

• 化学成分 •

粉团蔷薇根中 1 个新三萜苷

李宇璐^{1,2}, 代华年^{1,2#}, 马国需³, 章文³, 吴桐宇³, 王云卿^{1,3}, 邹节明⁴, 钟小清⁴, 周艳林⁴, 易蔚², 许旭东³, 袁经权^{1,2*}

1. 广西药用植物研究所, 广西 南宁 530023

2. 广西中医药大学药学院, 广西 南宁 530001

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 研究粉团蔷薇 *Rosa multiflora* var. *cathayensis* 根的化学成分。方法 采用硅胶、HPLC 等柱色谱方法进行分离纯化, 并根据化合物的理化性质和光谱分析进行结构鉴定。结果 从粉团蔷薇根的醋酸乙酯及二氯甲烷提取部位中分离得到了 9 个三萜类化合物, 分别鉴定为粉团蔷薇甲苷(1)、阿江榄仁尼酸(2)、1 β -羟基蔷薇酸(3)、阿江榄仁亭(4)、构莓苷 F₁(5)、蔷薇酸(6)、委陵菜酸(7)、千花木酸(8)、野蔷薇苷(9)。结论 化合物 1 为新化合物, 命名为粉团蔷薇甲苷; 所有化合物均为首次从粉团蔷薇根中分离得到。

关键词: 粉团蔷薇; 三萜类; 粉团蔷薇甲苷; 阿江榄仁尼酸; 1 β -羟基蔷薇酸; 阿江榄仁亭

中图分类号: R284.1 文献标志码: A 文章编号: 0253-2670(2017)20-4208-07

DOI: 10.7501/j.issn.0253-2670.2017.20.013

A new triterpenic acid from roots of *Rosa multiflora* var. *cathayensis*

LI Yu-lu^{1,2}, DAI Hua-nian^{1,2}, MA Guo-xu³, ZHANG Wen³, WU Tong-yu³, WANG Yun-qing^{1,3}, ZOU Jie-ming⁴, ZHONG Xiao-qing⁴, ZHOU Yan-lin⁴, YI Wei², XU Xu-dong³, YUAN Jing-quan^{1,2}

1. Guangxi Botanical Garden of Medicinal Plant, Nanning 530023, China

2. School of Pharmacy, Guangxi University of Chinese Medicine, Nanning 530001, China

3. Institute of Medicinal Plant Development, Peking Union Medical College and Chinese Academy of Medical Sciences, Beijing 100193, China

4. Guilin Sanjin Pharmaceutical Company Ltd., Guilin 541004, China

Abstract: Objective To study the chemical from the roots of *Rosa multiflora* var. *cathayensis*. **Methods** The silica gel column chromatography was used to separate the chemical constituents from the roots of *Rosa multiflora* var. *cathayensis*. HPLC was used to analyze its purity, chemical and spectroscopy methods were used to determine their structures. **Results** Nine constituents were isolated and identified as multifloside A (1), arjunic acid (2), 1 β -hydroxyeuscaphic acid (3), arjunetin (4), kaji-ichigoside F₁ (5), euscaphic acid (6), tormentic acid (7), myrianthnic acid (8), and rosamultin (9). **Conclusion** Compound 1 is a new compound named multifloside A; All compounds are obtained from the genus *Rosa* for the first time.

Key words: *Rosa multiflora* Thunb. var. *cathayensis* Rehd. et Wils.; triterpenes; multifloside A; arjunic acid; 1 β -hydroxyeuscaphic acid; arjunetin

在《中国药典》2015年版中,金樱根药材为金樱子、小果蔷薇、粉团蔷薇的干燥根^[1],是生产三金片、金鸡胶囊、妇科千金片、王老吉等产品的关键原料药材。据报道,金樱子果实、叶和根中含有丰

收稿日期: 2017-05-03

基金项目: 国家自然科学基金资助项目“壮药金樱根新五环三萜抗炎活性成分及效应关系的研究”(81360683); 广西中药药效研究重点实验室开放项目(14-045-12)

作者简介: 李宇璐(1991—),女,硕士研究生。Tel: 13520273058 E-mail: lulu0125yu@163.com

*通信作者 袁经权 Tel: (0771)5602461 E-mail: yjqgx@163.com

#共同第一作者 代华年(1989—),男,硕士研究生。Tel: 15300125834 E-mail: dhngzy@126.com

富的多糖、黄酮、鞣质、三萜及其皂苷类化合物^[2-6], 具有提高机体免疫功能、抗氧化、抗炎镇痛、抗肿瘤、抑菌、抗病毒以及降血糖、调血脂、保护肾脏等多种生物活性^[7-9], 具有拔毒收敛、活血化瘀、祛风驱湿等功效^[10]。粉团蔷薇 *Rosa multiflora* Thunb. var. *cathayensis* Rehd. et Wils. 和金樱子一样作为金樱根药材的 3 种来源之一, 是蔷薇科 (Rosaceae) 蔷薇属 *Rosa* L. 植物。然而, 目前有关粉团蔷薇根的化学成分研究尚属空白。基于上述现状, 在前期对另外 2 种来源的金樱根三萜类成分分析和药理活性研究的基础上, 对粉团蔷薇根化学成分进行了深

入研究。从粉团蔷薇根的醋酸乙酯及二氯甲烷提取部位中共分离得到了 9 个三萜类化合物, 分别鉴定为粉团蔷薇甲苷 (multifloside A, **1**)、阿江榄仁尼酸 (arjunic acid, **2**)、1 β -羟基蔷薇酸 (1 β -hydroxyeuscaphic acid, **3**)、阿江榄仁亭 (arjunetin, **4**)、构莓苷 F₁ (kaji-ichigoside F₁, **5**)、蔷薇酸 (euscaphic acid, **6**)、委陵菜酸 (tormentic acid, **7**)、千花木酸 (myrianthic acid, **8**)、野蔷薇苷 (rosamultin, **9**)。其中, 化合物 **1** 为新化合物, 所有的化合物均为首次从粉团蔷薇植物中分离得到。其结构见图 1。

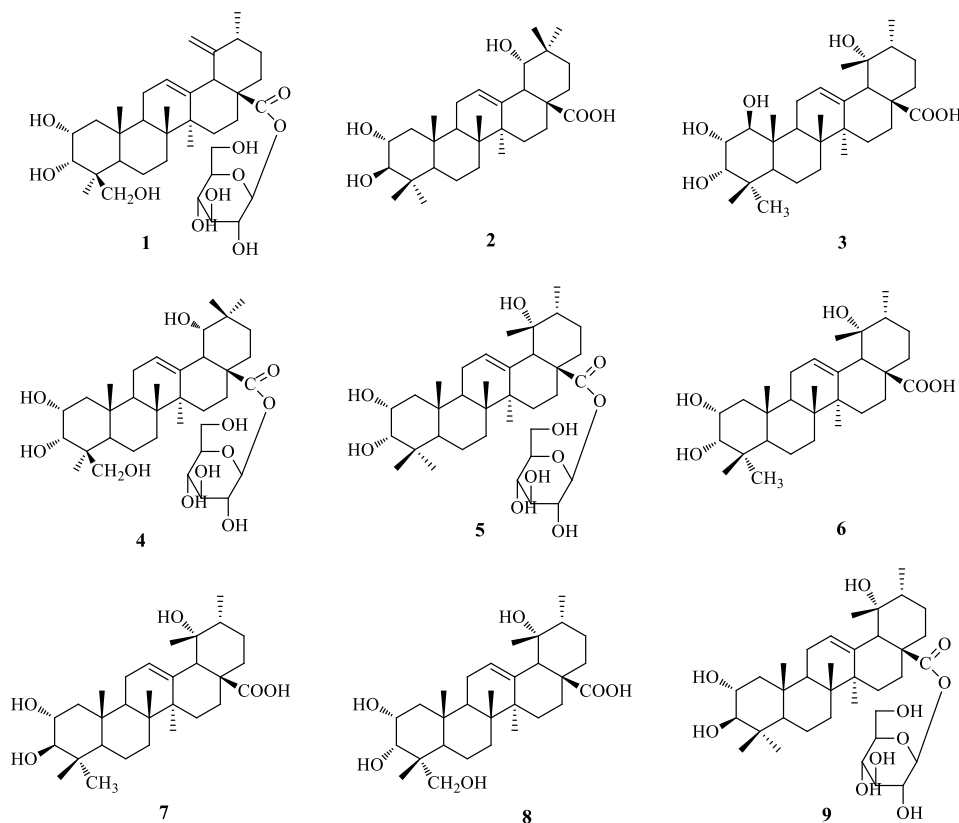


图 1 化合物 1~9 的结构

Fig. 1 Structures of compounds 1—9

1 仪器与材料

Bruker Avance III 600 型核磁共振波谱仪 (德国 Bruker 公司); Bylabuv-III 灯 (北京炳洋科技有限公司); 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), 创新通恒科技有限公司; RE-2000A 型旋转蒸发仪 (上海振捷实验设备有限公司); 薄层色谱用硅胶 G (青岛海洋化工有限公司); 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; D-

葡萄糖对照品 (质量分数 98%, 批号 D1280134) 购于南京森贝伽生物科技有限公司。

药材由桂林三金药业股份有限公司提供, 采集于桂林市雁山镇, 经广西壮族自治区民族医药研究院植物分类专家戴斌研究员鉴定为蔷薇科植物粉团蔷薇 *Rosa multiflora* Thunb. var. *cathayensis* Rehd. et Wils. 的根

2 提取与分离

粉团蔷薇根 (8.0 kg), 阴干, 粉碎, 过 10 目筛。加 10 倍量 95% 乙醇水溶液加热回流提取 (3 次 $\times$ 2

h), 合并滤液, 减压回收溶剂, 浓缩提取液直至无醇味, 将所得流浸膏分散于水中, 分别用石油醚、二氯甲烷、醋酸乙酯、正丁醇萃取, 减压浓缩各萃取液, 得到浸膏 A (二氯甲烷部位 175.3 g)、B (醋酸乙酯部位 135.0 g)。

取浸膏 A 经硅胶柱色谱分离, 洗脱剂为石油醚-醋酸乙酯 (10:1、5:1、1:1、2:1、1:3)、醋酸乙酯、二氯甲烷-甲醇 (80:1、50:1、30:1), TLC 监测合并相同部分, 共得到 8 个部位 A1~A8。将所得 A4 (石油醚-醋酸乙酯 2:1) 部位, 经半制备型 HPLC 分离纯化, 得到化合物 2 (10.0 mg, t_R = 25.8 min)。A7 (二氯甲烷-甲醇 80:1、50:1) 部位用硅胶柱色谱分离, 以二氯甲烷-甲醇 (80:1、50:1、30:1、20:1、0:100) 洗脱, 得到 4 个流分 (A7-1~A7-4)。A7-2 (二氯甲烷-甲醇 50:1) 经半制备型 HPLC (甲醇-水 70:30, 2 mL/min) 分离纯化, 得到化合物 3 (12.5 mg, t_R = 13.6 min)。将 A7-3 (二氯甲烷-甲醇 30:1、20:1) 经半制备型 HPLC (甲醇-水 62:38, 2 mL/min) 分离纯化, 得到化合物 4 (9.5 mg, t_R = 20.2 min)、5 (12.0 mg, t_R = 22.0 min)。

取浸膏 B (醋酸乙酯部位 135.0 g), 经硅胶柱色谱分离, 流动相为二氯甲烷-甲醇 (80:1、60:1、40:1、30:1、20:1、0:100) 进行梯度洗脱, TLC 监测合并相同部分, 得到 B1~B5 共 5 个部位。B3 (40:1) 经硅胶柱色谱分离, 洗脱剂为二氯甲烷-甲醇, 将 B3-2 (60:1) 重结晶滤过, 滤液部分经半制备型 HPLC (甲醇-水) 分离纯化, 得到化合物 6 (3.1 mg, t_R = 22.8 min)、7 (4.1 mg, t_R = 25.2 min)。B4 (30:1) 经 MCI 反相柱用甲醇-水洗脱分离, B4-4 (80%) 经半制备型 HPLC (甲醇-水) 分离纯化, 得到化合物 8 (4.5 mg, t_R = 38.4 min)。B5 (二氯甲烷-甲醇 20:1、0:100) 部位用大孔树脂柱色谱分离, 流动相为乙醇-水 (0:100、10:90、30:70、60:40、70:30、80:20、100:0) 进行梯度洗脱, 将 B5-2 (乙醇-水 10:90) 部位使用硅胶柱色谱进行分离, 流动相为二氯甲烷-甲醇 (60:1、50:1、30:1、20:1、10:1)。B5-2-5 (二氯甲烷-甲醇 10:1) 经半制备型 HPLC (甲醇-水) 分离纯化, 得到化合物 9 (10.0 mg, t_R = 15.5 min)。将 B5-4 (60:40) 部位用硅胶柱色谱分离, 二氯甲烷-甲醇 (60:1、50:1、40:1、30:1、20:1) 为流动相, 将 B5-4-3 (二氯甲烷-甲醇 40:

1) 部位经半制备型 HPLC (甲醇-水), 分离纯化, 得到化合物 1 (20.5 mg, t_R = 9.8 min)。

精确称定 2.11 mg 化合物 1, 用 0.2 mol/L 三氟乙酸进行溶解, 在 90 °C 的油浴上反应 6 h 后, 用二氯甲烷萃取 3 次, 每次 3 mL, 合并水层并浓缩, 相同薄层色谱条件下, 水解液与 D-葡萄糖对照品在相同位置显相同颜色的斑点, 采用蒸发光散射检测器对水解液分析发现其与 D-葡萄糖对照品的保留时间基本一致, 因此, 鉴定化合物 1 糖链上的糖基为 D-葡萄糖基^[11]。

3 结构鉴定

化合物 1: 白色粉末 (二氯甲烷), Liebermann-Burchard 反应呈阳性, 10% 浓硫酸-乙醇溶液显紫红色, 提示该化合物可能为三萜皂苷类化合物。 $[\alpha]_D^{20}$ +3.75 (c 0.08, MeOH); HR-ESI-MS m/z : 671.390 4 $[M+Na]^+$ (计算值为 671.387 3), 确定分子式为 $C_{36}H_{56}NaO_{10}$, 不饱和度为 9。UV 末端吸收峰 λ_{max} ($\log \epsilon$): 204 (4.22) nm。红外光谱显示有羟基 (3 393 cm^{-1})、甲基 (2 928、2 876 cm^{-1})、羰基 (1 730、1 717 cm^{-1})、双键 (1 448 cm^{-1})、甲基和亚甲基的 C-H 弯曲振动峰 (1 306~1 383 cm^{-1})、糖苷键 (1 074 cm^{-1}) 等特征信号峰。

在 1H -NMR 谱 (表 1) 中, 高场区存在 4 个甲基质子单峰信号和 1 个甲基质子双峰信号 δ_H 1.67 (3H, s), 1.05 (3H, s), 1.14 (3H, s), 1.13 (3H, s), 1.03 (3H, d, J = 6.6 Hz), 低场区存在 3 个烯质子信号 δ_H 5.01 (1H, d, J = 1.2 Hz), 5.12 (1H, d, J = 1.2 Hz), 5.51 (1H, t, J = 2.4 Hz), 提示结构中可能存在 1 组环外双键和 1 组环内双键; 1 个端基质子信号 δ_H 6.30 (1H, d, J = 8.4 Hz), 提示结构中存在 1 分子糖单元。

^{13}C -APT 谱 (表 1) 显示有 36 个碳信号, 其中 5 个甲基碳 δ_C 24.3, 17.7, 17.7, 26.6, 19.8; 1 组 sp^2 杂化碳 δ_C 128.9, 137.9, 1 个酯羰基碳 δ_C 176.5, 1 个糖的端基碳信号 δ_C 96.3。结合上述关键氢碳信息, 表明化合物 1 属于乌苏烷型三萜皂苷类化合物^[12]。在 ^{13}C -APT 谱 (表 1) 中, δ_C 153.7, 110.9 为 1 组环外双键碳信号^[12]; 骨架上存在 3 个连氧碳信号 δ_C 65.6, 66.7, 74.7, 结合 1H -NMR 谱 (表 1) 中给出的 4 组强电负性基团的氢原子信号 δ_H 4.47 (1H, m), 4.59 (1H, d, J = 1.8 Hz), 3.82 (1H, d, J = 10.8 Hz) 和 4.11 (1H, d, J = 10.8 Hz), 推测出结构中含有 1 个羟甲基和 2 个连有羟基的次甲基, 且 1H -NMR 和 ^{13}C -APT 只给出 5 个甲基信号, 推测其中 1 个羟基可能连接

在 23 或 24 位的仲碳上； ^{13}C -APT 中还给出了 1 组吡喃葡萄糖碳信号 δ_{C} 96.3, 74.5, 79.4, 71.5, 79.8, 62.7, $J_{\text{H-H}}$ 数值 (8.4 Hz) 判断糖的端基构型为 β 型, 结合糖水解反应结果进一步推测该葡萄糖为 β -D-吡喃葡萄糖, 提示该化合物结构中含有 1 分子 β -D-吡喃葡萄糖; δ_{C} 176.5 为酯羰基信号, 提示 β -D-吡喃葡萄糖连接在 28 位碳上。综上所述, 该化合物为三羟基取代的乌苏烷型三萜皂苷类化合物。以上数据与文献报道^[13]对比, 除了 23 位和 24 位连有的羟甲基位置不同外基本一致。

在 HSQC 谱中, δ_{C} 65.6 与 δ_{H} 3.82 (1H, d, $J = 10.8$ Hz), 4.11 (1H, d, $J = 10.8$ Hz) 相关; δ_{C} 24.3 与

δ_{H} 1.67 (3H, s) 相关; 在 HMBC 谱中, δ_{H} 3.82 (1H, d, $J = 10.8$ Hz, H-24a) 和 4.11 (1H, d, $J = 10.8$ Hz, H-24b) 均与 δ_{C} 24.3 (C-23) 存在远程相关, 说明结构中 C-24 的甲基被氧化形成羟甲基。化合物 1 取代基的相对构型由 NOESY 谱和偶合常数确定。在 NOESY 谱中, δ_{H} 1.05 (3H, s, H-25) 与 δ_{H} 4.47 (1H, m, H-2) 和 4.59 (1H, d, $J = 1.8$ Hz, H-3) 存在增益, 结合偶合常数, 故可确定 C-2 和 C-3 位相连羟基均为 α 构型。碳氢谱数据见表 1, 化合物的 ^1H - ^1H COSY 相关和 HMBC 相关见图 2。综上所述, 结合文献报道的相关数据^[13], 将化合物 1 命名粉团蔷薇甲苷。

表 1 化合物 1 的 NMR 数据 (600 MHz, Pyridine- d_5)

Table 1 NMR Data of compound 1 (600 MHz, Pyridine- d_5)

碳位	δ_{H}	δ_{C}	碳位	δ_{H}	δ_{C}
1	1.87 (overlapped), 1.99 (overlapped)	43.7, CH ₂	19	—	153.7, C
2	4.47 (m)	66.7, CH	20	1.88 (overlapped)	38.0, CH
3	4.59 (d, $J = 1.8$ Hz)	74.7, CH	21	1.24 (m), 1.42 (overlapped)	31.1, CH ₂
4	—	45.6, C	22	1.78 (m), 2.03 (overlapped)	37.6, CH ₂
5	1.87 (overlapped)	50.1, CH ₂	23	1.67 (s)	24.3, CH ₃
6	1.49 (m), 1.70 (m)	19.4, CH ₂	24	3.82 (d, $J = 10.8$ Hz), 4.11 (d, $J = 10.8$ Hz)	65.6, CH ₂
7	1.57 (m), 1.42 (m)	34.3, CH ₂	25	1.05 (s)	17.7, CH ₃
8	—	40.5, C	26	1.14 (s)	17.7, CH ₃
9	1.99 (m)	48.6, CH	27	1.13 (s)	26.6, CH ₃
10	—	39.1, C	28	—	176.5, C
11	2.10 (brd, $J = 12.0$ Hz), 2.03 (m)	24.6, CH ₂	29	5.01 (d, $J = 1.2$ Hz), 5.12 (d, $J = 1.2$ Hz)	110.9, CH ₂
12	5.51 (t, $J = 2.4$ Hz)	128.9, CH	30	1.03 (d, $J = 6.6$ Hz)	19.8, CH ₃
13	—	137.9, C	1'	6.30 (d, $J = 8.4$ Hz)	96.3, C
14	—	43.2, C	2'	4.20 (m)	74.5, C
15	1.12 (m), 2.40 (m)	29.5, CH ₂	3'	4.28 (m)	79.3, C
16	1.88 (m), 1.99 (m)	26.2, CH ₂	4'	4.35 (m)	71.5, C
17	—	50.2, C	5'	4.02 (m)	79.8, C
18	3.77 (s)	52.7, CH	6'	4.40 (m), 4.47 (overlapped)	62.7, CH ₂

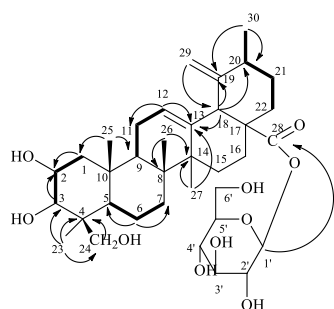


图 2 化合物 1 主要的 ^1H - ^1H COSY (黑体键) 和 HMBC (箭头) 相关

Fig. 2 Key ^1H - ^1H COSY (bold bonds) and HMBC (arrows) correlations of compound 1

化合物 2: 白色粉末, 10%浓硫酸-乙醇溶液显紫红色; 分子式 $\text{C}_{30}\text{H}_{48}\text{O}_5$ 。ESI-MS m/z : 511 $[\text{M} + \text{Na}]^+$ 。 ^1H -NMR (600 MHz, Pyridine- d_5) δ : 1.11 (3H, s, 26-CH₃), 1.03 (3H, s, 25-CH₃), 1.10 (3H, s, 24-CH₃), 1.12 (3H, s, 30-CH₃), 1.18 (3H, s, 29-CH₃), 1.28 (3H, s, 23-CH₃), 1.65 (3H, s, 27-CH₃), 3.40 (1H, d, $J = 9.6$ Hz, H-3), 3.62 (1H, d, $J = 1.8$ Hz, H-18, 19), 4.15 (1H, dt, $J = 10.8, 4.2$ Hz, H-2), 5.57 (1H, brs, H-12); ^{13}C -NMR (150 MHz, Pyridine- d_5) δ : 47.9 (C-1), 69.0 (C-2), 84.2 (C-3), 39.1 (C-4), 55.8 (C-5), 19.3 (C-6), 33.7 (C-7), 40.5 (C-8), 48.8 (C-9), 40.3 (C-10), 24.7

(C-11), 125.4 (C-12), 145.9 (C-13), 42.6 (C-14), 29.5 (C-15), 28.8 (C-16), 46.5 (C-17), 45.2 (C-18), 81.6 (C-19), 36.1 (C-20), 29.6 (C-21), 34.0 (C-22), 29.7 (C-23), 18.2 (C-24), 17.5 (C-25), 18.0 (C-26), 25.4 (C-27), 181.6 (C-28), 29.2 (C-29), 25.2 (C-30)。其 $^1\text{H-NMR}$ 及 $^{13}\text{C-NMR}$ 数据与文献报道的数据基本一致^[14], 故化合物 **2** 鉴定为阿江榄仁尼酸。

化合物 **3**: 白色粉末, 10%浓硫酸-乙醇溶液显紫红色; 分子式 $\text{C}_{30}\text{H}_{48}\text{O}_6$ 。ESI-MS m/z : 527 $[\text{M} + \text{Na}]^+$ 。 $^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, Pyridine- d_5) δ : 0.91 (3H, s, 24- CH_3), 1.10 (3H, d, $J = 6.6$ Hz, 30- CH_3), 1.20 (3H, s, 26- CH_3), 1.22 (3H, s, 25- CH_3), 1.26 (3H, s, 23- CH_3), 1.41 (3H, s, 29- CH_3), 1.67 (3H, s, 27- CH_3), 3.87 (1H, d, $J = 2.4$ Hz, H-3), 4.13 (1H, d, $J = 9.6$ Hz, H-1), 4.15 (1H, d, $J = 2.4$ Hz, H-2), 5.69 (1H, brs, H-12); $^{13}\text{C-NMR}$ (150 MHz, Pyridine- d_5) δ : 81.3 (C-1), 72.1 (C-2), 80.5 (C-3), 38.9 (C-4), 50.0 (C-5), 19.3 (C-6), 34.3 (C-7), 41.7 (C-8), 49.1 (C-9), 44.2 (C-10), 28.5 (C-11), 130.2 (C-12), 139.8 (C-13), 42.6 (C-14), 29.7 (C-15), 27.0 (C-16), 48.8 (C-17), 55.2 (C-18), 73.5 (C-19), 42.8 (C-20), 27.4 (C-21), 38.9 (C-22), 29.8 (C-23), 22.8 (C-24), 13.4 (C-25), 18.1 (C-26), 25.2 (C-27), 181.1 (C-28), 27.5 (C-29), 17.2 (C-30)。其 $^1\text{H-NMR}$ 及 $^{13}\text{C-NMR}$ 数据与文献报道的数据基本一致^[15], 故化合物 **3** 鉴定为 1 β -羟基蔷薇酸。

化合物 **4**: 白色粉末, 10%浓硫酸-乙醇溶液显紫红色; 分子式 $\text{C}_{36}\text{H}_{58}\text{O}_{10}$ 。ESI-MS m/z : 673 $[\text{M} + \text{Na}]^+$ 。 $^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, Pyridine- d_5) δ : 0.77 (3H, s, 26- CH_3), 0.83 (3H, s, 25- CH_3), 0.94 (3H, s, 24- CH_3), 0.96 (3H, s, 30- CH_3), 1.03 (3H, s, 29- CH_3), 1.05 (3H, s, 23- CH_3), 1.30 (3H, s, 27- CH_3), 3.44 (1H, d, $J = 9.6$ Hz, H-3), 3.23 (1H, d, $J = 4.2$ Hz, H-19), 3.62 (1H, m, H-2), 5.37 (1H, d, $J = 3.0$ Hz, H-12), 5.40 (1H, d, $J = 8.4$ Hz, H-1'); $^{13}\text{C-NMR}$ (150 MHz, Pyridine- d_5) δ : 48.2 (C-1), 69.5 (C-2), 84.6 (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), 144.8 (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), 17.4 (C-25), 17.0 (C-26), 25.2 (C-27), 178.8 (C-28), 29.5 (C-29), 25.6 (C-30), 96.3 (C-1'), 74.5 (C-2'), 79.0 (C-3'), 71.3

(C-4'), 78.7 (C-5'), 62.6 (C-6')。其 $^1\text{H-NMR}$ 及 $^{13}\text{C-NMR}$ 数据与文献报道的数据基本一致^[16-17], 故化合物 **4** 鉴定为阿江榄仁亭。

化合物 **5**: 白色粉末, 10%浓硫酸-乙醇溶液显紫红色; 分子式 $\text{C}_{36}\text{H}_{58}\text{O}_{10}$ 。ESI-MS m/z : 673 $[\text{M} + \text{Na}]^+$ 。 $^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, Pyridine- d_5) δ : 0.93 (3H, s, 24- CH_3), 1.03 (3H, s, 25- CH_3), 1.07 (3H, d, $J = 6.6$ Hz, 30- CH_3), 1.22 (3H, s, 26- CH_3), 1.26 (3H, s, 23- CH_3), 1.38 (3H, s, 29- CH_3), 1.60 (3H, s, 27- CH_3), 3.06 (1H, m, H-2), 3.75 (1H, d, $J = 2.4$ Hz, H-3), 5.56 (1H, t, $J = 3.0$ Hz, H-12), 6.26 (1H, d, $J = 8.4$ Hz, H-1'); $^{13}\text{C-NMR}$ (150 MHz, Pyridine- d_5) δ : 42.6 (C-1), 66.8 (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), 73.5 (C-19), 42.6 (C-20), 27.2 (C-21), 38.1 (C-22), 29.9 (C-23), 22.7 (C-24), 17.3 (C-25), 18.2 (C-26), 25.0 (C-27), 177.6 (C-28), 27.4 (C-29), 17.5 (C-30), 96.5 (C-1'), 74.5 (C-2'), 79.6 (C-3'), 71.6 (C-4'), 80.1 (C-5'), 63.0 (C-6')。其 $^1\text{H-NMR}$ 及 $^{13}\text{C-NMR}$ 数据与文献报道的数据基本一致^[18], 故化合物 **5** 鉴定为构莓苷 F_1 。

化合物 **6**: 白色粉末, 10%浓硫酸-乙醇溶液显紫红色; 分子式 $\text{C}_{30}\text{H}_{48}\text{O}_5$ 。ESI-MS m/z : 511 $[\text{M} + \text{Na}]^+$ 。 $^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, Pyridine- d_5) δ : 0.60 (3H, s, 24- CH_3), 0.73 (3H, s, 25- CH_3), 0.75 (3H, d, $J = 6.6$ Hz, 30- CH_3), 0.85 (3H, s, 26- CH_3), 0.82 (3H, s, 23- CH_3), 1.03 (3H, s, 29- CH_3), 1.21 (3H, s, 27- CH_3), 3.18 (1H, d, $J = 2.4$ Hz, H-3 β), 3.77 (1H, dt, $J = 10.8$, 4.2 Hz, H-2 β), 5.15 (1H, t, $J = 3.0$ Hz, H-12); $^{13}\text{C-NMR}$ (150 MHz, Pyridine- d_5) δ : 42.9 (C-1), 67.4 (C-2), 80.5 (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), 129.8 (C-12), 140.6 (C-13), 42.7 (C-14), 29.8 (C-15), 26.8 (C-16), 48.8 (C-17), 55.3 (C-18), 73.7 (C-19), 43.3 (C-20), 27.5 (C-21), 39.6 (C-22), 29.4 (C-23), 22.9 (C-24), 17.0 (C-25), 17.8 (C-26), 24.8 (C-27), 183.0 (C-28), 27.5 (C-29), 17.2 (C-30)。其 $^1\text{H-NMR}$ 及 $^{13}\text{C-NMR}$ 数据与文献报道的数据基本一致^[19], 故化合物 **6** 鉴定为蔷薇酸。

化合物 **7**: 白色粉末, 10%浓硫酸-乙醇溶液显紫红色; 分子式 $\text{C}_{30}\text{H}_{48}\text{O}_5$ 。ESI-MS m/z : 511 $[\text{M} +$

$\text{Na}]^+$ 。 $^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, Pyridine- d_5) δ : 1.02 (3H, s, 25- CH_3), 1.10 (3H, s, 24- CH_3), 1.11 (3H, s, 26- CH_3), 1.12 (3H, d, $J = 6.6$ Hz, 30- CH_3), 1.28 (3H, s, 23- CH_3), 1.40 (3H, s, 29- CH_3), 1.71 (3H, s, 27- CH_3), 3.39 (1H, d, $J = 9.0$ Hz, H-2), 4.10 (1H, m, H-2), 5.56 (1H, t, $J = 3.6$ Hz, H-12); $^{13}\text{C-NMR}$ (150 MHz, Pyridine- d_5) δ : 48.4 (C-1), 69.1 (C-2), 84.3 (C-3), 40.3 (C-4), 56.4 (C-5), 19.5 (C-6), 34.0 (C-7), 40.9 (C-8), 48.3 (C-9), 39.0 (C-10), 24.6 (C-11), 128.8 (C-12), 141.6 (C-13), 42.6 (C-14), 29.7 (C-15), 26.9 (C-16), 48.9 (C-17), 55.1 (C-18), 73.7 (C-19), 42.8 (C-20), 27.4 (C-21), 38.9 (C-22), 30.0 (C-23), 18.1 (C-24), 17.5 (C-25), 17.8 (C-26), 25.2 (C-27), 182.5 (C-28), 27.8 (C-29), 17.3 (C-30)。其 $^1\text{H-NMR}$ 及 $^{13}\text{C-NMR}$ 数据与文献报道的数据基本一致^[20], 故化合物 **7** 鉴定为委陵菜酸。

化合物 **8**: 白色粉末, 分子式 $\text{C}_{30}\text{H}_{48}\text{O}_6$, ESI-MS m/z : 527 $[\text{M}+\text{Na}]^+$ 。Liebermann-Burchard 反应呈阳性, 10%浓硫酸-乙醇溶液显紫红色。 $^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, Pyridine- d_5) δ : 0.86 (3H, s, 24- CH_3), 1.05 (3H, s, 25- CH_3), 1.11 (3H, d, $J = 6.0$ Hz, 30- CH_3), 1.14 (3H, s, 26- CH_3), 1.40 (3H, s, 29- CH_3), 1.68 (3H, s, 27- CH_3), 3.03 (1H, s, H-18), 3.09 (1H, dt, $J = 13.2, 4.8$ Hz, H-16), 3.74 (1H, d, $J = 10.2$ Hz, H-23a), 3.91 (1H, d, $J = 10.2$ Hz, H-23b), 4.13 (1H, d, $J = 1.8$ Hz, H-3), 4.27 (1H, td, $J = 10.8, 3.6$ Hz, H-2), 5.60 (1H, brs, H-12); $^{13}\text{C-NMR}$ (150 MHz, Pyridine- d_5) δ : 42.6 (C-1), 66.6 (C-2), 79.3 (C-3), 43.1 (C-4), 48.2 (C-5), 18.9 (C-6), 33.6 (C-7), 40.9 (C-8), 44.0 (C-9), 38.8 (C-10), 24.5 (C-11), 128.4 (C-12), 140.4 (C-13), 42.3 (C-14), 29.7 (C-15), 26.9 (C-16), 48.7 (C-17), 55.0 (C-18), 73.8 (C-19), 42.8 (C-20), 27.4 (C-21), 38.9 (C-22), 71.5 (C-23), 17.7 (C-24), 17.9 (C-25), 18.3 (C-26), 25.1 (C-27), 181.2 (C-28), 27.7 (C-29), 17.2 (C-30)。其 $^1\text{H-NMR}$ 及 $^{13}\text{C-NMR}$ 数据与文献报道的数据基本一致^[21], 故化合物 **8** 鉴定为千花木酸。

化合物 **9**: 白色粉末, 分子式 $\text{C}_{36}\text{H}_{58}\text{O}_{10}$, ESI-MS m/z : 673 $[\text{M}+\text{Na}]^+$ 。Liebermann-Burchard 反应呈阳性, 10%浓硫酸-乙醇溶液显紫红色。 $^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, Pyridine- d_5) δ : 0.77 (3H, s, 25- CH_3), 0.83 (3H, s, 24- CH_3), 0.95 (3H, d, $J = 6.6$ Hz, 30- CH_3), 1.03 (3H, s, 26- CH_3), 1.05 (3H, s, 23- CH_3), 1.21 (3H, s, 29- CH_3), 1.33 (3H, s, 27- CH_3), 3.47 (1H, d, $J = 9.6$

Hz, H-3), 3.62 (1H, m, H-2), 5.32 (1H, t, $J = 3.0$ Hz, H-12), 5.35 (1H, d, $J = 8.4$ Hz, H-1'); $^{13}\text{C-NMR}$ (150 MHz, Pyridine- d_5) δ : 48.6 (C-1), 69.5 (C-2), 84.4 (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), 130.0 (C-12), 140.1 (C-13), 42.9 (C-14), 29.8 (C-15), 26.7 (C-16), 49.0 (C-17), 55.1 (C-18), 73.6 (C-19), 43.1 (C-20), 27.3 (C-21), 38.5 (C-22), 29.5 (C-23), 17.7 (C-24), 16.9 (C-25), 17.8 (C-26), 25.0 (C-27), 178.8 (C-28), 27.5 (C-29), 17.5 (C-30), 96.2 (C-1'), 74.0 (C-2'), 78.5 (C-3'), 71.5 (C-4'), 78.7 (C-5'), 62.8 (C-6')。其 $^1\text{H-NMR}$ 及 $^{13}\text{C-NMR}$ 数据与文献报道的数据基本一致^[22], 故化合物 **9** 鉴定为野蔷薇苷。

参考文献

- [1] 中国药典 [S]. 四部. 2015.
- [2] 吴家红, 彭小冰, 席希晔, 等. 金樱子不同炮制品中总黄酮含量的测定 [J]. 贵阳中医学院学报, 2006, 28(5): 60-62.
- [3] Li X, Cao W, Shen Y, *et al.* Antioxidant compounds from *Rosa laevigata* fruits [J]. *Food Chem*, 2012, 130(3): 575-580.
- [4] 吴兴文, 高品一, 李玲芝, 等. 中药金樱子的化学成分研究 [J]. 药学实践杂志, 2009, 27(3): 183-185.
- [5] Fang J M, Wang K C, Cheng Y S. The chemical constituents from the aerial part of *Rosa laevigata* [J]. *J Chin Chem Soc*, 1991, 38(3): 297-299.
- [6] 王进义, 张国林, 程东亮, 等. 中药金樱子的化学成分 [J]. 天然产物研究与开发, 2001, 13(1): 21-23.
- [7] 赖岳晓, 王 艳, 盘昌盛, 等. 金樱子根和茎多糖的抑菌作用研究 [J]. 中国药房, 2009, 20(24): 1857-1858.
- [8] 欧阳黎明, 黄世超, 黄新良, 等. 小果蔷薇根、茎水提物抗炎镇痛、止血以及抑制肠蠕动的药效学研究 [J]. 中国现代中药, 2012, 14(12): 4-8.
- [9] 赵郭林, 张 泽, 王 聪, 等. 不同产地金樱根药材根和茎抗炎镇痛活性研究 [J]. 亚太传统医药, 2014, 10(19): 14-17.
- [10] 黄泰康, 丁志遵, 赵守训, 等. 现代本草纲目 (上卷) [M]. 北京: 中国医药科技出版社, 2001.
- [11] Zhu Y D, Wu H F, Ma G X, *et al.* Clinoposides A-F: Meroterpenoids with protective effects on H9c2 cardiomyocyte from *Clinopodium chinense* [J]. *RSC Adv*, 2016, 6(9): 7260-7266.
- [12] 方 琴, 黄初升, 陈希慧, 等. 几种猕猴桃属植物中乌苏烷型三萜化合物的谱学研究 [J]. 广西师范学院学报: 自然科学版, 2007, 24(4): 53-60.

- [13] Yuan J Q, Yang X Z, Miao J H, *et al.* New triterpene glucosides from the roots of *Rosa laevigata* Michx [J]. *Mol*, 2008, 13(9): 2229-2237.
- [14] 郭启雷, 杨俊山. 掌叶覆盆子的化学成分研究 [J]. 中国中药杂志, 2005, 30(3): 198-200.
- [15] 黄小燕, 马国需, 钟小清, 等. 小果蔷薇三萜酸类化学成分的研究 [J]. 中国中药杂志, 2014, 39(23): 4637-4641.
- [16] 吴小鹏, 黄小燕, 马国需, 等. 小果蔷薇中三萜类化学成分研究 [J]. 中草药, 2014, 45(5): 626-630.
- [17] 王 英, 叶文才, 殷志琦, 等. 亮叶杨桐的三萜皂苷类成分 [J]. 药学学报, 2008, 43(5): 504-508.
- [18] 代华年, 马国需, 邹节明, 等. 金樱子根三萜类的化学成分研究 [J]. 中草药, 2016, 47(3): 374-378.
- [19] 鞠建华, 周 亮, 林 耕, 等. 枇杷叶中三萜酸类化学成分及其抗炎、镇咳活性研究 [J]. 中国药学杂志, 2003, 38(10): 752-757.
- [20] 赵 峰, 王素娟, 吴秀丽, 等. 红大戟中的非蒽醌类化学成分 [J]. 中国中药杂志, 2012, 37(14): 2092.
- [21] Lee T H, Juang S H, Hsu F L, *et al.* Triterpene acids from the leaves of *Planchonella duclitan* (Blanco) Bakhuizen [J]. *J Chin Chem Soc*, 2005, 52(6): 1275-1280.
- [22] 叶 亮, 杨俊山. 蛇莓中鞣花酸类及三萜类成分研究 [J]. 药学学报, 1996, 31(11): 844-848.