

苦丁茶冬青根的化学成分研究

黄艳, 郑金燕, 杨刚劲, 赖茂祥, 黄云峰, 刘布鸣*

广西中医药研究院 广西中药质量标准研究重点实验室, 广西 南宁 530022

摘要: 目的 研究苦丁茶冬青 *Ilex kudingcha* 根的化学成分。方法 采用硅胶柱色谱、Sephadex LH-20、制备液相等多种色谱技术进行化合物的分离纯化, 根据理化性质和波谱数据鉴定化合物的结构。结果 从苦丁茶冬青根 95%乙醇提取物中分离得到 19 个化合物, 分别鉴定为 α -香树醇-3 β -棕榈酸酯 (1)、 β -谷甾醇 (2)、 α -香树精 (3)、3-乙酰氧基-12-齐墩果烯-28-醇 (4)、3-乙酰氧基-12-乌苏烯-28-醇 (5)、3-乙酰氧基-12-乌苏烯-28-醛 (6)、齐墩果酸 (7)、乌苏酸 (8)、槲皮素 (9)、胡萝卜苷 (10)、ficuscarpanoside B (11)、3 β -O-28-去甲-12,17(18)-二烯乌苏烷 (12)、娑罗树脂酸 (13)、坡模酸 (14)、 α -D-葡萄糖 (15)、2,6-二甲氧基苯醌 (16)、丁香醛 (17)、邻苯二甲酸二丁酯 (18)、ilexoside D (19)。结论 化合物 6、12、16~18 为首次从该植物中分离得到, 化合物 11 为首次从该属植物中分离得到。

关键词: 冬青科; 苦丁茶冬青; 3-乙酰氧基-12-乌苏烯-28-醛; 齐墩果酸; ficuscarpanoside B; 2,6-二甲氧基苯醌

中图分类号: R284.1 **文献标志码:** A **文章编号:** 0253-2670(2015)16-2371-06

DOI: 10.7501/j.issn.0253-2670.2015.16.005

Chemical constituents in roots of *Ilex kudingcha*

HUANG Yan, ZHENG Jin-yan, YANG Gang-jin, LAI Mao-xiang, HUANG Yun-feng, LIU Bu-ming

Guangxi Key Laboratory of Traditional Chinese Medicine Quality Standards, Guangxi Institute of Traditional Medical and Pharmaceutical Sciences, Nanning 530022, China

Abstract: Objective To investigate the chemical constituents in the roots of *Ilex kudingcha*. **Methods** Column chromatography such as silica gel, Sephadex LH-20, and preparative HPLC were used to isolate and purify the compounds. Spectroscopic methods like MS, $^1\text{H-NMR}$, and $^{13}\text{C-NMR}$, and physical constants were used to elucidate their structures. **Results** Nineteen compounds were isolated from 95% ethanol extracts of *I. kudingcha*, including α -aromadendrol-3 β -palmitate (1), β -sitosterol (2), α -amyrin (3), 3-acetoxyolean-12-en-28-ol (4), 3-acetoxyurs-12-en-28-ol (5), 3 β -acetoxyurs-12-en-28-al (6), oleanolic acid (7), ursolic acid (8), quercetin (9), daucosterol (10), ficuscarpanoside B (11), 3 β -hydroxy-28-norurs-12,17-dien (12), siarasinolic acid (13), pomolic acid (14), α -D-glucose (15), 2,6-dimethoxy-benzoquinone (16), syringaldehyde (17), dibutyl phthalate (18), and ilexoside D (19). **Conclusion** Compounds 6, 12, 16—18 are isolated from the plant for the first time. Compound 11 is isolated from *Ilex* L. for the first time.

Key words: Aquifoliaceae; *Ilex kudingcha* C. J. Tseng; 3 β -acetoxyurs-12-en-28-al; oleanolic acid; ficuscarpanoside B; 2,6-dimethoxy-benzoquinone

苦丁茶冬青 *Ilex kudingcha* C. J. Tseng 为冬青科 (Aquifoliaceae) 冬青属 *Ilex* L. 乔木植物, 主产于广西、湖北、湖南、广东、海南等省区, 叶苦、甘、凉, 清热解毒, 祛暑, 主要用于治疗头痛、齿痛、目赤、热病烦渴、痢疾等症^[1]。近年来的研究表明, 苦丁茶冬青具有抗氧化^[2]、抗菌^[3]、降压^[4]、提高免

疫功能^[5]等作用。先前对苦丁茶冬青的化学成分研究揭示其主要含三萜及其皂苷类^[6-9]、黄酮类^[10-11]和挥发性成分^[12-13]等多种物质。但是目前苦丁茶冬青的研究多集中在叶子的药学研究上, 而该植物的根的化学成分及药理活性研究国内还未见有相关报道。为了进一步探索苦丁茶冬青的有效成分以及充

收稿日期: 2015-03-26

基金项目: 广西中药质量标准研究重点实验室系统性研究课题 (桂科重 201209); 国家科技支撑计划 (2011BAI01B04); 广西科学研究与技术开发计划 (桂科重 14124002-3)

作者简介: 黄艳, 女, 助理研究员, 从事中药化学成分与质量标准研究。

*通信作者 刘布鸣, 男, 研究员, 从事中药、天然药化学成分与质量标准研究。Tel: (0771)5883405 E-mail: liubuming@aliyun.com

分利用和开发苦丁茶冬青资源, 本实验对苦丁茶冬青根乙醇提取物的化学成分进行了系统研究, 通过各种色谱柱分离鉴定了19个化合物, 分别鉴定为 α -香树醇-3 β -棕榈酸酯 (α -aromadendrol-3 β -palmitate, **1**)、 β -谷甾醇 (β -sitosterol, **2**)、 α -香树精 (α -amyrin, **3**)、3-乙酰氧基-12-齐墩果烯-28-醇 (3-acetoxyolean-12-en-28-ol, **4**)、3-乙酰氧基-12-乌苏烯-28-醇 (3-acetoxyurs-12-en-28-ol, **5**)、3-乙酰氧基-12-乌苏烯-28-醛 (3 β -acetoxyurs-12-en-28-al, **6**)、齐墩果酸 (oleanolic acid, **7**)、乌苏酸 (ursolic acid, **8**)、槲皮素 (quercetin, **9**)、胡萝卜苷 (daucosterol, **10**)、ficuscarpanoside B (**11**)、3 β -O-28-去甲-12,17(18)-二烯乌苏烷 (3 β -hydroxy-28-norurs-12,17-dien, **12**)、娑罗树脂酸 (siasresinolic acid, **13**)、坡模酸 (pomolic acid, **14**)、 α -D-葡萄糖 (α -D-glucose, **15**)、2,6-二甲氧基苯醌 (2,6-dimethoxy-benzoquinone, **16**)、丁香醛 (syringaldehyde, **17**)、邻苯二甲酸二丁酯 (dibutyl phthalate, **18**)、ilexoside D (**19**)。化合物**6**、**12**、**16**~**18**为首次从该植物中分离得到, 化合物**11**为首次从该属植物中分离得到。

1 仪器与材料

旋转蒸发仪 RE-52A 型, 上海亚荣生化仪器厂; Bruker AVIII-800 MHz 核磁共振仪; Bruker DRX-500 MHz 超导核磁共振仪; Bruker AM-400 MHz 超导核磁共振仪; Agilent 5973N 气相色谱/四级杆质谱联用仪; 柱色谱和薄层色谱用硅胶由青岛海洋化工厂生产; 所用试剂均为分析纯。

药材采集于广西百色, 经广西中医药研究院中药所黄云峰副研究员鉴定为冬青科冬青属苦丁茶冬青 *Ilex kudingcha* C. J. Tseng 的根。

2 提取与分离

将采集的11.8 kg 苦丁茶冬青干燥根打成粗粉, 95%乙醇回流提取2次, 每次提取3 h, 滤过, 合并提取液, 回收溶剂, 得乙醇提取物浸膏 (1 756 g)。将乙醇提取物浸膏用水悬浮后, 依次用石油醚(60~90 °C)、醋酸乙酯、正丁醇萃取, 回收溶剂, 得到石油醚部位140.6 g、醋酸乙酯部位19.4 g、正丁醇部位371.2 g。

取石油醚部位浸膏140.6 g 进行硅胶柱色谱分离, 用石油醚-醋酸乙酯(100:0→50:50)梯度洗脱, 共得到18个馏份。在石油醚-醋酸乙酯98:2的洗脱部分得到化合物**1**(30 mg)。在石油醚-醋酸乙酯90:10的洗脱部分中得到A、B、C、D、E 5

个组分。组分A经柱色谱分离后析出化合物**2**(18 mg)。组分B经凝胶柱色谱(氯仿-甲醇1:1)和硅胶柱色谱(石油醚-醋酸乙酯98:2)分离纯化得到化合物**3**(8 mg)。组分C为黄色结晶, 将其通过硅胶柱色谱(石油醚-醋酸乙酯98:2)分离得到化合物**4**(9 mg); 组分D经硅胶柱色谱分离得到黄白色无定形粉末, 将其通过硅胶柱色谱(石油醚-醋酸乙酯98:2)的分离得到化合物**5**(5 mg); 组分E经硅胶柱色谱分离得到黄白色针状结晶, 再通过硅胶(H)柱色谱(石油醚-醋酸乙酯85:15)和凝胶柱色谱(氯仿-甲醇1:1)分离得到化合物**6**(9 mg)。在石油醚-醋酸乙酯75:25的洗脱部分得到F、G 2个组分。F组分经硅胶(H)柱色谱(石油醚-醋酸乙酯80:20)分离得到黄色针状结晶, 再通过凝胶色谱分离(氯仿-甲醇1:1)和制备液相色谱(甲醇-水73:27)得到化合物**7**(12 mg)。G组分经硅胶(H)柱色谱(石油醚-醋酸乙酯80:20)得到黄色粉末, 再通过凝胶色谱(氯仿-甲醇1:1)和制备液相色谱(甲醇-水85:15)分离得化合物**8**(11 mg)。

取醋酸乙酯部位的浸膏19.4 g 用硅胶色谱柱分离, 二氯甲烷-甲醇(100:0→50:50)梯度洗脱, 共得到9个馏分。在二氯甲烷-甲醇100:0的洗脱部分得到黄色粉末, 再经硅胶柱色谱(二氯甲烷-甲醇98:2)分离得到化合物**9**(7 mg)。在二氯甲烷-甲醇80:20的洗脱部分分离得到土黄色结晶, 过滤结晶, 再通过凝胶色谱(氯仿-甲醇1:1)和硅胶柱色谱(二氯甲烷-甲醇85:15)分离得到化合物**10**(7 mg)。

取正丁醇部位浸膏371 g, 进行大孔树脂色谱分段洗脱, 依次用水及30%、60%、90%乙醇洗脱, 各个洗脱部分经过反复硅胶柱色谱、Sephadex LH-20 凝胶柱色谱以及制备液相色谱等进行分离纯化, 从中分离得到化合物**11**(31 mg)、**12**(25 mg)、**13**(8 mg)、**14**(20 mg)、**15**(7 mg)、**16**(6 mg)、**17**(4 mg)、**18**(8 mg)、**19**(11 mg)。

3 结构鉴定

化合物**1**: 白色粉末。EI-MS m/z 665 $[M+1]^+$, 409 $[M-C_{15}H_{31}O_2]^+$, 255 $[M-409]^+$ 。 1H -NMR (500 MHz, $CDCl_3$) δ : 0.79 (3H, s, CH_3), 0.86 (6H, s, CH_3), 0.87 (3H, d, $J=6.0$ Hz, CH_3), 0.91 (3H, d, $J=6.5$ Hz, CH_3), 0.97 (3H, s, CH_3), 1.00 (3H, s, CH_3), 1.06 (3H, s, CH_3), 4.50 (1H, m, H-3), 5.12 (1H, m, H-12);

^{13}C -NMR (125 MHz, CDCl_3) δ : 38.4 (C-1), 25.1 (C-2), 80.5 (C-3), 37.7 (C-4), 55.2 (C-5), 18.2 (C-6), 32.8 (C-7), 40.0 (C-8), 47.6 (C-9), 36.7 (C-10), 23.2 (C-11), 124.3 (C-12), 139.6 (C-13), 42.0 (C-14), 23.6 (C-15), 26.6 (C-16), 33.7 (C-17), 59.0 (C-18), 39.6 (C-19), 39.6 (C-20), 31.2 (C-21), 41.5 (C-22), 28.0 (C-23), 16.8 (C-24), 15.7 (C-25), 16.8 (C-26), 23.3 (C-27), 28.7 (C-28), 17.5 (C-29), 21.4 (C-30), 173.4 (C-1'), 34.8 (C-2'), 31.9 (C-3'), 29.7 (C-4'), 29.7 (C-5'), 29.7 (C-6'), 29.7 (C-8'), 29.6 (C-9'), 29.5 (C-10'), 29.4 (C-11'), 29.2 (C-12'), 29.1 (C-13'), 28.1 (C-14'), 22.7 (C-15'), 14.1 (C-16')。以上数据与文献报道一致^[14], 故鉴定化合物 **1** 为 α -香树醇-3 β -棕榈酸酯。

化合物 **2**: 白色针状结晶 (石油醚-醋酸乙酯), Liberman-Burchard 反应阳性。EI-MS m/z : 414 $[\text{M}]^+$ 。IR $\nu_{\text{max}}^{\text{KBr}}$ (cm^{-1}): 3 415, 2 965, 2 950, 2 863, 1 645, 1 445, 1 373, 1 061, 1 022, 950, 800。以上数据与 β -谷甾醇数据一致, 并与对照品混合点样, 与 β -谷甾醇的 R_f 值相同, 与对照品混合熔点不下降, 故鉴定为 β -谷甾醇。

化合物 **3**: 白色粉末。EI-MS m/z : 426 $[\text{M}]^+$ 。 ^1H -NMR (500 MHz, CDCl_3) δ : 0.78 (3H, d, $J = 6.0$ Hz, CH_3), 0.79 (3H, s, CH_3), 0.80 (3H, s, CH_3), 0.91 (3H, d, $J = 6.0$ Hz, CH_3), 0.95 (3H, s, CH_3), 1.00 (3H, s, CH_3), 1.01 (3H, s, CH_3), 1.07 (3H, s, CH_3), 3.23 (1H, d, $J = 11.5$ Hz, H-3), 5.05 (1H, m, H-12); ^{13}C -NMR (125 MHz, CDCl_3) δ : 38.7 (C-1), 27.2 (C-2), 79.0 (C-3), 38.7 (C-4), 55.1 (C-5), 18.3 (C-6), 32.9 (C-7), 39.6 (C-8), 47.6 (C-9), 36.8 (C-10), 23.2 (C-11), 124.3 (C-12), 139.5 (C-13), 41.5 (C-14), 28.7 (C-15), 26.6 (C-16), 33.7 (C-17), 59.0 (C-18), 39.5 (C-19), 39.6 (C-20), 31.2 (C-21), 41.4 (C-22), 28.1 (C-23), 15.5 (C-24), 15.6 (C-25), 16.8 (C-26), 23.3 (C-27), 28.1 (C-28), 17.4 (C-29), 21.4 (C-30)。以上数据与文献报道基本一致^[15], 故鉴定化合物 **3** 为 α -香树精。

化合物 **4**: 白色针晶 (石油醚-醋酸乙酯)。 ^1H -NMR (400 MHz, CDCl_3) δ : 0.85, 0.86, 0.86, 0.88, 0.93, 0.94, 1.15 (各 3H, s, $7 \times \text{CH}_3$), 2.04 (3H, s, CH_3COO), 3.20 (1H, d, $J = 10.8$ Hz, H-28a), 3.55 (1H, d, $J = 10.8$ Hz, H-28b), 4.49 (1H, t, $J = 8.0$ Hz, H-3), 5.19 (1H, brs, H-12); ^{13}C -NMR (100 MHz, CDCl_3) δ : 38.2 (C-1), 23.5 (C-2), 80.8 (C-3), 37.7

(C-4), 55.2 (C-5), 18.2 (C-6), 32.5 (C-7), 39.7 (C-8), 47.5 (C-9), 36.9 (C-10), 23.5 (C-11), 122.2 (C-12), 144.2 (C-13), 41.7 (C-14), 28.0 (C-15), 21.3 (C-16), 39.7 (C-17), 42.3 (C-18), 46.4 (C-19), 31.0 (C-20), 34.0 (C-21), 23.5 (C-22), 28.0 (C-23), 16.7 (C-24), 15.5 (C-25), 16.7 (C-26), 25.9 (C-27), 69.7 (C-28), 23.5 (C-29), 33.2 (C-30), 170.8 (COOCH_3), 21.3 (COOCH_3)。以上数据与文献报道基本一致^[16], 故鉴定化合物 **4** 为 3-乙酰氧基-12-齐墩果烯-28-醇。

化合物 **5**: 白色针晶 (石油醚-醋酸乙酯)。

^1H -NMR (400 MHz, CDCl_3) δ : 0.80 (3H, d, $J = 4.4$ Hz, CH_3), 0.85 (3H, s, CH_3), 0.86 (3H, s, CH_3), 0.92 (3H, d, $J = 4.4$ Hz, CH_3), 0.96 (3H, s, CH_3), 0.97 (3H, s, CH_3), 1.08 (3H, s, CH_3), 2.04 (3H, s, CH_3COO), 3.17 (1H, d, $J = 8.8$ Hz, H-28a), 3.52 (1H, d, $J = 8.8$ Hz, H-28b), 4.49 (1H, dd, $J = 4.8, 8.4$ Hz, H-3), 5.12 (1H, t, $J = 8.8$ Hz, H-12); ^{13}C -NMR (100 MHz, CDCl_3) δ : 38.4 (C-1), 28.0 (C-2), 80.9 (C-3), 37.7 (C-4), 55.2 (C-5), 18.2 (C-6), 32.7 (C-7), 40.0 (C-8), 47.5 (C-9), 36.7 (C-10), 23.5 (C-11), 124.9 (C-12), 138.7 (C-13), 42.0 (C-14), 25.9 (C-15), 23.3 (C-16), 38.0 (C-17), 54.0 (C-18), 39.3 (C-19), 39.4 (C-20), 30.6 (C-21), 35.1 (C-22), 28.0 (C-23), 16.7 (C-24), 15.7 (C-25), 17.3 (C-26), 23.2 (C-27), 69.9 (C-28), 16.7 (C-29), 21.3 (C-30), 21.3 (OCOCH_3), 170.8 (CO)。以上数据与文献报道基本一致^[17], 故鉴定化合物 **5** 为 3-乙酰氧基-12-乌苏烯-28-醇。

化合物 **6**: 白色针晶 (石油醚-醋酸乙酯)。EI-MS m/z : 482 $[\text{M}]^+$, 453 $[\text{M}-\text{CHO}]^+$, 422 $[\text{M}-\text{HOAc}]^+$ 。 ^1H -NMR (400 MHz, CDCl_3) δ : 0.79 (3H, s, CH_3), 0.89 (3H, d, $J = 4.4$ Hz, CH_3), 0.90 (3H, d, $J = 4.4$ Hz, CH_3), 0.97 (3H, s, CH_3), 0.99 (3H, s, CH_3), 0.99 (3H, s, CH_3), 1.10 (3H, s, CH_3), 2.07 (3H, s, CH_3COO), 4.51 (1H, m, H-3), 5.33 (1H, brs, H-12), 9.35 (1H, s, CHO); ^{13}C -NMR (100 MHz, CDCl_3) δ : 38.4 (C-1), 23.5 (C-2), 81.0 (C-3), 37.7 (C-4), 55.3 (C-5), 18.1 (C-6), 33.1 (C-7), 39.8 (C-8), 47.6 (C-9), 36.8 (C-10), 23.2 (C-11), 126.2 (C-12), 137.8 (C-13), 42.2 (C-14), 28.1 (C-15), 23.3 (C-16), 50.1 (C-17), 52.6 (C-18), 39.0 (C-19), 38.8 (C-20), 31.9 (C-21), 30.2 (C-22), 26.8 (C-23), 15.6 (C-24), 16.7 (C-25), 16.7 (C-26), 23.4 (C-27), 207.5 (C-28), 17.2 (C-29), 21.1 (C-30), 21.3 (OCOCH_3), 171.0 (CO)。以上数据与文献报道

基本一致^[18], 故鉴定化合物 **6** 为 3-乙酰氧基-12-乌苏烯-28-醛。

化合物 **7**: 白色针晶 (石油醚-醋酸乙酯), TLC 薄层喷 10% 硫酸-乙醇溶液加热后显色, 呈单一的紫红色斑点。Liebermann-Burchard 反应呈紫红色, 提示其为三萜或甾体类化合物; 溴甲酚绿反应呈阳性, 提示有羧基存在。¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃) δ : 0.75, 0.77, 0.90, 0.91, 0.93, 0.98, 1.13 (各 3H, s, 7 $\times$ CH₃), 5.30 (1H, m, H-12); ¹³C-NMR (125 MHz, CDCl₃) δ : 38.6 (C-1), 27.5 (C-2), 79.2 (C-3), 38.9 (C-4), 55.4 (C-5), 18.5 (C-6), 32.8 (C-7), 39.4 (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), 27.8 (C-15), 23.6 (C-16), 46.7 (C-17), 41.1 (C-18), 46.0 (C-19), 30.8 (C-20), 34.0 (C-21), 32.6 (C-22), 28.2 (C-23), 15.8 (C-24), 15.6 (C-25), 17.3 (C-26), 26.1 (C-27), 183.5 (C-28), 32.2 (C-29), 23.7 (C-30)。以上数据与文献报道基本一致^[19], 故鉴定化合物 **7** 为齐墩果酸。

化合物 **8**: 白色针晶 (石油醚-醋酸乙酯), TLC 薄层喷 10% 硫酸-乙醇溶液加热后显色, 呈单一的紫红色斑点。Liebermann-Burchard 反应呈紫红色, 提示其为三萜或甾体类化合物; 溴甲酚绿反应呈阳性, 提示有羧基存在。¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃) δ : 0.77, 0.81, 0.93, 0.97, 1.11 (各 3H, s, 5 $\times$ CH₃), 0.86 (3H, d, J = 6.4 Hz), 0.94 (3H, d, J = 6.4 Hz), 5.23 (1H, m, H-12); ¹³C-NMR (125 MHz, CDCl₃) δ : 39.5 (C-1), 28.5 (C-2), 79.3 (C-3), 39.5 (C-4), 55.9 (C-5), 17.4 (C-6), 39.2 (C-7), 39.7 (C-8), 48.4 (C-9), 39.3 (C-10), 23.9 (C-11), 126.1 (C-12), 138.8 (C-13), 40.0 (C-14), 28.6 (C-15), 28.5 (C-16), 48.2 (C-17), 53.5 (C-18), 39.6 (C-19), 39.7 (C-20), 27.8 (C-21), 39.2 (C-22), 28.6 (C-23), 15.8 (C-24), 16.1 (C-25), 17.4 (C-26), 24.0 (C-27), 181.3 (C-28), 17.4 (C-29), 21.5 (C-30)。以上数据与文献报道基本一致^[20], 故鉴定化合物 **8** 为乌苏酸。

化合物 **9**: 黄色粉末; mp 313~315 °C。盐酸-镁粉反应呈阳性, 表明该化合物为黄酮类化合物。TLC 检测与槲皮素对照品 R_f 值相同, 且二者混合熔点不下降; 故鉴定化合物 **9** 为槲皮素。

化合物 **10**: 白色颗粒状, Liebermann-Burchard 反应阳性。Molish 反应阳性, 与胡萝卜苷对照品共薄层 R_f 值相同, 且二者混合熔点不下降, 故鉴定为胡萝卜苷。

化合物 **11**: 白色粉末。EI-MS m/z : 482 [M]⁺, 453 [M-CHO]⁺, 422 [M-HOAc]⁺。¹H-NMR (400 MHz, C₅D₅N) δ : 6.72 (2H, s, H-2, 6), 3.74 (6H, s, 3', 5'-OCH₃); ¹³C-NMR (100 MHz, C₅D₅N) δ : 128.6 (C-1), 106.5 (C-2, 6), 149.1 (C-3, 5), 137.9 (C-4), 80.4 (C-7), 82.6 (C-8), 62.0 (C-9), 99.6 (C-1'), 80.4 (C-2'), 75.0 (C-3'), 71.9 (C-4'), 80.1 (C-5'), 62.8 (C-6'), 56.4 (3', 5'-OCH₃)。以上数据与文献报道基本一致^[21], 故鉴定化合物 **11** 为 ficuscarpanoside B。

化合物 **12**: 白色针晶 (氯仿-甲醇)。¹H-NMR (500 MHz, C₅D₅N) δ : 0.86 (3H, d, J = 8.0 Hz, CH₃), 0.93 (3H, s, CH₃), 0.95 (3H, d, J = 7.0 Hz, CH₃), 1.00 (3H, s, CH₃), 1.03 (3H, s, CH₃), 1.06 (3H, s, CH₃), 1.25 (3H, s, CH₃), 3.50 (1H, m, H-3), 5.72 (1H, brs, H-12); ¹³C-NMR (125 MHz, C₅D₅N) δ : 39.5 (C-1), 28.4 (C-2), 78.3 (C-3), 39.5 (C-4), 56.2 (C-5), 19.0 (C-6), 34.5 (C-7), 39.0 (C-8), 47.7 (C-9), 37.3 (C-10), 24.1 (C-11), 117.6 (C-12), 137.6 (C-13), 41.0 (C-14), 27.6 (C-15), 28.8 (C-16), 128.9 (C-17), 133.4 (C-18), 32.5 (C-19), 33.2 (C-20), 25.1 (C-21), 32.5 (C-22), 29.0 (C-23), 16.9 (C-24), 16.5 (C-25), 17.4 (C-26), 21.1 (C-27), 13.6 (C-29), 20.0 (C-30)。以上数据与文献报道基本一致^[22], 故鉴定化合物 **12** 为 3 β -O-28-去甲-12,17(18)-二烯乌苏烷。

化合物 **13**: 白色粉末。¹H-NMR (800 MHz, C₅D₅N) δ : 5.57 (1H, brs, H-12), 3.63 (1H, m, H-3), 1.73 (3H, s, CH₃), 1.42 (3H, s, CH₃), 1.24 (3H, s, CH₃), 1.19 (3H, s, CH₃), 1.07 (3H, s, CH₃), 1.11 (3H, s, CH₃), 1.02 (3H, s, CH₃); ¹³C-NMR (200 MHz, C₅D₅N) δ : 38.8 (C-1), 28.8 (C-2), 78.1 (C-3), 39.0 (C-4), 55.9 (C-5), 19.0 (C-6), 33.7 (C-7), 40.0 (C-8), 48.3 (C-9), 37.4 (C-10), 24.0 (C-11), 123.4 (C-12), 144.9 (C-13), 42.4 (C-14), 30.0 (C-15), 28.4 (C-16), 48.4 (C-17), 44.8 (C-18), 81.3 (C-19), 35.8 (C-20), 29.2 (C-21), 33.4 (C-22), 29.3 (C-23), 16.5 (C-24), 15.6 (C-25), 17.2 (C-26), 24.9 (C-27), 180.7 (C-28), 24.9 (C-29), 29.2 (C-30)。以上数据与文献报道一致^[23], 故鉴定化合物 **13** 为娑罗树脂酸。

化合物 **14**: 白色粉末。¹H-NMR (800 MHz, C₅D₅N) δ : 5.62 (1H, brs, H-12), 3.43 (1H, m, H-3), 3.06 (1H, s, H-18), 1.65 (3H, s, CH₃), 1.45 (3H, s, CH₃), 1.23 (3H, s, CH₃), 1.07 (3H, s, CH₃), 1.02 (3H, s, CH₃), 0.90 (3H, s, CH₃), 1.12 (3H, d, J = 6.5 Hz,

CH₃); ¹³C-NMR (200 MHz, C₅D₅N) δ: 39.4 (C-1), 28.1 (C-2), 78.2 (C-3), 40.0 (C-4), 56.0 (C-5), 19.0 (C-6), 33.6 (C-7), 40.4 (C-8), 48.4 (C-9), 37.6 (C-10), 24.2 (C-11), 128.1 (C-12), 140.0 (C-13), 42.2 (C-14), 29.2 (C-15), 26.4 (C-16), 48.3 (C-17), 54.6 (C-18), 72.7 (C-19), 42.4 (C-20), 27.1 (C-21), 38.5 (C-22), 28.9 (C-23), 15.6 (C-24), 16.5 (C-25), 17.5 (C-26), 24.8 (C-27), 180.9 (C-28), 27.1 (C-29), 16.8 (C-30)。以上数据与文献报道一致^[24], 故鉴定化合物 **14** 为坡模酸。

化合物 **15**: 白色粉末。¹H-NMR (400 MHz, CD₃OD) δ: 5.10 (1H, d, *J* = 3.6 Hz, H-1); ¹³C-NMR (100 MHz, CD₃OD) δ: 94.0 (C-1), 73.9 (C-2), 74.9 (C-3), 71.8 (C-4), 73.0 (C-5), 62.7 (C-6)。以上数据与文献报道一致^[25], 故鉴定化合物 **15** 为 α-D-葡萄糖。

化合物 **16**: 白色粉末。¹H-NMR (800 MHz, C₅D₅N) δ: 3.79 (6H, s, 2-OCH₃), 6.03 (2H, s, H-3, 5); ¹³C-NMR (200 MHz, C₅D₅N) δ: 176.6 (C-1), 158.0 (C-2, 6), 107.9 (C-3, 5), 187.3 (C-4), 56.2 (2×-OCH₃)。以上数据与文献报道一致^[26], 故鉴定化合物 **16** 为 2,6-二甲氧基苯醌。

化合物 **17**: 白色粉末。¹H-NMR (800 MHz, C₅D₅N) δ: 7.40 (2H, s, H-2, 6), 10.01 (1H, s, CHO), 3.60 (6H, s, -OCH₃); ¹³C-NMR (200 MHz, C₅D₅N) δ: 128.0 (C-1), 107.5 (C-2, 6), 149.3 (C-3, 5), 144.4 (C-4), 190.9 (C-7), 56.3 (2×-OCH₃)。以上数据与文献报道一致^[27], 故鉴定化合物 **17** 为丁香醛。

化合物 **18**: 白色粉末。¹H-NMR (400 MHz, C₅D₅N) δ: 7.84 (2H, m, H-3, 6), 7.50 (2H, m, H-4, 5), 4.35 (4H, t, *J* = 6.6 Hz, H-7, 7'), 1.62 (4H, m, H-8, 8'), 1.33 (4H, m, H-9, 9'), 0.82 (6H, t, *J* = 7.4 Hz, H-10, 10'); ¹³C-NMR (100 MHz, C₅D₅N) δ: 133.1 (C-1, 2), 129.3 (C-3, 6), 131.5 (C-4, 5), 167.9 (C-7, 7'), 65.7 (C-8, 8'), 30.8 (C-9, 9'), 19.4 (C-10, 10'), 13.8 (C-11, 11')。以上数据与文献报道一致^[28], 故鉴定化合物 **18** 为邻苯二甲酸二丁酯。

化合物 **19**: 白色粉末。¹H-NMR (400 MHz, C₅D₅N) δ: 0.83, 1.02, 1.06, 1.20, 1.43, 1.71 (各 3H, s, 6×CH₃), 1.12 (3H, d, *J* = 6.5 Hz, CH₃), 4.94 (1H, d, *J* = 6.8 Hz, xyl-H-1), 5.50 (1H, d, *J* = 6.8 Hz, glc-H-1), 6.01 (1H, brs, H-12); ¹³C-NMR (100 MHz, C₅D₅N) δ: 39.0 (C-1), 26.9 (C-2), 89.0 (C-3), 39.6 (C-4), 56.0 (C-5), 18.7 (C-6), 33.6 (C-7), 40.4 (C-8),

47.7 (C-9), 37.2 (C-10), 24.1 (C-11), 128.1 (C-12), 140.0 (C-13), 42.2 (C-14), 29.2 (C-15), 27.2 (C-16), 48.3 (C-17), 47.7 (C-18), 73.5 (C-19), 43.1 (C-20), 24.9 (C-21), 32.4 (C-22), 28.3 (C-23), 17.5 (C-24), 15.6 (C-25), 16.8 (C-26), 24.2 (C-27), 180.9 (C-28), 29.4 (C-29), 16.7 (C-30), 105.09 (xyl-C-1), 81.3 (xyl-C-2), 78.3 (xyl-C-3), 68.4 (xyl-C-4), 65.1 (xyl-C-5), 106.0 (glc-C-1), 76.5 (glc-C-2), 78.3 (glc-C-3), 71.6 (glc-C-4), 78.3 (glc-C-5), 62.6 (glc-C-6)。以上数据与文献报道基本一致^[29], 故鉴定化合物 **19** 为 ilexoside D。

参考文献

- [1] 中国药材公司. 中国中药资源志要 [M]. 北京: 科学出版社, 1994.
- [2] 陈薇, 王恒山, 黄世稳, 等. 大叶苦丁茶抗氧化成分及抗氧化性能研究 [J]. 广西植物, 2002, 22(5): 463-466.
- [3] 朱小才. 苦丁茶对痢疾杆菌作用的体外实验 [J]. 浙江中西医结合杂志, 1997, 7(2): 91-92.
- [4] 陈一, 李开双, 谢唐贵, 等. 苦丁茶冬青叶的降压作用研究 [J]. 中草药, 1995, 26(5): 250-252.
- [5] 董艳, 白雪峰. 苦丁茶对小鼠免疫功能的影响 [J]. 牡丹江医学院学报, 2001, 22(2): 6-7.
- [6] 文永新, 陈秀珍, 金静兰, 等. 苦丁茶化学成分的研究 [J]. 广西植物, 1990, 10(4): 364-368.
- [7] 欧阳明安, 汪汉卿, 杨崇仁. 新三萜及其皂苷化学结构的 NMR 研究 [J]. 波谱学杂志, 1996, 13(3): 231-238.
- [8] 欧阳明安, 汪汉卿, 苏军华, 等. 苦丁茶化学成分的结构研究 [J]. 天然产物研究与开发, 1997, 9(3): 19-23.
- [9] 刘韶, 秦勇, 杜方麓. 苦丁茶化学成分研究 [J]. 中国中药杂志, 2003, 28(9): 834-836.
- [10] 罗源生, 吴忠, 梁松庆. 苦丁茶中总黄酮和微量元素的研究 [J]. 广东微量元素科学, 1995, 2(5): 65-67.
- [11] 李建法, 胡六江, 吕金红, 等. 苦丁茶黄酮类化合物的提取与分析 [J]. 浙江林业科技, 2005, 25(1): 31.
- [12] 毋福海, 宋粉云, 曾艳红, 等. 苦丁茶挥发油化学成分的 GC-MS 分析 [J]. 广东药学, 2004, 14(3): 3.
- [13] 杨小生, 赵超, 周欣, 等. 广西苦丁茶的挥发油成分 [J]. 云南植物研究, 2002, 24(3): 406.
- [14] 欧阳明安, 汪汉卿. 苦丁茶冬青化学成分的结构研究 [J]. 天然产物研究与开发, 1997, 9(3): 19-23.
- [15] 白玉华, 于辉, 常乃丹, 等. 日本苦苣菜的化学成分 [J]. 中国药科大学学报, 2008, 39(3): 279-28.
- [16] 杨淑敏, 刘锡葵, 卿晨, 等. 水杨柳根的化学成分 [J]. 药学学报, 2007, 42(3): 292-296.
- [17] 林丽萍, 曲玮, 梁敬钰. 秃毛冬青茎的化学成分 [J].

- 中国天然药物, 2011, 9(3): 176-179.
- [18] 陈于澍, 商士斌. 丁座草化学成分研究 [J]. 植物学报, 1992, 34(11): 878-882.
- [19] 卢汝梅, 廖彭莹, 陆桂枝, 等. 茶茱萸化学成分研究 [J]. 中国实验方剂学杂志, 2011, 17(18): 104-106.
- [20] 潘 萍, 孙启时. 大叶紫珠的化学成分 [J]. 沈阳药科大学学报, 2006, 23(9): 565-567.
- [21] Ouyang M A, Kuo Y H. Water-soluble constituents from aerial roots of *Ficus microcarpa* [J]. *J Asian Nat Prod Res*, 2006, 8(7): 625-630.
- [22] 孙立立, 仲 英, 夏红旻, 等. 地榆炭化学成分研究 [J]. 中草药, 2013, 44(6): 646-650.
- [23] 周曦曦, 许琮明, 周 英, 等. 枸骨根的化学成分研究 [J]. 中药材, 2013, 36(2): 233-236.
- [24] 李小军, 袁 燕, 李 芝, 等. 苗药冠盖藤的化学成分研究 [J]. 中草药, 2014, 45(8): 1052-1055.
- [25] 高浩学, 丁安伟, 唐于平, 等. 葶茎的化学成分 [J]. 中国天然药物, 2009, 7(3): 196-198.
- [26] 张艳玲, 甘茂罗, 李 帅, 等. 大叶水团花茎枝的化学成分研究 [J]. 中国中药杂志, 2010, 35(10): 1261-1271.
- [27] 宋光西, 马玲云, 魏 锋, 等. 暴马子皮化学成分研究 [J]. 中国药学杂志, 2012, 47(24): 1979-1982.
- [28] 曾孝杰, 王国才, 吴 霞, 等. 山沉香化学成分研究 [J]. 中草药, 2013, 44(13): 1721-1725.
- [29] 吴 婷, 张晓琦, 王 英, 等. 毛冬青根的化学成分研究 [J]. 时珍国医国药, 2009, 20(12): 2923-2925.