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**）、3β, 19α-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 A_1（**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→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-robinobinoside (**4**), kaempferol-3-*O*-β-galactopyranoside (**5**), quercetin-3-*O*-β-gentiobioside (**6**), 3β, 19α-dihydroxyolean-12-ene-24, 28-dioic-28-*O*-β-*D*-glucopyranoisde (**7**), ilexsaponin A_1 (**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*-diocaffeoylquinic acid (**12**), 3, 5-*O*-diocaffeoylquinic acid (**13**), 1, 5-*O*-diocaffeoylquinic acid (**14**), 4, 5-*O*-diocaffeoylquinic acid (**15**), and 2-phenylethyl-*O*-α-*L*-arabinopyranosyl (1→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-robinobinoside，**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**）、3β, 19α-二羟基齐墩果-12-烯-24, 28-二酸-28-*O*-β-*D*-葡糖苷吡喃葡萄糖苷（3β, 19α-dihydroxyolean-12-ene-24, 28-dioic-28-*O*-β-*D*-glucopyranoisde，**7**）、毛冬青皂苷 A_1（ilexsaponin A_1，**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→6)-*O*-β-*D*-吡喃葡萄糖苷 [2-phenylethyl-*O*-α-*L*-arabinopyranosyl (1→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；Aglient 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 C_{18} 半制备色谱柱（250 mm×10 mm，5 μm）；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 Pharmcia 公司产品；ODS C_{18} 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]$^-$。^{1}H-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′)；^{13}C-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]$^-$。^{1}H-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′)；^{13}C-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]$^-$。^{1}H-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‴)；^{13}C-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 $[M-H]^-$。^{1}H-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 $[M-H]^-$。^{1}H-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 $[M-H]^-$。^{1}H-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 $[M-H]^-$。^{1}H-NMR (400 MHz, C_5D_5N) δ: 0.96, 1.12, 1.20, 1.25, 1.62, 1.68 (各 3H, s, -CH_3), 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 3β, 19α-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 $[M-H]^-$。^{1}H-NMR (400 MHz, C_5D_5N) δ: 1.16, 1.27, 1.41, 1.70, 1.70 (各 3H, s, -CH_3), 1.06 (3H, d, *J* = 5.6 Hz, 30-CH_3), 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 A_1。

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 $[M-H]^-$。^{1}H-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 $[M-H]^-$。^{1}H-NMR (400 MHz, DMSO-d_6) δ: 5.14 (1H, brs, H-la), 5.09 (1H, brs, H-lb), 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-l″), 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 $[M-H]^-$。^{1}H-NMR (400 MHz, CD_3OD) δ: 5.30 (1H, brs, H-la), 5.22 (1H, brs, H-lb), 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-l″), 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)。^{1}H-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)。^{1}H-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)。^{1}H-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)。^{1}H-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 $[M-H]^-$。^{1}H-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→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, Miyazazi Y, Iwashita T, *et al*. Triterpenes from *Ilex rotounda* 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 ^{1}H-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.