

## 黄牛奶树根的三萜酸类成分研究

区瑞莹<sup>1</sup>, 谢丽霞<sup>1</sup>, 彭光天<sup>1</sup>, 谭冰心<sup>1</sup>, 银巍<sup>2</sup>, 邱鹏新<sup>2</sup>, 罗海彬<sup>3</sup>, 何细新<sup>1\*</sup>

1. 广州中医药大学中药学院, 广东 广州 510006

2. 中山大学基础医学院, 广东 广州 510080

3. 中山大学药学院, 广东 广州 510006

**摘要:** 目的 研究黄牛奶树 *Symplocos laurina* 根的三萜酸类成分。方法 采用硅胶柱色谱法、ODS、凝胶 Sephadex LH-20 柱色谱、半制备液相色谱等技术进行分离纯化, 通过波谱数据分析及物理常数对照等方法鉴定化合物结构。结果 从黄牛奶树根 95%乙醇提取物中分离得到 10 个三萜酸类化合物, 分别鉴定为 19 $\alpha$ -羟基-4-羰基-3,24-非-2,4-开环齐墩果烷-12-烯-2,28-二酸 (1)、negundonorin A (2)、2 $\alpha$ ,3 $\beta$ ,19 $\alpha$ ,23-四羟基乌苏烷-12-烯-28-酸 (3)、2 $\alpha$ ,3 $\beta$ ,19 $\alpha$ ,23-四羟基齐墩果烷-12-烯-28-酸 (4)、2 $\alpha$ ,3 $\beta$ ,23-三羟基乌苏烷-12-烯-28-酸 (5)、2 $\alpha$ ,3 $\beta$ ,23-三羟基齐墩果烷-12-烯-28-酸 (6)、2 $\alpha$ ,3 $\alpha$ ,19 $\alpha$ ,23-四羟基乌苏烷-12-烯-28-酸 (7)、1 $\alpha$ ,3 $\beta$ ,19 $\alpha$ ,23-四羟基乌苏烷-12-烯-28-酸 (8)、3 $\beta$ ,19 $\alpha$ ,23-三羟基乌苏烷-12-烯-28-酸 (9)、3 $\beta$ ,19 $\alpha$ ,23-三羟基乌苏烷-2-羰基-12-烯-28-酸 (10)。结论 所有化合物均首次从黄牛奶树中分离得到, 除化合物 3、7, 其他化合物均为首次从山矾属植物中分离得到。

**关键词:** 黄牛奶树; 三萜酸; negundonorin A; 2 $\alpha$ ,3 $\beta$ ,19 $\alpha$ ,23-四羟基齐墩果烷-12-烯-28-酸; 3 $\beta$ ,19 $\alpha$ ,23-三羟基乌苏烷-12-烯-28-酸  
中图分类号: R284.1 文献标志码: A 文章编号: 0253-2670(2016)02-0204-05

DOI: 10.7501/j.issn.0253-2670.2016.02.004

## Triterpene acids from roots of *Symplocos laurina*

OU Rui-ying<sup>1</sup>, XIE Li-xia<sup>1</sup>, PENG Guang-tian<sup>1</sup>, TAN Bing-xin<sup>1</sup>, YIN Wei<sup>2</sup>, QIU Peng-xin<sup>2</sup>, LUO Hai-bin<sup>3</sup>, HE Xi-xin<sup>1</sup>

1. College of Chinese Materia Medica, Guangzhou University of Chinese Medicine, Guangzhou 510006, China

2. School of Medical Science, Sun Yat-sen University, Guangzhou 510080, China

3. School of Pharmaceutical Sciences, Sun Yat-Sen University, Guangzhou 510006, China

**Abstract: Objective** To study the triterpene acids from the roots of *Symplocos laurina*. **Methods** The constituents were isolated by repeated chromatography with silica gel, Sephadex LH-20, ODS columns, and semi-preparing liquid chromatography. The structures were elucidated by spectroscopic analysis. **Results** Ten compounds were isolated from 95% ethanol extract of the roots of *S. laurina* and their structures were identified as: 19 $\alpha$ -hydroxy-4-oxo-3,24-dinor-2,4-secoolean-12-en-2,28-dioic acid (1), negundonorin A (2), 2 $\alpha$ ,3 $\beta$ ,19 $\alpha$ ,23-tetrahydroxyurs-12-en-28-oic acid (3), 2 $\alpha$ ,3 $\beta$ ,19 $\alpha$ ,23-tetrahydroxylean-12-en-28-oic acid (4), 2 $\alpha$ ,3 $\beta$ ,23-trihydroxyurs-12-en-28-oic acid (5), 2 $\alpha$ ,3 $\beta$ ,23-trihydroxylean-12-en-28-oic acid (6), 2 $\alpha$ ,3 $\alpha$ ,19 $\alpha$ ,23-tetrahydroxyurs-12-en-28-oic acid (7), 1 $\alpha$ ,3 $\beta$ ,19 $\alpha$ ,23-tetrahydroxyurs-12-en-28-oic acid (8), 3 $\beta$ ,19 $\alpha$ ,23-trihydroxyurs-12-en-28-oic acid (9), and 2-oxo-3 $\beta$ ,19 $\alpha$ ,23-trihydroxyurs-12-en-28-oic acid (10). **Conclusion** All the compounds are isolated from this plant for the first time. In addition to compounds 3 and 7, the other compounds are isolated from the plants of *Symplocos* Jacq for the first time.

**Key words:** *Symplocos laurina* (Retz.) Wall.; triterpene acids; negundonorin A; 2 $\alpha$ ,3 $\beta$ ,19 $\alpha$ ,23-tetrahydroxylean-12-en-28-oic acid; 3 $\beta$ ,19 $\alpha$ ,23-trihydroxyurs-12-en-28-oic acid

山矾属 *Symplocos* Jacq 为山矾科 (Symplacaceae) 仅有的 1 个属, 全世界约 300 种, 我国有 125 种, 主要分布于西南部至东南部<sup>[1]</sup>。山矾属植物很早就被用作民间药用植物, 具有很高的药用价值, 其中根部的应用最为广泛, 具有清热解毒、理气止痛、止血生肌等药理作用<sup>[2]</sup>。近年来,

收稿日期: 2015-10-09

基金项目: 国家自然科学基金资助项目 (21103234, 81373258); 广东自然科学基金团队项目 (S2011030003190); 广州市科技计划项目 (2014J4100165)

作者简介: 区瑞莹 (1990—), 女, 广东广州人, 硕士在读, 从事中药及天然药物活性成分研究。E-mail: ry\_bee4835@163.com

\*通信作者 何细新, 男, 副教授, 硕士生导师。Tel: (086)39358073 E-mail: mark07@gzucm.edu.cn

国内外学者对该属部分植物进行了化学成分研究, 研究发现其含有三萜类、黄酮类、木脂素及其苷、环烯醚萜类以及酚类等多种化学成分<sup>[3-8]</sup>, 其中三萜类化合物为山矾属药用植物主要化学成分。该属植物中分离得到的三萜苷元主要为五环三萜, 母核骨架主要为齐墩果烷型、乌苏烷型及羽扇烷型, 大部分以三萜酸的形式存在。黄牛奶树 *Symplocos laurina* (Retz.) Wall. 作为山矾属的一种, 其化学成分及药理活性少有报道。本课题组前期开展了该植物化学成分的初步研究<sup>[9]</sup>, 为全面研究其化学成分, 本实验从黄牛奶树根的醇提取物中分离得到 10 个三萜酸类化合物, 其中化合物 **1**、**4**、**6** 为齐墩果烷型, 其余均为乌苏烷型。分别鉴定为 19 $\alpha$ -羟基-4-羰基-3, 24-非-2,4-开环齐墩果烷-12-烯-2,28-二酸 (19 $\alpha$ -hydroxy-4-oxo-3,24-dinor-2,4-secoolean-12-en-2,28-dioic acid, **1**)、negundonorin A (**2**)、2 $\alpha$ ,3 $\beta$ ,19 $\alpha$ ,23-四羟基乌苏烷-12-烯-28-酸 (2 $\alpha$ ,3 $\beta$ ,19 $\alpha$ ,23-tetrahydroxyurs-12-en-28-oic acid, **3**)、2 $\alpha$ ,3 $\beta$ ,19 $\alpha$ ,23-四羟基齐墩果烷-12-烯-28-酸 (2 $\alpha$ ,3 $\beta$ ,19 $\alpha$ ,23-tetrahydroxyolean-12-en-28-oic acid, **4**)、2 $\alpha$ ,3 $\beta$ ,23-三羟基乌苏烷-12-烯-28-酸 (2 $\alpha$ ,3 $\beta$ ,23-trihydroxyurs-12-en-28-oic acid, **5**)、2 $\alpha$ ,3 $\beta$ ,23-三羟基齐墩果烷-12-烯-28-酸 (2 $\alpha$ ,3 $\beta$ ,23-trihydroxyolean-12-en-28-oic acid, **6**)、2 $\alpha$ ,3 $\alpha$ ,19 $\alpha$ ,23-四羟基乌苏烷-12-烯-28-酸 (2 $\alpha$ ,3 $\alpha$ ,19 $\alpha$ ,23-tetrahydroxyurs-12-en-28-oic acid, **7**)、1 $\alpha$ ,3 $\beta$ ,19 $\alpha$ ,23-四羟基乌苏烷-12-烯-28-酸 (1 $\alpha$ ,3 $\beta$ ,19 $\alpha$ ,23-tetrahydroxyurs-12-en-28-oic acid, **8**)、3 $\beta$ ,19 $\alpha$ ,23-三羟基乌苏烷-12-烯-28-酸 (3 $\beta$ ,19 $\alpha$ ,23-trihydroxyurs-12-en-28-oic acid, **9**)、3 $\beta$ ,19 $\alpha$ ,23-三羟基乌苏烷-2-羰基-12-烯-28-酸 (2-oxo-3 $\beta$ ,19 $\alpha$ ,23-trihydroxyurs-12-en-28-oic acid, **10**)。所有化合物均首次从黄牛奶树中分离得到, 除化合物 **3** 和 **7** 外, 其余化合物均为首次从山矾属植物中分离得到。

## 1 仪器与材料

Bruker AV400 核磁共振仪 (瑞士布鲁克公司), LC-20AT 液相色谱仪 (日本岛津), LC-100 液相色谱仪 (上海伍峰科学仪器有限公司), VG ZABHS 质谱仪 (美国 Finnigan 公司), WFH-203B 三用紫外分析仪 (上海精科实业有限公司), ER-120A 电子天平 (上海卫材制药有限公司), RE-85Z 旋转蒸发器 (上海予正仪器设备有限公司), 高效硅胶 GF<sub>254</sub> 板 (德国默克公司), 正相色谱硅胶 (青岛海洋化工厂), 葡聚糖凝胶 Sephadex LH-20 (GE 医疗集团),

反相硅胶 (RP-C<sub>18</sub>, 日本 YMC 公司), 色谱柱 Kromasil 100-5 C<sub>18</sub> 柱 (Eka Chemicals AB)。

药材黄牛奶树根于 2012 年 10 月采自广东省惠州市惠东县港口镇, 由广州中医药大学药用植物教研室彭光天博士鉴定为山矾属黄牛奶树 *Symplocos laurina* (Retz.) Wall. 的根, 凭证标本 (HXX-001) 储存于广州中医药大学药用植物标本室。

## 2 提取与分离

干燥的黄牛奶树根 3 kg, 粉碎后, 浸提 4 次, 每次以 8 L 95%乙醇室温浸提 24 h, 合并浸提液并减压回收乙醇得到棕黑色浸膏 86 g, 加适量水悬浮浸膏, 依次以醋酸乙酯、正丁醇萃取, 得到醋酸乙酯萃取部分 50 g, 正丁醇萃取部分 9.5 g。

取醋酸乙酯部分经硅胶 (200~300 目) 柱色谱, 以石油醚-醋酸乙酯 (95:5→0:100)、醋酸乙酯-甲醇 (90:10→0:100) 梯度洗脱。石油醚-醋酸乙酯 (70:30) 洗脱部分再经凝胶 Sephadex LH-20 (甲醇-氯仿 1:1)、硅胶柱色谱 (丙酮-氯仿 1:99→15:85 梯度洗脱)、Sephadex LH-20 (甲醇-氯仿 80:20) 分离后, 采用半制备液相色谱法, 以乙腈-水-三氟乙酸 (40:60:0.02) 为流动相分离得到化合物 **1** (3 mg)、**2** (15 mg)。石油醚-醋酸乙酯 (20:80) 洗脱部分经反复硅胶柱色谱 (醋酸乙酯-石油醚 35:75→100:0)、Sephadex LH-20、ODS (甲醇-水 1:1)、半制备液相分离得化合物 **9** (19.3 mg)、**10** (20.2 mg)。石油醚-醋酸乙酯 (0:100) 洗脱 3 个柱体积, 浓缩后得组分 Fr. I~III, 醋酸乙酯-甲醇 (90:10) 洗脱 2 个柱体积, 浓缩后得到 Fr. IV。其中 Fr. II~IV 经 Sephadex LH-20 (甲醇-水 3:7→1:0)、硅胶柱色谱 (甲醇-氯仿 1:99→2:98→3:97)、Sephadex LH-20 (甲醇) 分离后, 采用半制备液相色谱, 以乙腈-水-三氟乙酸 (38:62:0.02) 为流动相得到化合物 **3** (20.6 mg)、**4** (22 mg)、**5** (7.9 mg)、**6** (20 mg)、**7** (79.7 mg); Fr. I 经 ODS (甲醇-水 1:1→7:3) 和半制备液相分离后得到化合物 **8** (37 mg)。

## 3 结构鉴定

化合物 **1**: 白色无定形粉末 (甲醇)。<sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CD<sub>3</sub>OD)  $\delta$ : 5.34 (1H, s, H-12), 3.26 (1H, d,  $J$  = 3.7 Hz, H-19), 3.06 (1H, s, H-18), 3.03 (1H, d,  $J$  = 2.1 Hz, H-5), 2.34 (2H, d,  $J$  = 14.0 Hz, H-1), 2.19 (1H, d,  $J$  = 14.0 Hz, H-1), 2.22 (3H, s, H-23), 1.31 (3H, s, H-27), 1.08 (3H, s, H-25), 0.96 (3H, s, H-30), 0.93 (3H, s, H-29), 0.83 (3H, s, H-26); <sup>13</sup>C-NMR (100

MHz, CD<sub>3</sub>OD)  $\delta$ : 43.7 (C-1), 174.5 (C-2), 215.0 (C-4), 56.8 (C-5), 22.3 (C-6), 33.2 (C-7), 39.9 (C-8), 39.9 (C-9), 39.8 (C-10), 23.8 (C-11), 123.9 (C-12), 143.7 (C-13), 42.4 (C-14), 28.8 (C-15), 27.8 (C-16), 45.9 (C-17), 44.5 (C-18), 81.6 (C-19), 35.3 (C-20), 28.8 (C-21), 31.5 (22), 30.8 (C-23), 17.7 (C-25), 16.8 (C-26), 24.1 (C-27), 181.5 (C-28), 27.8 (C-29), 24.4 (C-30)。以上数据与文献报道一致<sup>[10]</sup>, 故鉴定化合物 **1** 为 19 $\alpha$ -羟基-4-羰基-3,24-非-2,4-开环齐墩果烷-12-烯-2,28-二酸。

化合物 **2**: 白色无定形粉末(甲醇), ESI-MS  $m/z$ : 467.4 [M-H]<sup>-</sup>, 分子式为 C<sub>29</sub>H<sub>40</sub>O<sub>5</sub>。<sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, C<sub>5</sub>D<sub>5</sub>N)  $\delta$ : 6.52 (1H, s, H-1), 5.58 (1H, s, H-12), 3.03 (1H, s, H-18), 2.66 (1H, m, H-6), 2.11 (3H, s, H-23), 1.59 (2H, m, H-7), 1.49 (3H, s, H-25), 1.40 (3H, s, H-30), 1.35~1.29 (2H, m, H-21), 1.27 (3H, s, H-27), 1.19 (3H, s, H-26), 1.10 (3H, d,  $J$  = 6.6 Hz, H-29); <sup>13</sup>C-NMR (100 MHz, C<sub>5</sub>D<sub>5</sub>N)  $\delta$ : 126.9 (C-1), 146.9 (C-2), 181.0 (C-3), 127.1 (C-4), 166.0 (C-5), 25.5 (C-6), 35.4 (C-7), 40.8 (C-8), 45.7 (C-9), 44.1 (C-10), 27.1 (C-11), 127.9 (C-12), 140.5 (C-13), 43.2 (C-14), 29.8 (C-15), 26.3 (C-16), 48.7 (C-17), 55.0 (C-18), 72.8 (C-19), 42.6 (C-20), 27.1 (C-21), 38.5 (C-22), 11.2 (C-23), 21.7 (C-25), 17.1 (C-26), 24.3 (C-27), 182.6 (C-28), 17.0 (C-29), 27.2 (C-30)。以上数据与文献报道基本一致<sup>[11]</sup>, 故鉴定化合物 **2** 为 negundonorin A。

化合物 **3**: 白色无定形粉末(甲醇), mp 282~284 °C。<sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, C<sub>5</sub>D<sub>5</sub>N)  $\delta$ : 5.58 (1H, s, H-12), 4.26 (1H, m, H-2 $\beta$ ), 4.21 (1H, d,  $J$  = 10.2 Hz, H-23), 4.19 (1H, m, H-3 $\alpha$ ), 3.72 (1H, d,  $J$  = 10.1 Hz, H-23), 3.61 (1H, s, H-3), 3.04 (1H, s, H-18), 1.65 (3H, s, H-27), 1.42 (3H, s, H-29), 1.12 (3H, s, H-30), 1.10 (3H, s, H-25), 1.09 (3H, s, H-26), 1.07 (3H, s, H-24); <sup>13</sup>C-NMR (100 MHz, C<sub>5</sub>D<sub>5</sub>N)  $\delta$ : 48.1 (C-1), 69.2 (C-2), 78.6 (C-3), 43.9 (C-4), 48.5 (C-5), 18.9 (C-6), 33.4 (C-7), 40.2 (C-8), 48.1 (C-9), 38.6 (C-10), 24.4 (C-11), 128.2 (C-12), 140.3 (C-13), 42.4 (C-14), 29.5 (C-15), 26.6 (C-16), 48.3 (C-17), 54.9 (C-18), 72.9 (C-19), 42.6 (C-20), 31.4 (C-21), 37.4 (C-22), 66.9 (C-23), 14.6 (C-24), 17.0 (C-25), 17.6 (C-26), 24.9 (C-27), 181.2 (C-28), 27.3 (C-29), 17.5 (C-30)。以上数据与文献报道一致<sup>[12]</sup>, 故鉴定化合物 **3** 为

2 $\alpha$ ,3 $\beta$ ,19 $\alpha$ ,23-四羟基乌苏烷-12-烯-28-酸。

化合物 **4**: 白色无定形粉末(甲醇)。<sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, C<sub>5</sub>D<sub>5</sub>N)  $\delta$ : 5.54 (1H, s, H-12), 4.28 (1H, m, H-2), 4.20 (1H, d,  $J$  = 9.2 Hz, H-3), 4.18 (1H, d,  $J$  = 10.4 Hz, H-23), 3.72 (1H, d,  $J$  = 10.5 Hz, H-23), 3.60 (1H, m, H-19), 3.60 (1H, brs, H-18), 1.56 (3H, s, H-27), 1.18 (3H, s, H-29), 1.11 (3H, s, H-30), 1.09 (3H, s, H-25), 1.08 (3H, s, H-26), 1.06 (3H, s, H-24); <sup>13</sup>C-NMR (100 MHz, C<sub>5</sub>D<sub>5</sub>N)  $\delta$ : 47.8 (C-1), 69.2 (C-2), 78.6 (C-3), 43.9 (C-4), 48.4 (C-5), 19.0 (C-6), 33.9 (C-7), 40.4 (C-8), 48.8 (C-9), 38.9 (C-10), 29.2 (C-11), 123.2 (C-12), 145.3 (C-13), 42.5 (C-14), 29.5 (C-15), 24.6 (C-16), 46.4 (C-17), 45.1 (C-18), 81.5 (C-19), 36.0 (C-20), 28.7 (C-21), 33.3 (C-22), 66.9 (C-23), 14.6 (C-24), 17.9 (C-25), 17.6 (C-26), 25.1 (C-27), 181.3 (C-28), 29.5 (C-29), 25.1 (C-30)。以上数据与文献报道一致<sup>[13]</sup>, 故鉴定化合物 **4** 为 2 $\alpha$ ,3 $\beta$ ,19 $\alpha$ ,23-四羟基齐墩果烷-12-烯-28-酸。

化合物 **5**: 白色无定形粉末(甲醇)。<sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, C<sub>5</sub>D<sub>5</sub>N)  $\delta$ : 5.47 (1H, s, H-12), 4.21 (2H, m, H-2, 3), 3.73 (1H, d,  $J$  = 10.5 Hz, H-23), 3.26 (1H, d,  $J$  = 10.3 Hz, H-23), 2.62 (1H, d,  $J$  = 11.2 Hz, H-18), 1.15 (3H, s, H-24), 1.07 (9H, s, H-25, 26, 27), 0.97 (3H, d,  $J$  = 6.4 Hz, H-29), 0.93 (3H, d,  $J$  = 6.3 Hz, H-30); <sup>13</sup>C-NMR (125 MHz, C<sub>5</sub>D<sub>5</sub>N)  $\delta$ : 48.2 (C-1), 69.2 (C-2), 78.5 (C-3), 43.9 (C-4), 48.3 (C-5), 18.8 (C-6), 33.4 (C-7), 40.3 (C-8), 48.2 (C-9), 38.6 (C-10), 24.0 (C-11), 125.8 (C-12), 139.6 (C-13), 42.8 (C-14), 28.9 (C-15), 25.1 (C-16), 48.3 (C-17), 53.9 (C-18), 39.7 (C-19), 39.7 (C-20), 31.3 (C-21), 37.7 (C-22), 66.8 (C-23), 14.6 (C-24), 17.8 (C-25), 17.8 (C-26), 24.2 (C-27), 180.2 (C-28), 17.8 (C-29), 21.7 (C-30)。以上数据与文献报道一致<sup>[14]</sup>, 故鉴定化合物 **5** 为 2 $\alpha$ ,3 $\beta$ ,23-三羟基乌苏烷-12-烯-28-酸。

化合物 **6**: 白色无定形粉末(甲醇)。<sup>1</sup>H NMR (400 MHz, C<sub>5</sub>D<sub>5</sub>N)  $\delta$ : 5.46 (1H, s, H-12), 1.20 (3H, s, H-24), 1.06 (6H, s, H-25, 26), 1.04 (3H, s, H-27), 0.99 (3H, s, H-29), 0.91 (3H, s, H-30); <sup>13</sup>C-NMR (125 MHz, C<sub>5</sub>D<sub>5</sub>N)  $\delta$ : 48.0 (C-1), 69.2 (C-2), 78.7 (C-3), 43.9 (C-4), 48.4 (C-5), 18.9 (C-6), 33.2 (C-7), 40.2 (C-8), 48.6 (C-9), 38.8 (C-10), 24.0 (C-11), 122.9 (C-12), 145.2 (C-13), 42.6 (C-14), 28.6 (C-15), 24.3 (C-16), 47.0 (C-17), 42.3 (C-18), 46.8 (C-19), 31.2

(C-20), 34.6 (C-21), 33.6 (C-22), 66.9 (C-23), 14.7 (C-24), 17.7 (C-25), 17.9 (C-26), 26.5 (C-27), 180.5 (C-28), 33.6 (C-29), 24.1 (C-30)。以上数据与文献报道一致<sup>[14]</sup>, 故鉴定化合物 **6** 为 2 $\alpha$ ,3 $\beta$ ,23-三羟基齐墩果烷-12-烯-28-酸。

化合物 **7**: 白色无定形粉末 (甲醇)。<sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, C<sub>5</sub>D<sub>5</sub>N)  $\delta$ : 5.57 (1H, s, H-12), 4.32~4.23 (1H, m, H-3), 4.13 (1H, m, H-1), 3.90 (1H, d,  $J$  = 10.7 Hz, H-23), 3.73 (1H, d,  $J$  = 10.8 Hz, H-23), 3.02 (1H, s, H-18), 1.65 (3H, s, H-27), 1.40 (3H, s, H-29), 1.13 (3H, s, H-24), 1.10 (3H, d,  $J$  = 5.3 Hz, H-30), 1.01 (3H, s, H-26), 0.85 (3H, s, H-25); <sup>13</sup>C-NMR (100 MHz, C<sub>5</sub>D<sub>5</sub>N)  $\delta$ : 42.9 (C-1), 66.6 (C-2), 79.1 (C-3), 43.9 (C-4), 42.6 (C-5), 18.8 (C-6), 33.5 (C-7), 40.8 (C-8), 48.0 (C-9), 38.8 (C-10), 24.4 (C-11), 128.3 (C-12), 140.3 (C-13), 42.5 (C-14), 29.5 (C-15), 26.7 (C-16), 48.6 (C-17), 54.9 (C-18), 73.0 (C-19), 42.2 (C-20), 27.2 (C-21), 38.1 (C-22), 71.5 (C-23), 17.3 (C-24), 17.6 (C-25), 18.0 (C-26), 24.9 (C-27), 180.9 (C-28), 27.3 (C-29), 17.0 (C-30)。以上数据与文献报道一致<sup>[15]</sup>, 故鉴定化合物 **7** 为 2 $\alpha$ ,3 $\alpha$ ,19 $\alpha$ ,23-四羟基乌苏烷-12-烯-28-酸。

化合物 **8**: 白色无定形粉末 (甲醇)。<sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, C<sub>5</sub>D<sub>5</sub>N)  $\delta$ : 5.60 (1H, s, H-12), 4.53 (1H, t,  $J$  = 2.9 Hz, H-3), 4.24 (1H, t,  $J$  = 4.0 Hz, H-1), 4.13 (1H, d,  $J$  = 10.5 Hz, H-23), 3.70 (1H, d,  $J$  = 10.4 Hz, H-23), 3.04 (1H, s, H-18), 1.68 (3H, s, H-27), 1.59 (3H, s, H-25), 1.43 (3H, s, H-29), 1.35 (3H, s, H-24), 1.16 (3H, s, H-26), 1.11 (3H, d,  $J$  = 6.6 Hz, H-30); <sup>13</sup>C-NMR (100 MHz, C<sub>5</sub>D<sub>5</sub>N)  $\delta$ : 73.4 (C-1), 37.4 (C-2), 71.9 (C-3), 45.2 (C-4), 48.6 (C-5), 18.7 (C-6), 33.6 (C-7), 42.5 (C-8), 40.8 (C-9), 42.7 (C-10), 24.5 (C-11), 128.5 (C-12), 140.2 (C-13), 42.6 (C-14), 29.5 (C-15), 24.5 (C-16), 48.5 (C-17), 54.9 (C-18), 72.9 (C-19), 48.4 (C-20), 27.2 (C-21), 38.8 (C-22), 67.9 (C-23), 14.8 (C-24), 17.5 (C-25), 17.0 (C-26), 26.7 (C-27), 181.0 (C-28), 27.3 (C-29), 18.7 (C-30)。以上数据与文献报道一致<sup>[15]</sup>, 故鉴定化合物 **8** 为 1 $\alpha$ ,3 $\beta$ ,19 $\alpha$ ,23-四羟基乌苏烷-12-烯-28-酸。

化合物 **9**: 白色无定形粉末 (甲醇), mp > 300 °C, ESI-MS 给出准分子离子  $m/z$ : 487 [M-H]<sup>-</sup>。<sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, C<sub>5</sub>D<sub>5</sub>N)  $\delta$ : 5.61 (1H, s, H-12), 4.20 (1H, m, H-3), 4.12 (1H, d,  $J$  = 10.4 Hz, H-23),

3.71 (1H, d,  $J$  = 10.4 Hz, H-23), 3.04 (1H, s, H-18), 1.68 (3H, s, H-27), 1.44 (3H, s, H-29), 1.12 (3H, s, H-24), 1.11 (3H, d,  $J$  = 7.0 Hz, H-30), 1.05 (3H, s, H-26), 0.99 (3H, s, H-25); <sup>13</sup>C-NMR (100 MHz, C<sub>5</sub>D<sub>5</sub>N)  $\delta$ : 39.2 (C-1), 27.5 (C-2), 74.0 (C-3), 43.2 (C-4), 49.1 (C-5), 19.1 (C-6), 33.6 (C-7), 40.7 (C-8), 48.1 (C-9), 37.6 (C-10), 24.4 (C-11), 128.4 (C-12), 140.3 (C-13), 42.3 (C-14), 29.7 (C-15), 26.7 (C-16), 48.6 (C-17), 54.9 (C-18), 73.0 (C-19), 42.7 (C-20), 27.3 (C-21), 38.8 (C-22), 68.5 (C-23), 13.4 (C-24), 17.6 (C-25), 17.1 (C-26), 25.0 (C-27), 181.0 (C-28), 27.9 (C-29), 16.3 (C-30)。以上数据与文献报道一致<sup>[16]</sup>, 故鉴定化合物 **9** 为 3 $\beta$ ,19 $\alpha$ ,23-三羟基乌苏烷-12-烯-28-酸。

化合物 **10**: 白色无定形粉末 (甲醇)。<sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, C<sub>5</sub>D<sub>5</sub>N)  $\delta$ : 5.57 (1H, s, H-12), 5.03 (1H, s, H-3), 4.05 (1H, d,  $J$  = 10.9 Hz, H-23), 3.77 (1H, d,  $J$  = 10.8 Hz, H-23), 1.68 (3H, s, H-27), 1.43 (3H, s, H-29), 1.12 (3H, d,  $J$  = 6.6 Hz, H-30), 1.08 (3H, s, H-26), 0.96 (3H, s, H-25), 0.82 (3H, s, H-24); <sup>13</sup>C-NMR (100 MHz, C<sub>5</sub>D<sub>5</sub>N)  $\delta$ : 54.1 (C-1), 213.1 (C-2), 78.0 (C-3), 48.6 (C-4), 47.7 (C-5), 19.2 (C-6), 33.2 (C-7), 42.7 (C-8), 46.9 (C-9), 38.8 (C-10), 24.3 (C-11), 127.8 (C-12), 140.5 (C-13), 43.9 (C-14), 29.7 (C-15), 26.7 (C-16), 50.4 (C-17), 54.9 (C-18), 73.1 (C-19), 42.6 (C-20), 27.3 (C-21), 41.1 (C-22), 65.2 (C-23), 14.2 (C-24), 17.3 (C-25), 17.2 (C-26), 24.9 (C-27), 180.9 (C-28), 27.4 (C-29), 17.1 (C-30)。以上数据与文献报道一致<sup>[17]</sup>, 故鉴定化合物 **10** 为 3 $\beta$ ,19 $\alpha$ ,23-三羟基乌苏烷-2-羰基-12-烯-28-酸。

#### 参考文献

- [1] 中国科学院中国植物志编辑委员会. 中国植物志 (第60卷, 第二分册) [M]. 北京: 科学出版社, 1974.
- [2] 郭晓庄. 有毒中草药大辞典 [M]. 天津: 天津科技翻译出版公司, 1992.
- [3] Acebey-castellon I L, Voutquenne-nazabadioko L, Doan T M H, et al. Triterpenoid saponins from *Symplocos lancifolia* [J]. *J Nat Prod*, 2011, 74(2): 163-168.
- [4] Jiang J S, Liu Z Z, Feng Z M, et al. A new nortriterpenoid saponin from the roots of *Symplocos caudata* Wall [J]. *J Asian Nat Prod Res*, 2011, 13(3): 276-280.
- [5] Huo C H, Liang H, Zhao Y Y, et al. Neolignan glycosides from *Symplocos caudate* [J]. *Phytochemistry*, 2008, 69(3): 788-795.

- [6] Ahamd V U, Abbasi M A, Hussain H, *et al.* Phenolic glycosides from *Symplocos racemosa* natural inhibitors of phosphodiesterase I [J]. *Phytochemistry*, 2003, 63(2): 217-220.
- [7] Badoni R, Semwal D K, Kothiyal S K, *et al.* Chemical constituents and biological application of the genus *Symplocos* [J]. *J Asian Nat Prod Res*, 2010, 12(12): 1069-1080.
- [8] 霍长虹, 梁 鸿, 张庆英, 等. 山矾的化学成分研究 [J]. *中草药*, 2009, 40(7): 1039-1042.
- [9] 谢丽霞, 杨 璐, 彭光天, 等. 黄牛奶树根茎的化学成分研究 [J]. *中山大学学报: 自然科学版*, 2014, 53(3): 80-84.
- [10] Ponou B K, Barboni L, Tapondjou L A, *et al.* Novel 3-oxo-and 3,24-dinor-2,4-secoleanane-type triterpenes from *Terminalia ivorensis* A [J]. *Chem Biodivers*, 2011, 8(7): 1301-1309.
- [11] Zheng C J, Pu J, Zhang H, *et al.* Sesquiterpenoids and nortriterpenoids from *Vitex negundo* [J]. *Fitoterapia*, 2012, 83(1): 49-54.
- [12] 徐一新. 中药藤梨根和猫人参活性成分研究 [D]. 上海: 第二军医大学, 2010.
- [13] 王斌贵, 贾忠建. 两种悬钩子属植物化学成分研究 [J]. *中草药*, 1999, 30(2): 83-87.
- [14] Bisoli E, Garcez W S, Hamerski L, *et al.* Bioactive pentacyclic triterpenes from the stems of *Combretum laxum* [J]. *Molecules*, 2008, 13(11): 2717-2728.
- [15] Gupta D, Singh J. Triterpenoid saponins from *Centipeda minima* [J]. *Phytochemistry*, 1989, 28(4): 1197-1201.
- [16] Nakatani M, Hatanaka S, Komura H, *et al.* The structure of rotungenoside, a new bitter triterpeneglucoside from *Ilex Rotunda* [J]. *Bull Chem Soc Jpn*, 1989, 62(2): 469-473.
- [17] Wu X P, Zhang X P, Ma G X, *et al.* A new ursane-type triterpene, cymosic acid from *Rosacymosa* [J]. *J Asian Nat Prod Res*, 2014, 16(4): 422-425.