

红筋钩中两个新的2,3-裂环三萜酸

宁小燕^{1,2}, 黄美芳¹, 梁沁沁¹, 冯旭^{1,2}, 梁臣艳^{1,2,3}, 奉建芳³,
王柳萍^{1,3*}, 韦建华^{1,2,3*}

(1. 广西中医药大学药学院, 广西南宁 530200; 2. 广西高校中药提取纯化与质量分析重点实验室, 广西南宁 530200; 3. 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)

摘要: 运用大孔树脂、硅胶、ODS 和 Sephadex LH-20 等柱色谱, 结合半制备液相、TLC 等分离方法对红筋钩 80% 乙醇提取物的乙酸乙酯部位分离纯化得到 8 个三萜类化合物。通过 1D/2D NMR、MS、UV、IR 等波谱数据和与文献对比确定化合物的结构, 分别鉴定为悬钩子裂环三萜 A (1)、悬钩子裂环三萜 B (2)、号角树酸 (3)、号角树酸-3-甲酯 (4)、麦珠子酸 (5)、白桦酯酸 (6)、白桦脂醇 (7) 和 obtusalin (8)。其中, 化合物 1、2 为新化合物, 化合物 3~8 为首次从该植物中分离得到。

关键词: 红筋钩; 2,3-裂环三萜; 化学成分

中图分类号: R284

文献标识码: A

文章编号: 0513-4870(2023)10-3065-05

Two new 2,3-seco triterpenoids from *Rubus pirifolius* Smith

NING Xiao-yan^{1,2}, HUANG Mei-fang¹, LIANG Qin-qin¹, FENG Xu^{1,2}, LIANG Chen-yan^{1,2,3},
FENG Jian-fang³, WANG Liu-ping^{1,3*}, WEI Jian-hua^{1,2,3*}

(1. College of Pharmacy, Guangxi University of Chinese Medicine, Nanning 530200, China; 2. Key Laboratory of TCM Extraction and Purification and Quality Analysis, Education Department of Guangxi Zhuang Autonomous Region, Nanning 530200, China; 3. Guangxi Superior Chinese Patent Medicine and National Medicine Development Engineering Technology Research Center, Nanning 530200, China)

Abstract: Eight compounds were isolated from the ethyl acetate fraction of the 80% aqueous ethanol extract of the roots and stems of *Rubus pirifolius* Smith by AB-8 macroporous resin, silica gel, ODS, Sephadex LH-20 column chromatography, and semi-preparative HPLC. Their structures were identified by spectral analysis such as 1D/2D NMR, MS, UV, IR and by comparison with literature information as rubusecotriterpene A (1), rubusecotriterpene B (2), cecropiic acid (3), cecropiic acid 3-methyl ester (4), alphaltolic acid (5), betulinic acid (6), betulin (7), and obtusalin (8). Compounds 1 and 2 are new compounds, and compounds 3–8 were isolated from this plant for the first time.

Key words: *Rubus pirifolius* Smith; 2,3-seco triterpene; chemical composition

收稿日期: 2023-02-14; 修回日期: 2023-03-20.

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 (GXZY220210068); 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); 广西中医药大学一方制药大学生科技创新课题项目 (2021DXS44).

*通讯作者 Tel: 18607713396, E-mail: rousel@126.com;

Tel: 13977166476, E-mail: 237619535@qq.com

DOI: 10.16438/j.0513-4870.2023-0152

红筋钩为蔷薇科悬钩子属植物梨叶悬钩子 (*Rubus pirifolius* Smith.) 的根和茎, 又称之为去湿王、铜罗紧、黄钻等, 是一种攀援灌木, 主要分布于广西、广东、四川等地^[1]。在中国民间常用于治疗风湿性关节炎、肝脾肿大、腹泻、肺热咳嗽、月经不调等证, 具有活血止血、祛风散寒、消肿止痛的功效, 享有“祛湿王”的美誉, 多为壮族、瑶族、僮族药用^[2-4]。作为广西民族特色药

材, 资源优势, 疗效确切, 具有巨大的药用开发潜力。目前国内外对红筋钩的研究较少。前期, 本课题组从红筋钩中发现三萜、鞣质和甾醇等成分^[5], 为了进一步阐明红筋钩的药效物质基础, 寻找具有生物活性的化合物, 本实验对红筋钩的三萜类化学成分进行研究, 本实验综合运用各种现代色谱和光谱技术, 从其 80% 乙醇提取物的乙酸乙酯部位中分离到了 8 个三萜类化合物 (图 1), 分别鉴定为悬钩子裂环三萜 A (**1**)、悬钩子裂环三萜 B (**2**)、号角树酸 (**3**)、号角树酸-3-甲酯 (**4**)、麦珠子酸 (**5**)、白桦脂酸 (**6**)、白桦脂醇 (**7**) 和 obtusalin (**8**)。其中化合物 **1**、**2** 为新化合物, 化合物 **3**~**8** 为首次从该植物中分离得到。

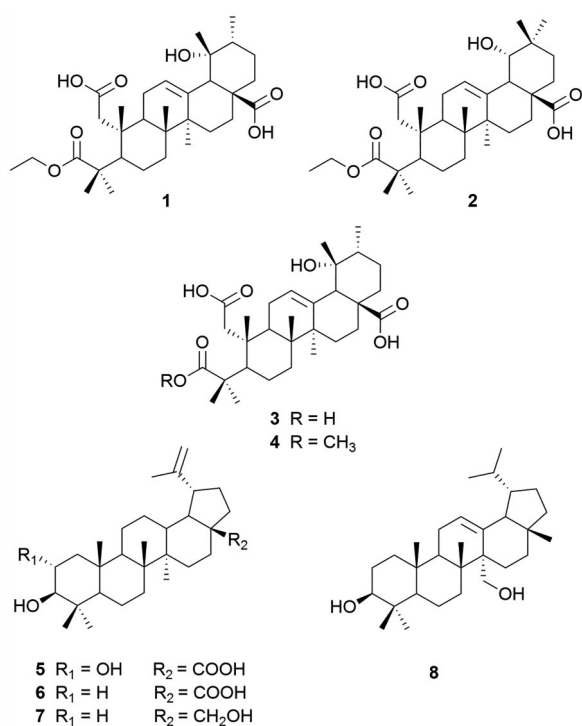


Figure 1 Chemical structures of compounds 1–8

结果与讨论

化合物 **1** 白色粉末, 溶于甲醇, $[\alpha]_D^{20} +25.2$ (c 0.23, MeOH); HR-ESI-MS 给出准分子离子峰 m/z : 545.337 9 $[M-H]^-$ ($C_{32}H_{49}O_7$, 计算值为 545.347 8), 推测其分子式为 $C_{32}H_{50}O_7$, 计算其不饱和度为 8。化合物 **1** 的 1H NMR 谱 (表 1) 中可以观察到 8 个甲基信号 [δ_H 1.35 (3H, s)、1.25 (3H, s)、1.24 (3H, overlapped)、1.23 (3H, overlapped)、1.17 (3H, s)、1.01 (3H, s)、0.91 (3H, d, $J = 6.7$ Hz)、0.80 (3H, s)], 其中 δ_H 0.91 提示该化合物为乌苏烷型三萜, 而 δ_H 1.23 (3H, overlapped) 和一对氧化的亚甲基信号 [δ_H 4.15 (1H, dq, $J = 10.9, 7.1$ Hz)、3.97 (1H, dq, $J = 10.9, 7.1$ Hz)] 的出现, 说明结构中存在 1 个

Table 1 1H NMR (500 MHz) and ^{13}C NMR (125 MHz) data of compounds **1** and **2** in CD_3OD

No.	1		2	
	δ_H (J in Hz)	δ_C , mult.	δ_H (J in Hz)	δ_C , mult.
1	2.31 (1H, d, 18.2) 2.36 (1H, d, 18.3)	42.8 (t)	2.31 (2H, s)	42.7 (t)
2		175.1 (s)		175.2 (s)
3		181.2 (s)		181.3 (s)
4		47.4 (s)		47.4 (s)
5	2.54 (1H, br d, 11.4)	49.8 (d)	2.54 (1H, m)	49.8 (d)
6	1.56 (1H, overlapped) 1.47 (1H, overlapped)	22.3 (t)	1.56 (1H, overlapped) 1.50 (1H, m)	22.3 (t)
7	1.59 (1H, overlapped) 1.30 (1H, m)	33.4 (t)	1.58 (1H, overlapped) 1.27 (1H, m)	33.2 (t)
8		41.0 (s)		40.6 (s)
9	2.79 (1H, dd, 10.6, 7.3)	40.3 (d)	2.86 (1H, t, 9.1)	40.8 (d)
10		42.7 (s)		42.9 (s)
11	1.97 (2H, m)	24.9 (t)	1.94 (2H, dd, 9.1, 3.5)	25.0 (t)
12	5.29 (1H, t, 3.4)	129.5 (d)	5.31 (1H, t, 3.5)	124.9 (d)
13		139.8 (s)		144.4 (s)
14		43.3 (s)		43.3 (s)
15	1.76 (1H, m) 1.03 (1H, m)	29.7 (t)	0.98 (1H, overlapped) 1.03 (1H, overlapped)	29.6 (t)
16	2.55 (1H, dd, 13.3, 4.3) 1.50 (1H, m)	26.7 (t)	2.24 (1H, dd, 14.5, 3.2) 1.57 (1H, overlapped)	28.7 (t)
17		49.1 (s)		46.8 (s)
18	2.49 (1H, br s)	55.1 (d)	3.05 (1H, br s)	45.2 (d)
19		73.5 (s)	3.24 (1H, d, 3.7)	82.4 (d)
20	1.32 (1H, m)	43.1 (d)		36.0 (s)
21	1.73 (1H, overlapped) 1.20 (1H, m)	27.3 (t)	1.74 (1H, overlapped) 1.61 (1H, overlapped)	29.6 (t)
22	1.71 (1H, overlapped) 1.62 (1H, overlapped)	38.9 (t)	1.74 (1H, overlapped) 1.59 (1H, overlapped)	33.99 (t)
23	1.25 (3H, s)	27.9 (q)	1.25 (3H, s)	28.0 (q)
24	1.24 (3H, overlapped)	24.5 (q)	1.23 (3H, overlapped)	24.6 (q)
25	1.01 (3H, s)	19.6 (q)	1.00 (3H, s)	19.6 (q)
26	0.80 (3H, s)	17.3 (q)	0.77 (3H, s)	17.4 (q)
27	1.35 (3H, s)	24.3 (q)	1.31 (3H, s)	24.5 (q)
28		182.3 (s)		182.4 (s)
29	1.17 (3H, s)	27.1 (q)	0.91 (3H, s)	28.6 (q)
30	0.91 (3H, d, 6.7)	16.6 (q)	0.95 (3H, s)	25.2 (q)
1'	4.15 (1H, dq, 10.9, 7.1) 3.97 (1H, dq, 10.9, 7.1)	61.8 (t)	4.15 (1H, dq, 10.8, 7.1) 3.96 (1H, dq, 10.8, 7.1)	61.8 (t)
2'	1.23 (3H, overlapped)	14.2 (q)	1.22 (3H, overlapped)	14.2 (q)

乙氧基, $H_2-1'/Me-2'$ 之间的 $^1H-^1H$ COSY 相关 (图 2) 充分证明了这一点。除了乙氧基信号 [δ_C 61.8 (t, C-1') 和 14.2 (q, C-2')] 外, 化合物 **1** 的碳谱 (表 1) 中显示有 30 个碳信号, 包括 7 个甲基、8 个亚甲基、5 个次甲基 [包括 1 个双键次甲基信号 δ_C 129.5 (d, C-12)], 以及 10 个季碳 [包括 2 个羧基信号 δ_C 182.3 (s, C-28) 和 175.1 (s, C-2)、1 个酯羰基信号 δ_C 181.2 (s, C-3)、1 个双键季碳信号 δ_C 139.8 (s, C-13) 和 1 个连氧季碳信号 δ_C 73.5 (s, C-19)], 其中 δ_C 139.8 和 129.5 为乌苏烷型三萜的特征双键信号。仔细对比发现, 化合物 **1** 的上述数据与两个 2,3-裂环乌苏烷型三萜: 化合物 **3** (号角树酸) 和化合物 **4** (号角树酸-3-甲酯) 的数据非常相似。其中化合物 **3** 与 **1** 的区别在于化合物 **1** 中乙氧基的出现, 以及 C-3 位 (δ_C

183.2→181.2) 化学位移的变化, 这说明化合物 **1** 中乙氧基取代在 C-3 位。HMBC 谱 (图 2) 中, $H_2-1'/C-3$ 之间的相关峰充分证明了这一连接。由于化合物 **1** 为乌苏烷型三萜 C-2/3 位的裂环产物, 从同源生物合成角度考虑, 其相对构型与乌苏烷型三萜完全一致, 由 ROESY 谱 (图 2) 得到证实。综合以上信息, 确定化合物 **1** 结构为 2,3-seco,19 α -hydroxy-urs-12-ene-2,3,28-trioic acid 3-ethyl ester, 命名为悬钩子裂环三萜 A (rubussecotriterpene A)。

化合物 **2** 白色粉末, 溶于甲醇, $[\alpha]_D^{20} +29.5$ (c 0.07, MeOH); HR-ESI-MS 给出准分子离子峰 m/z : 545.338 1 [M-H]⁻ ($C_{32}H_{49}O_7$, 计算值为 545.347 8), 推测其分子式为 $C_{32}H_{50}O_7$, 计算其不饱和度为 8。化合物 **2** 的 1H NMR 谱 (表 1) 中可以观察到 8 个甲基信号 [δ_H 1.31 (3H, s)、1.25 (3H, s)、1.23 (3H, overlapped)、1.22 (3H, overlapped)、1.00 (3H, s)、0.95 (3H, s)、0.91 (3H, s)、0.77 (3H, s)], 其中 δ_H 1.22 (3H, overlapped) 和一对氧化的亚甲基信号 [δ_H 4.15 (1H, dq, $J = 10.8, 7.1$ Hz)、3.96 (1H, dq, $J = 10.8, 7.1$ Hz)] 的出现, 说明结构中存在 1 个乙氧基, $H_2-1'/Me-2'$ 之间的 $^1H-^1H$ COSY 相关 (图 3) 充分证明了这一点, 而 HMBC 谱 (图 3) 中 $H_2-1'/C-3$ 之间的相关峰提示该乙氧基结构连接在 C-3 位。除了乙氧基信号 [δ_C 61.8 (t, C-1') 和 14.2 (q, C-2')] 外, 化合物 **2** 的碳谱 (表 1) 中显示有 30 个碳信号, 包括 7 个甲基、8 个亚甲基、5 个次甲基 [包括 1 个双键次甲基信号 δ_C 124.9 (d, C-12) 和 1 个含氧取代次甲基信号 δ_C 82.4 (d, C-19)], 以及 10 个季碳 [包括 2 个羧基信号 δ_C 182.4 (s, C-28) 和 175.2 (s, C-2)、1 个酯羰基信号 δ_C 181.3 (s, C-3) 和 1 个双键季碳信号 δ_C 144.4 (s, C-13)], 其中 δ_C 144.4

和 124.9 为齐墩果烷型三萜的特征双键信号。通过仔细比对, 发现其与化合物 **1** 的数据较相似, 不同之处在于, 化合物 **1** 是乌苏烷型三萜母核, 而化合物 **2** 为齐墩果烷型母核。化合物 **2** 的相对构型是通过 ROESY 实验确定的。ROESY 谱 (图 3) 中 H-19/H-30 相关, 提示 C-19 位 OH 为 α 构型。综合以上信息, 确定化合物 **2** 结构为 2,3-seco,19 α -hydroxy-olean-12-ene-2,3,28-trioic acid 3-ethyl ester, 命名为悬钩子裂环三萜 B (rubussecotriterpene B)。

实验部分

安捷伦 G6230 型飞行时间质谱仪 (美国 Agilent 公司); 布鲁克 AVANCE III 500MHz 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 及 LC-16P 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仪 (日本岛津公司); 中低压半制备-REVELERIS X2 型液相色谱仪 (美国格雷戴维森公司); YMC-Pack ODS-A 柱 (250 mm \times 4.6 mm, 5 μ m, 日本株式会社维美希上海代表处); Hypersil GOLDTM C₁₈ 柱 (250 mm \times 10 mm, 5 μ 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); 旋转蒸发器 (EYELA OSB-2100、OSB-2200, 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); LH-20 羟丙基葡聚糖凝胶 (Sephadex LH-20, 美国 Pharmacia 公司); ODS 反相硅胶 (40~60 μ m, 天津博纳艾杰尔科技有限公司); 大孔吸附树脂 (AB-8, 天津市光复精细化工研究所); 柱色谱硅胶 (100~200 目、200~300 目,

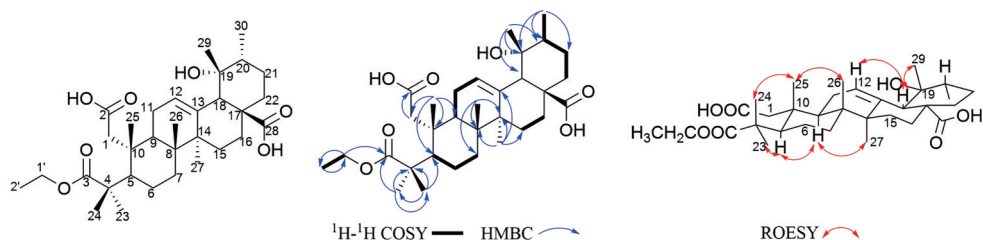


Figure 2 Structure and key HMBC, $^1H-^1H$ COSY and ROESY correlations of compound **1**

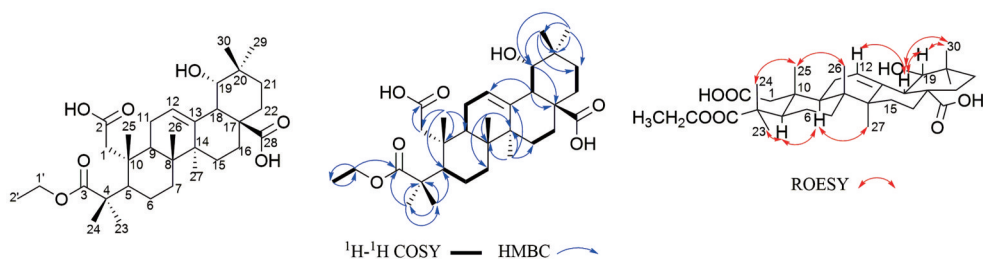


Figure 3 Structure and key HMBC, $^1H-^1H$ COSY and ROESY correlations of compound **2**

国药集团化学试剂有限公司); 硅胶薄层板 (50 mm × 100 mm 等, 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)。

红箭钩于 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 *Rubus 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。

1 提取分离

干燥红箭钩粗粉 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 °C)、乙酸乙酯、正丁醇萃取, 回收溶剂后得到石油醚部位浸膏 44.4 g, 乙酸乙酯部位浸膏 823.5 g, 正丁醇部位浸膏 3 691.2 g 和水部位浸膏 3 487.8 g。

乙酸乙酯部位浸膏 700.0 g, 经 AB-8 大孔树脂柱色谱分离, 依次用水、20% 乙醇、30% 乙醇、40% 乙醇、60% 乙醇、80% 乙醇、95% 乙醇洗脱, 得到 10 个组分 Fr.A~Fr.J。Fr.I (27.0g) 经硅胶柱色谱分离, 以氯仿-甲醇 (49:1~0:1) 梯度洗脱, 得到 7 个组分 Fr.I-1~Fr.I-7。将 Fr.I-1 与 Fr.I-2 合并 (13.0 g) 后经硅胶柱色谱分离, 以石油醚-乙酸乙酯 (20:1~0:1) 梯度洗脱, 得到 8 个组分 Fr.I-1-1~Fr.I-1-8, 其中 Fr.I-1-4 析出的白色粉末 (0.22 g) 经 Sephadex LH-20 (氯仿-甲醇, 1:1) 柱色谱, 依次得到组分 Fr.I-1-4-1 和化合物 6 (5.6 mg); Fr.I-1-4-1 经半制备高效液相 (甲醇-水, 88:12) 纯化, 得到化合物 7 ($t_r = 19.7$ min; 3.4 mg) 和 8 ($t_r = 25.2$ min; 3.4 mg)。Fr.I-1-8 (4.9 g) 经 ODS 中低压柱色谱分离, 以甲醇-水 (30:70~90:10) 梯度洗脱, 得到 8 个组分 (Fr.I-1-8-1~Fr.I-1-8-8)。Fr.I-1-8-3 (0.93 g) 经硅胶 (石油醚-乙酸乙酯, 10:1~2:1) 柱色谱和半制备高效液相 (乙腈-水, 43:57) 纯化, 得到化合物 3 ($t_r = 30.3$ min; 7.3 mg)。Fr.I-1-8-4 (1.21 g) 经硅胶柱色谱分离, 以石油醚-乙酸乙酯 (7:1~1:1) 梯度洗脱, 得到 8 个组分 Fr.I-1-8-4-1~Fr.I-1-8-4-8。Fr.I-1-8-4-4 经半制备高效液相 (甲醇-水, 67:33) 第一次分离得到 5 个组分 Fr.I-1-8-4-4-(1)~Fr.I-1-8-4-4-(5)。Fr.I-1-8-4-4-(2) 经半制备高效液相 (乙腈-水, 44:56) 第二次纯化, 得到化合物 4 ($t_r = 34.2$ min; 12.5 mg)。Fr.I-1-8-4-4-(4) 经半制备高效液相 (乙腈-水, 48:52) 第二次纯化, 得到化合物 1 ($t_r = 32.9$ min; 11.7 mg) 和 2 ($t_r = 34.4$ min; 2.7 mg)。Fr.I-3 (3.6 g) 依次经 ODS (甲醇-水, 60:40~100:0) 和硅胶 (石油醚-乙酸乙酯, 4:1~1:1) 柱色谱多步得到 Fr.I-3-4-4。Fr.I-3-4-4 经半制备高效液相 (甲醇-水, 80:20) 纯化, 得到化合物 5 ($t_r = 17.3$ min; 3.0 mg)。

2 结构鉴定

化合物 1 白色粉末 (甲醇), $[\alpha]_D^{20} +25.2$ (c 0.23, MeOH); ESI-MS m/z 545 $[M-H]^-$; HR-ESI-MS m/z 545.337 9 $[M-H]^-$ ($C_{32}H_{49}O_7$, 计算值为 545.347 8); UV (MeOH) λ_{max} ($\log \epsilon$): 205.2 nm (3.73)。IR (KBr) ν_{max} : 3 442、2 934、2 878、1 701、1 633 cm^{-1} 。 1H NMR (500 MHz, CD_3OD) 和 ^{13}C NMR (125 MHz, CD_3OD) 数据见表 1。

化合物 2 白色粉末 (甲醇), $[\alpha]_D^{20} +29.5$ (c 0.07, MeOH); ESI-MS m/z 545 $[M-H]^-$; HR-ESI-MS m/z 545.338 1 $[M-H]^-$ ($C_{32}H_{49}O_7$, 计算值为 545.347 8); UV (MeOH) λ_{max} ($\log \epsilon$): 205.4 nm (3.77)。IR (KBr) ν_{max} : 3 442、2 930、2 876、1 701、1 634 cm^{-1} 。 1H NMR (500 MHz, CD_3OD) 和 ^{13}C NMR (125 MHz, CD_3OD) 数据见表 1。

化合物 3 白色粉末 (甲醇), ESI-MS m/z 517 $[M-H]^-$, 分子式为 $C_{30}H_{46}O_7$ 。该化合物的 1H NMR (500 MHz, CD_3OD) 和 ^{13}C NMR (125 MHz, CD_3OD) 数据与文献^[6]的号角树酸基本一致。

化合物 4 白色粉末 (甲醇), ESI-MS m/z 531 $[M-H]^-$, 分子式为 $C_{31}H_{48}O_7$ 。该化合物的 1H NMR (500 MHz, CD_3OD) 和 ^{13}C NMR (125 MHz, CD_3OD) 数据与文献^[7]的号角树酸-3-甲酯基本一致。

化合物 5 白色粉末 (甲醇), ESI-MS m/z 471 $[M-H]^-$, 分子式为 $C_{30}H_{48}O_4$ 。该化合物的 1H NMR (500 MHz, CD_3OD) 和 ^{13}C NMR (125 MHz, CD_3OD) 数据与文献^[8]的麦珠子酸基本一致。

化合物 6 白色粉末 (氯仿), ESI-MS m/z 455 $[M-H]^-$, 分子式为 $C_{30}H_{48}O_3$ 。该化合物的 1H NMR (500 MHz, C_5D_5N) 和 ^{13}C NMR (125 MHz, C_5D_5N) 数据与文献^[9,10]的白桦脂酸基本一致。

化合物 7 白色粉末 (甲醇), ESI-MS m/z 465 $[M+Na]^+$, 分子式为 $C_{30}H_{50}O_2$ 。该化合物的 1H NMR (500 MHz, CD_3OD) 和 ^{13}C NMR (125 MHz, CD_3OD) 数据与文献^[11]的白桦脂醇基本一致。

化合物 8 白色粉末 (甲醇), ESI-MS m/z 465 $[M+Na]^+$, 分子式为 $C_{30}H_{50}O_2$ 。该化合物的 1H NMR (500 MHz, CD_3OD) 和 ^{13}C NMR (125 MHz, CD_3OD) 数据与文献^[12]的 obtusalin 基本一致。

作者贡献: 宁小燕负责进行实验、结构鉴定和撰写论文; 黄美芳和梁沁沁协助进行实验; 冯旭、梁臣艳和奉建芳负责实验的设计、课题的指导和论文框架的构建; 王柳萍为本文的共同通讯作者, 负责实验的整体设计把关和文章审阅; 韦建华是本文的共同通讯作者, 全程指导实验设计、结构解析和稿件修改, 并最终定稿。

利益冲突: 所有作者均声明不存在利益冲突。

References

- [1] Jia MR, Zhang Y. Dictionary of Chinese Ethnic Medicine (中国民族药辞典) [M]. Beijing: China Medical Science Press, 2016: 721.
- [2] Fang D. List of Traditional Chinese Medicine Resources in Guangxi (广西中药资源名录) [M]. Nanning: Guangxi Nationalities Publishing House, 1993: 114.
- [3] Pang HS. Practical Yao Pharmacy (实用瑶药学) [M]. Nanning: Guangxi Science and Technology Publishing House, 2008: 49.
- [4] Lan RC, Fan LY, Wei ZG. Classification and source of 164 characteristic Zhuang medicine [J]. J Med Pharm Chin Minorities (中国民族医药杂志), 2011, 17: 36-40.
- [5] Wang LP, Guo DF, Li SH, et al. Chemical composition of *Rubus pirifolius* Smith [J]. Med Plant, 2019, 10: 24-26.
- [6] Ruan J, Sun F, Hao M, et al. Structurally diverse triterpenes obtained from the fruits of *Ziziphus jujuba* Mill. as inflammation inhibitors by NF- κ B signaling pathway [J]. Food Funct, 2021, 12: 4496-4503.
- [7] Min HY, Ju SK, Yu JH, et al. Terpenoids and phenolics from *Geum japonicum* [J]. Kor J Pharmacogn, 2012, 43: 107-121.
- [8] Wang JY, Yu JD, Chen Y, et al. Chemical constituents from *Rubi Fructus* [J]. Chin Tradit Herb Med (中草药), 2022, 53: 3897-3903.
- [9] Lu M, Zhou YQ, Jiang JQ. Chemical constituents in *n*-butyl alcohol extract from *Paeonia anomala* subsp. *anomala* [J]. Asia-Pac Trad Med (亚太传统医药), 2019, 15: 60-63.
- [10] Wang GS, Chen YP, Xu JD, et al. Isolation and structure elucidation of cirensenosides O and P from the leaves of *Oplopanax elatus* Nakai [J]. Acta Pharm Sin (药学学报), 1996, 31: 940-944.
- [11] Tao YW, Tian Y, Xu WD, et al. Terpenoids from *Euphorbia micractina* [J]. Acta Pharm Sin (药学学报), 2016, 51: 411-419.
- [12] Siddiqui S, Siddiqui BS, Naeed A, et al. Pentacyclic triterpenoids from the leaves of *Plumeria obtusa* [J]. Phytochemistry, 1989, 28: 3143-3147.