

## 金樱子根中一个新三萜酸

李宇璐<sup>1,2†</sup>, 代华年<sup>1,2†</sup>, 马国需<sup>3</sup>, 章文<sup>3</sup>, 吴桐宇<sup>3,5</sup>, 王云卿<sup>1,3</sup>,  
邹节明<sup>4</sup>, 钟小清<sup>4</sup>, 周艳林<sup>4</sup>, 袁经权<sup>1,2\*</sup>, 许旭东<sup>3\*</sup>, 易蔚<sup>2</sup>

(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、北京协和医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; 5. 哈尔滨商业大学生命科学与环境研究中心, 黑龙江 哈尔滨 150076)

**摘要:** 利用多种色谱分离方法对金樱子根中的化学成分进行分离和纯化, 并根据化合物的理化性质和光谱分析进行结构鉴定。从金樱子根的乙酸乙酯及丙酮提取部位中分离得到了 5 个三萜酸类化学成分, 分别鉴定为: 19 $\alpha$ -OH-3 $\beta$ -E-feruloyl corosolic acid (**1**)、23-hydroxy-tormentic acid (**2**)、2 $\alpha$ , 3 $\beta$ , 19 $\alpha$ , 23-四羟基-齐墩果-12-烯-28-酸 (**3**)、2 $\alpha$ , 3 $\alpha$ , 20 $\beta$ -三羟基乌苏烷-13(18)-烯-28-酸 (**4**) 和 2 $\alpha$ , 3 $\beta$ , 20 $\beta$ -三羟基乌苏烷-13(18)-烯-28-酸 (**5**)。其中, 化合物 **1** 为新化合物, 化合物 **4**、**5** 为首次从蔷薇属植物中分离得到。

**关键词:** 金樱子; 化学成分; 三萜酸; 19 $\alpha$ -OH-3 $\beta$ -E-feruloyl corosolic acid

中图分类号: R284

文献标识码: A

文章编号: 0513-4870 (2017) 03-0425-05

## A new triterpenic acid from the roots of *Rosa laevigata*

LI Yu-lu<sup>1,2†</sup>, DAI Hua-nian<sup>1,2†</sup>, MA Guo-xu<sup>3</sup>, ZHANG Wen<sup>3</sup>, WU Tong-yu<sup>3,5</sup>,  
WANG Yun-qing<sup>1,3</sup>, ZOU Jie-ming<sup>4</sup>, ZHONG Xiao-qing<sup>4</sup>, ZHOU Yan-lin<sup>4</sup>,  
YUAN Jing-quan<sup>1,2\*</sup>, XU Xu-dong<sup>3\*</sup>, YI Wei<sup>2</sup>

(1. Guangxi Botanical Garden of Medicinal Plant, Nanning 530023, China; 2. 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 Limited, Guilin 541004, China; 5. Center of Research and Development on Life Sciences and Environment Sciences, Harbin University of Commerce, Harbin 150076, China)

**Abstract:** This study was designed to investigate triterpenoids from the roots of *Rosa laevigata* Michx. The silica gel column chromatography was used to separate the chemical constituents from the roots of *Rosa laevigata* Michx. HPLC was used to analyze its purity and chemical constitution. Spectroscopy methods were used to determine their structures. Five constituents were isolated and identified as 19 $\alpha$ -OH-3 $\beta$ -E-feruloyl corosolic acid (**1**), 23-hydroxy-tormentic acid (**2**), 2 $\alpha$ , 3 $\beta$ , 19 $\alpha$ , 23- tetrahydroxy-12-en-28-oleanolic acid (**3**), 2 $\alpha$ , 3 $\alpha$ , 20 $\beta$ -trihydroxyurs-13 (18)-en-28-oic-acid (**4**), 2 $\alpha$ , 3 $\beta$ , 20 $\beta$ -trihydroxyurs-13 (18)-en-28-oic-acid (**5**). Compound **1** was assigned as a new compound, compounds **4**, **5** were obtained from the genus *Rosa* for the first time.

**Key words:** *Rosa laevigata*; chemical compositions; triterpenic acid; 19 $\alpha$ -OH-3 $\beta$ -E-feruloyl corosolic acid

收稿日期: 2016-11-21; 修回日期: 2016-12-20.

基金项目: 国家自然科学基金资助项目 (81360683); 广西中药药效研究重点实验室开放项目 (14-045-12).

†共同第一作者.

\*通讯作者 Tel: 86-771-5602461, E-mail: yjqgx@163.com;

Tel: 86-10-57833296, E-mail: xdxu@implad.ac.cn

DOI: 10.16438/j.0513-4870.2016-1116

中药金樱子为蔷薇科蔷薇属灌木植物 (*Rosa laevigata* Michx.), 主要分布于我国华东、中南、西南等地。《本草纲目》中记载金樱子“性酸、涩、平、无毒; 主治脾泻下痢、止小便利、涩精气, 久服, 令人耐寒轻身, 补血益精, 有奇效”<sup>[1]</sup>。现代医学研究发现金樱子可用于皮肤肿瘤、烧烫伤、神经衰弱、高血压、神经性头痛、慢性肾炎等的治疗<sup>[2,3]</sup>。在传统中医药中金樱子的果实常作为利尿补肾的药材使用; 叶子入药能够解毒消肿。目前, 国内外学者从金樱子的果实和叶中已经分离纯化得到了甾体及甾体皂苷类、三萜及三萜皂苷类、木脂素、黄酮、可水解鞣质、多糖等多种化学成分。金樱子的根也常入药, 亦称金樱根, 具有拔毒收敛、活血化瘀、祛风驱湿等作用, 是我国南方地区民间习用药材, 也是生产三金片、金鸡胶囊、妇科千金片、王老吉等中成药的关键原料药材, 但是目前对金樱子根的物质基础和作用机制研究尚不够深入。为了进一步阐明该药的有效成分, 本课题组对金樱子根的化学成分进行了深入研究, 从中分离得到 5 个三萜酸类化合物, 分别鉴定为: 19 $\alpha$ -OH-3 $\beta$ -*E*-feruloyl corosolic acid (**1**)、23-hydroxy-tormentonic acid (**2**)、2 $\alpha$ , 3 $\beta$ , 19 $\alpha$ , 23-四羟基-齐墩果-12-烯-28-酸 (**3**)、2 $\alpha$ , 3 $\alpha$ , 20 $\beta$ -三羟基乌苏烷-13(18)-烯-28-酸 (**4**) 和 2 $\alpha$ , 3 $\beta$ , 20 $\beta$ -三羟基乌苏烷-13(18)-烯-28-酸 (**5**)。化合物 **1**~**5** 结构见图 1。其中, 化合物 **1** 为新化合物, 化合物 **4**、**5** 为首次从蔷薇属分离得到。

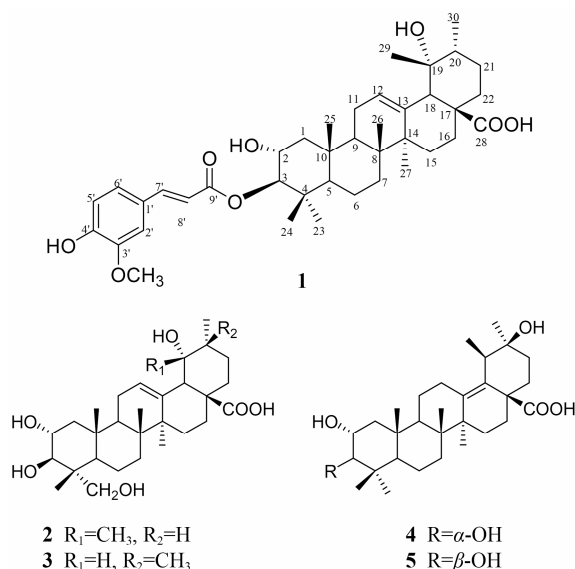


Figure 1 Structures of compounds 1–5

化合物 **1** 白色粉末 (乙酸乙酯), 10% 浓硫酸-乙醇溶液显紫红色。[ $\alpha$ ]<sub>D</sub><sup>25</sup> + 68.8 (c 1, 1 mol·L<sup>-1</sup> 氢氧化

钾乙醇溶液); HR-ESI-MS  $m/z$ : 687.385 1 [M+Na]<sup>+</sup> (计算值: 687.3873), 确定分子式为 C<sub>40</sub>H<sub>56</sub>O<sub>8</sub>, 不饱和度为 13。UV 末端吸收峰  $\lambda_{max}$  (log  $\epsilon$ ): 203 (3.84)、324.5 (3.18) nm。红外光谱显示结构中存在羟基 (3 480 cm<sup>-1</sup>)、甲基 (2 967, 2 876 cm<sup>-1</sup>)、双键 (1 636 cm<sup>-1</sup>) 等特征信号峰。

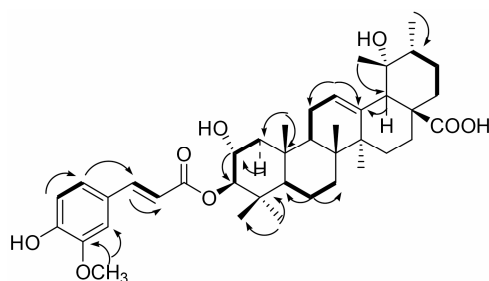
<sup>1</sup>H NMR 谱 (表 1) 中显示, 高场区给出 7 组甲基氢信号  $\delta_H$ : 1.06 (3H, s, H-23)、1.03 (3H, s, H-24)、1.02 (3H, s, H-25)、1.09 (3H, s, H-26)、1.71 (3H, s, H-27)、1.43 (3H, s, H-29)、1.12 (3H, d,  $J$  = 6.6 Hz, H-30), 根据裂分情况推测该化合物中含有 6 个甲基连接在季碳上和 1 个甲基连接在叔碳上, 为乌苏烷型化合物<sup>[4]</sup>, 19 位无氢信号, 证明 19 位还存在取代; 低场区给出 2 组连有强电负性基团的氢原子信号  $\delta_H$ : 4.30 (1H, dt,  $J$  = 9.6, 4.8 Hz, H-2)、5.25 (1H, d,  $J$  = 9.6 Hz, H-3), 1 个烯氢原子信号  $\delta_H$ : 5.57 (1H, br s, H-12), 推测结构中含有 2 个羟基和 1 个环内双键; 一组 ABX 系统质子信号  $\delta_H$  7.27 (1H, d,  $J$  = 1.8 Hz, H-2')、7.21 (1H, d,  $J$  = 8.4 Hz, H-5')、7.20 (1H, dd,  $J$  = 8.4, 1.8 Hz, H-6') 和反式双键质子信号 8.00 (1H, d,  $J$  = 15.6 Hz, H-7')、6.74 (1H, d,  $J$  = 15.6 Hz, H-6'), 一个甲氧基质子信号  $\delta_H$  3.80 (3H, s), 提示三萜骨架上存在反式阿魏酰基取代<sup>[5]</sup>, 在 <sup>13</sup>C-APT (pyridine-*d*<sub>5</sub>, 600 MHz) 谱中, 可见有 40 个碳信号, 包括 7 个甲基碳信号  $\delta_C$ : 17.2、17.2、17.7、18.0、18.7、25.2、27.7; 1 个甲氧基信号  $\delta_C$  56.7; 3 个连氧碳信号  $\delta_C$  66.9、85.5、73.2; 一组 sp<sup>2</sup> 杂化烯碳信号  $\delta_C$  128.2 和 140.5 为乌苏烷型双键碳特征信号<sup>[4]</sup>; 羧基碳  $\delta_C$  183.7 为典型的乌苏烷三萜类 C-28 位信号<sup>[4]</sup>, 另外 9 个杂化碳信号  $\delta_C$  111.9、116.7、117.2、125.8、127.3、145.6、149.4、151.4、168.3 和苯环上连接的甲氧基碳信号  $\delta_C$  56.7 证明存在反式阿魏酰基<sup>[5]</sup>。上述数据说明化合物 **1** 为存在反式阿魏酰基取代的乌苏烷三萜类衍生物。

<sup>1</sup>H-<sup>1</sup>H COSY 显示 (图 2) H-1/H-2/H-3、H-5/H-6/H-7、H-9/H-11/H-12、H-15/H-16、H-20/H-21/H-22、H-5'/H-6'/H-7'/H-8' 存在相关, 进一步证实化合物乌苏烷型三萜类化合物, 且存在一个反式阿魏酰基。在 HMBC 谱中,  $\delta_H$  3.80 (s, -OCH<sub>3</sub>) 与  $\delta_C$  151.4 (C-3') 存在远程相关, 说明甲氧基连接在 C-3' 上;  $\delta_H$  3.05 (s, H-18)、 $\delta_H$  1.43 (s, H-29) 分别与  $\delta_C$  73.2 (C-19) 存在相关, 结合分子式推测化合物 **1** 的 C-19 分别存在甲基和羟基取代。另外, 在该 HSQC 中  $\delta_H$  4.30 (dt,  $J$  = 9.6, 4.8 Hz, H-2) 与  $\delta_C$  66.9 (C-2) 存在直接相关, C-2 位向低场移动说明 C-2 位存在羟基取代。化合物 **1**

取代基的立体构型由 NOE 谱确定, 乌苏烷型结构母核中 H<sub>3</sub>-25 为  $\beta$  构型, H-18 为  $\beta$  构型, 在 NOE 谱中, H<sub>3</sub>-25 与 H-1 $\beta$  存在相关, H-2 与 H-1 $\beta$  存在相关, 说明

**Table 1** NMR data (in pyridine-*d*<sub>5</sub>) for compound **1**

Position	$\delta_{\text{H}}$ (600 MHz)	$\delta_{\text{C}}$ (150 MHz)
1	2.34, m 1.38, m	48.7
2	4.30, dt, $J = 9.6, 4.8$ Hz	66.9
3	5.25, d, $J = 9.6$ Hz	85.5
4	—	40.3
5	1.20, m	56.4
6	1.58, m 1.34 (overlapped with H-7)	19.3
7	1.50, m 1.34 (overlapped with H-6)	33.8
8	—	40.9
9	1.94, m	48.2
10	—	38.8
11	2.08 (2H, overlapped with H-21)	24.5
12	5.57, br s	128.2
13	—	140.5
14	—	42.6
15	2.30 1.27 (overlapped with H-21)	29.7
16	3.14, dt, $J = 13.20, 4.20$ Hz 1.69, m	27.4
17	—	49.0
18	3.05, s	55.1
19	—	73.2
20	1.48 (overlapped)	42.8
21	2.08 (overlapped with H-11) 1.27 (overlapped with H-15)	27.6
22	2.13, m 2.08, m	38.8
23	1.06, s	18.0
24	1.03, s	18.7
25	1.02, s	17.2
26	1.09, s	17.7
27	1.71, s	25.2
28	—	183.7
29	1.43, s	27.7
30	1.12, d, $J = 6.6$ Hz	17.2
1'	—	127.3
2'	7.27, d, $J = 1.8$ Hz	111.9
3'	—	151.4
4'	—	149.4
5'	7.21, d, $J = 8.4$ Hz	117.2
6'	7.20, d, $J = 8.4, 1.8$ Hz	125.8
7'	8.00, d, $J = 15.6$ Hz	145.6
8'	6.74, d, $J = 15.6$ Hz	116.7
9'	—	168.3
OCH <sub>3</sub>	3.80, s	56.7



**Figure 2** Key <sup>1</sup>H-<sup>1</sup>H COSY (bold bonds) and HMBC (arrows) correlations of compound **1**

C-2 位的羟基为  $\alpha$  构型, H-18 与 H<sub>3</sub>-29 存在相关, 表示 H<sub>3</sub>-29 为  $\beta$  构型, 综上所述, 化合物 **1** 的结构完全阐明, 该化合物为一新化合物, 与 3 $\beta$ -E-feruloyl corosolic acid 相关数据<sup>[6-8]</sup>对比, 该化合物仅在 19 位多一个羟基取代, 因此, 将化合物 **1** 命名为 19 $\alpha$ -OH-3 $\beta$ -E-feruloyl corosolic acid。

## 实验部分

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

药材由桂林三金药业股份有限公司提供, 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金樱子 (*Rosa laevigata* Michx) 的根。

### 1 提取分离

金樱子根 8.0 kg, 阴干后粉碎, 分别用石油醚、二氯甲烷、乙酸乙酯、丙酮、50% 甲醇加热回流提取 3 次, 每次提取 1.5 h, 减压浓缩各提取液, 分别得到石油醚部位浸膏 A: 11.2 g, 二氯甲烷部位浸膏 B: 40.5 g, 乙酸乙酯部位浸膏 C: 133.3 g, 丙酮部位浸膏 D: 233.5 g, 50% 乙醇部位浸膏 E: 266.0 g。

取浸膏 C (乙酸乙酯部位 133.3 g), 经硅胶柱色谱 (100~200 目) 分离, 流动相为二氯甲烷-甲醇 (100 : 0、100 : 1、80 : 1、50 : 1、10 : 1、5 : 1、2 : 1、1 : 1、0 : 100) 梯度洗脱, 将所得洗脱液薄层点板合并相同极性段部分, 得到 C1~C7 共 7 个部位。其中 C4 (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>-MeOH, 100 : 1、80 : 1) 部位用硅胶柱色谱

分离, 洗脱剂为石油醚-二氯甲烷 (1:1)、二氯甲烷-甲醇 (100:0, 40:1, 20:1, 5:1, 0:100), 得到 C4.1~4.4 共 4 个流分, C4.3 (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>OH, 5:1) 经半制备型 HPLC (流动相 CH<sub>3</sub>OH-H<sub>2</sub>O=80:20, 2 mL·min<sup>-1</sup>) 分离纯化, 得到化合物 **1** (10.0 mg, *t<sub>R</sub>*=50.3 min)。

取浸膏 D (丙酮部位 223.5 g), 经大孔树脂柱色谱分离, 流动相为乙醇-水 (0:100, 10:90, 30:70, 50:50, 70:30, 100:0) 进行梯度洗脱, 得 D1~D6 共 6 个部位。D5 (70:30 部位) 经中压柱色谱分离, 流动相为甲醇-水 (30:70, 50:50, 60:40, 70:30, 85:15, 100:0) 进行梯度洗脱, 得到 D5.1~D5.9 共 9 个部位。D5.6、D5.7 经制备型 HPLC (流动相 CH<sub>3</sub>OH-H<sub>2</sub>O=70:30, 流速: 10 mL·min<sup>-1</sup>) 分离纯化, 分别得到 D5.6.1~5.6.9、D5.7.1~D5.7.9。D5.6.2 经半制备型 HPLC (流动相 CH<sub>3</sub>OH-H<sub>2</sub>O=56:44, 2 mL·min<sup>-1</sup>) 分离纯化, 得到化合物 **2** (11.5 mg, *t<sub>R</sub>*=75.0 min)、**3** (13.0 mg, *t<sub>R</sub>*=78.4 min), D5.7.6 经半制备型 HPLC (流动相 CH<sub>3</sub>OH-H<sub>2</sub>O=78:22, 2 mL·min<sup>-1</sup>) 分离纯化, 得到化合物 **4** (16.5 mg, *t<sub>R</sub>*=45.0 min), D5.7.7 经半制备型 HPLC (流动相 CH<sub>3</sub>OH-H<sub>2</sub>O=85:15, 2 mL·min<sup>-1</sup>) 分离纯化, 得到化合物 **5** (7.9 mg, *t<sub>R</sub>*=18.3 min)。

## 2 结构鉴定

化合物 **1** 白色粉末 (乙酸乙酯), 10% 浓硫酸-乙醇溶液显紫红色。[α]<sub>D</sub><sup>25</sup>+68.8 (c 1, 1 mol·L<sup>-1</sup> 氢氧化钾乙醇溶液); HR-ESI-MS *m/z*: 687.385 1 [M+Na]<sup>+</sup> (计算值: 687.387 3), 确定分子式为 C<sub>40</sub>H<sub>56</sub>O<sub>8</sub>, 不饱和度为 13。UV 末端吸收峰 λ<sub>max</sub> (log ε): 203 (3.84)、324.5 (3.18) nm。红外光谱显示结构中存在羟基 (3 480 cm<sup>-1</sup>)、甲基 (2 967, 2 876 cm<sup>-1</sup>)、双键 (1 636 cm<sup>-1</sup>) 等特征信号峰。NMR 数据见表 1。

化合物 **2** 白色粉末, 10% 浓硫酸-乙醇溶液显紫红色; 分子式 C<sub>30</sub>H<sub>48</sub>O<sub>6</sub>。ESI-MS *m/z*: 527 [M+Na]<sup>+</sup>。<sup>1</sup>H NMR (pyridine-*d*<sub>5</sub>, 600 MHz) δ<sub>H</sub>: 1.06 (3H, s, H-24), 1.08 (3H, s, H-26), 1.10 (3H, d, *J*=6.6 Hz, H-30), 1.12 (3H, s, 25-CH<sub>3</sub>), 1.40 (3H, s, H-27), 1.64 (3H, s, H-29), 3.04 (1H, br s, 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, d, *J*=3.6 Hz, H-3), 4.37 (1H, dt, *J*=13.2, 6.6 Hz, H-2), 5.57 (1H, br s, H-12); <sup>13</sup>C NMR (pyridine-*d*<sub>5</sub>, 150 MHz) δ<sub>C</sub>: 48.7 (C-1), 69.3 (C-2), 78.7 (C-3), 44.1 (C-4), 48.4 (C-5), 19.1 (C-6), 33.6 (C-7), 40.9 (C-8), 48.2 (C-9), 38.9 (C-10), 24.7 (C-11), 128.4 (C-12), 140.4 (C-13), 42.6

(C-14), 29.7 (C-15), 26.8 (C-16), 48.3 (C-17), 55.0 (C-18), 73.1 (C-19), 42.8 (C-20), 27.3 (C-21), 39.0 (C-22), 66.9 (C-23), 14.7 (C-24), 17.2 (C-25), 17.7 (C-26), 25.1 (C-27), 181.1 (C-28), 27.5 (C-29), 17.7 (C-30)。其 <sup>1</sup>H NMR 及 <sup>13</sup>C NMR 谱数据与文献<sup>[9]</sup>报道的数据基本一致, 故将化合物 **2** 鉴定为 23-hydroxy-tormentic acid。

化合物 **3** 白色粉末, 10% 浓硫酸-乙醇溶液显紫红色; 分子式 C<sub>30</sub>H<sub>48</sub>O<sub>6</sub>。ESI-MS *m/z*: 527 [M+Na]<sup>+</sup>。<sup>1</sup>H NMR (pyridine-*d*<sub>5</sub>, 600 MHz) δ<sub>H</sub>: 1.06 (3H, s, H-25), 1.08 (3H, s, H-26), 1.10 (3H, s, H-24), 1.11 (3H, s, H-30), 1.17 (3H, s, H-29), 1.56 (3H, s, H-27), 3.72 (1H, d, *J*=10.8 Hz, H-23a), 4.21 (1H, d, *J*=9.0 Hz, H-23b), 4.14 (1H, d, *J*=3.6 Hz, H-3), 4.25 (1H, dt, *J*=13.2, 6.6 Hz, H-2), 5.52 (1H, br s, H-12); <sup>13</sup>C NMR (pyridine-*d*<sub>5</sub>, 150 MHz) δ<sub>C</sub>: 47.9 (C-1), 69.3 (C-2), 78.6 (C-3), 44.1 (C-4), 48.9 (C-5), 19.1 (C-6), 34.1 (C-7), 40.5 (C-8), 48.4 (C-9), 38.8 (C-10), 24.6 (C-11), 123.9 (C-12), 145.3 (C-13), 42.6 (C-14), 29.6 (C-15), 26.8 (C-16), 46.4 (C-17), 45.2 (C-18), 81.5 (C-19), 36.1 (C-20), 29.2 (C-21), 33.4 (C-22), 66.8 (C-23), 14.8 (C-24), 18.0 (C-25), 17.7 (C-26), 25.2 (C-27), 181.3 (C-28), 29.3 (C-29), 25.2 (C-30)。其 <sup>1</sup>H NMR 及 <sup>13</sup>C NMR 谱数据与文献<sup>[10]</sup>报道的数据基本一致, 故将化合物 **3** 鉴定为 2α, 3β, 19α, 23-tetrahydroxy-12-ene-28-oleanolic acid。

化合物 **4** 白色粉末, 10% 浓硫酸-乙醇溶液显紫红色; 分子式 C<sub>30</sub>H<sub>48</sub>O<sub>5</sub>。ESI-MS *m/z*: 511 [M+Na]<sup>+</sup>。<sup>1</sup>H NMR (pyridine-*d*<sub>5</sub>, 600 MHz) δ<sub>H</sub>: 0.86 (3H, s, H-26), 0.89 (3H, s, H-24), 0.94 (3H, s, H-25), 0.99 (3H, s, H-23), 1.07 (3H, d, *J*=6.6 Hz, H-29), 1.26 (3H, s, H-27), 1.27 (3H, s, H-30), 3.77 (1H, d, *J*=1.8 Hz, H-3), 4.35 (1H, m, H-2); <sup>13</sup>C NMR (pyridine-*d*<sub>5</sub>, 150 MHz) δ<sub>C</sub>: 43.2 (C-1), 66.6 (C-2), 79.7 (C-3), 39.3 (C-4), 49.1 (C-5), 18.8 (C-6), 35.7 (C-7), 42.4 (C-8), 51.6 (C-9), 39.5 (C-10), 22.2 (C-11), 28.5 (C-12), 140.4 (C-13), 43.9 (C-14), 28.2 (C-15), 33.9 (C-16), 43.9 (C-17), 132.5 (C-18), 40.8 (C-19), 83.2 (C-20), 33.3 (C-21), 26.3 (C-22), 29.9 (C-23), 22.6 (C-24), 18.3 (C-25), 18.3 (C-26), 20.9 (C-27), 176.2 (C-28), 17.2 (C-29), 23.3 (C-30)。以上数据与文献<sup>[11]</sup>报道的基本一致, 故确定该化合物为 2α, 3α, 20β-trihydroxyurs-13(18)-en-28-oic acid。

化合物 **5** 白色粉末, 分子式 C<sub>30</sub>H<sub>48</sub>O<sub>5</sub>, 10% 浓硫酸-乙醇溶液显紫红色。ESI-MS *m/z*: 511 [M+Na]<sup>+</sup>。<sup>1</sup>H NMR (pyridine-*d*<sub>5</sub>, 600 MHz) δ<sub>H</sub>: 0.86 (3H, s, H-24), 0.97 (3H, s, H-26), 1.06 (3H, s, H-25), 1.08 (3H, d, *J*=6.6 Hz, s, 29-CH<sub>3</sub>), 1.12 (3H, s, H-23), 1.27 (3H, s,

H-27), 1.28 (3H, s, H-30), 3.41 (1H, d,  $J = 9.0$  Hz, H-3), 4.14 (1H, m, H-2);  $^{13}\text{C}$  NMR (pyridine- $d_5$ , 150 MHz)  $\delta_{\text{C}}$ : 48.7 (C-1), 69.2 (C-2), 84.2 (C-3), 40.3 (C-4), 56.3 (C-5), 19.2 (C-6), 35.7 (C-7), 42.2 (C-8), 51.7 (C-9), 39.3 (C-10), 22.3 (C-11), 28.5 (C-12), 140.3 (C-13), 43.2 (C-14), 28.2 (C-15), 33.9 (C-16), 43.9 (C-17), 132.6 (C-18), 40.8 (C-19), 83.2 (C-20), 33.3 (C-21), 26.3 (C-22), 29.7 (C-23), 18.0 (C-24), 18.4 (C-25), 18.5 (C-26), 20.9 (C-27), 176.2 (C-28), 17.2 (C-29), 23.3 (C-30)。以上数据与文献<sup>[11]</sup>报道的基本一致, 故确定该化合物为  $2\alpha$ ,  $3\beta$ ,  $20\beta$ -trihydroxyurs-13(18)-en-28-oic-acid。

## References

- [1] Li SZ. Compendium of Materia Medica (本草纲目) [M]. Beijing: People's Medical Publishing House, 1975: 2096–2097.
- [2] Jiangsu New Medical College. Dictionary of Traditional Chinese Medicine (中药大辞典) [M]. Shanghai: Shanghai People's Publishing House, 1977: 1406–1408.
- [3] Min YJ, Liu WZ, Cheng NF. The preliminary investigation and study on the reserve of wild *Rosa levigata* Miex in the Wanxi Dabieshan mountain area [J]. *J Biol* (生物学杂志), 2001, 18: 26–28.
- [4] Fang Q, Huang CS, Chen XH, et al. Survey on the spectral features of ursane triterpense in *Actinidia* planties [J]. *J Guangxi Teacher Edu Univ* (广西师范学院学报 自然科学版), 2007, 24: 53–60.
- [5] Fang NB, Yu SG, Prior RL. LC/MS/MS characterization of phenolic constituents in dried plums [J]. *J Agric Food Chem*, 2002, 50: 3579–3585.
- [6] Vardamides JC, Azebaze AGB, Nkengfack AE, et al. Scaphopetalone and scaphopetalumte, a lignin and a triterpene ester from *Scaphopetalum thonneri* [J]. *Phytochemistry*, 2003, 62: 647–650.
- [7] Tang QW. Isolation and Structure Elucidation of Triterpenoids from Branch Barks of *Davidia involucrata* (珙桐中三萜类化学成分分离与鉴定) [D]. Fuzhou: Fujian Agriculture and Forestry University, 2011: 89–92.
- [8] Miao Q, Bao HY, Piao SJ, et al. The chemical composition of ethyl acetate extract in Indian mock strawberry herb [J]. *Acad J Second Mil Med Univ* (第二军医大学学报), 2008, 29: 1366–1370.
- [9] Rudrapaul P, Das N, De UC, et al. New  $19\alpha$ -hydroxyursane-type triterpenes from the leaves of *Meyna spinosa* (= *Vangueria spinosa*), Rubiaceae [J]. *Phytochem Lett*, 2014, 9: 7–10.
- [10] Zhao F, Wang SJ, Wu XL, et al. Non-anthraquinones constituents from the roots of *Knoxia valerianoides* [J]. *China J Chin Mater Med* (中国中药杂志), 2012, 37: 2092–2099.
- [11] Choudhary A, Mittal AK, Radhika M, et al. Two new stereoisomeric antioxidant triterpenes from *Potentilla fulgens* [J]. *Fitoterapia*, 2013, 91: 290–297.