

台东莪蕈中一个新的齐墩果烷型三萜

吴云秋¹, 黄云峰², 罗迪¹, 邱莉^{1*}, 谢集照^{1,3}, 徐焕基¹, 武鑫铎¹, 李哲明¹

(1. 广西医科大学药学院, 广西南宁 530021; 2. 广西中医药研究院, 广西南宁 530022;
3. 广西大学化学化工学院, 广西南宁 530004)

摘要: 采用硅胶柱色谱、Sephadex LH-20 柱色谱等色谱方法, 对台东莪蕈乙酸乙酯部位进行分离, 从中分离纯化得到 7 个三萜类化合物, 根据其波谱数据和理化性质鉴定为 3 β ,6 β -二羟基齐墩果-11,13(18)-二烯-28-酸 (1)、3 β -羟基齐墩果-11,13(18)-二烯-28-酸 (2)、12-烯-齐墩果-28-酸-3 β -棕榈酸酯 (3)、3 β -乙酰古柯二醇 (4)、科索酸 (5)、熊果醇 (6) 和熊果酸 (7)。其中, 化合物 1 为新化合物, 其绝对构型通过单晶衍射得以证实。化合物 2~5 为首次从莪蕈属中分离得到。采用 LPS 诱导的 RAW264.7 释放 NO 的细胞模型, 评价了化合物 1~7 的体外抗炎活性, 结果显示, 与阳性对照槲皮素 (IC₅₀ 值为 25.46 ± 0.62 $\mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$) 相比, 化合物 5 显示出较强的 NO 抑制活性, 其 IC₅₀ 值为 25.52 ± 0.56 $\mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 。

关键词: 莪蕈属; 台东莪蕈; 五环三萜; NO; RAW264.7

中图分类号: R284 文献标识码: A 文章编号: 0513-4870(2019)07-1260-05

A new oleanane type triterpenoid from *Viburnum taitoense* Hayata

WU Yun-qiu¹, HUANG Yun-feng², LUO Di¹, QIU Li^{1*}, XIE Ji-zhao^{1,3}, XU Huan-ji¹,
WU Xin-duo¹, LI Zhe-ming¹

(1. School of Pharmaceutical Science, Guangxi Medical University, Nanning 530021, China; 2. Guangxi Institute of Chinese Medicine and Pharmaceutical Science, Nanning 530022, China; 3. School of Chemistry and Chemical Engineering, Guangxi University, Nanning 530004, China)

Abstract: The chemical constituents of *Viburnum taitoense* Hayata were investigated using column chromatography silica gel and Sephadex LH-20, etc. Seven pentacyclic triterpenoids were isolated and their structures were elucidated by spectral data and physicochemical properties as 3 β ,6 β -dihydroxy olean-11,13(18)-dien-28-acid (1), 3 β -hydroxy olean-11,13(18)-diene-28-acid (2), 12-ene-olean-28-acid-3 β -palmitate (3), 3 β -acetylcocodiol (4), corosolic acid (5), uvaol (6) and ursolic acid (7). Among them, compound 1 is a new oleanane type triterpenoid and its absolute configuration was confirmed by single-crystal X-ray diffraction data. Compounds 2–5 were isolated from this genus for the first time. All the compounds were evaluated for their anti-inflammatory activities *in vitro*, and compound 5 showed significant inhibitory activity against nitric oxide (NO) production in lipopolysaccharide (LPS)-induced RAW264.7 macrophage cells with an IC₅₀ of 25.52 ± 0.56 $\mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ when compared to the positive control, quercetin (IC₅₀ of 25.46 ± 0.62 $\mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$).

Key words: *Viburnum*; *V. taitoense* Hayata; pentacyclic triterpenoid; NO; RAW264.7

收稿日期: 2019-04-23; 修回日期: 2019-05-13.

基金项目: 南宁市科技局重点研发项目 (20163162); 广西科学研究与技术开发计划 (桂科能 1598025-3).

*通讯作者 Tel: 13878897164, E-mail: qlydmyyq@163.com

DOI: 10.16438/j.0513-4870.2019-0316

忍冬科 (Caprifoliaceae) 莪蕈属 (*Viburnum*) 植物全世界有 230 余种, 主要分布在亚热带和温带地区。我国有 80 余种, 其中药用 46 种, 广泛分布于各省区, 多作为民族药用于治疗咳嗽、腹泻、风湿和类风湿性关节炎以及促进骨折愈合等^[1,2]。目前从 20 多种莪蕈属植

物中共分离得到近 400 个单体化合物, 主要包括二萜类、三萜类、环烯醚萜类和酚类等, 还有少量甾体、生物碱和脂肪酸等, 多具有抗肿瘤、神经保护、抗炎、抗氧化、抗菌等多方面的生物活性^[3-6]。台东荚蒾 (*V. taitoense* Hayata) 是荚蒾属的药用植物, 主要在广西、贵州、云南等地作为民族药用于治疗感冒、风湿疼痛和骨折等^[7,8]。为揭示台东荚蒾的药效物质基础, 丰富荚蒾属的化学成分研究, 本实验对台东荚蒾进行系统的化学成分分离, 从中分离并鉴定了 7 个三萜类化合物 (图 1), 并采用 LPS 诱导 RAW264.7 释放 NO 的细胞模型, 测试了化合物 1~7 的体外抗炎活性。结果表明与阳性对照槲皮素 (IC₅₀ 值为 25.46 ± 0.62 μmol·L⁻¹) 相比, 化合物 5 显示出较强的 NO 抑制活性, 其 IC₅₀ 值为 25.52 ± 0.56 μmol·L⁻¹, 新化合物 1 显示出较弱的 NO 抑制活性, 其 IC₅₀ 值为 44.16 ± 0.91 μmol·L⁻¹。

化合物 1 无色针晶, 10% 硫酸-乙醇显色紫红色。[α]_D²⁰ -111.73 (c 0.50, MeOH); UV (MeOH) λ_{max} (log ε): 259 (4.51)、250 (4.69) nm; IR 显示该化合物中含有羟基 (3 435 cm⁻¹)、羰基 (1 709 cm⁻¹)、共轭双键 (1 630 cm⁻¹)、甲基和亚甲基 (2 931、2 865、1 385 cm⁻¹) 等。HR-ESI-MS *m/z* 493.328 7 [M+Na]⁺ (calcd. for C₃₀H₄₆NaO₄ 493.329 4), 提示化合物 1 分子式为 C₃₀H₄₆O₄, 计算不饱和度为 8。

化合物 1 的 ¹H NMR (500 MHz, pyridine-*d*₅) 谱中 (表 1), 显示有 2 个烯烃质子信号 δ_H 6.78 (1H, dd, *J* = 10.5, 3.0 Hz) 和 δ_H 5.96 (1H, d, *J* = 10.5 Hz); 7 个甲基质子信号 δ_H 1.76、1.75、1.66、1.49、1.17、0.96、0.95 (各 3H, s); 以及 2 个连氧次甲基信号 δ_H 4.88 (1H, s) 和 δ_H 3.54 (1H, dd, *J* = 11.5, 4.0 Hz)。其 ¹³C NMR (125 MHz,

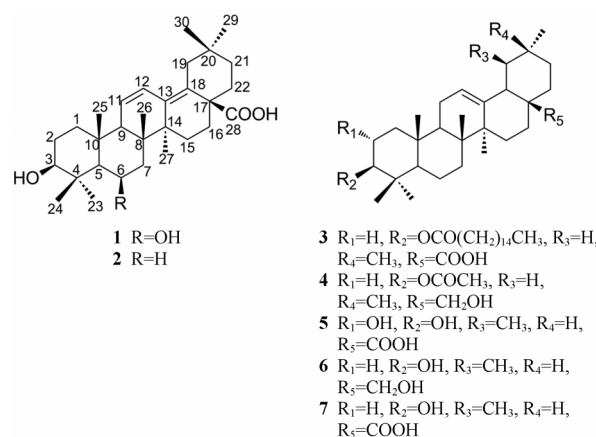


Figure 1 Structures of 1-7 isolated from *Viburnum taitoense* Hayata

pyridine-*d*₅) 及 DEPT 135 显示该化合物有 30 个碳信号, 其中有 7 个甲基碳信号、6 个亚甲基碳信号、8 个次甲基碳信号, 其余 9 个为季碳信号。其中 δ_C 179.4 推测为羧基碳信号, δ_C 136.9、133.8、127.6、126.4 推测为一对共轭双键碳信号, δ_C 79.1 和 68.4 推测为连氧的次甲基碳信号。根据以上信息推测 1 为五环三萜酸类化合物, 含有一对共轭双键和两个羟基^[9]。化合物 1 的 ¹H NMR 和 ¹³C NMR 数据与化合物 3β-羟基-齐墩果-11,13(18)-二烯-28-酸 (2)^[10] 相似, 而 1 在 C-6 位多一个羟基, 这一位置的确定可通过 HMBC 得以证实。

在 ¹H-¹H COSY 谱中, 可见质子信号 δ_H 6.78 (H-11) 与 δ_H 5.96 (H-12)、δ_H 2.26 (H-9); 质子信号 δ_H 4.88 (H-6) 与 δ_H 1.06 (H-5)、δ_H 1.70 (H-7α) 以及 δ_H 1.90 (H-7β); 质子信号 δ_H 3.54 (H-3) 与 δ_H 1.21 (H-1α)、δ_H 2.00 (H-1β)、

Table 1 ¹H NMR (500 MHz) and ¹³C NMR (125 MHz) data of 1 in pyridine-*d*₅. ^a Assignments may be interchangeable

| No. | δ _H , Mult. (<i>J</i> in Hz) | δ _C , type | No. | δ _H , Mult. (<i>J</i> in Hz) | δ _C , type |
|-----|--|-----------------------|-----|--|-------------------------------------|
| 1 | 2.00 m | 41.0, CH ₂ | 16 | 2.31 dt (14.0, 3.0) | 33.8, CH ₂ |
| | 1.21 m | | | 1.86 dt (14.0, 3.0) | |
| 2 | 2.15 m | 28.7, CH ₂ | 17 | - | 49.1, C |
| | 2.02 m | | 18 | - | 133.8, C |
| 3 | 3.54 dd (11.5, 4.0) | 79.1, CH | 19 | 2.80 dd (14.0, 2.0) | 41.2, CH ₂ |
| 4 | - | 40.8, C | | 2.21 m | |
| 5 | 1.06 d (2.0) | 56.5, CH | 20 | - | 33.2, C |
| 6 | 4.88 s | 68.4, CH | 21 | 1.74 m | 37.9, CH ₂ |
| 7 | 1.90 dd (14.0, 2.5) | 41.0, CH ₂ | | 1.38 m | |
| | 1.70 dd (14.0, 3.5) | | 22 | 2.67 dt (14.0, 3.5) | 36.7, CH ₂ |
| 8 | - | 41.4, C | | 1.56 dt (14.0, 3.5) | |
| 9 | 2.26 br s | 55.9, CH | 23 | 1.49 s | 28.4, CH ₃ |
| 10 | - | 37.3, C | 24 | 1.76 s ^a | 18.0 ^b , CH ₃ |
| 11 | 6.78 dd (10.5, 3.0) | 126.4, CH | 25 | 1.66 s | 20.5, CH ₃ |
| 12 | 5.96 d (10.5) | 127.6, CH | 26 | 1.75 s ^a | 17.9 ^b , CH ₃ |
| 13 | - | 136.9, C | 27 | 1.17 s | 20.6, CH ₃ |
| 14 | - | 43.4, C | 28 | - | 179.4, C |
| 15 | 2.24 m | 26.0, CH ₂ | 29 | 0.96 s | 32.8, CH ₃ |
| | 1.19 m | | 30 | 0.95 s | 24.8, CH ₃ |

δ_{H} 2.02 (H-2 α)、 δ_{H} 2.15 (H-2 β); 质子信号 δ_{H} 2.67 (H-22 α) 与 δ_{H} 1.56 (H-22 β)、 δ_{H} 1.74 (H-21 α)、 δ_{H} 1.38 (H-21 β) 分别有偶合相关关系(图2)。在HMBC谱(图2)中, 质子信号 δ_{H} 4.88 (H-6) 与碳信号 δ_{C} 56.5 (C-5)、41.0 (C-7)、41.4 (C-8) 和 37.3 (C-10) 有远程相关; 质子信号 δ_{H} 1.06 (H-5) 与碳信号 δ_{C} 79.1 (C-3)、40.8 (C-4)、68.4 (C-6)、37.3 (C-10)、28.4 (C-23)、18.0 (C-24) 相关, 说明 **1** 在 C-6 位有一个羟基。化合物 **1** 结构中 C-3 位及 C-6 位羟基的相对构型, 可通过 ROESY 谱来确定。在化合物 **1** 的 ROESY 谱(图3)中, 可见质子信号 δ_{H} 3.54 (H-3) 与质子信号 δ_{H} 1.21 (H-1 α)、 δ_{H} 2.02 (H-2 α)、 δ_{H} 1.06 (H-5) 及 δ_{H} 1.49 (H-23) 有 NOE 相关, 质子信号 δ_{H} 4.88 (H-6) 与质子信号 δ_{H} 1.06 (H-5)、 δ_{H} 1.70 (H-7 α)、 δ_{H} 1.90 (H-7 β) 及 δ_{H} 1.49 (H-23) 有 NOE 相关, 表明 H-3 和 H-6 均为 α 构型, 则 C-3 和 C-6 上的羟基均为 β 构型, 因此化合物 **1** 的结构被确定为 3 β , 6 β -二羟基-齐墩果-11,13(18)-二烯-28-酸, 其绝对构型 (3*S*, 5*R*, 6*R*, 8*R*, 9*S*, 10*R*, 14*S*, 17*S*) 通过单晶衍射得以确定(图4)。

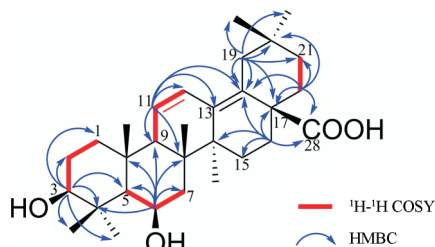


Figure 2 The key HMBC and ^1H - ^1H COSY correlations of compound **1**

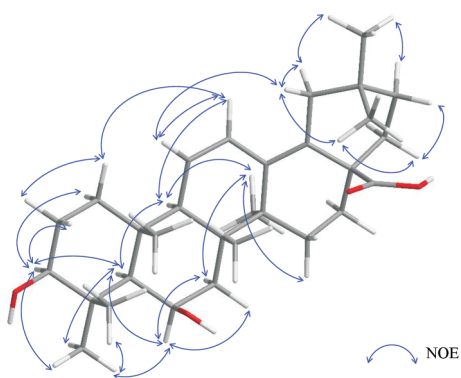


Figure 3 The key NOESY correlations of compound **1**

采用 MTT 法^[11,12]检测化合物 **1**~**7** 对 LPS 诱导的 RAW264.7 释放 NO 的抑制作用, 结果表明与阳性对照槲皮素 (IC_{50} 值为 $25.46 \pm 0.62 \mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$) 相比, 化合物 **5** 显示出较强的 NO 抑制活性, 其 IC_{50} 值为 $25.52 \pm 0.56 \mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 新化合物 **1** 显示出较弱的 NO 抑制活性, 其 IC_{50} 值为 $44.16 \pm 0.91 \mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ (表2)。

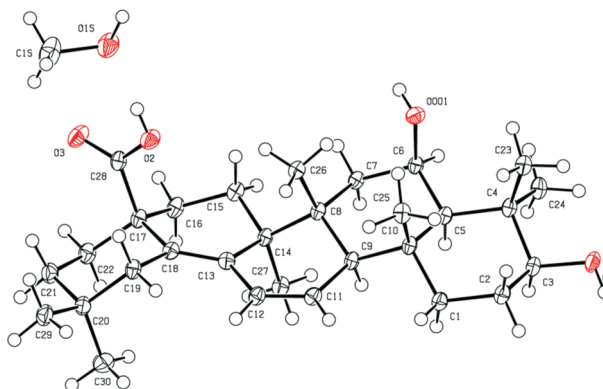


Figure 4 X-ray crystallographic analysis of **1**

Table 2 Inhibitory effects of compounds from *V. taitonense* Hayata on NO production in LPS-stimulated RAW264.7 macrophages. ^aCompounds **2**, **4**, **6** were inactive (< 50% inhibition at $60 \mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$). Compounds **3**, **7** exhibited cytotoxicity on RAW264.7 macrophages (cell viability < 50% at $15 \mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ and < 20% at $20 \mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$, respectively). ^bValues are represented as means \pm SD based on three independent experiments. ^cPositive control

| Compound ^d | $\text{IC}_{50}/\mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ^b |
|------------------------|---|
| 1 | 44.16 ± 0.91 |
| 5 | 25.52 ± 0.56 |
| Quercetin ^c | 25.46 ± 0.62 |

实验部分

JASCO P-1020 旋光仪 (日本 JASCO 公司); TU 1901 紫外-可见分光光度计 (北京); Spectrum 100 傅里叶变换红外光谱仪 (美国 PerkinElmer 公司); Bruker DRX-500 和 Bruker ARX-600 核磁共振谱仪 (瑞士 Bruker 公司); Agilent G6230 飞行时间质谱仪、Agilent 1100-LC/MSD TrapSL 质谱仪、SuperNova AtlasS2 单晶衍射仪 (美国 Agilent 公司)。柱色谱用硅胶 (100~200 目及 200~300 目, 青岛海洋化工厂); Sephadex LH-20 (瑞典 Pharmacia 公司); 显色剂为 10% 硫酸-乙醇溶液; 其他提取、分离所用试剂均为分析纯。

台东莪术新鲜枝叶采集自广西壮族自治区河池市罗城仫佬族自治县, 经广西中医药研究院黄云峰副研究员鉴定为忍冬科莪术属台东莪术 *Viburnum taitoense* Hayata 的枝叶, 药材标本 (编号: JM201607) 存放于广西医科大学药学院天然药物化学实验室。

1 提取与分离

台东莪术新鲜枝叶 50 kg, 切碎, 常温下用 3 倍量乙酸乙酯浸提, 每次 7 天, 共 3 次。合并浸提液减压浓缩回收溶剂, 得到乙酸乙酯浸提物稠膏。药渣再用 3 倍量 80% 乙醇常温下浸提, 每次 7 天, 共 3 次, 得到的 80% 乙醇浸提液减压浓缩回收溶剂后得到 80% 乙醇浸

提物浸膏, 浸膏用 10 L 水混悬后, 依次用等体积乙酸乙酯、正丁醇各萃取 3 次, 合并各萃取液并减压浓缩回收溶剂, 得到乙酸乙酯萃取物与上述乙酸乙酯浸提物合并, 得乙酸乙酯层浸膏共 2.1 kg, 进行硅胶柱色谱分离, 二氯甲烷-甲醇 (100:0, 50:1, 25:1, 10:1, 1:1, 0:100) 梯度洗脱, 得到 6 个流份 F1~F6。

流份 F1 (490.4 g) 经硅胶柱色谱分离, 环己烷-乙酸乙酯 (50:1, 25:1, 10:1, 5:1, 1:1, 0:1) 梯度洗脱, 得到 7 个流份 F1A~F1G。流份 F1C (64.4 g) 经反复硅胶柱色谱分离, 环己烷-乙酸乙酯 (100:0, 50:1, 25:1, 10:1, 1:1) 梯度洗脱, 再经 Sephadex LH-20 (氯仿-甲醇=1:1) 纯化, 得到化合物 3 (80.5 mg)、4 (30.7 mg); 流份 F1D (58.4 g) 经反复硅胶柱色谱, 环己烷-乙酸乙酯 (50:1, 25:1, 10:1, 5:1, 1:1) 梯度洗脱, 再经 Sephadex LH-20 (氯仿-甲醇=1:1), 得到化合物 2 (65.0 mg)、6 (87.4 mg)。

流份 F4 (460.9 g) 经硅胶柱色谱分离, 二氯甲烷-甲醇 (40:1, 30:1, 20:1, 10:1, 1:1) 梯度洗脱, 得到 9 个流份 F4A~F4I。流份 F4A (16.4 g) 经反复硅胶柱色谱分离, 石油醚-乙酸乙酯 (50:1, 40:1, 30:1, 20:1, 10:1, 1:1) 梯度洗脱, 二氯甲烷-甲醇 (100:0, 50:1, 25:1, 10:1, 1:1) 梯度洗脱, 再经 Sephadex LH-20 (氯仿-甲醇=1:1) 纯化, 得化合物 7 (800 mg)。流份 F4B (7.6 g) 经反复硅胶柱色谱分离, 二氯甲烷-乙酸乙酯 (50:1, 40:1, 30:1, 20:1, 10:1, 1:1), 再经乙酸乙酯重结晶纯化, 得化合物 5 (43.1 mg)。流份 F4D (74.6 g) 经反复硅胶柱色谱分离, 二氯甲烷-甲醇 (100:1, 50:1, 25:1, 10:1, 1:1) 梯度洗脱, 再经 Sephadex LH-20 (氯仿-甲醇=1:1) 和无水乙醇重结晶纯化得到化合物 1 (30.4 mg)。

2 结构鉴定

化合物 1 无色针晶, 10% 硫酸乙醇显色紫红色, $[\alpha]_D^{20} -111.73$ (c 0.50, MeOH); IR (KBr, cm^{-1}) ν_{max} : 3 435, 2 931, 2 865, 1 709, 1 630, 1 457, 1 385, 1 265, 1 193, 1 130, 1 048, 856, 772, 747, 630, 572; HR-ESI-MS 给出准分子离子峰 m/z 493.328 7 $[\text{M}+\text{Na}]^+$ (计算值 $\text{C}_{30}\text{H}_{46}\text{NaO}_4$ 493.329 4), 其 ^1H NMR 和 ^{13}C NMR 数据见表 1。

化合物 1 在氯仿-甲醇 (1:1) 中获得晶体, 从中选取一外形大小为 0.13 mm×0.12 mm×0.11 mm 的单晶用于 X-单晶衍射实验, 在 SuperNova AtlasS2 单晶衍射仪上收集衍射强度数据, Cu $K\alpha$ 辐射 (波长 $\lambda=1.541 84 \text{ \AA}$), 在 $6.094^\circ \leq 2\theta \leq 147.278^\circ$ 范围内, 以 ω - 2θ 扫描方式, 在 100.00(10) K 下共收集到 17 681 个反射点, 其中 5 506 个为独立可观测反射 [$I \geq 2\sigma(I)$], $R(\text{int})=0.032 7$, $R(\text{sigma})=0.032 3$ 。化合物 1 属正交晶系, 空间群为 $\text{P}2_12_12_1$, 胞晶参

数: $a=6.623 46(11) \text{ \AA}$, $b=14.554 1(2) \text{ \AA}$, $c=29.008 4(5) \text{ \AA}$, $\alpha=90^\circ$, $\beta=90^\circ$, $\gamma=90^\circ$, $V=2 796.36(8) \text{ \AA}^3$, $Z=4$, $D_{\text{calcd}}=1.194 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$, $\mu(\text{Cu } K\alpha)=0.621 \text{ mm}^{-1}$, $F(000)=1104.0$ 。通过解析其晶体结构, 用全矩阵最小二乘法修正结构, 最终的偏离因子为 $R_f=0.037 6$, $wR=0.095 9$, 其最大与最小的电子密度峰的高度分别为 0.29, -0.20 e/\AA^{-3} , flack 参数为 $-0.10(8)$ 。

化合物 2~7 为已知化合物, 根据其波谱数据和理化性质分别鉴定为 3 β -羟基齐墩果-11,13(18)-二烯-28-酸 (2)^[10]、12-烯-齐墩果-28-酸-3 β -棕榈酸酯 (3)^[13,14]、3 β -乙酰古柯二醇 (4)^[15]、科索酸 (5)^[16]、熊果醇 (6)^[17] 和熊果酸 (7)^[18]。

3 化合物 1~7 对 LPS 诱导的 RAW264.7 释放 NO 的抑制作用

将对数生长期的 RAW264.7 细胞悬液调整为每毫升 1×10^6 个, 取每孔 100 μL 细胞悬液接种于 96 孔板内, 在 37°C 、5% CO_2 环境下培养 24 h 后, 首先, 以不同浓度的化合物 1~7 ($5 \sim 60 \mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$) 作用于 RAW264.7 细胞 24 h, MTT 法检测化合物对细胞活性的影响。其次, 不同浓度的化合物作用于 LPS 诱导细胞 24 h 后, 依 NO 试剂盒说明, 检测细胞释放 NO 的含量, 酶标仪检测 540 nm 下的吸光度值, 抑制作用按照下列公式计算: $\% \text{ Inhibition} = [1 - (A_{\text{sample}} - A_{\text{blank}}) / (A_{\text{model}} - A_{\text{blank}})] \times 100$, 其中槲皮素为阳性对照。

References

- [1] Chinese Herbal Medicine Company. Chinese Traditional Medicine Resources (中国中药资源志要) [M]. Beijing: Science Press, 1994: 1208-1214.
- [2] Jia MR, Li XW. Chinese National Medicine (中国民族药志要) [M]. Beijing: China Medical Science Press, 2005: 638-639.
- [3] Wang LQ, Chen YG, Xu JJ, et al. Compounds from *Viburnum* species and their biological activities [J]. Chem Biodiv, 2008, 5: 1879-1899.
- [4] Wang XY, Shi HM, Li XB. Chemical constituents of plants from the genus *Viburnum* [J]. Chem Biodiv, 2010, 7: 567-593.
- [5] Chen J. Studies on the Chemical Constituents and Biological Activities from Petroleum Ether Extracts of *Vivurnum fordiae* Hance (南方莢蒾石油醚部位化学成分及其生物活性研究) [D]. Yangzhou: Yangzhou university, 2017.
- [6] Xu XQ. Studies on the Chemical Constituents and Antioxidant Activity of the Ethylacetate Fraction of *V. marcocephalum* (琼花乙酸乙酯部位化学成分及抗氧化活性研究) [D]. Yangzhou: Yangzhou University, 2017.
- [7] Flora of Chinese Editorial of Committee of Chinese Academy of Sciences. Flora of China (中国植物志) [M]. Beijing: Science Press, 1988: 55.

- [8] Chinese Medicine Resources Census Office of Guangxi. Directory of Chinese Medicine Resources of Guangxi (广西中药资源名录) [M]. Nanning: Guangxi Nationalities Publishing House, 1993: 211-212.
- [9] Mahato SB, Kundu AP. ^{13}C NMR spectra of pentacyclic triterpenoids – a compilation and some salient features [J]. Phytochemistry, 1994, 37: 1517-1575.
- [10] Ikuta A, Kamiya K, Satake T, et al. Triterpenoids from callus cultures of *Paeonia* species [J]. Phytochemistry, 1995, 38: 1203-1207.
- [11] Zhao JH, Shen T, Yang X, et al. Sesquiterpenoids from *Farfugium japonicum* and their inhibitory activity on NO production in RAW264.7 cells [J]. Arch Pharm Res, 2012, 35: 1153-1158.
- [12] Li MM, Su XQ, Sun J, et al. Anti-inflammatory ursane- and oleanane-type triterpenoids from *Vitex negundo* var. *cannabifolia* [J]. J Nat Prod, 2014, 77: 2248-2254.
- [13] Cheng KG, Su CH, Huang JY, et al. Conjugation of uridine with oleanolic acid derivatives as potential antitumor agents [J]. Chem Biol Drug Design, 2016, 88: 329-340.
- [14] Uppuluri V, Antia M, Raja S, et al. Antifeedant activity of some pentacyclic triterpene acids and their fatty acids analogues [J]. J Agric Food Chem, 2003, 51: 1952-1955.
- [15] Pan ZH, Wu YF, Ning DS, et al. Chemical constituents from the root of *Croton lachnocarpus* [J]. Guihaia (广西植物), 2014, 34: 148-150.
- [16] Xia H, Zheng XL, Wang GH, et al. Chemical constituents from *Barringtonia racemose* [J]. China J Chin Mater Med (中国中药杂志), 2016, 41: 2460-2465.
- [17] Mo XY, Mai JB. Studies on chemical constituents of butanol portion of *Ailanthus altissima* [J]. Chin J Exp Tradit Med Form (中国实验方剂学杂志), 2012, 18: 133-135.
- [18] Yang SM, Liu XK, Qing C, et al. Chemical constituents from the roots of *Homonoia riparia* [J]. Acta Pharm Sin (药学报), 2007, 42: 292-296.