

## 红筋钩中 1 个新的齐墩果烷型降三萜

陈文娇<sup>1</sup>, 宁小燕<sup>1#</sup>, 黄美芳<sup>1</sup>, 卢澄生<sup>1,2,3</sup>, 梁臣艳<sup>1,2,3</sup>, 冯旭<sup>1,3</sup>, 韦建华<sup>1,3\*</sup>, 王柳萍<sup>1,2\*</sup>

1. 广西中医药大学药学院, 广西 南宁 530200

2. 广西优势中成药与民族药开发工程技术研究中心, 广西 南宁 530200

3. 广西中医药大学 中药学国家级实验教学示范中心, 广西 南宁 530200

**摘要:** 目的 研究红筋钩 *Rubus pirifolicus* 的化学成分。方法 采用大孔树脂、硅胶、ODS、Sephadex LH-20 以及半制备 HPLC 等方法进行分离纯化, 根据波谱数据并结合文献对化合物结构进行鉴定。结果 从红筋钩醋酸乙酯部位中分离得到 16 个化合物, 分别鉴定为梨叶悬钩子酸 A (1)、acanthochlamic acid (2)、2 $\alpha$ ,3 $\beta$ -dihydroxyolean-13(18)-en-28-oic acid (3)、3-表-2-氧代-坡模醇酸 (4)、2 $\alpha$ ,3 $\alpha$ ,19 $\alpha$ ,22 $\alpha$ -tetrahydroxyurs-12-en-28-oic acid (5)、23-*O*-galloylarjungenin (6)、2 $\alpha$ ,3 $\alpha$ ,19 $\alpha$ ,24-四羟基齐墩果-12-烯-28-羧酸 (7)、bellericagenin B (8)、roburgenic acid (9)、2 $\beta$ ,3 $\beta$ ,19 $\alpha$ -三羟基齐墩果-12-烯-23,28-二羧酸 (10)、2 $\alpha$ ,3 $\beta$ ,23-trihydroxylup-20(29)-en-28-oic acid 28-*O*- $\beta$ -D-glucopyranoside (11)、熊果酸 (12)、山楂酸 (13)、科罗素酸 (14)、坡模酸 (15)、齐墩果酸 (16)。结论 化合物 1 为新化合物, 命名为梨叶悬钩子酸 A, 化合物 2~3、5~6、8~10 为首次从悬钩子属中分离得到, 所有化合物均为首次从该植物中分离得到。

**关键词:** 红筋钩; 齐墩果烷型降三萜; 梨叶悬钩子酸 A; acanthochlamic acid; 2 $\alpha$ ,3 $\beta$ -dihydroxyolean-13(18)-en-28-oic acid

中图分类号: R284.1 文献标志码: A 文章编号: 0253-2670(2024)01-0043-08

DOI: 10.7501/j.issn.0253-2670.2024.01.006

## A new nor-oleanane triterpenoid from *Rubus pirifolicus*

CHEN Wenjiao<sup>1</sup>, NING Xiaoyan<sup>1</sup>, HUANG Meifang<sup>1</sup>, LU Chengsheng<sup>1,2,3</sup>, LIANG Chenyan<sup>1,2,3</sup>, FENG Xu<sup>1,3</sup>, WEI Jianhua<sup>1,3</sup>, WANG Liuping<sup>1,2</sup>

1. College of Pharmacy, Guangxi University of Chinese Medicine, Nanning 530200, China

2. Guangxi Superior Chinese Patent Medicine and National Medicine Development Engineering Technology Research Center, Nanning 530200, China

3. National Demonstration Center for Experimental Chinese Medicine Education, Guangxi University of Chinese Medicine, Nanning 530200, China

**Abstract: Objective** To study the chemical constituents from *Rubus pirifolicus*. **Methods** The extract from *R. pirifolicus* was isolated and purified by macroporous resin, silica gel column, ODS, Sephadex LH-20 and semi-preparative HPLC. Their structures were identified by spectral analysis combined with literature. **Results** Sixteen compounds were isolated from the ethyl acetate extracts of *R. pirifolicus* and identified as pirifoliusic acid A (1), acanthochlamic acid (2), 2 $\alpha$ ,3 $\beta$ -dihydroxyolean-13(18)-en-28-oic acid (3), 3-*epi*-2-oxopomolic acid (4), 2 $\alpha$ ,3 $\alpha$ ,19 $\alpha$ ,22 $\alpha$ -tetrahydroxyurs-12-en-28-oic acid (5), 23-*O*-galloylarjungenin (6), 2 $\alpha$ ,3 $\alpha$ ,19 $\alpha$ ,24-tetrahydroxyolean-12-en-28-oic acid (7), bellericagenin B (8), roburgenic acid (9), 2 $\beta$ ,3 $\beta$ ,19 $\alpha$ -trihydroxyolean-12-ene-23,28-dioic acid (10), 2 $\alpha$ ,3 $\beta$ ,23-trihydroxylup-20(29)-en-28-oic acid 28-*O*- $\beta$ -D-glucopyranoside (11), ursolic acid (12), maslinic acid (13), corosolic acid (14), pomolic acid (15), oleanolic acid (16). **Conclusion** Compound 1 is a new compound and named pirifoliusic acid A; Compounds 2—3, 5—6, 8—10 were isolated from the *Rubus* for the first time, and all the compounds

收稿日期: 2023-10-28

**基金项目:** 国家重点研究计划项目(2019YFC1712304); 广西科技基地和人才专项(桂科 AD20238058); 广西中医药管理局科研课题(GXZY20210068); 广西壮瑶药重点实验室项目(GXZYKF2022-16); 广西中医药大学科研项目(2020ZD002); 广西中医药大学研究生教育创新计划项目(YCXJ2021020); 国家级大学生创新创业训练计划项目(202110600013)

**作者简介:** 陈文娇(1998—), 女, 硕士研究生, 研究方向为中药化学。E-mail: 1780734400@qq.com

**#共同第一作者:** 宁小燕(1998—), 女, 硕士研究生。E-mail: 743615139@qq.com

**\*通信作者:** 韦建华, 硕士, 教授, 从事中药、民族药活性成分研究。Tel: 13977166476 E-mail: 237619535@qq.com

王柳萍, 博士, 教授, 从事中药、民族药的品质与药效研究。Tel: 18607713396 E-mail: rousel@126.com

were isolated from this plant for the first time.

**Key words:** *Rubus pirifolicus* Smith.; nor-oleanane triterpenoid; pirifoliusic acid A; acanthochlamic acid; 2 $\alpha$ ,3 $\beta$ -dihydroxyolean-13(18)-en-28-oic acid

红筋钩为蔷薇科(Rosaceae)悬钩子属 *Rubus* L. 植物梨叶悬钩子 *Rubus pirifolicus* Smith 的根和茎, 别名铜罗紧、过山标、黄钻、红筋菜, 广泛分布于广西来宾、金秀、蒙山、藤县、苍梧、岑溪等地<sup>[1-2]</sup>。作为广西民族特色药材, 资源优势, 疗效确切, 具有活血止血、祛风散湿、消肿止痛的功效, 常用于风湿性关节痛、肝脾肿大、慢性腹泻、月经不调、外伤等症, 有“祛湿王”之称<sup>[3-4]</sup>。目前国内外对红筋钩的化学成分和药理作用研究较少。本课题组前期发现红筋钩中含三萜、鞣质、甾醇、黄酮等成分, 并从红筋钩醋酸乙酯部位中分离鉴定 29 个化合物<sup>[5-7]</sup>, 包括 26 个三萜、2 个甾醇和 1 个多酚类化合物。从中分离得到的三萜类成分均为五环三萜, 推测此类化合物可能为红筋钩的主要特征性成分。现代研究发现, 五环三萜类化合物具有抗肿瘤、肝保护、抗炎、神经系统保护等药理活性<sup>[8-9]</sup>。为进一步探究红筋钩的三萜类化学成分, 丰富该植物的化学成分结构类型, 阐明该药物的药效物质基础, 本实验继续对红筋钩醋酸乙酯部位化学成分进行研究, 并从中分离得到 16 个化合物, 分别鉴定为 3,4-裂环-3-去甲基-齐墩果烷-4(23),13(18)-二烯-2,28-二羧酸 [2,3-seco-3-nor-olean-4(23)-en-2,28-dioic acid, **1**]、acanthochlamic acid (**2**)、2 $\alpha$ ,3 $\beta$ -dihydroxyolean-13(18)-en-28-oic acid (**3**)、3-表-2-氧代-坡模醇酸 (3-*epi*-2-oxopomolic acid, **4**)、2 $\alpha$ ,3 $\alpha$ ,19 $\alpha$ ,22 $\alpha$ -tetrahydroxyurs-12-en-28-oic acid (**5**)、23-*O*-galloylarjungenin (**6**)、2 $\alpha$ ,3 $\alpha$ ,19 $\alpha$ ,24-四羟基齐墩果-12-烯-28-羧酸 (2 $\alpha$ ,3 $\alpha$ ,19 $\alpha$ ,24-tetrahydroxyolean-12-en-28-oic acid, **7**)、bellericagenin B (**8**)、roburgenic acid (**9**)、2 $\beta$ ,3 $\beta$ ,19 $\alpha$ -三羟基齐墩果-12-烯-23,28-二羧酸 (2 $\beta$ ,3 $\beta$ ,19 $\alpha$ -trihydroxyolean-12-ene-23,28-dioic acid, **10**)、2 $\alpha$ ,3 $\beta$ ,23-trihydroxylup-20(29)-en-28-oic acid 28-*O*- $\beta$ -D-glucopyranoside (**11**)、熊果酸 (ursolic acid, **12**)、山楂酸 (maslinic acid, **13**)、科罗索酸 (corosolic acid, **14**)、坡模酸 (pomolic acid, **15**)、齐墩果酸 (oleanolic acid, **16**)。其中化合物 **1** 为新化合物, 命名为梨叶悬钩子酸 A; 化合物 **2**~**3**、**5**~**6**、**8**~**10** 为首次从悬钩子属中分离得到, 所有化合物均为首次从该植物中分离得到。

## 1 仪器与材料

Agilent G6230 型飞行时间质谱仪(美国 Agilent 公司); Bruker AVANCE II 500 型核磁共振波谱仪(德国 Bruker 公司); 赛默飞世尔 NICOLET iS10 型中红外光谱仪(美国赛默飞世尔公司); 岛津 LC-20AR 型半制备液相色谱仪、岛津 LC-2030 PLUS 型高效液相色谱仪、岛津 UV2401PC 型紫外可见分光光度计(日本岛津公司); 中低压半制备-REVELERIS X2 型液相色谱仪(美国格雷斯戴维森公司); Hypersil GOLDTM C<sub>18</sub> 柱(250 mm×10 mm, 5  $\mu$ m, 美国赛默飞世尔公司); BP211D 型电子分析天平(德国赛多利斯公司); EYELA OSB-2100 旋转蒸发仪(上海爱朗仪器有限公司); ZF-6 型三用紫外分析仪(上海嘉鹏科技有限公司); Sephadex LH-20(美国 Pharmacia 公司); ODS 反相硅胶(40~60  $\mu$ m, 天津博纳艾杰尔科技有限公司); AB-8 大孔吸附树脂(天津市光复精细化工研究所); 柱色谱硅胶(100~200、200~300 目, 国药集团化学试剂有限公司); 硅胶薄层板(青岛海洋化工有限公司); 甲醇、乙腈(色谱纯, Fisher); 所用常规试剂均为分析纯(四川西陇科学有限公司)。

红筋钩于 2021 年 1 月采于广西都安, 经广西中医药大学廖月葵高级实验师鉴定为蔷薇科悬钩子属植物梨叶悬钩子 *R. pirifolius* Smith 的根和茎。标本(RPS-202101)存于广西中医药大学中药化学实验室。

## 2 提取与分离

干燥红筋钩粗粉 50.0 kg, 采用 10 倍量 80%乙醇回流提取 3 次(2、2、1 h), 减压浓缩得到总浸膏(8.2 kg)。总浸膏加适量水悬浮, 依次用石油醚(60~90  $^{\circ}$ C)、醋酸乙酯、正丁醇萃取, 回收溶剂后得到石油醚部位浸膏(44.4 g), 醋酸乙酯部位浸膏(823.5 g), 正丁醇部位浸膏(3 691.2 g)和水部位浸膏(3 487.8 g)。醋酸乙酯部位浸膏 700.0 g, 经大孔吸附树脂(AB-8)柱色谱分离, 乙醇-水系统(H<sub>2</sub>O→20%→30%→40%→60%→80%→95%)梯度洗脱, 得到 10 个组分(Fr. A~J)。Fr. F(53.0 g)经硅胶柱色谱分离, 经氯仿-甲醇(30:1→1:1)梯度洗脱, 得到 7 个组分(Fr. F-1~F-7)。Fr. F-1(3.35 g)依次经 ODS 中低压柱色谱(甲醇-水 40:

60→70:30, 8.0 mL/min)、硅胶柱色谱(氯仿-甲醇 1:0→1:1)和半制备 HPLC(甲醇-水 51:49, 3.0 mL/min)分离纯化,得到化合物 **5** (16.1 mg,  $t_R=33.4$  min)。Fr. F-5 (12.6 g)经 ODS 中低压柱色谱(甲醇-水 30:70→85:15, 8.0 mL/min)分离,得到 8 个组分(Fr. F-5-1~F-5-8)。Fr. F-5-4 (1.4 g)依次经硅胶柱色谱(氯仿-甲醇 20:1→3:1)和半制备 HPLC(甲醇-水 51:49, 一次制备;乙腈-水 30:70, 二次制备, 3.0 mL/min)分离纯化,得到化合物 **11** (2.0 mg,  $t_R=18.8$  min)。Fr. F-5-5 (3.5 g)经硅胶柱色谱(氯仿-甲醇 30:1→3:1)分离,得到 9 个组分(Fr. F-5-5-1~F-5-5-9)。Fr. F-5-5-3 经半制备 HPLC(甲醇-水 57:43, 3.0 mL/min)分离纯化,得到化合物 **7** (4.4 mg,  $t_R=28.8$  min)。Fr. F-5-5-4 (0.7 g)依次经 Sephadex LH 20(氯仿-甲醇 1:1)和半制备 HPLC(甲醇-水 53:47, 3.0 mL/min)一次制备分离,得到化合物 **9** (3.4 mg,  $t_R=23.8$  min)和组分 Fr. F-5-5-4(2)。Fr. F-5-5-4(2)经半制备 HPLC(乙腈-水 35:65, 2.0 mL/min)二次制备纯化,得到化合物 **8** (5.9 mg,  $t_R=31.0$  min)、**10** (4.9 mg,  $t_R=32.0$  min)和 **6** (1.9 mg,  $t_R=33.6$  min)。Fr. I (27.0 g)经硅胶柱色谱(氯仿-甲醇 49:1→0:1)分离,得到 7 个组分(Fr. I-1~I-7)。Fr. I-1 和 Fr. I-2 (13.0 g)合并后经硅胶柱色谱(石油醚-醋酸乙酯, 20:1→0:1)分离,得到 8 个组分(Fr. I-1-1~I-1-8)。Fr. I-1-3 (0.3 g)依次经 Sephadex LH-20(氯仿-甲醇 1:1)和半制备 HPLC(甲醇-水 76:24, 3.0 mL/min)分离纯化,得到化合物 **2** (3.4 mg,  $t_R=27.8$  min)和 **1** (1.9 mg,  $t_R=32.4$  min)。Fr. I-1-6 (1.4 g)经 ODS 中低压柱色谱(甲醇-水, 70:30→95:5), 得到 8 个组分在(Fr. I-1-6-1~I-1-6-8), 其中 Fr. I-1-6-7 中析出的白色粉末为化合物 **16** (36.5 mg)。Fr. I-1-8 (4.9 g)经 ODS 中低压柱色谱(甲醇-水 30:70→90:10)分离,得到 8 个组分(Fr. I-1-8-1~I-1-8-8)。Fr. I-1-8-4 (1.21 g)经硅胶柱色谱(石油醚-醋酸乙酯 7:1→1:1), 半制备 HPLC 甲醇-水 (67:37, 3.0 mL/min) 一次制备分离、乙腈-水 (44:56, 3.0 mL/min) 二次纯化, 得到化合物 **4** (1.7 mg,  $t_R=41.1$  min)。Fr. I-1-8-6 (0.4 g)经硅胶柱色谱(石油醚-醋酸乙酯 6:1→1:1)和半制备 HPLC(甲醇-水 70:30, 3.0 mL/min)分离纯化,得到化合物 **15** (9.3 mg,  $t_R=33.0$  min)。Fr. I-1-8-7 (0.3 g)经硅胶柱色谱(石油醚-醋酸乙酯 5:1→2:

1) 和半制备 HPLC(甲醇-水 90:10, 3.0 mL/min)分离纯化,得到化合物 **12** (24.5 mg,  $t_R=19.4$  min)。Fr. I-3 (3.6 g)经 ODS 中低压柱色谱分离, 甲醇-水系统 (60:40→100:0, 8.0 mL/min) 梯度洗脱, 得到 7 个组分(Fr. I-3-1~I-3-7)。Fr. I-3-4 (0.60 g)经硅胶柱色谱(石油醚-醋酸乙酯 4:1→1:1)和半制备 HPLC(乙腈-水 65:35, 3.0 mL/min)分离纯化,得到化合物 **3** (7.5 mg,  $t_R=15.1$  min)。Fr. I-3-6 (0.72 g)经硅胶柱色谱(石油醚-醋酸乙酯 3:1→1:1)和半制备 HPLC(甲醇-水 82:18, 3.0 mL/min)分离纯化,得到化合物 **13** (1.3 mg,  $t_R=15.9$  min)和 **14** (4.4 mg,  $t_R=17.2$  min)。

### 3 结构鉴定

化合物 **1**: 白色针状结晶(甲醇), 易溶于甲醇。 $[\alpha]_D^{20} -21.9$  ( $c$  0.04, MeOH)。UV  $\lambda_{max}^{MeOH}$  (nm): 203.2。IR  $\nu_{max}^{KBr}$  ( $cm^{-1}$ ): 3 439、2 945、2 864、1 696、1 633。HR-ESI-MS 测定其分子离子峰为  $m/z$  455.316 0  $[M-H]^-$  (计算值为  $C_{29}H_{43}O_4$ , 455.316 1) 确定化合物 **1** 的分子式为  $C_{29}H_{44}O_4$ , 不饱和度为 8。 $^1H$ -NMR (500 MHz,  $CD_3OD$ ) 谱图中, 观察到 6 个甲基单峰氢信号  $\delta_H$  1.75 (3H, s), 1.19 (3H, s), 0.97 (3H, s), 0.92 (3H, s), 0.87 (3H, s), 0.75 (3H, s); 1 组端基烯氢信号  $\delta_H$  4.92 (2H, m)。 $^{13}C$ -NMR (125 MHz,  $CD_3OD$ )、DEPT135 和 HSQC 谱图显示有 29 个碳原子信号, 包括 6 个甲基, 11 个亚甲基 (1 个烯碳  $\delta_C$  115.4), 2 个次甲基, 10 个季碳 (2 个羧基碳  $\delta_C$  180.6, 176.2; 3 个烯碳  $\delta_C$  148.6, 139.3, 129.8)。 $\delta_C$  148.6, 115.4, 23.0 的信号推断结构中含有异丙烯基结构单元。经过比对发现, 其碳谱核磁数据 (表 1) 与已知化合物 2 $\alpha$ ,3 $\beta$ -dihydroxyolean-13(18)-en-28-oic acid<sup>[10]</sup> 的环 C、D 和 E 的数据相似, 还与已知化合物 acanthochlamic acid (3 位缺失的 3,4-裂环羽扇豆烷型降三萜)<sup>[11]</sup> 的裂环 A 和环 B 的数据相似, 且碳谱数据显示只有 29 个碳信号, 因此推断化合物 **1** 为降碳齐墩果烷型三萜。 $^1H$ - $^1H$  COSY 谱 (图 1) 显示 H-5/H-6/H-7 相关; H-9/H-11/H-12 相关; H-15/H-16 相关; H-21/H-22 相关。HMBC 谱 (图 1) 显示 H-1 ( $\delta_H$  2.41, 2.26) 与 C-2 ( $\delta_C$  176.2)、C-5 ( $\delta_C$  50.8)、10 ( $\delta_C$  42.5) 相关, H-23 ( $\delta_H$  4.92) 与 C-4 ( $\delta_C$  148.6)、C-24 ( $\delta_C$  23.0)、C-5 相关, 提示其 A 环的 C-2 和 C-3 发生断裂, 随后 C-3 丢失形成异丙烯基, 而 C-2 被氧化成羧基, 进一步证实该化合物为 3,4 裂环齐墩果烷型降三萜。ROESY 谱 (图 1) 显示 H-25/H-26

表 1 化合物 1 的  $^1\text{H}$ -NMR (500 MHz) 和  $^{13}\text{C}$ -NMR (125 MHz) 数据 ( $\text{CD}_3\text{OD}$ )  
Table 1  $^1\text{H}$ -NMR (500 MHz) and  $^{13}\text{C}$ -NMR (125 MHz) data of compound 1 ( $\text{CD}_3\text{OD}$ )

| 碳位 | $\delta_{\text{H}}$                                      | $\delta_{\text{C}}$ | 碳位 | $\delta_{\text{H}}$                                      | $\delta_{\text{C}}$ |
|----|----------------------------------------------------------|---------------------|----|----------------------------------------------------------|---------------------|
| 1  | 2.41 (1H, d, $J = 14.5$ Hz), 2.26 (1H, d, $J = 14.4$ Hz) | 44.4 (t)            | 16 | 1.88 (1H, overlapped), 1.48 (1H, dd, $J = 13.5, 4.2$ Hz) | 34.3 (t)            |
| 2  |                                                          | 176.2 (s)           | 17 |                                                          | 49.5 (s)            |
| 3  |                                                          |                     | 18 |                                                          | 129.8 (s)           |
| 4  |                                                          | 148.6 (s)           | 19 | 2.45 (1H, dd, $J = 14.0, 2.0$ Hz), 1.71 (1H, overlapped) | 42.0 (t)            |
| 5  | 2.73 (1H, dd, $J = 13.0, 2.9$ Hz)                        | 50.8 (d)            | 20 |                                                          | 33.6 (s)            |
| 6  | 1.70 (1H, overlapped), 1.37 (1H, m)                      | 25.2 (t)            | 21 | 1.30 (1H, s), 1.22 (1H, m)                               | 38.0 (t)            |
| 7  | 1.55 (1H, dd, $J = 13.8, 2.7$ Hz), 1.39 (1H, m)          | 34.2 (t)            | 22 | 2.15 (1H, m), 1.31 (1H, s)                               | 36.9 (t)            |
| 8  |                                                          | 42.1 (s)            | 23 | 4.92 (2H, m)                                             | 115.4 (t)           |
| 9  | 2.21 (1H, dd, $J = 12.6, 2.7$ Hz)                        | 43.2 (d)            | 24 | 1.75 (3H, s)                                             | 23.0 (q)            |
| 10 |                                                          | 42.5 (s)            | 25 | 0.87 (3H, s)                                             | 20.5 (q)            |
| 11 | 1.70 (1H, overlapped), 1.34 (1H, m)                      | 24.3 (t)            | 26 | 0.97 (3H, s)                                             | 18.6 (q)            |
| 12 | 2.77 (1H, d, $J = 14.4$ Hz), 1.89 (1H, overlapped)       | 26.4 (t)            | 27 | 1.19 (3H, s)                                             | 21.6 (q)            |
| 13 |                                                          | 139.3 (s)           | 28 |                                                          | 180.6 (s)           |
| 14 |                                                          | 46.0 (s)            | 29 | 0.92 (3H, s)                                             | 32.7 (q)            |
| 15 | 1.76 (1H, overlapped), 1.16 (1H, d, $J = 3.4$ Hz)        | 28.3 (t)            | 30 | 0.75 (3H, s)                                             | 24.6 (q)            |

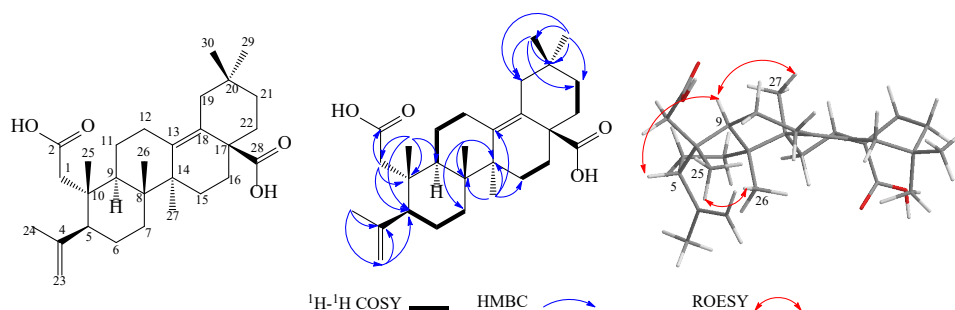


图 1 化合物 1 的结构及主要的 HMBC、 $^1\text{H}$ - $^1\text{H}$  COSY 和 ROESY 相关信号

Fig. 1 Structure and key HMBC,  $^1\text{H}$ - $^1\text{H}$  COSY and ROESY correlations of compound 1

相关,提示 C-10 上的  $-\text{CH}_2\text{COOH}$  为  $\alpha$  构型;H-5/H-9 相关和 H-9/H-27 相关,提示 C-5 上的异丙烯基为  $\beta$  构型。综上所述,确定化合物 1 的结构为 3,4-裂环-3-去甲基-齐墩果烷-4(23),13(18)-二烯-2,28-二羧酸,经 SciFinder 检索,确定其为新化合物。结构见图 1,命名为梨叶悬钩子酸 A (pirifoliusic acid A)。

化合物 2: 白色针状结晶 (甲醇)。ESI-MS  $m/z$ : 455  $[\text{M}-\text{H}]^-$ 。  $^1\text{H}$ -NMR (500 MHz,  $\text{CD}_3\text{OD}$ )  $\delta$ : 4.91 (2H, s, H-23), 4.72 (1H, s, H-29), 4.60 (1H, s, H-29), 2.71 (1H, dd,  $J = 13.0, 3.0$  Hz, H-5), 1.75 (3H, s, H-24), 1.70 (3H, s, H-30), 1.03 (6H, s, H-26, 27), 0.84 (3H, s, H-25);  $^{13}\text{C}$ -NMR (125 MHz,  $\text{CD}_3\text{OD}$ )  $\delta$ : 180.1 (C-28), 176.1 (C-2), 151.9 (C-20), 148.8 (C-4), 115.2 (C-23), 110.2 (C-29), 57.5 (C-17), 50.9 (C-5), 50.4 (C-19), 48.5 (C-18), 44.1 (C-1), 44.0 (C-14), 43.0

(C-9), 42.0 (C-10), 41.9 (C-8), 39.8 (C-13), 38.1 (C-22), 33.8 (C-7), 33.3 (C-16), 31.7 (C-15), 30.9 (C-21), 26.8 (C-12), 25.3 (C-6), 23.8 (C-11), 23.1 (C-24), 20.2 (C-25), 19.5 (C-30), 16.4 (C-27), 15.1 (C-26)。以上数据与文献报道基本一致<sup>[11]</sup>,故鉴定化合物 2 为 acanthochlamic acid。

化合物 3: 白色无定型粉末。ESI-MS  $m/z$ : 495  $[\text{M}+\text{Na}]^+$ 。  $^1\text{H}$ -NMR (500 MHz,  $\text{CD}_3\text{OD}$ )  $\delta$ : 3.65 (1H, t,  $J = 10.1$  Hz, H-2), 2.96 (1H, d,  $J = 9.0$  Hz, H-3), 1.22 (3H, s, H-23), 1.03 (3H, s, H-27), 0.99 (3H, s, H-24, 26), 0.95 (3H, s, H-25), 0.81 (3H, s, H-29), 0.79 (3H, s, H-30);  $^{13}\text{C}$ -NMR (125 MHz,  $\text{CD}_3\text{OD}$ )  $\delta$ : 180.6 (C-28), 139.1 (C-13), 129.8 (C-18), 84.5 (C-3), 69.7 (C-2), 56.8 (C-5), 52.1 (C-9), 49.5 (C-17), 48.6 (C-1), 45.6 (C-14), 42.7 (C-8), 42.0 (C-19), 40.5 (C-4), 39.6

(C-10), 38.0 (C-21), 36.9 (C-22), 36.1 (C-7), 34.3 (C-16), 33.6 (C-20), 32.7 (C-29), 29.3 (C-23), 28.3 (C-15), 26.3 (C-12), 24.7 (C-30), 22.9 (C-11), 21.5 (C-27), 19.5 (C-6), 18.4 (C-26), 18.2 (C-25), 17.4 (C-24)。以上数据与文献报道基本一致<sup>[10]</sup>, 故鉴定化合物 **3** 为 2 $\alpha$ ,3 $\beta$ -dihydroxyolean-13(18)-en-28-oic acid。

化合物 **4**: 白色无定型粉末。ESI-MS  $m/z$ : 485  $[M-H]^-$ 。 $^1H$ -NMR (500 MHz,  $CD_3OD$ )  $\delta$ : 5.29 (1H, t,  $J = 3.2$  Hz, H-12), 3.50 (1H, s, H-3), 2.51 (1H, s, H-18), 1.38 (3H, s, H-27), 1.19 (3H, s, H-29), 1.00 (3H, s, H-24), 0.96 (3H, s, H-25), 0.92 (3H, d,  $J = 6.7$  Hz, H-30), 0.84 (3H, s, H-23), 0.79 (3H, s, H-26);  $^{13}C$ -NMR (125 MHz,  $CD_3OD$ )  $\delta$ : 215.5 (C-2), 182.4 (C-28), 140.2 (C-13), 128.8 (C-12), 83.7 (C-3), 73.6 (C-19), 55.1 (C-18), 52.2 (C-1), 51.1 (C-5), 49.1 (C-17), 48.6 (C-9), 43.6 (C-10), 43.1 (C-20), 42.9 (C-14), 42.8 (C-4), 41.5 (C-8), 39.0 (C-22), 33.7 (C-7), 29.6 (C-15), 27.3 (C-21), 27.2 (C-23), 27.0 (C-29), 26.6 (C-16), 24.7 (C-27), 24.5 (C-11), 21.9 (C-24), 20.1 (C-6), 17.1 (C-26), 17.0 (C-30), 16.6 (C-25)。以上数据与文献报道基本一致<sup>[12]</sup>, 故鉴定化合物 **4** 为 3-表-2-氧代-坡模醇酸。

化合物 **5**: 白色无定型粉末。ESI-MS  $m/z$ : 503  $[M-H]^-$ 。 $^1H$ -NMR (500 MHz,  $CD_3OD$ )  $\delta$ : 5.27 (1H, t,  $J = 3.4$  Hz, H-12), 3.92 (1H, ddd,  $J = 11.9, 4.2, 3.1$  Hz, H-2), 3.67 (1H, dd,  $J = 11.9, 4.3$  Hz, H-23), 3.32 (1H, d,  $J = 2.5$  Hz, H-3), 2.45 (1H, s, H-18), 1.36 (3H, s, H-27), 1.15 (3H, s, H-29), 0.98 (3H, s, H-25), 0.98 (3H, s, H-23), 0.95 (3H, d,  $J = 6.7$  Hz, H-30), 0.86 (3H, s, H-24), 0.80 (3H, s, H-26);  $^{13}C$ -NMR (125 MHz,  $CD_3OD$ )  $\delta$ : 180.6 (C-28), 139.8 (C-13), 129.5 (C-12), 80.1 (C-3), 75.7 (C-22), 73.2 (C-19), 67.2 (C-2), 55.8 (C-18), 54.8 (C-17), 49.3 (C-5), 48.2 (C-9), 43.2 (C-14), 42.5 (C-1), 41.4 (C-8), 41.3 (C-20), 39.5 (C-4), 39.3 (C-10), 35.6 (C-21), 34.0 (C-7), 29.2 (C-23), 29.0 (C-15), 26.7 (C-29), 25.2 (C-27), 24.7 (C-11), 22.4 (C-24), 19.3 (C-6, 16), 17.5 (C-26), 16.9 (C-25), 16.4 (C-30)。以上数据与文献报道基本一致<sup>[13]</sup>, 故鉴定化合物 **5** 为 2 $\alpha$ ,3 $\alpha$ ,19 $\alpha$ ,22 $\alpha$ -tetrahydroxyurs-12-en-28-oic acid。

化合物 **6**: 白色无定型粉末。ESI-MS  $m/z$ : 679  $[M+Na]^+$ 。 $^1H$ -NMR (500 MHz,  $CD_3OD$ )  $\delta$ : 7.08 (1H,

s, H-2'), 5.30 (1H, t,  $J = 3.5$  Hz, H-12), 4.20 (1H, d,  $J = 11.3$  Hz, H-23a), 4.05 (1H, d,  $J = 11.2$  Hz, H-23b), 3.74 (1H, td,  $J = 11.5, 4.5$  Hz, H-2), 3.43 (1H, d,  $J = 9.6$  Hz, H-3), 3.22 (1H, d,  $J = 6.4$  Hz, H-19), 3.04 (1H, brs, H-18), 1.28 (3H, s, H-27), 1.17 (3H, s, H-25), 1.04 (3H, s, H-30), 0.92 (3H, s, H-29), 0.83 (3H, s, H-26), 0.75 (3H, s, H-24);  $^{13}C$ -NMR (125 MHz,  $CD_3OD$ )  $\delta$ : 182.5 (C-28), 168.3 (C-7'), 146.6 (C-3', 5'), 144.9 (C-13), 139.9 (C-4'), 124.6 (C-12), 121.6 (C-1'), 110.0 (C-2', 6'), 82.5 (C-19), 78.1 (C-3), 69.3 (C-2), 66.8 (C-23), 49.6 (C-5), 49.4 (C-9), 47.8 (C-1), 46.7 (C-17), 45.2 (C-18), 44.1 (C-4), 42.6 (C-14), 40.8 (C-8), 39.1 (C-10), 36.0 (C-20), 34.0 (C-22), 33.5 (C-7), 29.5 (C-21), 29.3 (C-16), 28.7 (C-29), 28.6 (C-15), 25.1 (C-27), 25.0 (C-30), 24.9 (C-11), 19.5 (C-6), 17.8 (C-26), 17.3 (C-25), 13.7 (C-24)。以上数据与文献报道基本一致<sup>[14]</sup>, 故鉴定化合物 **6** 为 23-*O*-galloylarjungenin。

化合物 **7**: 白色无定型粉末。ESI-MS  $m/z$ : 503  $[M-H]^-$ 。 $^1H$ -NMR (500 MHz,  $CD_3OD$ )  $\delta$ : 5.31 (1H, d,  $J = 3.7$  Hz, H-12), 3.89 (1H, m, H-2), 3.74 (1H, d,  $J = 2.5$  Hz, H-3), 3.64 (1H, d,  $J = 11.4$  Hz, H-24b), 3.39 (1H, d,  $J = 11.4$  Hz, H-24a), 3.24 (1H, d,  $J = 3.7$  Hz, H-19), 3.04 (1H, brs, H-18), 1.30 (3H, s, H-27), 1.08 (3H, s, H-29), 0.95 (3H, s, H-30), 0.94 (3H, s, H-26), 0.93 (3H, s, H-25), 0.73 (3H, s, H-23);  $^{13}C$ -NMR (125 MHz,  $CD_3OD$ )  $\delta$ : 182.3 (C-28), 144.7 (C-13), 124.7 (C-12), 82.4 (C-19), 74.6 (C-3), 67.0 (C-2), 65.8 (C-24), 50.0 (C-5), 48.9 (C-9), 46.7 (C-17), 45.4 (C-4), 45.2 (C-18), 42.7 (C-14), 42.4 (C-1), 40.9 (C-8), 39.3 (C-10), 36.0 (C-20), 34.2 (C-7), 34.0 (C-22), 29.5 (C-15), 29.4 (C-21), 28.7 (C-29), 28.6 (C-16), 25.1 (C-30), 25.1 (C-27), 25.0 (C-11), 23.1 (C-23), 19.5 (C-6), 17.7 (C-25), 17.2 (C-26)。以上数据与文献报道基本一致<sup>[15]</sup>, 故鉴定化合物 **7** 为 2 $\alpha$ ,3 $\alpha$ ,19 $\alpha$ ,24-四羟基齐墩果-12-烯-28-羧酸。

化合物 **8**: 白色无定型粉末。ESI-MS  $m/z$ : 519  $[M-H]^-$ 。 $^1H$ -NMR (500 MHz,  $CD_3OD$ )  $\delta$ : 5.31 (1H, t,  $J = 3.3$  Hz, H-12), 4.04 (1H, d,  $J = 11.6$  Hz, H-23a), 4.03 (1H, d,  $J = 11.4$  Hz, H-24b), 3.83 (1H, td,  $J = 11.4, 4.5$  Hz, H-2), 3.62 (1H, d,  $J = 11.4$  Hz, H-24a), 3.51 (1H, d,  $J = 11.6$  Hz, H-23b), 3.45 (1H, d,  $J = 9.7$  Hz, H-3), 3.24 (1H, d,  $J = 3.7$  Hz, H-19), 3.05 (1H,

brs, H-18), 1.30 (3H, s, H-27), 1.01 (3H, s, H-25), 0.95 (3H, s, H-30), 0.93 (3H, s, H-29), 0.74 (3H, s, H-26);  $^{13}\text{C-NMR}$  (125 MHz,  $\text{CD}_3\text{OD}$ )  $\delta$ : 182.3 (C-28), 144.7 (C-13), 124.6 (C-12), 82.4 (C-19), 79.5 (C-3), 69.8 (C-2), 64.5 (C-23), 62.6 (C-24), 49.3 (C-9), 48.4 (C-5), 48.2 (C-4), 47.5 (C-1), 46.7 (C-17), 45.2 (C-18), 42.6 (C-14), 40.7 (C-8), 39.0 (C-10), 36.0 (C-20), 34.0 (C-22), 33.7 (C-7), 29.5 (C-21), 29.4 (C-15), 28.7 (C-29), 28.6 (C-16), 25.1 (C-11), 25.1 (C-30), 25.0 (C-27), 19.8 (C-6), 17.6 (C-26), 17.3 (C-25)。以上数据与文献报道基本一致<sup>[16]</sup>, 故鉴定化合物 **8** 为 *bellericagenin B*。

化合物 **9**: 白色无定型粉末。ESI-MS  $m/z$ : 533  $[\text{M}-\text{H}]^-$ 。  $^1\text{H-NMR}$  (500 MHz,  $\text{CD}_3\text{OD}$ )  $\delta$ : 5.31 (1H, t,  $J = 3.2$  Hz, H-12), 4.26 (1H, d,  $J = 2.1$  Hz, H-3), 4.22 (1H, dd,  $J = 11.4, 3.7$  Hz, H-2), 4.00 (1H, d,  $J = 10.2$  Hz, H-23a), 3.80 (1H, d,  $J = 10.2$  Hz, H-23b), 3.24 (1H, d,  $J = 3.7$  Hz, H-19), 3.05 (1H, brs, H-18), 1.30 (3H, s, H-27), 0.95 (3H, s, H-30), 0.93 (3H, s, H-29), 0.91 (3H, s, H-25), 0.77 (3H, s, H-26);  $^{13}\text{C-NMR}$  (125 MHz,  $\text{CD}_3\text{OD}$ )  $\delta$ : 182.4 (C-28), 178.8 (C-24), 144.6 (C-13), 124.8 (C-12), 82.4 (C-19), 70.7 (C-3), 67.5 (C-23), 67.1 (C-2), 55.0 (C-4), 48.3 (C-9), 46.7 (C-17), 45.8 (C-5), 45.2 (C-18), 42.8 (C-14), 42.7 (C-1), 40.6 (C-8), 39.9 (C-10), 36.0 (C-20), 34.0 (C-22), 33.8 (C-7), 29.5 (C-21), 29.4 (C-15), 28.7 (C-29), 28.6 (C-16), 25.2 (C-30), 25.0 (C-27), 24.9 (C-11), 21.0 (C-6), 17.7 (C-26), 14.8 (C-25)。以上数据与文献报道基本一致<sup>[17]</sup>, 故鉴定化合物 **9** 为 *roburgenic acid*。

化合物 **10**: 白色无定型粉末。ESI-MS  $m/z$ : 517  $[\text{M}-\text{H}]^-$ 。  $^1\text{H-NMR}$  (500 MHz,  $\text{CD}_3\text{OD}$ )  $\delta$ : 5.32 (1H, t,  $J = 3.2$  Hz, H-12), 3.73 (1H, d,  $J = 9.7$  Hz, H-2), 3.63 (1H, td,  $J = 10.7, 4.1$  Hz, H-3), 3.25 (1H, d,  $J = 3.7$  Hz, H-19), 3.05 (1H, brs, H-18), 1.30 (3H, s, H-27), 1.11 (3H, s, H-29), 1.02 (3H, s, H-30), 0.95 (3H, s, H-26), 0.93 (3H, s, H-25), 0.75 (3H, s, H-24);  $^{13}\text{C-NMR}$  (125 MHz,  $\text{CD}_3\text{OD}$ )  $\delta$ : 182.3 (C-28), 181.5 (C-23), 144.7 (C-13), 124.5 (C-12), 82.4 (C-19), 81.0 (C-3), 69.3 (C-2), 55.2 (C-4), 52.9 (C-5), 49.4 (C-9), 48.1 (C-1), 46.7 (C-17), 45.2 (C-18), 42.6 (C-14), 40.8 (C-8), 39.3 (C-10), 36.0 (C-20), 34.0 (C-22), 33.5 (C-7), 29.5 (C-21), 29.4 (C-15), 28.7 (C-29), 28.5

(C-16), 25.1 (C-27), 25.0 (C-30), 24.8 (C-11), 21.8 (C-6), 17.6 (C-25), 17.3 (C-26), 12.8 (C-24)。以上数据与文献报道基本一致<sup>[18]</sup>, 故鉴定化合物 **10** 为 *2 $\beta$ ,3 $\beta$ ,19 $\alpha$ -三羟基齐墩果-12-烯-23,28-二羧酸*。

化合物 **11**: 白色无定型粉末。ESI-MS  $m/z$ : 673  $[\text{M}+\text{Na}]^+$ 。  $^1\text{H-NMR}$  (500 MHz,  $\text{CD}_3\text{OD}$ )  $\delta$ : 5.49 (1H, d,  $J = 8.2$  Hz, H-1'), 4.71 (1H, d,  $J = 1.8$  Hz, H-29a), 4.60 (1H, s, H-29b), 3.83 (1H, dd,  $J = 11.7, 0.9$  Hz, H-6'a), 3.69 (1H, overlapped, H-6'b), 3.65 (1H, m, overlapped, H-2), 3.48 (1H, d,  $J = 11.1$  Hz, H-23a), 3.41 (1H, m, H-3), 3.24 (1H, d,  $J = 11.0$  Hz, H-23b), 3.00 (1H, td,  $J = 10.9, 4.7$  Hz, H-19), 1.69 (3H, s, H-30), 1.00 (3H, s, H-25), 0.95 (3H, s, H-26), 0.93 (3H, s, H-24), 0.66 (3H, s, H-27);  $^{13}\text{C-NMR}$  (125 MHz,  $\text{CD}_3\text{OD}$ )  $\delta$ : 176.1 (C-28), 151.8 (C-20), 110.3 (C-29), 95.2 (C-1'), 78.8 (C-5'), 78.4 (C-3'), 78.1 (C-3), 74.1 (C-2'), 71.1 (C-4'), 69.9 (C-2), 66.2 (C-23), 62.4 (C-6'), 57.9 (C-17), 51.9 (C-9), 50.6 (C-18), 48.4 (C-5, 19), 48.2 (C-1), 44.1 (C-4), 43.7 (C-8), 42.0 (C-14), 39.3 (C-10), 39.2 (C-13), 37.5 (C-22), 34.8 (C-7), 32.8 (C-16), 31.4 (C-21), 30.7 (C-15), 26.8 (C-12), 22.2 (C-11), 19.5 (C-30), 19.0 (C-6), 18.3 (C-25), 16.6 (C-26), 15.1 (C-27), 13.6 (C-24)。以上数据与文献报道基本一致<sup>[19]</sup>, 故鉴定化合物 **11** 为 *2 $\alpha$ ,3 $\beta$ ,23-trihydroxylup-20(29)-en-28-oic acid 28-O- $\beta$ -D-glucopyranoside*。

化合物 **12**: 白色无定型粉末。ESI-MS  $m/z$ : 479  $[\text{M}+\text{Na}]^+$ 。  $^1\text{H-NMR}$  (500 MHz,  $\text{CD}_3\text{OD}$ )  $\delta$ : 5.24 (1H, s, H-12), 3.17 (1H, d,  $J = 9.7$  Hz, H-3), 1.13 (3H, s, H-27), 0.98 (9H, d,  $J = 6.9$  Hz, H-23, 24, 29), 0.89 (3H, d,  $J = 6.2$  Hz, H-30), 0.86 (3H, s, H-25), 0.78 (3H, s, H-26);  $^{13}\text{C-NMR}$  (125 MHz,  $\text{CD}_3\text{OD}$ )  $\delta$ : 181.7 (C-28), 139.7 (C-13), 126.9 (C-12), 79.7 (C-3), 56.8 (C-5), 54.4 (C-18), 43.3 (C-9, 17), 40.8 (C-14), 40.4 (C-8), 40.0 (C-4), 39.8 (C-19), 38.1 (C-1, 20), 34.3 (C-22), 31.8 (C-7), 29.2 (C-21), 28.8 (C-10), 27.9 (C-15, 23), 25.3 (C-2), 24.4 (C-16), 24.1 (C-11), 21.6 (C-30), 19.5 (C-6), 17.8 (C-26), 17.6 (C-29), 16.4 (C-24), 16.0 (C-25)。以上数据与文献报道基本一致<sup>[20-21]</sup>, 故鉴定化合物 **12** 为熊果酸。

化合物 **13**: 白色无定型粉末。ESI-MS  $m/z$ : 471  $[\text{M}-\text{H}]^-$ 。  $^1\text{H-NMR}$  (500 MHz,  $\text{CD}_3\text{OD}$ )  $\delta$ : 5.28 (1H, t,  $J = 3.6$  Hz, H-12), 3.65 (1H, ddd,  $J = 11.4, 9.9, 4.5$

Hz, H-2), 2.94 (1H, d,  $J = 9.6$  Hz, H-3), 2.90 (1H, dd,  $J = 13.8, 3.9$  Hz, H-18), 1.19 (3H, s, H-27), 1.05 (3H, s, H-25), 1.04 (3H, s, H-23), 0.98 (3H, s, H-30), 0.94 (3H, s, H-29), 0.86 (3H, s, H-26), 0.84 (3H, s, H-24);  $^{13}\text{C}$ -NMR (125 MHz,  $\text{CD}_3\text{OD}$ )  $\delta$ : 145.5 (C-13), 123.3 (C-12), 84.5 (C-3), 69.5 (C-2), 56.7 (C-5), 49.1 (C-9), 48.2 (C-1), 47.8 (C-17), 47.4 (C-19), 43.0 (C-14), 42.8 (C-18), 40.6 (C-4), 40.5 (C-8), 39.3 (C-10), 35.0 (C-21), 33.9 (C-7, 22), 33.6 (C-29), 31.6 (C-20), 29.3 (C-23), 28.9 (C-15), 26.4 (C-27), 24.6 (C-16), 24.1 (C-11), 24.0 (C-30), 19.6 (C-6), 17.8 (C-24), 17.4 (C-26), 17.1 (C-25)。以上数据与文献报道基本一致<sup>[22]</sup>, 故鉴定化合物 **13** 为山楂酸。

化合物 **14**: 白色无定型粉末。ESI-MS  $m/z$ : 495  $[\text{M} + \text{Na}]^+$ 。 $^1\text{H}$ -NMR (500 MHz,  $\text{CD}_3\text{OD}$ )  $\delta$ : 5.27 (1H, s, H-12), 1.15 (3H, s, H-23), 1.05 (6H, s, H-25, 27), 1.00 (3H, s, H-24), 0.92 (3H, d,  $J = 6.0$  Hz, H-30), 0.88 (3H, s, H-29), 0.84 (3H, s, H-26);  $^{13}\text{C}$ -NMR (125 MHz,  $\text{CD}_3\text{OD}$ )  $\delta$ : 181.8 (C-28), 139.8 (C-13), 126.7 (C-12), 84.5 (C-3), 69.5 (C-2), 56.7 (C-5), 54.4 (C-18), 49.1 (C-17), 48.3 (C-1, 9), 43.3 (C-14), 40.8 (C-4), 40.5 (C-8), 40.4 (C-19, 20), 39.2 (C-10), 38.1 (C-22), 34.2 (C-7), 31.8 (C-21), 29.5 (C-23), 29.2 (C-15), 25.3 (C-16), 24.5 (C-11), 24.1 (C-27), 21.6 (C-30), 19.5 (C-6), 17.8 (C-25), 17.6 (C-24), 17.5 (C-29), 17.2 (C-26)。以上数据与文献报道基本一致<sup>[23]</sup>, 故鉴定化合物 **14** 为科罗索酸。

化合物 **15**: 白色无定型粉末。ESI-MS  $m/z$ : 471  $[\text{M} - \text{H}]^-$ 。 $^1\text{H}$ -NMR (500 MHz,  $\text{CD}_3\text{OD}$ )  $\delta$ : 5.27 (1H, t,  $J = 3.3$  Hz, H-12), 3.14 (1H, dd,  $J = 11.4, 4.7$  Hz, H-3), 2.49 (1H, s, H-18), 1.32 (3H, s, H-27), 1.18 (3H, s, H-29), 0.97 (3H, s, H-23), 0.94 (3H, s, H-25), 0.92 (3H, d,  $J = 6.7$  Hz, H-30), 0.79 (3H, s, H-26), 0.77 (3H, s, H-24);  $^{13}\text{C}$ -NMR (125 MHz,  $\text{CD}_3\text{OD}$ )  $\delta$ : 182.3 (C-28), 140.0 (C-13), 129.4 (C-12), 79.8 (C-3), 73.6 (C-19), 56.7 (C-5), 55.1 (C-18), 48.3 (C-9), 48.6 (C-17), 43.1 (C-20), 42.6 (C-14), 41.1 (C-8), 39.9 (C-1), 39.8 (C-4), 39.0 (C-22), 38.1 (C-10), 34.2 (C-7), 29.6 (C-15), 28.7 (C-23), 27.9 (C-2), 27.3 (C-21), 27.1 (C-30), 26.6 (C-16), 24.8 (C-27), 24.7 (C-11), 19.6 (C-6), 17.5 (C-26), 16.6 (C-29), 16.3 (C-25), 15.9 (C-24)。以上数据与文献报道基本一致<sup>[24-25]</sup>, 故鉴定为化合物 **15** 为坡模酸。

化合物 **16**: 白色无定型粉末。ESI-MS  $m/z$ : 455  $[\text{M} - \text{H}]^-$ 。 $^1\text{H}$ -NMR (500 MHz,  $\text{CD}_3\text{OD}$ )  $\delta$ : 5.23 (1H, d,  $J = 3.6$  Hz, H-12), 3.14 (1H, dd,  $J = 11.4, 4.8$  Hz, H-3), 2.84 (1H, dd,  $J = 13.9, 4.1$  Hz, H-18), 1.15 (3H, s, H-27), 0.96 (3H, s, H-30), 0.94 (3H, s, H-26), 0.93 (3H, s, H-29), 0.90 (3H, s, H-25), 0.82 (3H, s, H-24), 0.77 (3H, s, H-23);  $^{13}\text{C}$ -NMR (125 MHz,  $\text{CD}_3\text{OD}$ )  $\delta$ : 181.9 (C-28), 145.2 (C-13), 123.6 (C-12), 79.7 (C-3), 56.8 (C-5), 49.1 (C-9), 47.6 (C-17), 47.2 (C-19), 42.9 (C-14), 42.7 (C-18), 40.5 (C-8), 39.8 (C-1, 4), 38.2 (C-10), 34.9 (C-21), 34.0 (C-22), 33.8 (C-7), 33.6 (C-29), 31.6 (C-20), 28.8 (C-15), 28.7 (C-23), 27.9 (C-2), 26.4 (C-27), 24.5 (C-11), 24.1 (C-16), 24.0 (C-30), 19.5 (C-6), 17.7 (C-26), 16.30 (C-24), 15.9 (C-25)。以上数据与文献报道基本一致<sup>[26]</sup>, 故鉴定化合物 **16** 为齐墩果酸。

#### 4 讨论

本实验从红筋钩醋酸乙酯部位中分离得到 16 个三萜类化合物, 其中化合物 **1** 为新化合物, 所有化合物均为首次从该植物中分离得到。据文献报道, 这些化合物有较好的药理活性, acanthochlamic acid (**2**) 具有抗 H1N1 流感作用<sup>[27]</sup>,  $2\alpha,3\beta$ -dihydroxy-olean-13(18)-en-28-oic acid (**3**)、roburgenic acid (**9**)、熊果酸 (**12**)、山楂酸 (**13**)、科罗索酸 (**14**)、坡模酸 (**15**)、齐墩果酸 (**16**) 具有抗癌活性<sup>[17,28-33]</sup>, 3-表-2-氧代-坡模醇酸 (**4**) 具有抗氧化作用<sup>[34]</sup>, bellericagenin B (**8**) 具有抗菌活性<sup>[35]</sup>,  $2\alpha,3\beta,23$ -trihydroxylup-20(29)-en-28-oic acid 28- $O$ - $\beta$ -D-glucopyranoside (**11**) 有较强的抗神经炎作用<sup>[19]</sup>。本研究丰富了红筋钩的化学成分, 以期为该植物的药效物质基础提供科学依据, 为其进一步开发利用提供参考, 促进民族药资源的开发利用。

**利益冲突** 所有作者均声明不存在利益冲突

#### 参考文献

- [1] 贾敏如, 张艺. 中国民族药辞典 [M]. 北京: 中国医药科技出版社, 2016: 721.
- [2] 方鼎. 广西中药资源名录 [M]. 南宁: 广西民族出版社, 1993: 114.
- [3] 蓝日春, 樊立勇, 韦作干. 164 种特色壮药的分类及来源 [J]. 中国民族医药杂志, 2011, 17(12): 36-40.
- [4] 庞声航. 实用瑶药学 [M]. 南宁: 广西科学技术出版社, 2008: 49.
- [5] Wang L P, Guo D F, Li S H, et al. Chemical composition of *Rubus pirifolius* Smith [J]. *Med Plant*, 2019, 10(6):

- 24-26.
- [6] 宁小燕, 黄美芳, 梁沁沁, 等. 红筋钩中两个新的 2, 3-裂环三萜酸 [J]. 药学学报, 2023, 58(10): 3065-3069.
- [7] Ning X Y, Huang M F, Feng J F, *et al.* Pentacyclic triterpenoids from *Rubus pirifolius* Smith and their chemotaxonomic significance [J]. *Biochem Syst Ecol*, 2023, 110: 104686.
- [8] 白雪, 王雪, 南敏伦, 等. 天然五环三萜及其衍生物抗心脑血管疾病的研究进展 [J]. 中草药, 2019, 50(3): 745-752.
- [9] 刘蒲, 王国权. 五环三萜类化合物的药理作用研究进展 [J]. 海峡药学, 2018, 30(10): 1-6.
- [10] 贾永霞, 杨秋霞, 曾雷, 等. 三叶木通藤茎的三萜成分及其抗菌活性研究 [J]. 热带亚热带植物学报, 2022, 30(1): 144-150.
- [11] Li B J, Gao B C, Peng S L, *et al.* Chemical constituents of *Acanthochlamys bracteata* [J]. *Chin J Chem*, 2005, 23(7): 933-936.
- [12] 刘意, 成亮, 何泉泉, 等. 蕨麻的化学成分研究 [J]. 中草药, 2014, 45(19): 2742-2747.
- [13] Fan X R, Bai L, Lin L M, *et al.* Studies on the chemical constituents and quality evaluation of *Rosa cymosa* Tratt. root [J]. *J Sep Sci*, 2020, 43(24): 4379-4389.
- [14] Gammacurta M, Waffo-Teguo P, Winstel D, *et al.* Triterpenoids from *Quercus petraea*: Identification in wines and spirits and sensory assessment [J]. *J Nat Prod*, 2019, 82(2): 265-275.
- [15] 梁啸, 宋少江, 代百东, 等. 丹参中的一个新三萜化合物 [J]. 中国药物化学杂志, 2008, 18(5): 381-383.
- [16] Gossan D P A, Alabdul Magid A, Yao-Kouassi P A, *et al.* Antibacterial and cytotoxic triterpenoids from the roots of *Combretum racemosum* [J]. *Fitoterapia*, 2016, 110: 89-95.
- [17] Pérez A J, Pecio Ł, Kowalczyk M, *et al.* Triterpenoid components from oak heartwood (*Quercus robur*) and their potential health benefits [J]. *J Agric Food Chem*, 2017, 65(23): 4611-4623.
- [18] 张艳丽, 冯志毅, 郑晓珂, 等. 地黄叶的化学成分研究 [J]. 中国药学杂志, 2014, 49(1): 15-21.
- [19] Lei Y Q, Huang Y Y, Wang Y H, *et al.* Potential anti-neuroinflammatory triterpenoids isolated from Chinese acorns (*Quercus serrata* var. *brevipetiolata*) [J]. *J Funct Foods*, 2018, 50: 18-25.
- [20] 李宁新, 范青飞, 宋启示. 傣药石梓皮和接骨草的化学成分研究 [J]. 天然产物研究与开发, 2017, 29 (增刊 1): 11-17.
- [21] 刘明川, 胡德禹, 宋宝安, 等. 华钩藤化学成分研究(英文) [J]. 天然产物研究与开发, 2011, 23(6): 1058-1060.
- [22] 谭培艺, 王春杰, 于欢, 等. 丁香蒲桃果实母丁香化学成分研究 [J]. 中草药, 2022, 53(11): 3280-3285.
- [23] 字刚, 杨顺丽, 何雷, 等. 鸡嗉子叶化学成分研究 [J]. 云南民族大学学报: 自然科学版, 2011, 20(6): 443-446.
- [24] 张廷芳, 戴毅, 屠凤娟, 等. 女贞子化学成分研究 [J]. 中国药房, 2011, 22(31): 2931-2933.
- [25] 任珊珊, 张屏, 格格塔娜, 等. 蒙药悬钩子木三萜类成分及其生物活性研究 [J]. 中药材, 2017, 40(2): 354-358.
- [26] 秦友沐, 吴艳萍, 欧杜哈, 等. 泽漆化学成分研究 [J]. 中草药, 2018, 49(7): 1520-1524.
- [27] Smirnova I E, Kazakova O B. Structure-anti-influenza type a activity relationship among a series of nitrogen lupane triterpenoids [J]. *Nat Prod Commun*, 2018, 13(10): 1934578X1801301.
- [28] Wang K J, Meng X Y, Chen J F, *et al.* Emodin induced necroptosis and inhibited glycolysis in the renal cancer cells by enhancing ROS [J]. *Oxid Med Cell Longev*, 2021, 2021: 8840590.
- [29] Zheng J L, Wang S S, Shen K P, *et al.* Ursolic acid potentiated oxaliplatin to induce apoptosis in colorectal cancer RKO cells [J]. *Die Pharm*, 2020, 75(6): 246-249.
- [30] Lim Y, Ooi K, Subramaniam M, *et al.* Apoptotic and cytostatic actions of maslinic acid in colorectal cancer cells through possible IKK- $\beta$  inhibition [J]. *Asian Pac J Trop Biomed*, 2021, 11(3): 122.
- [31] Jasim S A, Khalaf O Z, Alshahrani S, *et al.* An *in vitro* investigation of the apoptosis-inducing activity of corosolic acid in breast cancer cells [J]. *Iran J Basic Med Sci*, 2023, 26: 453-460.
- [32] Yang L X, Guo Y, Hao Q A, *et al.* Pomolic acid inhibits proliferation of human lung carcinoma cells via induction of apoptosis and suppression of cell migration and invasion [J]. *Trop J Pharm Res*, 2022, 21(6): 1201-1207.
- [33] Woo J S, Yoo E S, Kim S H, *et al.* Anticancer effects of oleanolic acid on human melanoma cells [J]. *Chem Biol Interact*, 2021, 347: 109619.
- [34] D'Abrosca B, Fiorentino A, Monaco P, *et al.* Radical-scavenging activities of new hydroxylated ursane triterpenes from cv. annurca apples [J]. *Chem Biodivers*, 2005, 2(7): 953-958.
- [35] Nandy A K, Chakraborty A, Podder G. Antimicrobial activity of *Terminalia bellerica* triterpenoids [J]. *Fitoterapia*. 1997, 68(2): 178-180.

[责任编辑 王文倩]