.0 (C-1), 74.1 (C-2), 80.2 (C-3), 38.9 (C-4), 56.1 (C-5), 19.4 (C-6), 33.9 (C-7), 40.8 (C-8), 48.1 (C-9), 39.0 (C-10), 24.6 (C-11), 128.1 (C-12), 140.5 (C-13), 42.7 (C-14), 29.9 (C-15), 26.9 (C-16), 48.8 (C-17), 55.2 (C-18), 73.2 (C-19), 42.9 (C-20), 27.4 (C-21), 40.7 (C-22), 27.5 (C-23), 17.6 (C-24), 17.0 (C-25), 17.3 (C-26), 25.2 (C-27), 181.1 (C-28), 28.3 (C-29), 16.9 (C-30), 171.3, 21.9 (2-OAc)。其 ¹H-NMR 及 ¹³C-NMR 与文献报道的基本一致^[10], 故将化合物 **7** 鉴定为 2-乙酰基-洋委陵菜酸。

化合物 **8**: 白色粉末, 10%浓硫酸-乙醇溶液显紫红色。¹H-NMR (600 MHz, C₅D₅N) δ : 0.91 (3H, s, 25-CH₃), 1.02 (3H, s, 24-CH₃), 1.11 (3H, s, 26-CH₃), 1.12 (3H, d, $J = 6.6$ Hz, 30-CH₃), 1.23 (3H, s, 23-CH₃), 1.45 (3H, s, 29-CH₃), 1.73 (3H, s, 27-CH₃), 3.43 (1H, dd, $J = 15.6$ Hz, 4.8 Hz, H-3), 5.61 (1H, t, $J = 3.6$ Hz, H-12); ¹³C-NMR (150 MHz, C₅D₅N) δ : 39.5 (C-1), 28.6 (C-2), 78.7 (C-3), 39.9 (C-4), 56.4 (C-5), 19.4 (C-6), 34.1 (C-7), 40.8 (C-8), 48.3 (C-9), 37.8 (C-10), 24.5 (C-11), 128.3 (C-12), 140.4 (C-13), 42.6 (C-14), 29.8 (C-15), 26.9 (C-16), 48.8 (C-17), 55.1 (C-18), 73.2 (C-19), 42.8 (C-20), 27.4 (C-21), 39.0 (C-22), 17.0 (C-23), 29.3 (C-24), 16.0 (C-25), 17.2 (C-26), 25.2 (C-27), 181.2 (C-28), 27.6 (C-29), 17.7

(C-30)。其 ¹H-NMR 及 ¹³C-NMR 与文献报道的基本一致^[6,11], 故将化合物 **8** 鉴定为坡模酸。

化合物 **9**: 白色粉末, 10%浓硫酸-乙醇溶液显紫红色。¹H-NMR (600 MHz, C₅D₅N) δ : 0.90 (3H, s, 24-CH₃), 0.98 (3H, s, 25-CH₃), 1.02 (3H, s, 26-CH₃), 1.04 (3H, s, 23-CH₃), 1.08 (3H, d, $J = 7.2$ Hz, 30-CH₃), 1.26 (3H, s, 27-CH₃), 1.81 (3H, s, 29-CH₃), 5.68 (1H, t, $J = 3.6$ Hz, H-12), 4.31 (1H, m, H-3), 3.75 (1H, d, $J = 2.4$ Hz, H-2); ¹³C-NMR (150 MHz, C₅D₅N) δ : 43.9 (C-1), 66.4 (C-2), 79.4 (C-3), 39.3 (C-4), 48.6 (C-5), 18.8 (C-6), 35.5 (C-7), 40.0 (C-8), 48.4 (C-9), 39.0 (C-10), 32.3 (C-11), 127.7 (C-12), 140.0 (C-13), 45.5 (C-14), 29.6 (C-15), 23.9 (C-16), 50.2 (C-17), 135.7 (C-18), 135.0 (C-19), 35.3 (C-20), 27.5 (C-21), 36.0 (C-22), 29.9 (C-23), 22.8 (C-24), 19.3 (C-25), 17.8 (C-26), 22.5 (C-27), 179.0 (C-28), 20.1 (C-29), 18.8 (C-30)。其 ¹H-NMR 及 ¹³C-NMR 与文献报道的基本一致^[12], 故将化合物 **9** 鉴定为 2 α ,3 α -二羟基乌苏-12,18-二烯-28-酸。

化合物 **10**: 白色粉末, 10%浓硫酸-乙醇溶液显紫红色。¹H-NMR (600 MHz, C₅D₅N) δ : 0.96 (3H, d, $J = 6.0$ Hz, 29-CH₃), 0.98 (3H, s, 24-CH₃), 0.99 (3H, d, $J = 7.2$ Hz, 30-CH₃), 1.02 (3H, s, 26-CH₃), 1.04 (3H, s, 25-CH₃), 1.07 (3H, s, 23-CH₃), 1.22 (3H, s, 27-CH₃), 3.76 (3H, s, 3'-OCH₃), 4.29 (1H, td, $J = 10.8$, 4.2 Hz, H-2), 5.26 (1H, d, $J = 3.6$ Hz, H-3), 5.46 (1H, t, $J = 3.0$ Hz, H-12); 一组反式双键质子信号 δ : 6.71 (1H, d, $J = 15.6$ Hz, H-8'), 8.00 (1H, d, $J = 15.6$ Hz, H-7'); ¹³C-NMR (150 MHz, C₅D₅N) δ : 48.5 (C-1), 66.9 (C-2), 85.5 (C-3), 40.3 (C-4), 56.3 (C-5), 19.1 (C-6), 33.8 (C-7), 40.5 (C-8), 48.4 (C-9), 38.8 (C-10), 24.1 (C-11), 125.8 (C-12), 139.8 (C-13), 43.0 (C-14), 29.1 (C-15), 25.3 (C-16), 49.1 (C-17), 54.0 (C-18), 39.9 (C-19), 39.9 (C-20), 31.5 (C-21), 37.9 (C-22), 29.5 (C-23), 17.3 (C-24), 17.9 (C-25), 18.7 (C-26), 24.4 (C-27), 180.4 (C-28), 18.0 (C-29), 21.9 (C-30), 127.1 (C-1'), 111.9 (C-2'), 151.4 (C-3'), 149.4 (C-4'), 117.2 (C-5'), 125.8 (C-6'), 145.6 (C-7'), 116.7 (C-8'), 168.4 (C-9'), 56.0 (-OCH₃)。其 ¹H-NMR 及 ¹³C-NMR 与文献报道的基本一致^[13], 故将化合物 **10** 鉴定为 3 β -*E*-feruloyl corosolic acid。

化合物 **11**: 白色粉末, 10%浓硫酸-乙醇溶液显紫红色。¹H-NMR (600 MHz, C₅D₅N) δ : 0.99 (3H, s,

24-CH₃), 1.09 (3H, s, 26-CH₃), 1.11 (3H, d, $J = 7.2$ Hz, 30-CH₃), 1.12 (3H, s, 25-CH₃), 1.21 (3H, s, 23-CH₃), 1.41 (3H, s, 29-CH₃), 1.64 (3H, s, 27-CH₃), 5.55 (1H, t, $J = 3.6$ Hz, H-12), 6.56 (1H, s, H-1); ¹³C-NMR (150 MHz, C₅D₅N) δ : 129.9 (C-1), 146.7 (C-2), 201.6 (C-3), 45.1 (C-4), 54.6 (C-5), 19.7 (C-6), 33.7 (C-7), 38.8 (C-8), 43.8 (C-9), 41.4 (C-10), 24.4 (C-11), 128.1 (C-12), 140.7 (C-13), 43.0 (C-14), 29.7 (C-15), 26.8 (C-16), 48.8 (C-17), 55.1 (C-18), 73.1 (C-19), 42.8 (C-20), 27.4 (C-21), 39.1 (C-22), 28.3 (C-23), 22.5 (C-24), 20.4 (C-25), 19.0 (C-26), 25.1 (C-27), 181.1 (C-28), 27.5 (C-29), 17.2 (C-30)。其 ¹H-NMR 及 ¹³C-NMR 与文献报道的基本一致^[14], 故将化合物 **11** 鉴定为覆盆子酸。

化合物 **12**: 白色粉末, 10%浓硫酸-乙醇溶液显红色紫。¹H-NMR (600 MHz, C₅D₅N) δ : 0.96 (3H, s, 23-CH₃), 1.04 (3H, s, 24-CH₃), 1.09 (3H, s, 26-CH₃), 1.10 (3H, d, $J = 6.6$ Hz, 30-CH₃), 1.23 (3H, s, 25-CH₃), 1.41 (3H, s, 29-CH₃), 1.63 (3H, s, 27-CH₃), 1.97 (3H, s, OCH₃), 5.58 (1H, t, $J = 3.0$ Hz, H-12); ¹³C-NMR (150 MHz, C₅D₅N) δ : 39.3 (C-1), 72.2 (C-2), 76.5 (C-3), 39.8 (C-4), 49.2 (C-5), 18.9 (C-6), 33.9 (C-7), 41.0 (C-8), 48.0 (C-9), 39.2 (C-10), 24.5 (C-11), 128.2 (C-12), 140.4 (C-13), 42.6 (C-14), 29.6 (C-15), 26.8 (C-16), 48.7 (C-17), 55.0 (C-18), 73.1 (C-19), 42.8 (C-20), 27.4 (C-21), 38.9 (C-22), 29.8 (C-23), 22.6 (C-24), 16.9 (C-25), 17.7 (C-26), 25.1 (C-27), 180.8 (C-28), 27.4 (C-29), 17.2 (C-30), 171.0 (C-31), 21.7 (C-32)。其 ¹H-NMR 及 ¹³C-NMR 与文献报道的基本一致^[15], 故将化合物 **12** 鉴定为 2-O-乙酰基野鸭椿酸。

化合物 **13**: 白色粉末, 10%浓硫酸-乙醇溶液显红色紫。¹H-NMR (600 MHz, C₅D₅N) δ : 0.82 (3H, s, 24-CH₃), 1.00 (3H, s, 26-CH₃), 1.05 (3H, s, 25-CH₃), 1.06 (3H, s, 23-CH₃), 1.22 (3H, s, 29-CH₃), 1.78 (3H, s, 27-CH₃), 3.44 (1H, dd, $J = 15.6, 7.8$ Hz, H-3), 4.76 (1H, d, $J = 1.8$ Hz, H-30b), 4.94 (1H, d, $J = 1.8$ Hz, H-30a), 5.70 (1H, brs, 2-OH); ¹³C-NMR (150 MHz, C₅D₅N) δ : 39.7 (C-1), 28.7 (C-2), 78.6 (C-3), 39.9 (C-4), 56.4 (C-5), 19.2 (C-6), 31.6 (C-7), 41.6 (C-8), 48.2 (C-9), 38.0 (C-10), 21.6 (C-11), 38.0 (C-12), 51.3 (C-13), 43.3 (C-14), 30.7 (C-15), 26.6 (C-16), 57.1 (C-17), 39.1 (C-18), 50.2 (C-19), 151.8 (C-20), 35.3

(C-21), 33.3 (C-22), 29.1 (C-23), 15.3 (C-24), 16.8 (C-25), 16.8 (C-26), 16.9 (C-27), 179.4 (C-28), 19.9 (C-29), 110.4 (C-30)。其 ¹H-NMR 及 ¹³C-NMR 与文献报道的基本一致^[16], 故将化合物 **13** 鉴定为 12,13-dihydromicromeric acid。

参考文献

- [1] 闵运江, 陈乃富, 刘文中. 保健野果金樱子 [J]. 植物杂志, 1996(2): 9.
- [2] 谢祥茂, 丁小雯, 陈俊琴. 金樱子提取液对 NO₂ 清除作用的体外实验的研究 [J]. 食品科学, 2001, 22(1): 30-33.
- [3] 张丽娟, 李家实, 魏璐雪. 中药金樱子形态组织学研究 [J]. 河南科学, 1999, 17(S1): 18-19.
- [4] 李延芳, 胡立宏, 楼凤昌. 野蔷薇根的化学成分研究 [J]. 中国药科大学学报, 2002, 33(3): 184-187.
- [5] Whang J I, Moon H I, Zee O P. Phytochemical constituents of *Actinidia arguta* [J]. *Korean J Pharmacogn*, 2000, 31(3): 357-365.
- [6] 吴小鹏, 黄小燕, 张小坡, 等. 小果蔷薇中三萜类化学成分研究 [J]. 中草药, 2014, 45(5): 626-630.
- [7] Bilia A R, Palme E, Catalano S, et al. New triterpenoid saponins from the root of *Potentilla tormentilla* [J]. *J Nat Prod*, 1994, 57(3): 333-338.
- [8] Han S Y, Jong C P, Jae S C. Triterpenoid glycosides from *Rosa rugosa* [J]. *Arch Pharm Res*, 1987, 10(4): 219-222.
- [9] David L, Sondengam B L, Ayafor J F. Cecropiacic acid, a new pentacyclic A-ring seco triterpenoid from *Musanga cecropioides* [J]. *Tetrahedron Lett*, 1987, 28(52): 6683-6686.
- [10] Ojinnaka C M, Okogun J I, Okorie D A. Triterpene acids from *Myrianthus arboreus* [J]. *Phytochemistry*, 1980, 19: 2482-2483.
- [11] Sun L L, Zhong Y, Xia H M, et al. Chemical constituents in charred *Sanguisorbae Radix* [J]. *Chin Herb Med*, 2013, 5(1): 1-4.
- [12] 刘 戎, 丁立生, 陈能煜, 等. 毛萼梅根化学成分研究 [J]. 药科学报, 2001, 36(1): 38-41.
- [13] 谭庆伟. 珙桐中三萜类化学成分分离与鉴定 [D]. 福州: 福建农林大学, 2011.
- [14] Hattori M, Kuo K P, Shu Y Z, et al. A triterpene from the fruits of *Rubus chingii* [J]. *Phytochemistry*, 1988, 27(12): 3975-3976.
- [15] Machado E C, Yunes R, Malheiros A, et al. Two new 11 α , 12 α -epoxy-ursan-28,13 β -olides and other triterpenes from *Cecropia catharinensis* [J]. *Nat Prod Res*, 2008, 22(15): 1310-1316.
- [16] 易军鹏, 朱文学, 马海乐, 等. 牡丹籽的化学成分研究 [J]. 天然产物研究与开发, 2009, 21(4): 604-607.