

榕叶冬青叶的化学成分研究

李路军^{1,2,3}, 杜鹏², 张鹏⁴, 吴继洲⁴, 吴正治^{1,3*}

1. 暨南大学第二临床医学院 深圳市老年医学研究所, 广东 深圳 518020

2. 湖北大学 中药生物技术湖北省重点实验室, 湖北 武汉 430062

3. 暨南大学医学院, 广东 广州 510632

4. 华中科技大学 天然药物化学与资源评价湖北省重点实验室, 湖北 武汉 430033

摘要: **目的** 研究冬青科冬青属植物榕叶冬青 *Ilex ficoidea* 叶的化学成分。**方法** 采用多种色谱技术进行分离纯化, 通过理化性质和波谱数据进行结构鉴定。**结果** 从榕叶冬青叶 95%乙醇提取物中分离得到 16 个化合物, 分别鉴定为无羁萜(1)、4-异无羁萜(2)、羽扇豆醇(3)、齐墩果酸(4)、3-乙酰齐墩果酸(5)、3 β -乙酰-6 α , 13 β -二羟基齐墩果烷-7-酮(6)、2-(4-羟基-苄基)-苹果酸(7)、槲皮素-3-*O*- α -L-阿拉伯糖苷(8)、金丝桃苷(9)、顺式丁香苷(10)、乙基-*O*- β -L-阿拉伯糖苷(11)、大黄酚(12)、大黄素(13)、大黄素甲醚(14)、 α -菠甾醇(15)、 β -谷甾醇(16)。**结论** 所有化合物均为首次从该植物叶中分离得到, 其中化合物 1、2、6~8、12、13 为首次从冬青属植物中分得。

关键词: 榕叶冬青; 3 β -乙酰-6 α , 13 β -二羟基齐墩果烷-7-酮; 2-(4-羟基-苄基)-苹果酸; 顺式丁香苷; 槲皮素-3-*O*- α -L-阿拉伯糖苷
中图分类号: R284.1 **文献标志码:** A **文章编号:** 0253-2670(2013)05-0519-05

DOI: 10.7501/j.issn.0253-2670.2013.05.003

Chemical constituents in leaves of *Ilex ficoidea*

LI Lu-jun^{1,2,3}, DU Peng², ZHANG Peng⁴, WU Ji-zhou⁴, WU Zheng-zhi^{1,3}

1. The Second Clinical Medical College of Jinan University, Shenzhen Institute of Geriatrics, Shenzhen 518020, China

2. Hubei Key Laboratory of Bio-technology of Traditional Chinese Medicine, Hubei University, Wuhan 430062, China

3. Medical School, Jinan University, Guangzhou 510632, China

4. Hubei Key Laboratory of Natural Medicinal Chemistry and Resource Evaluation, Huazhong University of Science and Technology, Wuhan 430033, China

Abstract: **Objective** To investigate the chemical constituents in leaves of *Ilex ficoidea*. **Methods** The various chromatographic techniques were used to isolate and purify the compounds and their structures were identified by the spectral data and physicochemical properties. **Results** Sixteen compounds were isolated from 95% ethanol extract and identified as friedelan-3-one (1), 4-epifriedelin (2), lupeol (3), oleanolic acid (4), 3-acetoxy-oleanic acid (5), 3 β -acetoxy-6 α , 13 β -dihydroxyolean-7-one (6), 2-(4-hydroxybenzyl) malic acid (7), quercetin-3-*O*- α -L-arabinopyranoside (8), hyperoside (9), *cis*-syringin (10), ethyl-*O*- β -L-arabinopyranoside (11), emodin (12), chrysophanol (13), physcion (14), α -spinasterol (15), and β -sitosterol (16). **Conclusion** All the compounds are isolated from the species for the first time, among which compounds 1, 2, 6~8, 12, and 13 are isolated from the plants in genus *Ilex* L. for the first time.

Key words: *Ilex ficoidea* Hemsl.; 3 β -acetoxy-6 α , 13 β -dihydroxyolean-7-one; 2-(4-hydroxybenzyl) malic acid; *cis*-syringin; quercetin-3-*O*- α -L-arabinopyranoside

榕叶冬青 *Ilex ficoidea* Hemsl. 为冬青科 (Aquifoliaceae) 冬青属 *Ilex* L. 植物, 广泛分布于海拔 1 800 m 以下的山坡林中或林缘。有解毒、消肿止痛的功效, 民间常用于治疗肝炎、跌打损伤^[1]。目前国内外对榕叶冬青的研究仅限于生药学^[1], 而

化学成分和生物活性研究未见报道。本课题组前期对其抗炎和自由基清除作用进行了研究, 证实其具有一定的抗慢性炎症作用^[2]。为了进一步开发利用这一重要的药用资源, 本实验对榕叶冬青叶的化学成分进行系统研究, 从中分离得到 16 个化合物, 分别

收稿日期: 2012-11-10

基金项目: 湖北省自然科学基金项目 (2011CDB066); 湖北省教育厅优秀中青年人才项目 (Q20120109)

作者简介: 李路军 (1974—), 男, 副教授, 博士, 从事天然药物化学研究。

*通信作者 吴正治 E-mail: szwzz001@163.com

鉴定为无羁萜 (friedelan-3-one, **1**)、4-异无羁萜 (4-epifriedelin, **2**)、羽扇豆醇 (lupeol, **3**)、齐墩果酸 (oleanolic acid, **4**)、3-乙酰齐墩果酸 (3-acetoxy-oleanoic acid, **5**)、3 β -乙酰-6 α , 13 β -二羟基齐墩果烷-7-酮 (3 β -acetoxy-6 α , 13 β -dihydroxyolean-7-one, **6**)、2-(4-羟基-苄基)-苹果酸 [2-(4-hydroxybenzyl)-malic acid, **7**]、槲皮素-3-*O*- α -L-阿拉伯糖苷 (**8**)、金丝桃苷 (hyperoside, **9**)、顺式丁香苷 (*cis*-syringin, **10**)、乙基-*O*- β -L-阿拉伯糖苷 (ethyl-*O*- β -L-arabinopyranoside, **11**)、大黄素 (emodin, **12**)、大黄酚 (chrysophanol, **13**)、大黄素甲醚 (physcion, **14**)、 α -菠甾醇 (α -spinasterol, **15**)、 β -谷甾醇 (β -sitosterol, **16**)。所有化合物均为首次从该植物叶中分离得到, 其中化合物 **1**、**2**、**6**~**8**、**12**、**13** 为首次从冬青属植物中分得。

1 仪器与材料

Bruker ultrashield™ 400 plus 型核磁共振仪 (瑞士 Bruker); XT4—100X 数字显示显微熔点测定仪 (北京泰克仪器厂); 中压制备色谱仪 (Lisui EZ Purfier, 苏州利穗科技有限公司); Sephadex LH-20 (Amersham Pharmacia Biotech AB, Uppsala, Sweden); 薄层色谱、柱色谱用硅胶均为青岛海洋化工厂产品; 色谱纯甲醇为国药集团化学试剂有限公司产品; 其他试剂均为分析纯, 为上海强顺化学试剂有限公司产品。

实验用药材采自湖北省恩施州建始县, 经中国科学院武汉植物园李健强教授鉴定为冬青科冬青属植物榕叶冬青 *Ilex ficoidea* Hemsl. 的干燥叶。

2 提取与分离

榕叶冬青叶 8.5 kg, 适当粉碎后, 加入 95% 乙醇 40 L, 在室温下浸泡 3 次, 每次 3 d, 滤过, 收集合并浸泡液, 减压浓缩, 浸膏加入 5 L 蒸馏水混悬, 依次加入等体积的石油醚、氯仿、正丁醇分别多次萃取。回收溶剂后得到石油醚部位浸膏 A 210 g、氯仿部位浸膏 B 170 g、正丁醇部位浸膏 C 280 g。A 部分浸膏经硅胶柱色谱, 石油醚-醋酸乙酯系统 (100:1 $\rightarrow$ 10:1) 梯度洗脱, 得化合物 **1** (68 mg)、**2** (7 mg)、**4** (42 mg)、**5** (34 mg)、**12** (12 mg)、**15** (45 mg)。B 部分浸膏经硅胶柱色谱, 石油醚-醋酸乙酯系统 (5:1 $\rightarrow$ 1:1) 梯度洗脱, 得化合物 **3** (50 mg)、**6** (6 mg)、**16** (95 mg)。C 部分浸膏经硅胶柱色谱, 氯仿-甲醇系统 (50:1 $\rightarrow$ 0:1) 梯度洗脱, 得到的 C1~6 共 6 个部分, 经硅胶柱色谱

及 Sephadex LH-20, 得化合物 **7** (5 mg)、**8** (10 mg)、**9** (12 mg)、**10** (7 mg)、**11** (8 mg)、**13** (20 mg)、**14** (10 mg)。

3 结构鉴定

化合物 **1**: 白色针状结晶, mp 267~269 °C, Liebermann-Burchard 反应呈阳性。¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃) δ : 1.16 (3H, s, H-28), 1.03 (3H, s, H-27), 0.99 (3H, s, H-26), 0.98 (3H, s, H-27), 0.93 (3H, s, H-30), 0.85 (3H, s, H-25), 0.70 (3H, s, H-24), 0.86 (3H, d, J = 5.8 Hz, H-23); 2.39 (1H, m, H-2a), 2.30 (1H, m, H-2b), 2.25 (1H, q, J = 7.5 Hz, H-4), 1.96 (1H, m, H-1a), 1.66 (1H, m, H-1b); ¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃) δ : 22.5 (C-1), 41.8 (C-2), 213.4 (C-3), 58.5 (C-4), 42.4 (C-5), 41.5 (C-6), 18.5 (C-7), 53.3 (C-8), 37.7 (C-9), 59.7 (C-10), 35.9 (C-11), 30.7 (C-12), 39.9 (C-13), 38.5 (C-14), 32.3 (C-15), 36.3 (C-16), 30.2 (C-17), 43.0 (C-18), 35.9 (C-19), 28.4 (C-20), 33.0 (C-21), 39.5 (C-22), 7.0 (C-23), 14.9 (C-24), 18.2 (C-25), 20.5 (C-26), 18.9 (C-27), 32.8 (C-28), 32.7 (C-29), 35.2 (C-30)。以上数据与文献报道基本一致^[3], 故鉴定化合物 **1** 为无羁萜。

化合物 **2**: 白色针晶, mp 242~245 °C, Liebermann-Burchard 反应呈阳性。¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃) δ : 0.85 (3H, s, H-25), 0.91 (3H, s, H-24), 0.93 (3H, s, H-29), 0.98 (3H, s, H-30), 1.00 (3H, s, H-26), 1.03 (3H, s, H-27), 1.10 (3H, d, J = 7.3 Hz, H-23), 1.16 (3H, s, H-28); ¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃) δ : 22.0 (C-1), 37.3 (C-2), 216.6 (C-3), 58.9 (C-4), 39.9 (C-5), 37.4 (C-6), 17.9 (C-7), 53.7 (C-8), 37.0 (C-9), 49.6 (C-10), 35.6 (C-11), 30.7 (C-12), 39.5 (C-13), 38.6 (C-14), 32.3 (C-15), 36.0 (C-16), 30.2 (C-17), 43.0 (C-18), 35.3 (C-19), 28.4 (C-20), 32.7 (C-21), 39.2 (C-22), 13.5 (C-23), 23.4 (C-24), 18.2 (C-25), 20.6 (C-26), 18.9 (C-27), 32.0 (C-28), 35.0 (C-29), 31.7 (C-30)。以上数据与文献报道基本一致^[4], 故鉴定化合物 **2** 为 4-异无羁萜。

化合物 **3**: 无色针晶 (石油醚-醋酸乙酯), mp 215~216 °C, Liebermann-Burchard 反应呈阳性。¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃) δ : 0.74 (3H, s, H-24), 0.77 (3H, s, H-28), 0.81 (3H, s, H-25), 0.92 (3H, s, H-27), 0.95 (3H, s, H-23), 1.01 (3H, s, H-26), 1.66 (3H, s, H-30), 3.17 (1H, dd, J = 11.2, 4.8 Hz, H-3), 4.55 (1H, dd, J = 1.2, 2.4 Hz, H-29a), δ 4.67 (1H, d,

$J = 2.4$ Hz, H-29b); $^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, CDCl_3) δ : 38.7 (C-1), 27.4 (C-2), 79.0 (C-3), 38.9 (C-4), 55.4 (C-5), 18.3 (C-6), 34.3 (C-7), 40.9 (C-8), 50.5 (C-9), 37.2 (C-10), 21.0 (C-11), 25.3 (C-12), 38.2 (C-13), 42.9 (C-14), 27.5 (C-15), 35.6 (C-16), 43.0 (C-17), 48.4 (C-18), 48.0 (C-19), 151.0 (C-20), 29.9 (C-21), 40.0 (C-22), 28.0 (C-23), 15.3 (C-24), 16.1 (C-25), 14.5 (C-26), 14.5 (C-27), 18.0 (C-28), 109.3 (C-29), 19.3 (C-30)。以上数据与文献报道基本一致^[5], 故鉴定化合物 **3** 为羽扇豆醇。

化合物 **4**: 白色粉末, mp 288~290 °C。Liebermann-Burchard 反应呈阳性。 $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3) δ : 0.76, 0.78, 0.91, 0.92, 0.94, 0.99, 1.14 (各 3H, s, $7\times\text{-CH}_3$), 5.29 (1H, t, $J = 3.2$ Hz, H-12), 3.23 (1H, dd, $J = 10.8, 4.0$ Hz, H-3), 2.83 (1H, dd, $J = 13.6, 4.0$, H-18); $^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, CDCl_3) δ : 38.4 (C-1), 27.2 (C-2), 79.0 (C-3), 38.7 (C-4), 55.2 (C-5), 18.3 (C-6), 32.6 (C-7), 39.2 (C-8), 47.6 (C-9), 37.0 (C-10), 22.9 (C-11), 122.6 (C-12), 143.5 (C-13), 41.6 (C-14), 27.7 (C-15), 23.4 (C-16), 46.5 (C-17), 41.0 (C-18), 45.9 (C-19), 30.7 (C-20), 33.8 (C-21), 32.4 (C-22), 28.1 (C-23), 15.5 (C-24), 15.3 (C-25), 17.1 (C-26), 25.9 (C-27), 183.1 (C-28), 33.1 (C-29), 23.6 (C-30)。以上数据与文献报道基本一致^[6], 故鉴定化合物 **4** 为齐墩果酸。

化合物 **5**: 白色针晶, mp 260~262 °C, Liebermann-Burchard 反应呈阳性。 $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3) δ : 1.11 (3H, s, H-27), 0.92 (3H, s, H-25), 0.91 (3H, s, H-30), 0.89 (3H, s, H-29), 0.85 (3H, s, H-24), 0.83 (3H, s, H-23), 0.74 (3H, s, H-26), 5.26 (1H, t, $J = 3.6$ Hz, H-12), 2.80 (1H, dd, $J = 13.6, 4.0$ Hz, H-18), 4.47 (1H, t, $J = 8.4$ Hz, H-3), 2.02 (3H, s, $-\text{COCH}_3$); $^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, CDCl_3) δ : 38.3 (C-1), 23.8 (C-2), 81.2 (C-3), 37.9 (C-4), 55.5 (C-5), 18.4 (C-6), 32.8 (C-7), 39.5 (C-8), 47.8 (C-9), 37.2 (C-10), 23.2 (C-11), 122.8 (C-12), 143.8 (C-13), 41.8 (C-14), 27.9 (C-15), 23.6 (C-16), 46.7 (C-17), 41.3 (C-18), 46.1 (C-19), 30.9 (C-20), 34.0 (C-21), 32.7 (C-22), 28.3 (C-23), 16.9 (C-24), 15.6 (C-25), 17.4 (C-26), 26.1 (C-27), 182.8 (C-28), 33.3 (C-29), 23.8 (C-30), 171.2 (C-1'), 21.5 (C-2')。以上数据与文献报道基本一致^[7], 故鉴定化合物 **5** 为 3-乙酰齐墩果酸。

化合物 **6**: 无色晶体, mp 285~289 °C,

Liebermann-Burchard 反应呈阳性, $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3) δ : 0.87 (3H, s, H-23), 0.90 (3H, s, H-24), 1.15 (3H, s, H-25), 1.37 (3H, s, H-26), 0.92 (3H, s, H-27), 1.23 (3H, s, H-28), 0.96 (3H, s, H-29), 0.90 (3H, s, H-30), 2.04 (3H, s, CH_3CO), 4.49 (1H, dd, $J = 10.4, 6.0$ Hz, H-3 α), 3.64 (1H, d, $J = 2.4$ Hz, 6-OH), 4.91 (1H, d, $J = 12.0$ Hz, H-6 β), 2.56 (1H, ddd, $J = 12.0, 3.2, 3.2$ Hz, H-1 β); $^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, CDCl_3) δ : 40.0 (C-1), 23.8 (C-2), 80.5 (C-3), 39.4 (C-4), 56.9 (C-5), 72.4 (C-6), 211.2 (C-7), 43.4 (C-8), 55.5 (C-9), 39.0 (C-10), 17.6 (C-11), 34.0 (C-12), 82.4 (C-13), 45.2 (C-14), 22.6 (C-15), 30.6 (C-16), 33.6 (C-17), 49.2 (C-18), 38.3 (C-19), 31.4 (C-20), 34.0 (C-21), 38.5 (C-22), 28.2 (C-23), 16.5 (C-24), 16.1 (C-25), 20.5 (C-26), 18.4 (C-27), 31.3 (C-28), 31.9 (C-29), 25.0 (C-30), 171.0 (C-1'), 21.3 (C-2')。以上数据与文献报道基本一致^[8], 故鉴定化合物 **6** 为 3 β -乙酰-6 α , 13 β -二羟基齐墩果烷-7-酮。

化合物 **7**: 无色晶体 (氯仿-甲醇), mp 174~176 °C, 三氯化铁或铁氰化钾试剂反应呈阳性。 $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CD_3COCD_3) δ : 2.56 (1H, d, $J = 16.0$ Hz, H-3a), 2.94 (1H, d, $J = 16.0$ Hz, H-3b), 7.06 (1H, d, $J = 8.4$ Hz, H-2'), 6.68 (1H, d, $J = 8.8$ Hz, H-3'), 6.68 (1H, d, $J = 8.4$ Hz, H-5'), 7.06 (1H, d, $J = 8.8$ Hz, H-6'), 2.86 (1H, d, $J = 13.6$ Hz, H-7'a), 2.90 (1H, d, $J = 13.6$ Hz, H-7'b); $^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, CD_3COCD_3) δ : 177.9 (C-1), 77.0 (C-2), 43.8 (C-3), 174.3 (C-4), 127.8 (C-1'), 132.7 (C-2'), 115.9 (C-3'), 157.6 (C-4'), 115.9 (C-5'), 132.7 (C-6'), 45.6 (C-7')。以上数据与文献报道基本一致^[9], 故鉴定化合物 **7** 为 2-(4-羟基-苄基)-苹果酸。

化合物 **8**: 棕黄色粉末, mp 189~192 °C, 盐酸-镁粉反应呈阳性, Molish 反应呈阳性。 $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, $\text{CDCl}_3 + \text{CD}_3\text{OD}$) δ : 6.20 (1H, d, $J = 2.0$ Hz, H-6), 6.40 (1H, d, $J = 2.0$ Hz, H-8), 7.85 (1H, d, $J = 2.2$ Hz, H-2'), 6.84 (1H, d, $J = 8.4$ Hz, H-5'), 7.53 (1H, dd, $J = 8.4, 2.2$ Hz, H-6'), 5.28 (1H, d, $J = 7.2$ Hz, H-1''); $^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, $\text{CDCl}_3 + \text{CD}_3\text{OD}$) δ : 157.0 (C-2), 134.4 (C-3), 178.1 (C-4), 161.4 (C-5), 98.8 (C-6), 164.5 (C-7), 93.7 (C-8), 157.0 (C-9), 103.0 (C-10), 121.4 (C-1'), 114.7 (C-2'), 144.4 (C-3'), 149.4 (C-4'), 116.5 (C-5'), 121.5 (C-6'), 103.8 (C-1''), 71.6 (C-2''), 73.0 (C-3''), 67.8 (C-4''), 65.9 (C-5'')。以上数

据与文献报道基本一致^[10], 故鉴定化合物 **8** 为槲皮素-3-*O*- α -*L*-阿拉伯糖苷。

化合物 **9**: 黄色针晶 (甲醇), mp 233~235 °C, 盐酸镁粉反应呈阳性, Molish 反应呈阳性。¹H-NMR (400 MHz, DMSO-*d*₆) δ : 12.63 (1H, s, 5-OH), 10.86 (1H, s, 7-OH), 9.73 (1H, s, 3'-OH), 9.15 (1H, s, 4'-OH), 6.20 (1H, d, J = 2.0 Hz, H-6), 6.40 (1H, d, J = 2.0 Hz, H-8), 7.52 (1H, d, J = 2.4 Hz, H-2'), 6.81 (1H, d, J = 8.5 Hz, H-5'), 7.67 (1H, dd, J = 8.5, 2.4 Hz, H-6'), 5.38 (1H, d, J = 8.0 Hz, H-1''); ¹³C-NMR (100 MHz, DMSO-*d*₆) δ : 156.3 (C-2), 133.5 (C-3), 177.5 (C-4), 161.2 (C-5), 98.6 (C-6), 164.1 (C-7), 93.5 (C-8), 156.3 (C-9), 103.9 (C-10), 122.0 (C-1'), 115.2 (C-2'), 144.8 (C-3'), 148.4 (C-4'), 115.9 (C-5'), 121.1 (C-6'), 101.8 (C-1''), 71.2 (C-2''), 73.2 (C-3''), 67.9 (C-4''), 75.8 (C-5''), 60.1 (C-6'')。以上数据与文献报道基本一致^[11], 故鉴定化合物 **9** 为金丝桃苷。

化合物 **10**: 白色粉末 (甲醇), mp 193~194 °C, Molish 反应呈阳性。¹H-NMR (400 MHz, CD₃OD) δ : 6.58 (2H, s, H-3, 5), 6.50 (1H, d, J = 11.6 Hz, H-7), 5.82 (1H, dt, J = 6.4, 11.6 Hz, H-8), 由 J = 11.6 Hz 可知为顺式取代的烯氢, 4.35 (2H, dd, J = 6.4, 1.2 Hz, H-9), 3.84 (6H, s, 2, 6-OCH₃), 4.90 (1H, d, J = 7.6 Hz, H-1'), 3.66 (1H, dd, J = 12.0, 5.2 Hz, H-6'), 3.77 (1H, dd, J = 12.0, 2.4 Hz, H-6'), 3.48 (1H, m, H-2'), 3.22 (1H, m, H-3'), 3.42 (1H, m, H-4'), 3.41 (1H, m, H-5'); ¹³C-NMR (100 MHz, CD₃OD) δ : 134.9 (C-1), 154.2 (C-2, 6), 108.2 (C-3, 5), 134.9 (C-4), 131.6 (C-7), 132.7 (C-8), 59.9 (C-9), 57.2 (-OCH₃), 105.4 (C-1'), 75.9 (C-2'), 78.5 (C-3'), 71.5 (C-4'), 78.0 (C-5'), 62.7 (C-6')。以上数据与文献报道基本一致^[12], 故鉴定化合物 **10** 为顺式丁香苷。

化合物 **11**: 白色粉末 (甲醇), mp 139~140 °C, Molish 反应呈阳性。¹H-NMR (400 MHz, CD₃OD) δ : 4.79 (1H, d, J = 2.0 Hz, H-1'), 3.85 (1H, dd, J = 1.6, 6.8 Hz, H-2'), 3.76 (2H, m, H-3', 4'), 3.82 (1H, dd, J = 1.6, 12.0 Hz, H-5'a), 3.57 (1H, dd, J = 2.4, 12.0 Hz, H-5'b), 3.74 (1H, dq, J = 7.2, 9.6 Hz, H-1a), 3.50 (1H, dq, J = 7.2, 9.6 Hz, H-1b), 1.23 (3H, t, J = 7.2 Hz, H-2); ¹³C-NMR (100 MHz, CD₃OD) δ : 100.7 (C-1'), 70.8 (C-2'), 71.0 (C-3'), 70.4 (C-4'), 64.8 (C-5'), 64.2 (C-1), 15.4 (C-2)。以上数据与文献报道基本一致^[13], 故鉴定化合物 **11** 为乙基-*O*- β -*L*-阿拉伯糖苷。

化合物 **12**: 黄色针晶 (石油醚-醋酸乙酯), mp 185~186 °C, Bornträger's 反应呈红色。¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃) δ : 12.11 (1H, s, 1-OH), 12.00 (1H, s, 8-OH), 2.45 (3H, s, -OCH₃), 7.65 (1H, d, J = 0.8 Hz, H-4), 7.09 (1H, d, J = 0.8 Hz, H-2), 7.81 (1H, dd, J = 1.0, 7.6 Hz, H-5), 7.66 (1H, dd, J = 7.6, 8.4 Hz, H-6), 7.28 (1H, dd, J = 1.0, 8.4 Hz, H-7); ¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃) δ : 162.7 (C-1), 124.8 (C-2), 149.6 (C-3), 121.6 (C-4), 120.2 (C-5), 137.2 (C-6), 124.7 (C-7), 162.9 (C-8), 190.2 (C-9), 181.7 (C-10), 133.2 (C-4a), 116.2 (C-8a), 114.0 (C-9a), 133.5 (C-10a), 22.5 (3-CH₃)。以上数据与文献报道基本一致^[14], 故鉴定化合物 **12** 为大黄酚。

化合物 **13**: 黄色针状结晶 (甲醇), mp 255~256 °C, Bornträger's 反应呈红色。¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃+CD₃OD) δ : 7.43 (1H, brs, H-5), 6.92 (1H, brs, H-7), 7.08 (1H, d, J = 2.4 Hz, H-4), 6.58 (1H, d, J = 2.4 Hz, H-2), 2.28 (3H, s, 3-CH₃); ¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃+CD₃OD) δ : 165.1 (C-1), 108.3 (C-2), 165.6 (C-3), 109.5 (C-4), 121.1 (C-5), 148.1 (C-6), 124.4 (C-7), 62.0 (C-8), 190.5 (C-9), 182.8 (C-10), 133.2 (C-10a), 109.5 (C-8a), 113.7 (C-9a), 135.3 (C-4a), 21.9 (C-CH₃)。以上数据与文献报道基本一致^[14], 故鉴定化合物 **13** 为大黄素。

化合物 **14**: 黄色针晶 (CHCl₃), mp 206~208 °C, Bornträger's 反应呈红色。¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃) δ : 12.31 (1H, s, 1-OH), 12.11 (1H, s, 8-OH), 7.61 (1H, d, J = 1.2 Hz, H-5), 7.35 (1H, d, J = 2.4 Hz, H-4), 7.06 (1H, d, J = 1.2 Hz, H-7), 6.67 (1H, d, J = 2.4 Hz, H-2), 3.92 (3H, s, -OCH₃), 2.43 (3H, s, -CH₃); ¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃) δ : 162.7 (C-1), 108.5 (C-2), 166.8 (C-3), 107.0 (C-4), 121.5 (C-5), 148.7 (C-6), 124.7 (C-7), 165.4 (C-8), 191.0 (C-9), 182.3 (C-10), 135.5 (C-4a), 108.5 (C-8a), 113.9 (C-9a), 133.4 (C-10a), 22.4 (C-CH₃), 56.3 (-OCH₃)。以上数据与文献报道基本一致^[15], 故鉴定化合物 **14** 为大黄素甲醚。

化合物 **15**: 无色针晶 (氯仿-醋酸乙酯), mp 242~246 °C, Liebermann-Burchard 反应呈阳性。¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃) δ : 0.53 (3H, s, 18-CH₃), 0.77~0.80 (9H, m, 3 $\times$ -CH₃), 0.83 (3H, d, J = 6.4 Hz, 26-CH₃), 1.00 (3H, d, J = 6.8 Hz, 21-CH₃), 5.00 (1H, dd, J = 8.8, 14.8 Hz, H-22), 5.11~5.17 (2H, m, H-23,

7), 3.58 (1H, m, 3-H); ^{13}C -NMR (100 MHz, CDCl_3) δ : 37.4 (C-1), 31.7 (C-2), 71.3 (C-3), 38.2 (C-4), 40.5 (C-5), 29.9 (C-6), 117.7 (C-7), 139.8 (C-8), 49.7 (C-9), 34.5 (C-10), 21.8 (C-11), 39.7 (C-12), 43.5 (C-13), 55.4 (C-14), 23.2 (C-15), 28.7 (C-16), 56.1 (C-17), 12.3 (C-18), 13.3 (C-19), 41.0 (C-20), 21.3 (C-21), 138.4 (C-22), 129.7 (C-23), 51.5 (C-24), 32.1 (C-25), 21.6 (C-26), 19.2 (C-27), 25.6 (C-28), 12.5 (C-29)。以上数据与文献报道基本一致^[16], 故鉴定化合物 **15** 为 α -菠甾醇。

化合物 **16**: 白色针晶(氯仿), mp 136~137 °C, Libermann-Burchard 反应呈阳性。 ^1H -NMR (400 MHz, CDCl_3) δ : 5.33 (1H, brd, $J = 5.2$ Hz, H-6), 3.50 (1H, m, H-3), 1.01 (3H, s, H-19), 0.92 (3H, d, $J = 6.4$ Hz, H-21), 0.86 (3H, t, $J = 7.6$ Hz, H-29), 0.84 (3H, d, $J = 6.8$ Hz, H-26), 0.82 (3H, d, $J = 6.8$ Hz, H-27), 0.68 (3H, s, H-18)。氢谱数据与文献报道一致^[17]; 与 β -谷甾醇对照品共薄层(二氯甲烷-甲醇 99:1 展开), 5%硫酸乙醇溶液显色, R_f 值及显色行为完全一致, 且混合熔点不下降, 故鉴定化合物 **16** 为 β -谷甾醇。

参考文献

- [1] 李冬玲, 付 晖, 任全进, 等. 中国华东地区冬青属药用植物资源调查 [J]. 中国野生植物资源, 2003, 22(1): 22-24.
- [2] Li L J, Zhang Y, Zhang P, *et al.* Appraisal of anti-inflammatory and free radical scavenging activities of ethanol extract of *Ilex ficoidea* Hemsl and *Ilex centrochinensis* S. Y. Hu [J]. *Environ Toxicol Pharmacol*, 32(2): 122-127.
- [3] Hisham A, Kumar G J, Fujimoto Y, *et al.* Salacianone and salacianol, two triterpenes from *Salacia beddomei* [J]. *Phytochemistry*, 1995, 40(4): 1227-1231.
- [4] Chang C W, Wu T S, Hsieh Y S, *et al.* Terpenoids of *Syzygium formosanum* [J]. *J Nat Prod*, 1999, 62(2): 327-328.
- [5] 王贱荣, 张 健, 殷志琦, 等. 酸枣仁的化学成分 [J]. 中国天然药物, 2008, 6(4): 268-270.
- [6] 李 娟, 毕志明, 肖雅洁, 等. 怀牛漆的三萜皂苷成分研究 [J]. 中国药理学杂志, 2007, 42(3): 178-180.
- [7] 郭夫江, 林 绥, 李援朝. 鹅掌藤中三萜类化合物的分离与鉴定 [J]. 中国药物化学杂志, 2005, 15(5): 294-297.
- [8] Ling T J, Wan X C, Ling W W, *et al.* New triterpenoids and other constituents from a special microbial-fermented tea—Fuzhuan brick tea [J]. *J Agric Food Chem*, 2010, 58(8): 4945-4950.
- [9] Harris T M, Hay J V, Quartermann E. Isolation of 2-(4-hydroxybenzyl) malic acid from *Petalostemon gattereri* [J]. *J Org Chem*, 1973, 38(26): 4457.
- [10] 张 琳, 李宝国, 付红伟, 等. 乌饭树叶黄酮苷类成分研究 [J]. 中国药理学杂志, 2009, 44(23): 1773-1776.
- [11] Song C Z, Wang, Y H, Hua Y, *et al.* Chemical constituents of *Clematis Montana* [J]. *Chin J Nat Med*, 2008, 6(2): 116-119.
- [12] 吴剑峰, 陈四保, 陈士林, 等. 香港远志化学成分研究 [J]. 药学学报, 2007, 42(7): 757-761.
- [13] Qiu S X, Ge F H, Zhou Y S, *et al.* Isolation, stereochemical assignments and molecular mechanics calculation of ethyl- β -L-arabinopyranoside [J]. *Carbohydr Res*, 1998, 311(1/2): 85-88.
- [14] 陈立娜, 李 萍. 牵牛子化学成分研究 [J]. 中国天然药物, 2004, 2(3): 146-148.
- [15] 傅春燕, 尹文清, 周中流. 瓜馥木化学成分研究 [J]. 广西师范大学学报: 自然科学版, 2007, 25(3): 72-74.
- [16] 李 雯, 陈燕芬, 吴 楠, 等. 苦瓜叶的化学成分研究 [J]. 中草药, 2012, 43(9): 1712-1715.
- [17] 左文健, 陈惠琴, 李晓东, 等. 苦丁茶叶的化学成分研究 [J]. 中草药, 2011, 42(1): 18-20.