

小果蔷薇根的化学成分研究

黄小燕^{1,2}, 马国需², 陈路³, 邹节明⁴, 钟小清⁴, 周艳林⁴, 吕高荣⁴, 苏作林⁵, 杨峻山², 许旭东^{2*}, 袁经权^{1,3*}

1. 广西中医药大学 广西中医药科学实验中心, 广西 南宁 530299

2. 中国医学科学院 北京协和医学院 药用植物研究所, 北京 100193

3. 广西药用植物研究所, 广西 南宁 530023

4. 桂林三金药业股份有限公司, 广西 桂林 541004

5. 广西灵峰药业有限公司, 广西 贺州 542000

摘要: 目的 研究小果蔷薇 *Rosa cymosa* 根的化学成分。方法 采用多种色谱方法进行分离纯化, 结合波谱技术与化学方法进行结构鉴定。结果 从小果蔷薇根的 70%乙醇提取物中分离得到 16 个化合物, 分别鉴定为 2-乙酰基-洋委陵菜酸 (1)、2-氧代-坡模酸 (2)、2 α ,3 α ,19 α -三羟基齐墩果烷-12-烯-28-*O*- β -D-吡喃葡萄糖苷 (3)、构莓苷 F₁ (4)、野蔷薇亭 (5)、23-羟基-委陵菜酸 (6)、阿江榄仁亭 (7)、2 α ,3 α ,19 α ,23-四羟基乌苏烷-12-烯-28-*O*- β -D-吡喃葡萄糖苷 (8)、1 β ,3 α ,19 α ,23-四羟基乌苏烷-12-烯-28-*O*- β -D-吡喃葡萄糖苷 (9)、儿茶素 (10)、3,4-二羟基苯乙醇 8-*O*- β -D-葡萄糖苷 (11)、3,4,5-三甲氧基苯酚-*O*- β -D-芹糖-(1 $\rightarrow$ 6)-*O*- β -D-葡萄糖苷 (12)、4-羟基-3-甲氧基-1-苯基-*O*-(6'-*O*-没食子酰基)- β -D-吡喃葡萄糖苷 (13)、没食子酸乙酯 (14)、3,4,5-三甲氧基苯基- β -D-吡喃葡萄糖苷 (15)、3,4,5-三甲氧基苯基- β -D-吡喃葡萄糖苷 (16)。结论 化合物 9、11~13、15、16 为首次从蔷薇属植物中分离得到, 化合物 3、9、11~16 为首次从小果蔷薇中分离得到。

关键词: 小果蔷薇; 金樱根; 野蔷薇亭; 1 β ,3 α ,19 α ,23-四羟基乌苏烷-12-烯-28-*O*- β -D-吡喃葡萄糖苷; 3,4,5-三甲氧基苯基- β -D-葡萄糖苷

中图分类号: R284.1

文献标志码: A

文章编号: 0253-2670(2018)13-2978-06

DOI: 10.7501/j.issn.0253-2670.2018.13.005

Chemical constituents from roots of *Rosa cymosa*

HUANG Xiao-yan^{1,2}, MA Guo-xu², CHEN Lu³, ZOU Jie-ming⁴, ZHONG Xiao-qing⁴, ZHOU Yan-lin⁴, LV Gao-rong⁴, SU Zuo-lin⁵, YANG Jun-shan², XU Xu-dong², YUAN Jing-quan^{1,3}

1. Guangxi Scientific Research Center of Traditional Chinese Medicine, Guangxi University of Chinese Medicine, Nanning 530299, China

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

3. Guangxi Institute of Medicinal Plant, Nanning 530023, China

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

5. Guangxi Lingfeng Pharmaceutical Co., Ltd., Hezhou 542000, China

Abstract: Objective To study the chemical constituents from the roots of *Rosa cymosa*. **Methods** The chemical constituents were isolated and purified by silica gel chromatography repeatedly from the roots of *R. cymosa*, and their structures were identified by spectral analysis and chemical methods. **Results** Sixteen compounds were isolated from the roots of *R. cymosa* and identified as 2-acetyl tormentic acid (1), 2-oxo-pomolic acid (2), 2 α ,3 α ,19 α -trihydroxy-olean-12-en-28-*O*- β -D-glucopyranoside (3), kaji-ichigoside F₁ (4), rosamultin (5), 23-hydroxy-tormentic acid (6), arjunetin (7), 2 α ,3 α ,19 α ,23-tetrahydroxy-urs-12-en-28-*O*- β -D-glucopyranoside (8), 1 β ,3 α ,19 α ,23-tetrahydroxy-urs-12-en-28-*O*- β -D-glucopyranoside (9), catechin (10), 3,4-dihydroxyphenylethyl alcohol 8-*O*- β -D-

收稿日期: 2018-02-10

基金项目: 国家自然科学基金项目“壮药金樱根新颖五环三萜抗炎活性成分及效应关系的研究”(81360683)

作者简介: 黄小燕 (1987—), 女, 硕士。Tel: 18500128986 E-mail: huangxiaoyan.07@163.com

*通信作者 许旭东 (1968—), 男, 研究员, 主要从事中药及天然药物研究。Tel: (010)57833296 E-mail: xdxu@implad.ac.cn

袁经权 (1967—), 男, 研究员, 主要从事中药及天然药物研究与开发。Tel: (0771)3946492 E-mail: yjqgx@163.com

glucoside (11), 3,4,5-trimethoxyphenyl-1-*O*- β -apiofuranosyl (1'' $\rightarrow$ 6')- β -glucoside (12), 4-hydroxy-3-methoxy-1-phenyl-*O*-(6'-*O*-galloyl)- β -*D*-glucopyranoside (13), ethyl gallate (14), 3,4,5-trimethoxyphenyl- β -*D*-glucopyranoside (15), and 3,4,5-trimethoxybenzyl- β -*D*-glucopyranoside (16). **Conclusion** Compounds 9, 11–13, 15, 16 were obtained from this genus for the first time, and compounds 3, 9, 11–16 were obtained from this plant for the first time.

Key words: *Rosa cymosa* Tratt.; *Rosae Lavigatae Radix*; rosamultin; 1 β ,3 α ,19 α ,23-tetrahydroxy-urs-12-en-28-*O*- β -*D*-glucopyranoside; 3,4,5-trimethoxyphenyl- β -*D*-glucopyranoside

金樱根为大宗原料药材之一,是我国三金片、金鸡胶囊、妇科千金片、王老吉凉茶等著名中成药的重要原料。小果蔷薇 *Rosa cymosa* Tratt. 为金樱根药材的3种同属基原植物之一(药用部位为根),是蔷薇科(Rosaceae)蔷薇属 *Rosa* L. 植物^[1-2],主要分布在我国南方地区,具有祛风除湿、收涩固脱、解毒消肿等功效,主要用于风湿关节痛、跌打损伤、腹泻,治疗痢疮疮疡、烧烫伤等症^[3]。现代药理研究表明小果蔷薇具有一定的活性作用,如抗菌、抗炎、抗氧化等作用。为进一步开发利用该植物资源,系统阐明金樱根物质基础,本研究对小果蔷薇根的化学成分进行研究,从中分离得到16个化合物,分别鉴定为2-乙酰基-洋委陵菜酸(2-acetyl tormentic acid, 1)、2-氧代-坡模酸(2-oxo-pomolic acid, 2)、2 α ,3 α ,19 α -三羟基齐墩果烷-12-烯-28-*O*- β -*D*-吡喃葡萄糖苷(2 α ,3 α ,19 α -trihydroxy-olean-12-en-28-*O*- β -*D*-glucopyranoside, 3)、构莓苷 F₁(kaji-ichigoside F₁, 4)、野蔷薇亭(rosamultin, 5)、23-羟基-委陵菜酸(23-hydroxy-tormentic acid, 6)、阿江榄仁亭(arjunetin, 7)、2 α ,3 α ,19 α ,23-四羟基乌苏烷-12-烯-28-*O*- β -*D*-吡喃葡萄糖苷(2 α ,3 α ,19 α ,23-tetrahydroxy-urs-12-en-28-*O*- β -*D*-glucopyranoside, 8)、1 β ,3 α ,19 α ,23-四羟基乌苏烷-12-烯-28-*O*- β -*D*-吡喃葡萄糖苷(1 β ,3 α ,19 α ,23-tetrahydroxy-urs-12-en-28-*O*- β -*D*-glucopyranoside, 9)、儿茶素(catechin, 10)、3,4-二羟基苯乙醇 8-*O*- β -*D*-葡萄糖苷(3,4-dihydroxyphenyl-ethyl alcohol 8-*O*- β -*D*-glucoside, 11)、3,4,5-三甲氧基苯酚-*O*- β -*D*-芹糖-(1 $\rightarrow$ 6)-*O*- β -*D*-葡萄糖苷[3,4,5-trimethoxyphenyl-1-*O*- β -apiofuranosyl (1'' $\rightarrow$ 6')- β -glucoside, 12]、4-羟基-3-甲氧基-1-苯基-*O*-(6'-*O*-没食子酰基)- β -*D*-吡喃葡萄糖苷[4-hydroxy-3-methoxy-1-phenyl-*O*-(6'-*O*-galloyl)- β -*D*-glucopyranoside, 13]、没食子酸乙酯(ethyl gallate, 14)、3,4,5-三甲氧基苯基- β -*D*-吡喃葡萄糖苷(3,4,5-trimethoxyphenyl- β -*D*-glucopyranoside, 15)、3,4,5-三甲氧基苄基- β -*D*-吡喃葡萄糖苷(3,4,5-trimethoxy-

benzyl- β -*D*-glucopyranoside, 16)。其中,化合物9、11~13、15、16为首次从蔷薇属植物中分离得到,化合物3、9、11~16为首次从该植物中分离得到。

1 仪器与材料

Bruker AvanceIII 600 型核磁共振波谱仪(德国 Bruker 公司);赛默飞世尔 LTQ-Orbitrap XL 液质联用仪(美国 Thermo 公司);Lumtech 高效液相色谱仪(K501 四元低压半制备型,创新通恒科技有限公司);RE-2000A 型旋转蒸发器(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),Kromasil 100-5 C₁₈ 半制备色谱柱(250 mm $\times$ 10 mm, 5 μ m, 瑞士 Kromasil 公司);Sephadex LH-20 凝胶(Pharmacia 公司);MCI gel (75~150 μ m, Mitsubishi Chemical Corporation, 日本);ODS gel (40~60 μ m, Daiso 有限公司, 日本);D101 大孔吸附树脂(天津波鸿树脂科技有限公司);10~40 μ m 薄层色谱用硅胶 GF₂₅₄ 和 100~200、200~300、300~400 目柱色谱用硅胶(青岛海洋化工有限公司);常规试剂均为分析纯(中国医药集团上海化学试剂公司)。

药材由桂林三金药业股份有限公司提供,产地为桂林雁山镇,经广西壮族自治区民族医药研究院戴斌研究员鉴定为蔷薇科蔷薇属植物小果蔷薇 *Rosa cymosa* Tratt. 的根。

2 提取与分离

小果蔷薇根 10.0 kg,阴干,粉碎,以 70%乙醇加热回流提取 3 次,过滤,提取液减压回收乙醇,并浓缩至无醇味。所得流浸膏分散于水中,依次石油醚、醋酸乙酯萃取,萃取液分别回收溶媒,浸膏分别另存。水相经 D101 大孔树脂吸附,依次用水及 35%、75%、95%乙醇洗脱,洗脱液分别浓缩至干。95%乙醇洗脱部位干浸膏(7 g),经硅胶柱(100~200 目)柱色谱分离,用醋酸乙酯洗脱,浓缩 Fr. 1 (2 g)经硅胶(100~200 目)柱色谱分离,氯仿-甲醇(80:1)洗脱得到化合物 1 (3 mg)。75%乙醇洗脱部位干浸膏(40 g),经硅胶柱(100~200

目)柱色谱分离,以二氯甲烷-甲醇(40:1→0:1)梯度洗脱,洗脱液浓缩得到5个部位Fr. A~E。Fr. A(2 g)先后经硅胶(100~200目)柱色谱分离,氯仿-甲醇梯度洗脱,HPLC半制备色谱分离(Agilent SB-Phenyl 250 mm×9.4 mm, 5 μm, 75%甲醇)得到化合物**2**(2 mg)。Fr. B(4 g)先后经硅胶(100~200目)柱色谱分离,氯仿-甲醇(20:1→3:1)梯度洗脱,HPLC半制备色谱分离(65%甲醇)得到化合物**3**(2 mg)、**4**(80 mg)、**5**(8 mg)、**6**(2 mg)。Fr. C(4 g)经HPLC半制备色谱分离(58%甲醇)得到化合物**7**(6 mg)。Fr. D(5 g)经HPLC半制备色谱分离(58%甲醇)得到化合物**8**(20 mg)、**9**(7 mg)。35%乙醇洗脱部位干浸膏(60 g),经硅胶(100~200目)柱色谱分离,以二氯甲烷-甲醇(20:1→0:1)梯度洗脱,洗脱液浓缩得到5个部位Fr. F~J。Fr. G(7 g)先后经硅胶(100~200目)柱色谱分离,氯仿-甲醇(20:1→1:1)梯度洗脱,得到6个部位Fr. G1~G6。Fr. G2部分经Sephadex LH-20凝胶柱色谱,以甲醇洗脱,得到化合物**10**(50 mg)。Fr. G4经反相MCI中压柱色谱分离,以甲醇-水(30:70→100:0)梯度洗脱,以薄层示踪合并相同流分,得到30个流分,Fr. G4-26-30经HPLC半制备色谱分离(Agilent SB-Phenyl, 250 mm×9.4 mm, 5 μm, 20%甲醇)得到化合物**11**(5 mg)、**12**(4 mg)。Fr. G5经HPLC半制备色谱分离(20%甲醇)得到化合物**13**(2 mg)。Fr. F(3 g)经硅胶(200~300目)柱色谱分离,氯仿-甲醇梯度洗脱,以薄层示踪合并相同流分,得到20个流分。Fr. F2经HPLC半制备色谱分离(30%甲醇)得到化合物**14**(30 mg)。Fr. F11经HPLC半制备色谱分离(38%甲醇)得到化合物**15**(3 mg)、**16**(4 mg)。

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。HR-ESI-MS m/z : 553.348 4 $[M+Na]^+$, 分子式 $C_{32}H_{50}O_6$ 。 1H -NMR (600 MHz, pyridine- d_5) δ : 0.76 (3H, s, 23-CH₃), 1.05 (3H, s, 24-CH₃), 1.07 (3H, s, 26-CH₃), 1.12 (3H, d, J = 6.6 Hz, 30-CH₃), 1.23 (3H, s, 25-CH₃), 1.44 (3H, s, 29-CH₃), 1.62 (3H, s, 27-CH₃), 2.02 (3H, s, 32-CH₃), 3.05 (1H, s, H-18), 3.49 (1H, d, J = 9.6 Hz, H-3), 5.57 (1H, brs, H-12); ^{13}C -APT (150 MHz, pyridine- d_5) δ : 44.9 (C-1), 74.0 (C-2), 80.1 (C-3), 38.8 (C-4), 56.0 (C-5), 19.3 (C-6), 33.8 (C-7), 40.8 (C-8), 48.0 (C-9), 38.9 (C-10), 24.5

(C-11), 127.6 (C-12), 140.4 (C-13), 42.6 (C-14), 29.7 (C-15), 26.8 (C-16), 48.7 (C-17), 55.0 (C-18), 73.1 (C-19), 42.8 (C-20), 27.3 (C-21), 40.7 (C-22), 27.3 (C-23), 17.9 (C-24), 17.2 (C-25), 17.5 (C-26), 25.1 (C-27), 181.0 (C-28), 27.4 (C-29), 16.9 (C-30), 171.2 (C-31), 21.8 (C-32)。以上数据与文献报道基本一致^[4],故鉴定化合物**1**为2-乙酰基-洋委陵菜酸。

化合物**2**:白色粉末,10%浓硫酸-乙醇溶液显紫红色,HR-ESI-MS m/z : 509.343 1 $[M+Na]^+$, 分子式 $C_{30}H_{46}O_5$ 。 1H -NMR (600 MHz, pyridine- d_5) δ : 0.93 (3H, s, 24-CH₃), 0.98 (3H, s, 26-CH₃), 1.08 (3H, s, 25-CH₃), 1.11 (3H, d, J = 6.6 Hz, 30-CH₃), 1.24 (3H, s, 23-CH₃), 1.42 (3H, s, 29-CH₃), 1.68 (3H, s, 27-CH₃), 3.04 (1H, s, H-18), 3.10 (1H, dt, J = 13.2, 9.0 Hz, H-16), 3.90 (1H, s, H-3), 5.57 (1H, brs, H-12); ^{13}C -APT (150 MHz, pyridine- d_5) δ : 51.9 (C-1), 213.7 (C-2), 83.6 (C-3), 45.6 (C-4), 55.2 (C-5), 20.4 (C-6), 33.6 (C-7), 42.8 (C-8), 48.1 (C-9), 41.2 (C-10), 24.9 (C-11), 127.7 (C-12), 140.5 (C-13), 43.3 (C-14), 29.7 (C-15), 26.8 (C-16), 48.8 (C-17), 55.0 (C-18), 73.1 (C-19), 43.0 (C-20), 27.3 (C-21), 38.8 (C-22), 28.2 (C-23), 17.2 (C-24), 25.1 (C-25), 17.2 (C-26), 24.9 (C-27), 180.8 (C-28), 27.5 (C-29), 17.1 (C-30)。以上数据与文献报道数据基本一致^[5],故鉴定化合物**2**为2-氧代-坡模酸。

化合物**3**:白色粉末,10%浓硫酸-乙醇溶液显紫红色。HR-ESI-MS m/z : 673.400 9 $[M+Na]^+$, 分子式 $C_{36}H_{58}O_{10}$ 。 1H -NMR (600 MHz, pyridine- d_5) δ : 0.90 (3H, s, 24-CH₃), 0.96 (3H, s, 30-CH₃), 1.02 (3H, s, 25-CH₃), 1.12 (3H, s, 29-CH₃), 1.17 (3H, s, 26-CH₃), 1.24 (3H, s, 23-CH₃), 1.51 (3H, s, 27-CH₃), 3.51 (1H, brs, H-19), 3.53 (1H, d, J = 2.4 Hz, H-3), 5.49 (1H, brs, H-12), 6.37 (1H, d, J = 8.4 Hz, H-1'); ^{13}C -APT (150 MHz, pyridine- d_5) δ : 42.6 (C-1), 66.5 (C-2), 79.7 (C-3), 39.2 (C-4), 49.3 (C-5), 19.1 (C-6), 33.4 (C-7), 40.9 (C-8), 48.6 (C-9), 39.3 (C-10), 24.6 (C-11), 123.7 (C-12), 144.7 (C-13), 43.1 (C-14), 28.4 (C-15), 28.4 (C-16), 46.9 (C-17), 45.0 (C-18), 81.5 (C-19), 36.0 (C-20), 29.4 (C-21), 33.6 (C-22), 29.8 (C-23), 22.6 (C-24), 17.0 (C-25), 18.1 (C-26), 25.2 (C-27), 177.7 (C-28), 29.1 (C-29), 25.1 (C-30), 96.3 (C-1'), 74.5 (C-2'), 79.3 (C-3'), 71.5 (C-4'), 79.8 (C-5'), 62.6 (C-6')。以上数据与文献报道数据基本一

致^[6], 故鉴定化合物 **3** 为 2 α ,3 α ,19 α -三羟基齐墩果烷-12-烯-28-*O*- β -D-吡喃葡萄糖苷。

化合物 **4**: 白色粉末, 10%浓硫酸-乙醇溶液显紫红色。HR-ESI-MS, m/z 673.389 8 $[M+Na]^+$, 分子式 $C_{36}H_{58}O_{10}$ 。 1H -NMR (600 MHz, pyridine- d_5) δ : 0.89 (3H, s, 24-CH₃), 1.02 (3H, s, 25-CH₃), 1.04 (3H, d, J = 6.6 Hz, 30-CH₃), 1.20 (3H, s, 26-CH₃), 1.23 (3H, s, 23-CH₃), 1.35 (3H, s, 29-CH₃), 1.58 (3H, s, 27-CH₃), 2.90 (1H, s, H-18), 3.74 (1H, d, J = 2.4 Hz, H-3), 5.52 (1H, brs, H-12), 6.28 (1H, d, J = 8.4 Hz, H-1'); ^{13}C -APT (150 MHz, pyridine- d_5) δ : 42.6 (C-1), 66.5 (C-2), 79.4 (C-3), 39.2 (C-4), 49.2 (C-5), 19.1 (C-6), 33.9 (C-7), 41.2 (C-8), 48.1 (C-9), 39.1 (C-10), 24.5 (C-11), 128.8 (C-12), 139.7 (C-13), 43.4 (C-14), 29.6 (C-15), 26.5 (C-16), 49.0 (C-17), 54.8 (C-18), 73.1 (C-19), 42.5 (C-20), 27.1 (C-21), 38.1 (C-22), 29.8 (C-23), 22.7 (C-24), 17.1 (C-25), 17.9 (C-26), 24.9 (C-27), 177.3 (C-28), 27.4 (C-29), 17.1 (C-30), 96.2 (C-1'), 74.5 (C-2'), 79.6 (C-3'), 71.7 (C-4'), 79.7 (C-5'), 62.8 (C-6')。以上数据与文献报道数据基本一致^[7-8], 故鉴定化合物 **4** 为构莓苷 F_1 。

化合物 **5**: 白色粉末, 10%浓硫酸-乙醇溶液显紫红色。HR-ESI-MS m/z : 673.402 4 $[M+Na]^+$, 分子式 $C_{36}H_{58}O_{10}$ 。 1H -NMR (600 MHz, pyridine- d_5) δ : 1.05 (3H, s, 25-CH₃), 1.05 (3H, d, J = 6.6 Hz, 30-CH₃), 1.08 (3H, s, 24-CH₃), 1.20 (3H, s, 26-CH₃), 1.24 (3H, s, 23-CH₃), 1.38 (3H, s, 29-CH₃), 1.66 (3H, s, 27-CH₃), 2.92 (1H, s, H-18), 3.37 (1H, d, J = 9.6 Hz, H-3), 5.53 (1H, brs, H-12), 6.29 (1H, d, J = 7.8 Hz, H-1'); ^{13}C -APT (150 MHz, pyridine- d_5) δ : 48.4 (C-1), 69.1 (C-2), 84.3 (C-3), 38.9 (C-4), 56.4 (C-5), 19.5 (C-6), 33.9 (C-7), 41.1 (C-8), 48.3 (C-9), 40.2 (C-10), 24.6 (C-11), 128.8 (C-12), 139.7 (C-13), 42.6 (C-14), 29.6 (C-15), 26.5 (C-16), 49.1 (C-17), 54.8 (C-18), 73.1 (C-19), 42.5 (C-20), 27.1 (C-21), 38.1 (C-22), 29.8 (C-23), 17.9 (C-24), 17.1 (C-25), 18.0 (C-26), 25.0 (C-27), 177.4 (C-28), 27.4 (C-29), 17.4 (C-30), 96.3 (C-1'), 74.5 (C-2'), 79.4 (C-3'), 71.7 (C-4'), 79.6 (C-5'), 62.8 (C-6')。以上数据与文献报道数据基本一致^[9], 故鉴定化合物 **5** 为野蔷薇亭。

化合物 **6**: 白色粉末, 10%浓硫酸-乙醇溶液显紫红色。HR-ESI-MS m/z : 527.341 2 $[M+Na]^+$, 分子式 $C_{30}H_{48}O_6$ 。 1H -NMR (600 MHz, pyridine- d_5) δ :

1.06 (3H, s, 24-CH₃), 1.08 (3H, s, 26-CH₃), 1.10 (3H, d, J = 6.6 Hz, 30-CH₃), 1.12 (3H, s, 25-CH₃), 1.40 (3H, s, 27-CH₃), 1.64 (3H, s, 29-CH₃), 3.04 (1H, brs, H-18), 3.72 (1H, d, J = 10.8 Hz, H-23a), 4.18 (1H, d, J = 9.0 Hz, H-23b), 4.19 (1H, s, H-3), 4.37 (1H, t, J = 13.2, 6.6 Hz, H-2), 5.57 (1H, brs, H-12); ^{13}C -APT (150 MHz, pyridine- d_5) δ : 48.7 (C-1), 69.3 (C-2), 78.8 (C-3), 44.0 (C-4), 48.5 (C-5), 19.1 (C-6), 33.6 (C-7), 40.9 (C-8), 48.2 (C-9), 38.9 (C-10), 24.6 (C-11), 128.4 (C-12), 140.4 (C-13), 42.6 (C-14), 29.7 (C-15), 26.8 (C-16), 48.7 (C-17), 55.0 (C-18), 73.1 (C-19), 42.8 (C-20), 27.3 (C-21), 38.8 (C-22), 67.1 (C-23), 14.7 (C-24), 17.2 (C-25), 17.8 (C-26), 25.1 (C-27), 180.1 (C-28), 27.5 (C-29), 17.7 (C-30)。以上数据与文献报道数据基本一致^[10], 故鉴定化合物 **6** 为 23-羟基-委陵菜酸。

化合物 **7**: 白色粉末, 10%浓硫酸-乙醇溶液显紫红色。HR-ESI-MS m/z : 673.391 2 $[M+Na]^+$, 分子式 $C_{36}H_{58}O_{10}$ 。 1H -NMR (600 MHz, pyridine- d_5) δ : 0.97 (3H, s, 26-CH₃), 1.04 (3H, s, 25-CH₃), 1.08 (3H, s, 24-CH₃), 1.13 (3H, s, 30-CH₃), 1.16 (3H, s, 29-CH₃), 1.25 (3H, s, 23-CH₃), 1.60 (3H, s, 27-CH₃), 3.37 (1H, d, J = 9.6 Hz, H-3), 4.41 (1H, d, J = 3.6 Hz, H-19), 5.49 (1H, brs, H-12), 6.37 (1H, d, J = 7.8 Hz, H-1'); ^{13}C -APT (150 MHz, pyridine- d_5) δ : 48.0 (C-1), 69.0 (C-2), 84.3 (C-3), 39.1 (C-4), 56.5 (C-5), 19.5 (C-6), 33.4 (C-7), 40.7 (C-8), 48.8 (C-9), 40.2 (C-10), 24.7 (C-11), 124.0 (C-12), 144.8 (C-13), 42.6 (C-14), 29.4 (C-15), 28.4 (C-16), 46.9 (C-17), 45.0 (C-18), 81.5 (C-19), 35.9 (C-20), 29.4 (C-21), 33.6 (C-22), 29.7 (C-23), 18.1 (C-24), 17.3 (C-25), 18.0 (C-26), 25.1 (C-27), 177.7 (C-28), 29.1 (C-29), 25.3 (C-30), 96.3 (C-1'), 74.6 (C-2'), 79.4 (C-3'), 71.6 (C-4'), 79.7 (C-5'), 62.6 (C-6')。以上数据与文献报道数据基本一致^[6], 故鉴定化合物 **7** 为阿江榄仁亭。

化合物 **8**: 白色粉末, 10%浓硫酸-乙醇溶液显紫红色。HR-ESI-MS m/z : 689.398 0 $[M+Na]^+$, 分子式 $C_{36}H_{58}O_{11}$ 。 1H -NMR (600 MHz, pyridine- d_5) δ : 0.84 (3H, s, 24-CH₃), 1.03 (3H, d, J = 6.6 Hz, 30-CH₃), 1.04 (3H, s, 25-CH₃), 1.19 (3H, s, 26-CH₃), 1.34 (3H, s, 29-CH₃), 1.60 (3H, s, 27-CH₃), 3.00 (1H, s, H-18), 3.70 (1H, d, J = 10.8 Hz, H-23b), 3.87 (1H, d, J = 10.8 Hz, H-23a), 4.02 (1H, brs, H-2), 4.10 (1H, brs, H-3), 5.51 (1H, brs, H-12), 6.26 (1H, d, J = 8.4

Hz, H-1'); ^{13}C -APT (150 MHz, pyridine- d_5) δ : 43.1 (C-1), 66.6 (C-2), 79.2 (C-3), 42.5 (C-4), 48.1 (C-5), 18.8 (C-6), 33.5 (C-7), 41.0 (C-8), 43.9 (C-9), 38.8 (C-10), 24.5 (C-11), 128.7 (C-12), 139.6 (C-13), 42.2 (C-14), 29.5 (C-15), 26.4 (C-16), 48.9 (C-17), 54.7 (C-18), 73.0 (C-19), 42.4 (C-20), 27.0 (C-21), 38.0 (C-22), 71.5 (C-23), 17.0 (C-24), 17.4 (C-25), 18.1 (C-26), 24.9 (C-27), 177.4 (C-28), 27.3 (C-29), 17.9 (C-30), 96.1 (C-1'), 74.3 (C-2'), 79.2 (C-3'), 71.6 (C-4'), 79.5 (C-5'), 62.7 (C-6')。以上数据与文献报道数据基本一致^[11], 故鉴定化合物 **8** 为 2 α ,3 α ,19 α ,23-四羟基乌苏烷-12-烯-28-*O*- β -D-吡喃葡萄糖苷。

化合物 **9**: 白色粉末, 10%浓硫酸-乙醇溶液显紫红色。HR-ESI-MS m/z : 689.397 0 $[\text{M}+\text{Na}]^+$, 分子式 $\text{C}_{36}\text{H}_{58}\text{O}_{11}$ 。 ^1H -NMR (600 MHz, pyridine- d_5) δ : 0.94 (3H, s, 24-CH₃), 1.04 (3H, d, J = 6.6 Hz, 30-CH₃), 1.22 (3H, s, 23-CH₃), 1.30 (6H, s, 25, 26-CH₃), 1.35 (3H, s, 29-CH₃), 1.63 (3H, s, 27-CH₃), 2.91 (1H, s, H-18), 3.84 (1H, d, J = 2.4 Hz, H-3), 4.10 (1H, d, J = 9.6 Hz, H-1), 4.16 (1H, d, J = 3.0 Hz, H-2), 5.57 (1H, brs, H-12), 6.29 (1H, d, J = 7.8 Hz, H-1'); ^{13}C -APT (150 MHz, pyridine- d_5) δ : 81.4 (C-1), 71.7 (C-2), 79.3 (C-3), 38.8 (C-4), 49.1 (C-5), 19.3 (C-6), 34.2 (C-7), 41.8 (C-8), 48.8 (C-9), 44.2 (C-10), 27.1 (C-11), 130.3 (C-12), 138.5 (C-13), 42.5 (C-14), 29.6 (C-15), 26.6 (C-16), 49.0 (C-17), 54.7 (C-18), 73.0 (C-19), 42.5 (C-20), 28.4 (C-21), 38.1 (C-22), 29.7 (C-23), 22.8 (C-24), 13.5 (C-25), 18.2 (C-26), 24.9 (C-27), 177.4 (C-28), 27.3 (C-29), 17.0 (C-30), 96.2 (C-1'), 74.5 (C-2'), 79.6 (C-3'), 71.7 (C-4'), 80.1 (C-5'), 62.8 (C-6')。以上数据与文献报道基本一致^[12], 故鉴定化合物 **9** 为 1 β ,3 α ,19 α ,23-四羟基乌苏烷-12-烯-28-*O*- β -D-吡喃葡萄糖苷。

化合物 **10**: 棕黄色粉末, 三氯化铁显色阳性。HR-ESI-MS m/z : 313.067 1 $[\text{M}+\text{Na}]^+$, 分子式 $\text{C}_{15}\text{H}_{14}\text{O}_6$ 。 ^1H -NMR (600 MHz, CD₃OD) δ : 6.84 (1H, d, J = 1.8 Hz, H-2'), 6.77 (1H, d, J = 8.4 Hz, H-5'), 6.72 (1H, dd, J = 8.4, 2.4 Hz, H-6'), 5.93 (1H, d, J = 2.4 Hz, H-8), 5.86 (1H, d, J = 2.4 Hz, H-6), 4.57 (1H, d, J = 7.8 Hz, H-2), 3.98 (1H, dd, J = 13.2, 7.8 Hz, H-3), 2.85 (1H, dd, J = 16.2, 5.4 Hz, H-4a), 2.51 (1H, dd, J = 15.6, 7.8 Hz, H-4b); ^{13}C -NMR (150 MHz, CD₃OD) δ : 83.1 (C-2), 69.1 (C-3), 28.8 (C-4), 157.8

(C-5), 96.6 (C-6), 158.1 (C-7), 95.8 (C-8), 157.2 (C-9), 101.2 (C-10), 132.5 (C-1'), 116.4 (C-2'), 146.5 (C-3'), 146.5 (C-4'), 115.6 (C-5'), 120.3 (C-6')。以上数据与文献报道基本一致^[13], 故鉴定化合物 **10** 为儿茶素。

化合物 **11**: 黄色无定形粉末, HR-ESI-MS m/z : 339.106 5 $[\text{M}+\text{Na}]^+$, 分子式 $\text{C}_{14}\text{H}_{20}\text{O}_8$ 。 ^1H -NMR (600 MHz, CD₃OD) δ : 2.72 (1H, dd, J = 14.4, 7.2 Hz, H-7b), 3.48 (2H, t, J = 7.8 Hz, H-8), 3.71 (1H, dd, J = 7.2, 13.8 Hz, H-7a), 4.75 (1H, d, J = 7.8 Hz, H-1'), 6.76 (1H, d, J = 8.4 Hz, H-5), 6.77 (1H, dd, J = 7.2, 1.8 Hz, H-6), 7.08 (1H, d, J = 1.8 Hz, H-2); ^{13}C -NMR (150 MHz, CD₃OD) δ : 132.3 (C-1), 117.0 (C-2), 146.9 (C-3), 146.8 (C-4), 117.2 (C-5), 119.8 (C-6), 39.7 (C-7), 64.5 (C-8), 104.6 (C-1'), 75.1 (C-2'), 77.9 (C-3'), 71.6 (C-4'), 78.5 (C-5'), 62.7 (C-6')。以上数据与文献报道基本一致^[14], 故鉴定化合物 **11** 为 3,4-二羟基苯乙醇 8-*O*- β -D-葡萄糖苷。

化合物 **12**: 黄色无定形粉末, HR-ESI-MS m/z : 501.160 2 $[\text{M}+\text{Na}]^+$, 分子式 $\text{C}_{20}\text{H}_{30}\text{O}_{13}$ 。 ^1H -NMR (600 MHz, CD₃OD) δ : 6.46 (2H, s, H-2, 6), 3.82 (6H, s, 3, 5-OCH₃), 3.71 (3H, s, 4-OCH₃), 4.80 (1H, d, J = 7.8 Hz, H-1'), 4.97 (1H, d, J = 3.0 Hz, H-1''), 3.88 (1H, d, J = 2.4 Hz, H-2''), 3.95 (1H, d, J = 9.6 Hz, H-4''), 4.05 (1H, d, J = 9.0 Hz, H-4''), 3.55 (2H, s, H-5''); ^{13}C -NMR (150 MHz, CD₃OD) δ : 135.3 (C-1), 96.6 (C-2), 155.0 (C-3, 5), 156.2 (C-4), 96.4 (C-6), 57.0 (3-OCH₃), 61.1 (4-OCH₃), 56.8 (5-OCH₃), 103.3 (C-1'), 75.2 (C-2'), 78.3 (C-3'), 71.7 (C-4'), 77.9 (C-5'), 65.5 (C-6'), 110.9 (C-1''), 77.9 (C-2''), 80.7 (C-3''), 75.0 (C-4''), 65.5 (C-5'')。以上数据与文献报道数据基本一致^[15], 故鉴定化合物 **12** 为 3,4,5-三甲氧基苯酚-*O*- β -D-芹糖-(1 $\rightarrow$ 6)-*O*- β -D-葡萄糖苷。

化合物 **13**: 黄色无定形粉末, HR-ESI-MS m/z : 477.099 1 $[\text{M}+\text{Na}]^+$, 分子式 $\text{C}_{20}\text{H}_{22}\text{O}_{12}$ 。 ^1H -NMR (600 MHz, CD₃OD) δ : 6.70 (1H, d, J = 2.4 Hz, H-2), 6.62 (1H, d, J = 8.4 Hz, H-5), 6.57 (1H, dd, J = 8.4, 2.4 Hz, H-6), 3.70 (3H, s, 3-OCH₃), 4.73 (1H, d, J = 7.8 Hz, H-1'), 3.45 (m, H-2'), 3.47 (m, H-3'), 3.44 (m, H-4'), 3.82 (m, H-5'), 4.59 (1H, dd, J = 11.4, 1.8 Hz, H-6'a), 4.43 (1H, dd, J = 12.0, 7.2 Hz, H-6'b), 7.10 (2H, s, H-2'', 6'')。 ^{13}C -NMR (150 MHz, CD₃OD) δ : 152.9 (C-1), 104.2 (C-2), 149.4 (C-3), 143.4 (C-4),

116.3 (C-5), 110.5 (C-6), 56.6 (3-OCH₃), 104.2 (C-1'), 75.2 (C-2'), 78.1 (C-3'), 72.0 (C-4'), 75.9 (C-5'), 65.2 (C-6'), 121.7 (C-1''), 110.5 (C-2''), 146.8 (C-3''), 140.1 (C-4''), 146.8 (C-5''), 110.5 (C-6''), 168.5 (C-7'')。以上数据与文献报道基本一致^[16-17], 故鉴定化合物 **13** 为 4-羟基-3-甲氧基-1-苯基-*O*-(6'-*O*-没食子酰基)- β -D-吡喃葡萄糖苷。

化合物 **14**: 白色粉末, HR-ESI-MS m/z : 221.043 3 $[M+Na]^+$, 分子式 C₉H₁₀O₅。¹H-NMR (600 MHz, CD₃OD) δ : 7.06 (2H, s, H-2, 6), 4.26 (2H, q, J = 7.2 Hz, H-OCH₂CH₃), 1.33 (3H, t, J = 7.2 Hz, H-OCH₂CH₃)。以上数据与文献报道数据基本一致^[18], 故鉴定化合物 **14** 为没食子酸乙酯。

化合物 **15**: 黄色无定形粉末, HR-ESI-MS m/z : 369.117 7 $[M+Na]^+$, 分子式 C₁₅H₂₂O₉。¹H-NMR (600 MHz, CD₃OD) δ : 3.33~3.47 (4H, m, H-2'~5'), 3.66 (1H, dd, J = 12.0, 6.6 Hz, H-6'a), 3.70 (3H, s, 4-OCH₃), 3.81 (6H, s, 3, 5-OCH₃), 3.92 (1H, dd, J = 12.0, 1.8 Hz, H-6'b), 4.81 (1H, d, J = 7.2 Hz, H-1'), 6.49 (2H, s, H-2, 6)。以上数据与文献报道数据基本一致^[19-21], 故鉴定化合物 **15** 为 3,4,5-三甲氧基苯基- β -D-吡喃葡萄糖苷。

化合物 **16**: 棕黄色无定形粉末, HR-ESI-MS m/z : 383.133 1 $[M+Na]^+$, 分子式为 C₁₆H₂₄O₉。¹H-NMR (600 MHz, CD₃OD) δ : 3.23~3.29 (4H, m, H-2'~5'), 3.69 (1H, dd, J = 12.0, 5.4 Hz, H-6'b), 3.75 (3H, s, 4-OCH₃), 3.84 (6H, s, 3, 5-OCH₃), 3.90 (1H, dd, J = 12.0, 1.8 Hz, H-6'a), 4.32 (1H, d, J = 7.8 Hz, H-1'), 4.64 (1H, d, J = 12.0 Hz, H-7a), 4.84 (1H, d, J = 12.0 Hz, H-7b), 6.77 (2H, s, H-2, 6)。以上数据与文献报道基本一致^[22-23], 故鉴定化合物 **16** 为 3,4,5-三甲氧基苯基 β -D-吡喃葡萄糖苷。

参考文献

- [1] 钟小清, 吕高荣, 邹节明. 金樱根药材的名实考证 [J]. 中草药, 2009, 40(7): 1140-1143.
- [2] 中国药典 [S]. 一部. 2005.
- [3] 谢宗万. 全国中草药汇编 [M]. 北京: 人民卫生出版社, 1975.
- [4] Ojinnaka C M, Okogun J I, Okorie D A. Triterpene acids from *Myrianthus arboreus* [J]. *Phytochemistry*, 1980, 19(11): 2482-2483.
- [5] Lee T, Lee S, Kuo Y, *et al.* Monoterpene glycosides and triterpene acids from *Eriobotrya deflexa* [J]. *J Nat Prod*, 2001, 64(7): 865-869.
- [6] 王英, 叶文才, 殷志琦, 等. 亮叶杨桐的三萜皂苷类成分 [J]. 药学报, 2008, 43(5): 504-508.
- [7] Han S Y, Park J C, Choi J S. Triterpenoid glycosides from *Rosa rugosa* [J]. *Arch Pharm Res*, 1987, 10(4): 219-222.
- [8] Seto T, Tanaka T, Tanaka O, *et al.* β -glucosyl esters of 19 α -hydroxyursolic acid derivatives in leaves of *Rubus* species [J]. *Phytochemistry*, 1984, 23(12): 2829-2834.
- [9] 吴敏, 赵广才, 魏孝义. 锐尖山香圆叶中三萜类成分的研究 [J]. 热带亚热带植物学报, 2012, 20(1): 78-83.
- [10] Prasenjit R, Niranjana D, Utpal C D, *et al.* New 19 α -hydroxyursane-type triterpenes from the leaves of *Meyna spinosa* (*Vangueria spinosa*), Rubiaceae [J]. *Phytochem Lett*, 2014, 9(1): 7-10.
- [11] 张洁, 李宝泉, 冯锋, 等. 裸花紫珠的化学成分及其止血活性研究 [J]. 中国中药杂志, 2010, 35(24): 3297-3301.
- [12] Mei W L, Luo X D. A New triterpenoid glycoside from *Dichotomanthes tristaniaecarpa* [J]. *Chin Chem Lett*, 2000, 11(11): 1013-1014.
- [13] 杨敏杰, 骆世洪, 黎胜红. 新樟茎的化学成分研究 [J]. 中草药, 2015, 46(6): 791-797.
- [14] Park H J, Lee M S, Lee K T, *et al.* Studies on constituents with cytotoxic activity from the stem bark of *Syringa velutina* [J]. *Chem Pharm Bull*, 1999, 47(7): 1029-1031.
- [15] Kanchanapoom T, Kasai R, Yamasaki K. Iridoid and phenolic glycosides from *Morinda coreia* [J]. *Phytochemistry*, 2002, 59(5): 551-556.
- [16] Ishimaru K, Nonaka G I, Nishioka I. Phenolic glucoside gallates from *Quercus mongolica* and *Q. acutissima* [J]. *Phytochemistry*, 1987, 26(4): 1147-1152.
- [17] 刘荣, 蒋孟圆, 周忠玉, 等. 朝鲜蓟叶中的酚性糖苷化合物 [J]. 植物分类与资源学报, 2009, 31(1): 89-92.
- [18] 马英, 高婷婷, 田丽萍, 等. 窄叶芍药的化学成分及其抗氧化活性 [J]. 中国实验方剂学杂志, 2015, 21(2): 70-73.
- [19] Shimomura H, Sashida Y, Oohara M, *et al.* Phenolic glucosides from *Parabenzoin praecox* [J]. *Phytochemistry*, 1988, 27(2): 644-646.
- [20] Steinbeck C, Schneider C, Rotscheldt K, *et al.* A 4-methyl-7-hydroxyphthalide glycoside and other constituents from *Quillaja saponaria* molina [J]. *Phytochemistry*, 1995, 40(4): 1313-1315.
- [21] Jin H G, Kim A R, Ko H J, *et al.* A new megastigmane glycoside from *Akebia quinata* [J]. *Arch Pharm Res*, 2015, 38(5): 591-597.
- [22] 张祎, 张玉, 刘丽丽, 等. 芒果叶化学成分研究III [J]. 热带亚热带植物学报, 2014, 22(2): 185-189.
- [23] Morikawa T, Tao J, Ueda K, *et al.* Medicinal foodstuffs. XXXI. Structures of new aromatic constituents and inhibitors of degranulation in RBL-2H3 cells from a Japanese folk medicine, the stem bark of *Acer nikoense* [J]. *Chem Pharm Bull*, 2003, 51(1): 62-67.