

毛冬青叶的化学成分研究

周 渊, 周思祥, 姜 勇, 孙 健, 屠鹏飞*

北京大学药学院 天然药物及仿生药物国家重点实验室, 北京 100191

摘要: **目的** 研究毛冬青 *Ilex pubescens* 叶的化学成分。**方法** 采用正相硅胶、反相 ODS、Sephadex LH-20 等柱色谱及半制备高效液相色谱法进行分离纯化, 并通过理化性质与光谱分析法鉴定化合物的结构。**结果** 从毛冬青叶 70%乙醇提取物中分离鉴定了 16 个化合物, 分别为大豆苷元 (1)、染料木苷 (2)、山柰酚-3-*O*- β -龙胆二糖苷 (3)、山柰酚-3-*O*- β -刺槐双糖苷 (4)、山柰酚-3-*O*- β -半乳糖苷 (5)、槲皮素-3-*O*- β -龙胆二糖苷 (6)、3 β , 19 α -二羟基齐墩果-12-烯-24, 28-二酸-28-*O*- β -*D*-吡喃葡萄糖苷 (7)、毛冬青皂苷 A₁ (8)、毛冬青素 A (9)、2-羟甲基-3-咖啡酰氧-1-丁烯-4-*O*- β -*D*-吡喃葡萄糖苷 (10)、2-咖啡酰甲基-3-羟基-1-丁烯-4-*O*- β -*D*-吡喃葡萄糖苷 (11)、3, 4-*O*-二咖啡酰基奎宁酸 (12)、3, 5-*O*-二咖啡酰基奎宁酸 (13)、1, 5-*O*-二咖啡酰基奎宁酸 (14)、4, 5-*O*-二咖啡酰基奎宁酸 (15)、2-苯乙基-*O*- α -*L*-阿拉伯糖基 (1 $\rightarrow$ 6)-*O*- β -*D*-吡喃葡萄糖苷 (16)。**结论** 化合物 1~6、12~16 为首次从该植物中分离得到。

关键词: 冬青属; 毛冬青; 黄酮苷; 槲皮素-3-*O*- β -龙胆二糖苷; 咖啡酰奎宁酸

中图分类号: R284.1 **文献标志码:** A **文章编号:** 0253-2670(2012)08-1479-05

Chemical constituents in leaves of *Ilex pubescens*

ZHOU Yuan, ZHOU Si-xiang, JIANG Yong, SUN Jian, TU Peng-fei

State Key Laboratory of Natural and Biomimetic Drugs, School of Pharmaceutical Sciences, Peking University, Beijing 100191, China

Abstract: Objective To study the chemical constituents from the leaves of *Ilex pubescens*. **Methods** The chemical constituents from the leaves of *I. pubescens* were isolated and purified by silica column chromatography, ODS, Sephadex LH-20 column chromatography, and semi-preparation HPLC. Their structures were elucidated by chemical and spectral analyses. **Results** Sixteen compounds were obtained from 70% ethanol extract and identified as daidzein (1), genistin (2), kaempferol-3-*O*- β -gentiobioside (3), kaempferol-3-*O*- β -robinobioside (4), kaempferol-3-*O*- β -galactopyranoside (5), quercetin-3-*O*- β -gentiobioside (6), 3 β , 19 α -dihydroxyolean-12-ene-24, 28-dioic-28-*O*- β -*D*-glucopyranoside (7), ilexaponin A₁ (8), ilexgenin A (9), 2-hydroxymethyl-3-caffeoyloxyl-1-butene-4-*O*- β -*D*-glucopyranoside (10), 2-caffeoyloxymethyl-3-hydroxyl-1-butene-4-*O*- β -*D*-glucopyranoside (11), 3, 4-*O*-dicaffeoylquinic acid (12), 3, 5-*O*-dicaffeoylquinic acid (13), 1, 5-*O*-dicaffeoylquinic acid (14), 4, 5-*O*-dicaffeoylquinic acid (15), and 2-phenylethyl-*O*- α -*L*-arabinopyranosyl (1 $\rightarrow$ 6)-*O*- β -*D*-glucopyranoside (16). **Conclusion** Compounds 1~6 and 12~16 are isolated from this plant for the first time.

Key words: *Ilex* L.; *Ilex pubescens* Hook. et Arn.; flavonoid glycosides; quercetin-3-*O*- β -gentiobioside; caffeoylquinic acid

毛冬青 *Ilex pubescens* Hook. et Arn. 为冬青科冬青属常绿灌木或小乔木, 其根为少常用中药。作为木本植物, 毛冬青根资源有限, 且不可再生, 而叶资源丰富, 且为可再生资源。毛冬青叶已在民间药用。《浙江民间常用草药》记载: 毛冬青叶性平, 味苦涩; 清热解毒, 止痛消炎; 治牙周炎, 疖痈, 带状疱疹, 脓疱疮^[1]。但至今国内罕有文献对毛冬

青叶的化学成分进行报道, 为了综合利用资源, 扩大药源, 为毛冬青叶的开发利用奠定基础, 本实验对毛冬青叶 70%乙醇提取物进行研究, 利用各种色谱和波谱技术分离鉴定了 16 个化合物, 分别为大豆苷元 (daidzein, 1)、染料木苷 (genistin, 2)、山柰酚-3-*O*- β -龙胆二糖苷 (kaempferol-3-*O*- β -gentiobioside, 3)、山柰酚-3-*O*- β -刺槐双糖苷 (kaempferol-

收稿日期: 2011-12-26

基金项目: 国家自然科学基金资助项目 (30672608); 国家重大新药创制专项资助项目 (2009ZX09311-004)

作者简介: 周 渊 (1983—), 男, 博士研究生, 研究方向为中药与天然药物活性成分及新药研究。E-mail: yuan2273@163.com

*通讯作者 屠鹏飞 Tel: (010)82802750 E-mail: pengfeitu@bjmu.edu.cn

网络出版时间: 2012-07-06 网络出版地址: <http://www.cnki.net/kcms/detail/12.1108.R.20120706.1738.010.html>

3-*O*- β -robinobioside, **4**)、山柰酚-3-*O*- β -半乳糖苷(kaempferol-3-*O*- β -galactopyranoside, **5**)、槲皮素-3-*O*- β -龙胆二糖苷(quercetin-3-*O*- β -gentiobioside, **6**)、3 β , 19 α -二羟基齐墩果-12-烯-24, 28-二酸-28-*O*- β -*D*-葡萄糖苷吡喃葡萄糖苷(3 β , 19 α -dihydroxyolean-12-ene-24, 28-dioic-28-*O*- β -*D*-glucopyranoside, **7**)、毛冬青皂苷 A₁(ilexaponin A₁, **8**)、毛冬青素 A(ilexgenin A, **9**)、2-羟甲基-3-咖啡酰氧-1-丁烯-4-*O*- β -*D*-吡喃葡萄糖苷(2-hydroxymethyl-3-caffeoyloxyl-1-butene-4-*O*- β -*D*-glucopyranoside, **10**)、2-咖啡酰甲基-3-羟基-1-丁烯-4-*O*- β -*D*-吡喃葡萄糖苷(2-caffeoyloxymethyl-3-hydroxyl-1-butene-4-*O*- β -*D*-glucopyranoside, **11**)、3, 4-*O*-二咖啡酰基奎宁酸(3, 4-*O*-diocaffeoylquinic acid, **12**)、3, 5-*O*-二咖啡酰基奎宁酸(3, 5-*O*-diocaffeoylquinic acid, **13**)、1, 5-*O*-二咖啡酰基奎宁酸(1, 5-*O*-diocaffeoylquinic acid, **14**)、4, 5-*O*-二咖啡酰基奎宁酸(4, 5-*O*-diocaffeoylquinic acid, **15**)、2-苯乙基-*O*- α -*L*-阿拉伯糖基(1 $\rightarrow$ 6)-*O*- β -*D*-吡喃葡萄糖苷[2-phenylethyl-*O*- α -*L*-arabinopyranosyl(1 $\rightarrow$ 6)-*O*- β -*D*-glucopyranoside, **16**]。化合物**1**~**6**、**12**~**16**为首次从该植物中分离得到。

1 仪器与材料

Bruker Avance DRX 400 型、Vnmrs-500 型核磁共振仪; Agilent 6300 系列 ESI-MS 液质联用仪; Waters 2996, Waters 2487 DAD 检测器和 ELSD 检测器(Alltech 公司); Alltech ODS C₁₈ 半制备色谱柱(250 mm $\times$ 10 mm, 5 μ m); 柱色谱硅胶(200~300 目)及薄层色谱用硅胶为青岛海洋化工厂生产; HPD100 大孔树脂为沧州宝恩公司生产; Sephadex LH-20 为 Pharmacia 公司产品; ODS C₁₈ 为 Merck 公司产品; 核磁测试用氘代试剂为美国 CIL 产品。其他试剂均为分析纯。

毛冬青叶由广西桂林三金药业有限公司提供, 经北京大学药学院屠鹏飞教授鉴定为冬青属植物毛冬青 *Ilex pubescens* Hook. et Arn. 的干燥叶。

2 提取与分离

毛冬青干燥叶 2.5 kg, 用 12 倍量 70%乙醇回流提取 3 次, 每次 3 h, 提取液减压浓缩至无醇味。浓缩后的提取液离心, 上清液上大孔树脂柱, 用水洗至无糖检出, 然后依次用 20%、50%、70%乙醇洗脱, 洗脱液减压浓缩, 干燥, 分别得到 20%乙醇部位(110 g)、50%乙醇部位(100 g)、70%乙醇部位(12 g)。经反复正、反相硅胶柱色谱分离, 结合葡

聚糖凝胶 Sephadex LH-20 柱色谱及半制备 HPLC 色谱, 从 20%乙醇部位中分离得到化合物**1**(3 mg)、**2**(2 mg)、**3**(30 mg)、**4**(32 mg)、**5**(80 mg)、**7**(30 mg)、**8**(45 mg)、**10**(43 mg)、**11**(85 mg)、**12**(78 mg)、**13**(45 mg)、**14**(80 mg)、**15**(8 mg)、**16**(15 mg), 从 70%乙醇部位中分离得到化合物**6**(45 mg)、**9**(9.8 g)。

3 结构鉴定

化合物**1**: 白色粉末, ESI-MS m/z : 253.058 [M-H]⁻。¹H-NMR (500 MHz, DMSO-*d*₆) δ : 10.76 (1H, s, 7-OH), 9.52 (1H, s, 4'-OH), 8.27 (1H, s, H-2), 7.96 (1H, d, J = 8.5 Hz, H-5), 6.93 (1H, dd, J = 8.5, 2.0 Hz, H-6), 6.85 (1H, d, J = 2.5 Hz, H-8), 7.38 (2H, d, J = 8.5 Hz, H-2', 6'), 6.79 (2H, d, J = 8.5 Hz, H-3', 5'); ¹³C-NMR (125 MHz, DMSO-*d*₆) δ : 152.8 (C-2), 122.5 (C-3), 174.7 (C-4), 127.3 (C-5), 115.4 (C-6), 162.3 (C-7), 102.0 (C-8), 157.4 (C-9), 116.6 (C-10), 123.5 (C-1'), 130.0 (C-2'), 114.9 (C-3'), 157.1 (C-4'), 114.9 (C-5'), 130.0 (C-6')。以上数据与文献报道基本一致^[2], 故鉴定化合物**1**为大豆苷元。

化合物**2**: 淡黄色粉末, ESI-MS m/z : 431.105 [M-H]⁻。¹H-NMR (500 MHz, DMSO-*d*₆) δ : 12.93 (1H, s, 5-OH), 9.60 (1H, s, 4'-OH), 8.42 (1H, s, H-2), 6.46 (1H, d, J = 2.0 Hz, H-6), 6.71 (1H, d, J = 2.0 Hz, H-8), 7.40 (2H, d, J = 8.5 Hz, H-2', 6'), 6.83 (2H, d, J = 8.5 Hz, H-3', 5'); ¹³C-NMR (125 MHz, DMSO-*d*₆) δ : 154.6 (C-2), 122.5 (C-3), 180.5 (C-4), 161.6 (C-5), 99.8 (C-6), 162.9 (C-7), 94.5 (C-8), 157.5 (C-9), 106.1 (C-10), 121.0 (C-1'), 130.1 (C-2'), 115.1 (C-3'), 157.2 (C-4'), 115.1 (C-5'), 130.1 (C-6'), 99.6 (C-1''), 73.1 (C-2''), 77.2 (C-3''), 69.6 (C-4''), 76.4 (C-5''), 60.6 (C-6'')。以上数据与文献报道基本一致^[3], 故鉴定化合物**2**为染料木苷。

化合物**3**: 淡黄色粉末, ESI-MS m/z : 609.152 [M-H]⁻。¹H-NMR (500 MHz, DMSO-*d*₆) δ : 12.65 (1H, s, 5-OH), 8.11 (2H, d, J = 8.5 Hz, H-2', 6'), 6.87 (2H, d, J = 8.5 Hz, H-3', 5'), 6.38 (1H, d, J = 1.5 Hz, H-8), 6.15 (1H, d, J = 1.5 Hz, H-6), 5.69 (1H, d, J = 8.0 Hz, H-1''), 4.56 (1H, d, J = 7.0 Hz, H-1'''); ¹³C-NMR (125 MHz, DMSO-*d*₆) δ : 156.3 (C-2), 133.1 (C-3), 177.1 (C-4), 160.5 (C-5), 98.8 (C-6), 161.2 (C-7), 93.6 (C-8), 156.2 (C-9), 103.9 (C-10), 120.8 (C-1'), 130.8 (C-2'), 115.0 (C-3'), 157.2 (C-4'), 115.0

(C-5'), 130.8 (C-6'), 100.9 (C-1''), 73.3 (C-2''), 76.1 (C-3''), 69.6 (C-4''), 76.5 (C-5''), 76.6 (C-6''), 103.1 (C-1'''), 74.0 (C-2'''), 76.5 (C-3'''), 69.6 (C-4'''), 76.5 (C-5'''), 60.7 (C-6'''). 以上数据与文献对照一致^[4], 故鉴定化合物 **3** 为山柰酚-3-*O*- β -龙胆二糖苷。

化合物 **4**: 淡黄色粉末, ESI-MS m/z : 593.158 $[M-H]^-$ 。 1H -NMR (500 MHz, DMSO- d_6) δ : 12.65 (1H, s, 5-OH), 8.04 (2H, d, $J = 8.5$ Hz, H-2', 6'), 6.85 (2H, d, $J = 8.5$ Hz, H-3', 5'), 6.35 (1H, brs, H-8), 6.14 (1H, brs, H-6), 5.29 (1H, d, $J = 7.5$ Hz, H-1''), 4.39 (1H, d, $J = 1.5$ Hz, H-1'''), 1.06 (1H, d, $J = 6.0$ Hz, H-6'''); ^{13}C -NMR (125 MHz, DMSO- d_6) δ : 156.5 (C-2), 133.2 (C-3), 177.2 (C-4), 161.0 (C-5), 99.1 (C-6), 161.1 (C-7), 93.9 (C-8), 156.3 (C-9), 103.3 (C-10), 120.8 (C-1'), 130.9 (C-2'), 115.0 (C-3'), 157.2 (C-4'), 115.0 (C-5'), 130.9 (C-6'), 102.2 (C-1''), 71.1 (C-2''), 73.5 (C-3''), 68.3 (C-4''), 73.0 (C-5''), 65.3 (C-6''), 100.0 (C-1'''), 70.4 (C-2'''), 70.6 (C-3'''), 71.9 (C-4'''), 68.0 (C-5'''), 17.9 (C-6'''). 以上数据与文献报道基本一致^[5], 故鉴定化合物 **4** 为山柰酚-3-*O*- β -刺槐双糖苷。

化合物 **5**: 淡黄色粉末。 ESI-MS m/z : 447.103 $[M-H]^-$ 。 1H -NMR (500 MHz, DMSO- d_6) δ : 12.61 (1H, s, 5-OH), 8.06 (2H, d, $J = 6.5$ Hz, H-2', 6'), 6.85 (2H, d, $J = 7.0$ Hz, H-3', 5'), 6.42 (1H, d, $J = 2.0$ Hz, H-8), 6.19 (1H, d, $J = 2.0$ Hz, H-6), 5.40 (1H, d, $J = 7.5$ Hz, H-1''); ^{13}C -NMR (125 MHz, DMSO- d_6) δ : 156.4 (C-2), 133.2 (C-3), 177.5 (C-4), 161.2 (C-5), 98.7 (C-6), 160.0 (C-7), 93.6 (C-8), 156.3 (C-9), 103.9 (C-10), 120.8 (C-1'), 131.0 (C-2'), 115.0 (C-3'), 157.1 (C-4'), 115.0 (C-5'), 131.0 (C-6'), 101.6 (C-1''), 75.8 (C-2''), 73.1 (C-3''), 71.2 (C-4''), 67.9 (C-5''), 60.2 (C-6''). 以上数据与文献对照基本一致^[6], 故鉴定化合物 **5** 为山柰酚-3-*O*- β -半乳糖苷。

化合物 **6**: 淡黄色粉末。 ESI-MS m/z : 625.148 $[M-H]^-$ 。 1H -NMR (500 MHz, DMSO- d_6) δ : 7.74 (1H, dd, $J = 8.0, 2.0$ Hz, H-6'), 7.51 (1H, d, $J = 2.0$ Hz, H-2'), 6.81 (1H, d, $J = 8.5$ Hz, H-5'), 6.35 (1H, brs, H-8), 6.15 (1H, brs, H-6), 5.69 (1H, d, $J = 7.5$ Hz, H-1''), 4.55 (1H, d, $J = 7.5$ Hz, H-1'''); ^{13}C -NMR (125 MHz, DMSO- d_6) δ : 156.2 (C-2), 133.2 (C-3), 177.2 (C-4), 161.1 (C-5), 98.5 (C-6), 161.6 (C-7), 93.4 (C-8), 156.2 (C-9), 104.0 (C-10), 121.0 (C-1'), 115.1

(C-2'), 144.6 (C-3'), 148.3 (C-4'), 116.1 (C-5'), 121.5 (C-6'), 101.0 (C-1''), 73.2 (C-2''), 76.1 (C-3''), 69.7 (C-4''), 76.4 (C-5''), 76.6 (C-6''), 103.1 (C-1'''), 74.1 (C-2'''), 76.3 (C-3'''), 69.6 (C-4'''), 76.3 (C-5'''), 60.6 (C-6'''). 以上数据与文献报道基本一致^[7], 故鉴定化合物 **6** 为槲皮素-3-*O*- β -龙胆二糖苷。

化合物 **7**: 白色粉末。 10%硫酸乙醇显紫红色, Libermann-Burchard 反应呈阳性, Molish 反应呈阳性。 ESI-MS m/z : 663.380 $[M-H]^-$ 。 1H -NMR (400 MHz, C_5D_5N) δ : 0.96, 1.12, 1.20, 1.25, 1.62, 1.68 (各 3H, s, -CH₃), 3.51 (1H, brs, H-18), 3.32 (1H, dd, $J = 12.0, 4.0$ Hz, H-3), 5.51 (1H, brs, H-12), 6.34 (1H, d, $J = 6.5$ Hz, H-1'); ^{13}C -NMR (100 MHz, C_5D_5N) δ : 39.3 (C-1), 28.9 (C-2), 78.3 (C-3), 49.3 (C-4), 57.0 (C-5), 21.1 (C-6), 33.5 (C-7), 40.1 (C-8), 47.8 (C-9), 38.0 (C-10), 24.3 (C-11), 123.5 (C-12), 144.3 (C-13), 42.2 (C-14), 29.1 (C-15), 28.0 (C-16), 46.5 (C-17), 44.7 (C-18), 81.0 (C-19), 35.5 (C-20), 28.7 (C-21), 33.0 (C-22), 24.7 (C-23), 180.8 (C-24), 13.7 (C-25), 17.4 (C-26), 24.8 (C-27), 177.2 (C-28), 28.7 (C-29), 24.4 (C-30), 95.9 (C-1'), 74.1 (C-2'), 78.9 (C-3'), 71.0 (C-4'), 79.3 (C-5'), 62.1 (C-6')。 以上数据与文献报道基本一致^[8], 故鉴定化合物 **7** 为 3 β , 19 α -二羟基齐墩果-12-烯-24, 28-二酸-28-*O*- β -*D*-吡喃葡萄糖苷。

化合物 **8**: 白色粉末, 10%硫酸乙醇显蓝色斑点, Libermann-Burchard 反应呈阳性, Molish 反应呈阳性。 ESI-MS m/z : 663.382 $[M-H]^-$ 。 1H -NMR (400 MHz, C_5D_5N) δ : 1.16, 1.27, 1.41, 1.70, 1.70 (各 3H, s, -CH₃), 1.06 (3H, d, $J = 5.6$ Hz, 30-CH₃), 2.93 (1H, brs, H-18), 3.33 (1H, m, H-3), 5.57 (1H, brs, H-12), 5.18 (1H, brs, 19-OH), 6.26 (1H, d, $J = 8.0$ Hz, H-1'); ^{13}C -NMR (100 MHz, C_5D_5N) δ : 39.7 (C-1), 29.3 (C-2), 78.4 (C-3), 49.3 (C-4), 56.9 (C-5), 21.1 (C-6), 33.9 (C-7), 40.4 (C-8), 47.2 (C-9), 37.7 (C-10), 24.7 (C-11), 128.5 (C-12), 139.3 (C-13), 42.1 (C-14), 29.1 (C-15), 26.2 (C-16), 48.7 (C-17), 54.5 (C-18), 72.6 (C-19), 42.2 (C-20), 26.7 (C-21), 37.9 (C-22), 24.3 (C-23), 180.8 (C-24), 13.9 (C-25), 17.3 (C-26), 24.4 (C-27), 176.9 (C-28), 27.0 (C-29), 16.7 (C-30), 95.98 (C-1'), 74.0 (C-2'), 78.9 (C-3'), 71.2 (C-4'), 79.3 (C-5'), 62.3 (C-6')。 以上数据与文献报道一致^[9], 故鉴定化合物 **8** 为毛冬青皂苷 A₁。

化合物 **9**: 白色粉末。 10%硫酸乙醇显蓝色斑

点, Libermann-Burchard 反应呈阳性。ESI-MS m/z : 501.691 $[M-H]^-$ 。 1H -NMR (400 MHz, C_5D_5N) δ : 1.23, 1.16, 1.45, 1.71, 1.76 (各 3H, s, $-CH_3$), 1.12 (3H, d, $J = 7.0$ Hz, 30- CH_3), 3.06 (1H, brs, H-18), 3.34 (1H, dd, $J = 12.0, 4.0$ Hz, H-3), 5.62 (1H, brs, H-12); ^{13}C -NMR (100 MHz, C_5D_5N) δ : 39.7 (C-1), 29.1 (C-2), 78.3 (C-3), 49.3 (C-4), 56.9 (C-5), 20.9 (C-6), 33.9 (C-7), 40.2 (C-8), 47.2 (C-9), 37.9 (C-10), 24.7 (C-11), 128.1 (C-12), 139.9 (C-13), 42.4 (C-14), 29.3 (C-15), 26.4 (C-16), 48.3 (C-17), 54.7 (C-18), 72.7 (C-19), 42.3 (C-20), 27.1 (C-21), 38.4 (C-22), 24.2 (C-23), 180.6 (C-24), 13.9 (C-25), 17.1 (C-26), 24.5 (C-27), 180.8 (C-28), 26.9 (C-29), 16.8 (C-30)。以上数据与文献报道基本一致^[10], 故鉴定化合物 **9** 为毛冬青素 A。

化合物 **10**: 浅黄色树脂状物。10%硫酸乙醇显紫红色, 三氯化铁-铁氰化钾显蓝色。ESI-MS m/z : 441.416 $[M-H]^-$ 。 1H -NMR (400 MHz, DMSO- d_6) δ : 5.14 (1H, brs, H-1a), 5.09 (1H, brs, H-1b), 5.38 (1H, dd, $J = 7.6, 3.2$ Hz, H-3), 3.32 (2H, overlapped, H-4), 3.67 (1H, m, H-5a), 3.72 (1H, m, H-5b), 7.05 (1H, brs, H-2'), 6.74 (1H, d, $J = 8.0$ Hz, H-5'), 7.00 (1H, d, $J = 8.0$ Hz, H-6'), 4.18 (1H, d, $J = 7.6$ Hz, H-1''), 2.91~3.32 (7H, m, H-2''~6''); ^{13}C -NMR (100 MHz, CD_3OD) δ : 110.9 (C-1), 145.4 (C-2), 72.7 (C-3), 72.4 (C-4), 63.0 (C-5), 125.4 (C-1'), 114.8 (C-2'), 146.0 (C-3'), 148.4 (C-4'), 115.7 (C-5'), 121.3 (C-6'), 146.4 (C-7'), 113.9 (C-8'), 166.4 (C-9'), 102.8 (C-1''), 73.3 (C-2''), 76.7 (C-3''), 69.9 (C-4''), 76.9 (C-5''), 61.6 (C-6'')。以上数据与文献报道基本一致^[11], 故鉴定化合物 **10** 为 2-羟甲基-3-咖啡酰氧-1-丁烯-4- O - β -D-吡喃葡萄糖苷。

化合物 **11**: 浅黄色树脂状物。10%硫酸乙醇显色紫红色, 三氯化铁-铁氰化钾显蓝色。ESI-MS m/z : 441.416 $[M-H]^-$ 。 1H -NMR (400 MHz, CD_3OD) δ : 5.30 (1H, brs, H-1a), 5.22 (1H, brs, H-1b), 4.37 (1H, dd, $J = 6.4, 2.8$ Hz, H-3), 3.71 (1H, dd, $J = 11.8, 3.2$ Hz, H-4a), 3.85 (1H, dd, $J = 11.8, 7.2$ Hz, H-4b), 4.74 (1H, d, $J = 13.6$ Hz, H-5a), 4.68 (1H, d, $J = 13.6$ Hz, H-5b), 7.00 (1H, brs, H-2'), 6.72 (1H, d, $J = 8.4$ Hz, H-5'), 6.90 (1H, d, $J = 8.4$ Hz, H-6'), 7.51 (1H, d, $J = 15.9$ Hz, H-7'), 6.23 (1H, d, $J = 15.9$ Hz, H-8'), 4.26 (1H, d, $J = 7.6$ Hz, H-1''), 3.18 (1H, t, $J = 8.4$ Hz,

H-2''), 3.25 (1H, m, H-3''), 3.26 (1H, m, H-4''), 3.23 (1H, m, H-5''), 3.60 (1H, dd, $J = 12.0, 4.8$ Hz, H-6'a), 3.80 (1H, d, $J = 11.6$ Hz, H-6'b); ^{13}C -NMR (100 MHz, CD_3OD) δ : 114.8 (C-1), 145.4 (C-2), 72.3 (C-3), 74.0 (C-4), 65.4 (C-5), 127.6 (C-1'), 115.2 (C-2'), 146.8 (C-3'), 149.7 (C-4'), 116.5 (C-5'), 123.0 (C-6'), 147.3 (C-7'), 114.8 (C-8'), 168.8 (C-9'), 104.3 (C-1''), 75.0 (C-2''), 77.9 (C-3''), 71.5 (C-4''), 78.0 (C-5''), 62.7 (C-6'')。以上数据与文献报道一致^[11], 故鉴定化合物 **11** 为 2-咖啡酰甲基-3-羟基-1-丁烯-4- O - β -D-吡喃葡萄糖苷。

化合物 **12**: 浅黄色树脂状物。三氯化铁-铁氰化钾显蓝色。ESI-MS m/z : 515 $[M-H]^-$; MS^2 [515]: 353 (100), 191 (4.3); MS^3 [353]: 191 (100), 179 (88.0), 135 (4.2)。 1H -NMR (500 MHz, CD_3OD) δ : 2.07~2.36 (4H, m, H-2, 6), 4.34 (1H, m, H-5), 5.02 (1H, dd, $J = 8.5, 2.5$ Hz, H-4), 5.64 (1H, dd, $J = 8.0, 2.5$ Hz, H-3), 7.03 (1H, d, $J = 2.0$ Hz, H-2'), 6.78 (1H, d, $J = 8.5$ Hz, H-5'), 6.93 (1H, dd, $J = 8.5, 2.0$ Hz, H-6'), 7.56 (1H, d, $J = 16.0$ Hz, H-7'), 6.27 (1H, d, $J = 16.0$ Hz, H-8'), 7.02 (1H, d, $J = 2.0$ Hz, H-2''), 6.72 (1H, d, $J = 8.0$ Hz, H-5''), 6.88 (1H, dd, $J = 8.0, 2.0$ Hz, H-6''), 7.53 (1H, d, $J = 16.0$ Hz, H-7''), 6.16 (1H, d, $J = 16.0$ Hz, H-8'')。以上数据与文献报道一致^[12], 故鉴定化合物 **12** 为 3, 4- O -二咖啡酰基奎宁酸。

化合物 **13**: 浅黄色树脂状物。三氯化铁-铁氰化钾显蓝色。ESI-MS m/z : 515 $[M-H]^-$; MS^2 [515]: 353 (100), 173 (12.1), 179 (9.6); MS^3 [353]: 173 (100), 179 (52.1), 191 (33.3)。 1H -NMR (500 MHz, CD_3OD) δ : 2.14~2.65 (4H, m, H-2, 6), 5.43 (1H, m, H-3), 3.96 (1H, dd, $J = 8.0, 3.5$ Hz, H-4), 5.40 (1H, m, H-5), 7.06 (2H, d, $J = 2.0$ Hz, H-2', 2''), 6.77 (1H, d, $J = 8.0$ Hz, H-5', 5''), 6.96 (2H, dd, $J = 8.0, 2.0$ Hz, H-6', 6''), 7.60 (1H, d, $J = 16.0$ Hz, H-7'), 6.34 (1H, d, $J = 16.0$ Hz, H-8'), 7.56 (1H, d, $J = 16.0$ Hz, H-7''), 6.26 (1H, d, $J = 16.0$ Hz, H-8'')。以上数据与文献报道基本一致^[13], 故鉴定化合物 **13** 为 3, 5- O -二咖啡酰基奎宁酸。

化合物 **14**: 浅黄色树脂状物。三氯化铁-铁氰化钾显色呈蓝色。负离子 ESI-MS m/z : 515 $[M-H]^-$; MS^2 [515]: 353 (100), 191 (22.3), 335 (15.4); MS^3 [353]: 173 (100), 191 (65.4), 113 (18.4)。 1H -NMR (500 MHz, CD_3OD) δ : 2.09~2.31 (4H, m, H-2, 6), 4.37 (1H, m, H-3), 5.13 (1H, dd, $J = 9.0, 2.5$ Hz, H-4),

5.63 (1H, m, H-5), 7.03 (1H, d, $J = 2.0$ Hz, H-2'), 6.74 (1H, d, $J = 8.5$ Hz, H-5'), 6.92 (1H, dd, $J = 8.5, 2.0$ Hz, H-6'), 7.59 (1H, d, $J = 16.0$ Hz, H-7'), 6.27 (1H, d, $J = 16.0$ Hz, H-8'), 7.00 (1H, d, $J = 2.0$ Hz, H-2''), 6.73 (1H, d, $J = 8.5$ Hz, H-5''), 6.89 (1H, dd, $J = 8.5, 2.0$ Hz, H-6''), 7.49 (1H, d, $J = 16.0$ Hz, H-7''), 6.16 (1H, d, $J = 16.0$ Hz, H-8''). 以上数据与文献报道基本一致^[13], 故鉴定化合物 **14** 为 1, 5-*O*-二咖啡酰基奎宁酸。

化合物 **15**: 浅黄色树脂状物。三氯化铁-铁氰化钾显色呈蓝色。ESI-MS m/z : 515 $[M-H]^-$; MS^2 [515]: 353 (100), 191 (4.6); MS^3 [353]: 191 (100), 179 (48.5), 173 (14.4)。 1H -NMR (500 MHz, CD_3OD) δ : 2.13-2.36 (4H, m, H-2, 6), 3.97 (1H, dd, $J = 6.5, 3.0$ Hz, H-3), 5.31 (1H, m, H-4), 5.40 (1H, dd, $J = 8.5, 3.5$ Hz, H-5), 7.06 (2H, d, $J = 2.0$ Hz, H-2', 2''), 6.78 (1H, d, $J = 8.0$ Hz, H-5'), 6.96 (2H, dd, $J = 8.0, 2.0$ Hz, H-6', 6''), 7.61 (1H, d, $J = 15.5$ Hz, H-7'), 6.33 (1H, d, $J = 15.5$ Hz, H-8'), 6.77 (1H, d, $J = 8.0$ Hz, H-5''), 7.54 (1H, d, $J = 16.0$ Hz, H-7''), 6.20 (1H, d, $J = 16.0$ Hz, H-8''). 以上数据与文献对照基本一致^[13], 故鉴定化合物 **15** 为 4, 5-*O*-二咖啡酰基奎宁酸。

化合物 **16**: 白色粉末。硫酸乙醇显紫红色。ESI-MS m/z : 415.167 $[M-H]^-$ 。 1H -NMR (500 MHz, C_5D_5N) δ : 7.26 (2H, dd, $J = 8.5, 2.0$ Hz, H-3, 5), 7.24 (2H, d, $J = 8.5$ Hz, H-2, H-6), 7.16 (1H, m, H-4), 4.89 (1H, d, $J = 7.0$ Hz, H-1'), 4.77 (1H, d, $J = 8.0$, H-1''); ^{13}C -NMR (125 MHz, C_5D_5N) δ : 139.4 (C-1), 128.6 (C-2), 129.4 (C-3), 126.4 (C-4), 129.4 (C-5), 128.6 (C-6), 39.6 (C-7), 72.3 (C-8), 104.6 (C-1'), 74.4 (C-2'), 78.5 (C-3'), 71.7 (C-4'), 77.0 (C-5'), 69.2 (C-6'), 105.5 (C-1''), 70.5 (C-2''), 74.9 (C-3''), 69.6 (C-4''), 66.7 (C-5'')。以上数据与文献对照一致^[14], 故鉴定化合物 **16** 为 2-苯乙基-*O*- α -*L*-阿拉伯糖基(1 $\rightarrow$ 6)-*O*- β -*D*-吡喃葡萄糖苷。

参考文献

- [1] 浙江卫生局. 浙江民间常用草药 [M]. 杭州: 浙江人民出版社, 1972.
- [2] 陆江海, 赵玉英, 乔 梁, 等. 醉鱼草化学成分研究 [J]. 中国中药杂志, 2001, 26(1): 41-43.
- [3] 李 华, 杨美华, 斯建勇, 等. 千斤拔化学成分研究 [J]. 中草药, 2009, 40(4): 512-516.
- [4] Tanaka M, Fu Jinmor I T, Uchida I, *et al.* A malonylated anthocyanin and flavonols in blue *Meconopsis* flowers [J]. *Phytochemistry*, 2001, 56: 373-376.
- [5] 姚莉韵, 陆 阳, 陈泽乃, 等. 木芙蓉叶化学成分研究 [J]. 中草药, 2003, 34(3): 201-203.
- [6] 黄开毅, 张冬松, 高慧媛, 等. 黄独的化学成分 [J]. 沈阳药科大学学报, 2007, 24(3): 145-147.
- [7] 曲宁宁, 杨松松. 蒺藜黄酮类化学成分的分离和鉴定 [J]. 辽宁中医药大学学报, 2007, 9(3): 182-183.
- [8] Zhou S X, Yang J S, Liu F C, *et al.* Triterpenoids from the leaves of *Ilex hainanensis* [J]. *Helv Chem Acta*, 2007, 90(1): 121.
- [9] Nakatani M, Miyazaki Y, Iwashita T, *et al.* Triterpenes from *Ilex rotunda* fruits [J]. *Phytochemistry*, 1989, 28: 1479.
- [10] Kazuyuki H, Miyoko I, Yoko M, *et al.* A triterpene and saponin from roots of *Ilex pubescens* [J]. *Phytochemistry*, 1987, 26(7): 2023-2027.
- [11] Jiang Z H, Wang J R, Li M, *et al.* Hemiterpene glucosides with anti-platelet aggregation activities from *Ilex pubescens* [J]. *J Nat Prod*, 2005, 68: 397-399.
- [12] 胡立宏, 陈仲良. 杭白菊的化学成分研究: 正戊基果糖甙的结构测定 [J]. 植物学报, 1997, 39(2): 181-184.
- [13] Ari T, Topi J, Sampo M, *et al.* Identification of isomeric dicaffeoylquinic acids from *Eleutherococcus senticosus* using HPLC-ESI/TOF/MS and 1H -NMR methods [J]. *Phytochem Anal*, 2002, 13: 316-328.
- [14] Sachiko M, Shunya T, Mariko N, *et al.* The role of diglycosides as tea aroma precursors: synthesis of tea diglycosides and specificity of glycosidases in tea leaves [J]. *J Agric Food Chem*, 1997, 45: 2674-2678.