

广西毛冬青的化学成分研究

张泉修¹, 刘艳丽¹, 李笑然¹, 许琼明^{1*}, 杨世林^{1,2}, 李多娇^{3*}

1. 苏州大学药学院, 江苏 苏州 215123

2. 江西中医药大学, 江西 南昌 330006

3. 康普药业股份有限公司, 湖南 长沙 410008

摘要: 目的 研究广西毛冬青 *Ilex pubescens* var. *kwangsiensis* 根的化学成分。方法 利用反复硅胶柱色谱法、Sephadex LH-20 凝胶柱色谱法、中压柱色谱法、高压快速制备色谱及半制备高效液相色谱等方法分离纯化, 通过理化常数和 NMR、MS 波谱等方法鉴定化合物结构。结果 从广西毛冬青甲醇提取物中分离得到 14 个化合物, 分别鉴定为丁香苷(1)、3,4-二羟基苯乙醇(2)、橄榄苦苷(3)、红景天苷(4)、木樨榄苷-11-甲酯(5)、(8E)-女贞子苷(6)、(8Z)-ligstroside(7)、oleoacteoside(8)、oleoside dimethyl ester(9)、olivil-4'-O-β-D-glucoside(10)、(+)-cyclo-olivil-6-O-β-D-glucoside(11)、(+)-cyclo-olivil-4'-O-β-D-glucoside(12)、ligstroside(13)、wilfordiol B(14)。结论 化合物 2、4、12~14 为首次从冬青属植物中分离得到, 化合物 1、3、5~11 为首次从本植物中分离得到。

关键词: 广西毛冬青; 3,4-二羟基苯乙醇; 橄榄苦苷; 红景天苷; ligstroside; wilfordiol B

中图分类号: R284.1 文献标志码: A 文章编号: 0253-2670(2017)09-1730-05

DOI: 10.7501/j.issn.0253-2670.2017.09.006

Chemical constituents from *Ilex pubescens*

ZHANG Quan-xiu¹, LIU Yan-li¹, LI Xiao-ran¹, XU Qiong-ming¹, YANG Shi-lin^{1,2}, LI Duo-jiao³

1. College of Pharmaceutical Science, Soochow University, Suzhou 215123, China

2. Jiangxi University of Traditional Chinese Medicine, Nanchang 330006, China

3. Kamp Pharmaceutical Co., Ltd., Changsha 410008, China

Abstract: Objective To investigate the chemical constituents from the roots of *Ilex pubescens*. **Methods** The chemical constituents were isolated and purified by repeated silica gel column chromatography, Sephadex LH-20 gel column chromatography, medium pressure column chromatography, high pressure flash chromatography, and semi-preparative HPLC, and their structures were elucidated on the basis of physico-chemical constants and spectral analysis. **Results** Fourteen compounds were identified as syringin (1), 3,4-dihydroxyphenyl ethanol (2), oleuropein (3), salidroside (4), oleoside 11-methyl ester (5), (8E)-nuezhenide (6), (8Z)-ligstroside (7), oleoacteoside (8), oleoside dimethyl ester (9), olivil-4'-O-β-D-glucoside (10), (+)-cyclo-olivil-6-O-β-D-glucoside (11), (+)-cyclo-olivil-4'-O-β-D-glucoside (12), ligstroside (13), and wilfordiol B (14). **Conclusion** Compounds 2, 4, and 12—14 are obtained from this genus for the first time, and compounds 1, 3, and 5—11 are obtained from this plant for the first time.

Key words: *Ilex pubescens* Hook. et Arn. var. *kwangsiensis* Hand. -Mazz.; 3,4-dihydroxyphenyl ethanol; oleuropein; salidroside; ligstroside; wilfordiol B

广西毛冬青 *Ilex pubescens* Hook. et Arn. var. *kwangsiensis* Hand. -Mazz. 为冬青科 (Aquifoliaceae) 冬青属 *Ilex* L. 植物, 为本属植物毛冬青 *Ilex pubescens* Hook. et Arn. var. 的变种, 主产于广西西部 (百色、凌云)、贵州南部 (荔波) 和云南东南部

(富宁、砚山); 生于海拔 550~1 410 m 的常绿阔叶林中^[1]。广西毛冬青味苦、湿, 性寒; 具有凉血、活血、通脉、消炎解毒的功效; 用于血栓闭塞性脉管炎、冠状动脉硬化性心脏病^[2-4]。文献报道毛冬青中主要含有黄酮、三萜皂苷、木脂素等多种化学成分

收稿日期: 2016-11-15

作者简介: 张泉修, 男, 硕士研究生。

*通信作者 许琼明, 男, 教授, 从事中药活性成分研究。E-mail: xuqiongming@suda.edu.cn

李多娇, 女, 工程师, 从事中药制剂的生产工作。E-mail: 552319671@qq.com

分^[3],而对广西毛冬青的研究却少见报道。本课题组对广西毛冬青的化学成分进行研究,分离得到14个化合物,分别鉴定为丁香苷(syringin, **1**)、3,4-二羟基苯乙醇(3,4-dihydroxyphenyl ethanol, **2**)、橄榄苦苷(oleuropein, **3**)、红景天苷(salidroside, **4**)、木樨榄苷-11-甲酯(oleoside-11-methyl ester, **5**)、(8E)-女贞子苷[(8E)-nuezhenide, **6**]、(8Z)-ligstroside(**7**)、oleoacteoside(**8**)、oleoside dimethyl ester(**9**)、olivil-4'-O- β -D-glucoside(**10**)、(+)-cyclo-olivil-6-O- β -D-glucoside(**11**)、(+)-cyclo-olivil-4'-O- β -D-glucoside(**12**)、ligstroside(**13**)、wilfordiol B(**14**)。其中化合物**2**、**4**、**12**~**14**为首次从冬青属植物中分离得到,**1**、**3**、**5**~**11**为首次从本植物中分离得到。

1 仪器与材料

Bruker AVANCE III 600 核磁共振仪(德国布鲁克公司); QTrap 4500+型质谱仪(加拿大 AB SCIEX); 中高压快速制备色谱仪(苏州本草天成生物技术有限公司); 半制备高效液相色谱仪(LC-20AT, SPD-20A, 日本岛津公司); C₁₈半制备色谱柱(250 mm×10 mm, 5 μ m, 美国 kromsil 公司); Sephadex LH-20 凝胶(美国 GE 公司); EL204 电子天平[梅特勒-托利多仪器(上海)有限公司]; 冷冻干燥机(东京理化器械独资工厂); 旋转蒸发器(东京理化器械独资工厂); 化学试剂(分析纯, 国药集团化学试剂有限公司); HSGF₂₅₄薄层色谱硅胶板(烟台江友硅胶开发有限公司); 各种柱色谱用硅胶均为青岛海洋化工有限公司出品。

广西毛冬青采自广西省凌云县,由江苏省苏州大学药学院李笑然教授鉴定为广西毛冬青 *Ilex pubescens* Hook. et Arn. var. *kwangsiensis* Hand.-Mazz. 的根。药材标本(141008)保存于苏州大学药学院标本室。

2 提取与分离

广西毛冬青药材 50 kg 粉碎,加 8 倍量工业甲醇浸提 3 次,每次 48 h,每隔 3 h 搅拌 1 次,滤过,滤液浓缩,蒸干,即得药材甲醇提取液流浸膏。用适量蒸馏水将浸膏分散,分别依次用石油醚、醋酸乙酯多次萃取,各部分萃取液经减压回收溶剂,得石油醚萃取物 512 g,醋酸乙酯萃取物 800 g。将醋酸乙酯萃取物经硅胶柱色谱(200~300 目),依次用二氯甲烷-甲醇(100:0、90:10、80:20、70:30、50:50、0:100)洗脱,得到 6 个部位 Fr. 1~6。Fr. 2 经硅胶柱色谱(200~300 目),依次用二氯

甲烷-甲醇(98:2、96:4、94:6、93:7、92:8、90:10)洗脱,得到 6 个部分 Fr. 2-1~2-6。Fr. 2-2 通过 Sephadex LH-20 柱色谱及半制备高效液相色谱分离得到化合物 **1**(39 mg)、**2**(45 mg)和 **4**(58 mg)。Fr. 2-5 通过 Sephadex LH-20 柱色谱及半制备高效液相色谱分离得到化合物 **10**(29 mg)和 **11**(15 mg); Fr. 2-6 通过 Sephadex LH-20 柱色谱及半制备高效液相色谱分离得到化合物 **12**(28 mg)和 **14**(12 mg)。Fr. 3 经中压 ODS 柱色谱,依次用甲醇-水(20:80、30:70、40:60、50:50、60:40、80:20、100:0)洗脱,得到 7 个部分 Fr. 3-1~3-7。Fr. 3-4 通过高压快速制备色谱分离得到化合物 **3**(35 mg)和 **5**(52 mg)。Fr. 3-5 通过高压快速制备色谱分离得到化合物 **6**(48 mg)和 **7**(128 mg)。Fr. 3-6 通过高压快速制备色谱分离得到化合物 **8**(145 mg)、**9**(25mg)和 **13**(65 mg)。

3 结构鉴定

化合物 **1**: 白色粉末(甲醇); ESI-MS m/z : 371 [M-H]⁻, 分子式为 C₁₇H₂₄O₉。¹H-NMR (600 MHz, CD₃OD) δ : 6.75 (2H, s, H-3, 5), 6.54 (1H, d, J = 15.8 Hz, H-7), 6.34 (1H, dt, J = 5.6, 15.8 Hz, H-8), 4.86 (1H, d, J = 7.6 Hz, H-1'), 4.22 (2H, dd, J = 5.6, 1.4 Hz, H-2, 9), 3.82 (6H, s, 2×OCH₃), 3.78 (1H, dd, $J_{6'a, 6'b}$ = 12.0 Hz, $J_{6'a, 5}$ = 2.4 Hz, H-6'a), 3.66 (1H, dd, $J_{6'a, 6'b}$ = 12.0 Hz, $J_{6'b, 5'}$ = 5.2 Hz, H-6'b), 3.48 (1H, m, H-3'), 3.42 (2H, m, H-4', 5'), 3.22 (1H, m, H-2'); ¹³C-NMR (150 MHz, CD₃OD) δ : 154.8 (C-2, 6), 136.5 (C-1), 135.8 (C-4), 131.8 (C-8), 130.6 (C-7), 106.1 (C-3, 5), 105.9 (C-1'), 78.9 (C-3'), 78.4 (C-5'), 76.3 (C-2'), 71.9 (C-4'), 64.1 (C-9), 63.2 (C-6'), 57.6 (2×OCH₃)。以上波谱数据与文献报道一致^[5],故鉴定化合物 **1** 为丁香苷。

化合物 **2**: 淡黄色油状物(甲醇); ESI-MS m/z : 154 [M]⁺, 分子式为 C₈H₁₀O₃。¹H-NMR (600 MHz, CD₃OD) δ : 6.69 (1H, d, J = 2.0 Hz, H-2), 6.70 (1H, d, J = 8.0 Hz, H-5), 6.52 (1H, dd, J = 8.0, 2.0 Hz, H-6), 2.64 (2H, t, J = 6.5 Hz, H-7), 3.64 (2H, td, J = 6.5, 5.5 Hz, H-8), 3.66 (1H, t, J = 5.5 Hz, 8-OH); ¹³C-NMR (150 MHz, CD₃OD) δ : 131.6 (C-1), 115.6 (C-2), 145.3 (C-3), 143.7 (C-4), 116.5 (C-5), 120.7 (C-6), 39.4 (C-7), 63.9 (C-8)。以上数据与文献报道一致^[6],故鉴定化合物 **2** 为 3,4-二羟基苯乙醇。

化合物 **3**: 白色粉末(甲醇); ESI-MS m/z : 563

[M+Na]⁺, 分子式为 C₂₅H₃₂O₁₃。 ¹H-NMR (600 MHz, CD₃OD) δ: 5.92 (1H, brs, H-1), 7.46 (1H, s, H-3), 3.95 (1H, dd, *J* = 4.0, 9.5 Hz, H-5), 2.40 (1H, dd, *J* = 14.5, 9.5 Hz, H-6α), 2.68 (1H, dd, *J* = 14.5, 4.0 Hz, H-6β), 6.02 (1H, qd, *J* = 7.5, 1.0 Hz, H-8), 1.67 (3H, dd, *J* = 7.5, 1.5 Hz, H-10), 4.06~4.18 (2H, dt, *J* = 11.0, 7.0 Hz, H-α), 2.75 (2H, t, *J* = 7.0 Hz, H-β), 3.68 (3H, s, OCH₃), 6.75 (1H, d, *J* = 2.0 Hz, H-2'), 6.73 (1H, d, *J* = 8.5 Hz, H-5'), 6.56 (1H, dd, *J* = 2.0, 8.5 Hz, H-6'), 4.84 (1H, d, *J* = 7.5 Hz, H-1''), 3.34~3.48 (4H, overlap, H-2''~5''), 3.70 (1H, dd, *J* = 11.5, 2.5 Hz, H-6''α), 3.86 (1H, dd, *J* = 11.5, 5.5 Hz, H-6''β); ¹³C-NMR (150 MHz, CD₃OD) δ: 94.6 (C-1), 154.2 (C-3), 109.2 (C-4), 31.4 (C-5), 40.7 (C-6), 171.7 (C-7), 124.1 (C-8), 130.4 (C-9), 13.5 (C-10), 167.2 (C-11), 66.1 (C-α), 35.0 (C-β), 51.5 (OCH₃), 130.4 (C-1'), 116.1 (C-2'), 145.8 (C-3'), 144.5 (C-4'), 116.8 (C-5'), 121.1 (C-6'), 100.6 (C-1''), 74.2 (C-2''), 77.8 (C-3''), 71.5 (C-4''), 77.9 (C-5''), 62.9 (C-6'')。以上数据与文献报道一致^[7], 故鉴定化合物 **3** 为橄榄苦苷。

化合物 **4**: 白色簇晶 (甲醇); ESI-MS *m/z*: 323 [M+Na]⁺, 分子式为 C₁₄H₂₀O₇。 ¹H-NMR (600 MHz, CD₃OD) δ: 7.03 (2H, d, *J* = 8.1 Hz, H-4, 8), 6.68 (2H, d, *J* = 8.1 Hz, H-5, 7), 4.27 (1H, d, *J* = 7.8 Hz, H-1'), 3.20~4.01 (7H, m, H-2, 2', 6'), 2.80 (2H, t, *J* = 7.8 Hz, H-3', 5'); ¹³C-NMR (150 MHz, CD₃OD) δ: 71.5 (C-1), 36.3 (C-2), 130.7 (C-3), 130.9 (C-4, 8), 116.1 (C-5, 7), 156.6 (C-6), 104.2 (C-1'), 75.0 (C-2'), 77.8 (C-3'), 72.0 (C-4'), 78.0 (C-5'), 62.7 (C-6')。以上数据与文献报道一致^[8], 故鉴定化合物 **4** 为红景天苷。

化合物 **5**: 白色粉末 (甲醇); ESI-MS *m/z*: 427 [M+Na]⁺, 分子式为 C₁₇H₂₄O₁₁。 ¹H-NMR (600 MHz, CD₃OD) δ: 5.94 (1H, brs, H-1), 7.44 (1H, s, H-3), 3.83 (1H, dd, *J* = 12.0, 2.0 Hz, H-5), 6.00 (1H, q, *J* = 6.0 Hz, H-8), 1.73 (3H, d, *J* = 6.0 Hz, H-10), 3.66 (3H, s, OCH₃), 4.75 (1H, d, *J* = 7.5 Hz, H-1), 3.83 (1H, dd, *J* = 12.0, 4.0 Hz, H-6α), 3.59 (1H, m, H-6β), 3.19~3.35 (6H, m, H-2~5, 6α, 6β); ¹³C-NMR (150 MHz, CD₃OD) δ: 95.4 (C-1), 154.7 (C-3), 110.7 (C-4), 32.7 (C-5), 40.2 (C-6), 175.4 (C-7), 123.9 (C-8), 131.3 (C-9), 13.8 (C-10), 168.1 (C-11), 101.1 (C-1'), 74.8 (C-2'), 78.4 (C-3'), 71.5 (C-4'), 78.0 (C-5'), 62.8 (C-6')。以上数据与文献报道一致^[7], 故鉴定化合物

5 为木樨榄苷-11-甲酯。

化合物 **6**: 白色粉末 (甲醇); ESI-MS *m/z*: 709 [M+Na]⁺, 分子式为 C₃₁H₄₂O₁₇。 ¹H-NMR (600 MHz, CD₃OD) δ: 5.82 (1H, brs, H-1), 7.42 (1H, s, H-3), 3.92 (1H, dd, *J* = 5.0, 9.0 Hz, H-5), 2.42 (1H, dd, *J* = 14.0, 9.0 Hz, H-6α), 2.67 (1H, dd, *J* = 14.0, 5.0 Hz, H-6β), 6.02 (1H, qd, *J* = 7.0, 2.0 Hz, H-8), 1.67 (3H, dd, *J* = 7.0, 1.5 Hz, H-10), 3.63~3.84 (2H, dt, *J* = 11.5, 7.5 Hz, H-α), 2.74 (2H, t, *J* = 7.5 Hz, H-β), 3.58 (3H, s, OCH₃), 6.94 (2H, d, *J* = 8.5 Hz, H-2', 6'), 6.58 (2H, d, *J* = 8.5 Hz, H-3', 5'), 4.21 (1H, d, *J* = 8.0 Hz, H-1''), 3.10~3.28 (8H, overlap, H-2''~5'', 2'''~5'''), 4.12 (1H, dd, *J* = 12.0, 6.0 Hz, H-6''α), 4.25 (1H, dd, *J* = 12.0, 2.0 Hz, H-6''β), 4.71 (1H, d, *J* = 8.0 Hz, H-1'''), 3.56 (1H, overlap, H-6'''α), 3.77 (1H, dd, *J* = 12.0, 2.0 Hz, H-6'''β); ¹³C-NMR (150 MHz, CD₃OD) δ: 95.2 (C-1), 155.2 (C-3), 109.4 (C-4), 31.8 (C-5), 41.3 (C-6), 173.0 (C-7), 124.9 (C-8), 130.5 (C-9), 13.8 (C-10), 168.7 (C-11), 72.2 (C-α), 36.4 (C-β), 52.0 (OCH₃), 130.7 (C-1'), 130.9 (C-2', 6'), 116.2 (C-3', 5'), 156.8 (C-4'), 104.4 (C-1''), 74.7 (C-2''), 77.9 (C-3''), 71.6 (C-4''), 75.1 (C-5''), 65.0 (C-6''), 100.9 (C-1'''), 74.9 (C-2'''), 78.4 (C-3'''), 71.5 (C-4'''), 77.9 (C-5'''), 62.9 (C-6''')。以上数据与文献报道一致^[7], 故鉴定化合物 **6** 为 (8*E*)-女贞子苷。

化合物 **7**: 白色粉末 (甲醇); ESI-MS *m/z*: 547 [M+Na]⁺, 分子式为 C₂₅H₃₂O₁₂。 ¹H-NMR (600 MHz, CD₃OD) δ: 6.03 (1H, brs, H-1), 7.45 (1H, s, H-3), 3.68 (2H, m, H-5, 6''α), 2.60 (1H, dd, *J* = 14.5, 8.5 Hz, H-6α), 2.87 (1H, dd, *J* = 14.5, 5.0 Hz, H-6β), 5.96 (1H, qd, *J* = 7.0, 1.2 Hz, H-8), 1.70 (3H, dd, *J* = 7.0, 1.6 Hz, H-10), 4.16 (2H, m, H-α), 2.80 (2H, t, *J* = 7.0 Hz, H-β), 3.68 (3H, s, OCH₃), 6.98 (2H, d, *J* = 8.5 Hz, H-2', 6'), 6.62 (2H, d, *J* = 8.5 Hz, H-3', 5'), 4.70 (1H, d, *J* = 8.0 Hz, H-1''), 3.20~3.38 (4H, overlap, H-2''~5''), 3.89 (1H, dd, *J* = 12.0, 2.0 Hz, H-6''β); ¹³C-NMR (150 MHz, CD₃OD) δ: 93.7 (C-1), 154.2 (C-3), 112.4 (C-4), 33.8 (C-5), 37.6 (C-6), 173.5 (C-7), 126.0 (C-8), 132.5 (C-9), 13.5 (C-10), 168.6 (C-11), 66.7 (C-α), 35.4 (C-β), 51.8 (OCH₃), 130.0 (C-1'), 130.9 (C-2', 6'), 116.2 (C-3', 5'), 157.2 (C-4'), 100.1 (C-1''), 74.8 (C-2''), 78.2 (C-3''), 71.6 (C-4''), 77.9 (C-5''), 62.8 (C-6'')。以上数据与文献报道一致^[7], 故鉴定化

合物 **7** 为 (8Z)-ligstroside。

化合物 **8**: 白色粉末 (甲醇); ESI-MS m/z : 1 033 $[M+Na]^+$, 分子式为 $C_{46}H_{58}O_{25}$ 。 1H -NMR (600 MHz, CD_3OD) δ : 5.55 (1H, brs, H-1), 7.39 (1H, s, H-3), 2.06 (1H, dd, $J = 16.5, 4.0$ Hz, H-6 α), 1.90 (1H, dd, $J = 16.5, 9.0$ Hz, H-6 β), 5.93 (1H, brq, $J = 7.0$ Hz, H-8), 1.62 (3H, dd, $J = 1.5, 7.5$ Hz, H-10), 6.64 (1H, d, $J = 2.0$ Hz, H-2'), 6.62 (1H, d, $J = 8.0$ Hz, H-5'), 6.50 (1H, dd, $J = 8.0, 2.0$ Hz, H-6'), 2.74 (2H, dt, $J = 8.0, 6.0$ Hz, H- β), 6.98 (1H, d, $J = 2.0$ Hz, H-2''), 6.98 (1H, d, $J = 8.5$ Hz, H-5''), 6.50 (1H, dd, $J = 8.5, 2.0$ Hz, H-6''), 7.54 (1H, d, $J = 16.0$ Hz, H-7''), 6.21 (1H, d, $J = 16.0$ Hz, H-8''), 4.84 (1H, d, $J = 7.5$ Hz, H-1'''), 4.33 (1H, d, $J = 8.0$ Hz, H-1'''), 4.80 (1H, d, $J = 2.0$ Hz, H-1'''), 1.00 (1H, d, $J = 6.0$ Hz, H-6''); ^{13}C -NMR (150 MHz, CD_3OD) δ : 95.5 (C-1), 155.1 (C-3), 109.2 (C-4), 30.7 (C-5), 40.9 (C-6), 172.9 (C-7), 124.6 (C-8), 130.8 (C-9), 13.7 (C-10), 168.7 (C-11), 51.9 (OCH₃), 131.4 (C-1'), 116.7 (C-2'), 144.7 (C-3'), 146.1 (C-4'), 117.1 (C-5'), 121.2 (C-6'), 72.3 (C- α), 36.6 (C- β), 127.5 (C-1''), 114.2 (C-2''), 150.0 (C-3''), 146.9 (C-4''), 116.3 (C-5''), 123.0 (C-6''), 148.2 (C-7''), 115.4 (C-8''), 168.1 (C-9''), 100.9 (C-1'''), 74.8 (C-2'''), 78.2 (C-3'''), 71.4 (C-4'''), 77.9 (C-5'''), 62.7 (C-6'''), 101.1 (C-1'''), 75.8 (C-2'''), 77.6 (C-3'''), 70.2 (C-4'''), 76.7 (C-5'''), 62.2 (C-6'''), 104.2 (C-1'''), 69.9 (C-2'''), 72.3 (C-3'''), 75.4 (C-4'''), 67.8 (C-5'''), 18.1 (C-6''')。以上数据与文献报道一致^[7], 故鉴定化合物 **8** 为 oleoacteoside。

化合物 **9**: 白色粉末 (甲醇); ESI-MS m/z : 441 $[M+Na]^+$, 分子式为 $C_{18}H_{26}O_{11}$ 。 1H -NMR (600 MHz, CD_3OD) δ : 5.90 (1H, s, H-1), 7.51 (1H, s, H-3), 3.97 (1H, dd, $J = 8.8, 4.4$ Hz, H-5), 2.72 (1H, dd, $J = 4.4, 14.0$ Hz, H-6 α), 2.42 (1H, dd, $J = 8.8, 14.0$ Hz, H-6 β), 6.09 (1H, q, $J = 7.2$ Hz, H-8), 1.72 (3H, d, $J = 7.2$ Hz, H-10), 3.62 (3H, s, 7-OCH₃), 3.70 (3H, s, 11-OCH₃), 4.79 (1H, d, $J = 7.6$ Hz, H-1'); ^{13}C -NMR (150 MHz, CD_3OD) δ : 95.0 (C-1), 155.0 (C-3), 109.2 (C-4), 31.8 (C-5), 41.0 (C-6), 173.3 (C-7), 124.7 (C-8), 130.2 (C-9), 13.6 (C-10), 168.4 (C-11), 52.2 (OCH₃-7), 51.9 (OCH₃-11), 100.7 (C-1'), 74.6 (C-2'), 78.3 (C-3'), 71.3 (C-4'), 78.8 (C-5'), 62.6 (C-6')。以上数据与文献报道一致^[9], 故鉴定化合物 **9** 为 oleoside dimethyl ester。

化合物 **10**: 白色粉末 (甲醇); ESI-MS m/z : 561 $[M+Na]^+$, 分子式为 $C_{26}H_{34}O_{12}$ 。 1H -NMR (600 MHz, CD_3OD) δ : 7.13 (1H, d, $J = 1.8$ Hz, H-2), 7.08 (1H, d, $J = 8.0$ Hz, H-5'), 6.99 (1H, d, $J = 1.8$ Hz, H-2'), 6.87 (1H, dd, $J = 8.0, 1.8$ Hz, H-6), 6.84 (1H, dd, $J = 8.0, 1.8$ Hz, H-6'), 6.73 (1H, d, $J = 8.0$ Hz, H-5), 4.72 (1H, d, $J = 7.2$ Hz, H-7), 3.86 (3H, s, 3'-OCH₃), 3.84 (3H, s, 3-OCH₃), 3.80 (1H, m, H-9b), 3.80 (1H, d, $J = 9.0$ Hz, H-9'b), 3.73 (1H, m, H-9a), 3.59 (1H, d, $J = 9.0$ Hz, H-9a'), 3.03 (1H, d, $J = 13.6$ Hz, H-7'b), 2.95 (1H, d, $J = 13.6$ Hz, H-7'a), 2.30 (1H, m, H-8); ^{13}C -NMR (150 MHz, CD_3OD) δ : 150.4 (C-3'), 149.0 (C-3), 147.3 (C-4), 146.7 (C-4'), 135.3 (C-1), 134.1 (C-1'), 124.0 (C-6'), 120.8 (C-6), 117.8 (C-5'), 116.2 (C-2'), 115.7 (C-5), 111.5 (C-2), 103.0 (C-1''), 85.8 (C-7), 82.5 (C-8'), 78.2 (C-5''), 77.9 (C-9'), 77.8 (C-3''), 75.0 (C-2''), 71.4 (C-4''), 62.5 (C-6''), 62.0 (C-8), 60.7 (C-9), 56.7 (3'-OCH₃), 56.3 (3-OCH₃), 40.7 (C-7')。以上数据与文献报道一致^[10], 故鉴定化合物 **10** 为 olivil-4'-O- β -D-glucoside。

化合物 **11**: 白色粉末 (甲醇); ESI-MS m/z : 561 $[M+Na]^+$, 分子式为 $C_{26}H_{34}O_{12}$ 。 1H -NMR (600 MHz, CD_3OD) δ : 2.57 (1H, d, $J = 17.0$ Hz, H-1 α), 3.19 (1H, d, $J = 17.0$ Hz, H-1 β), 2.03 (1H, d, $J = 12.0$ Hz, H-3), 4.02 (1H, d, $J = 12.0$ Hz, H-4), 6.46 (1H, s, H-5), 6.65~6.66 (2H, s, H-8, 2'), 6.61 (1H, dd, $J = 8.0, 2.0$ Hz, H-6'), 6.70 (1H, d, $J = 8.0$ Hz, H-5'), 3.75 (6H, s, 2 $\times$ OCH₃), 4.30 (1H, d, $J = 8.0$ Hz, H-1'), 3.21~3.34 (4H, m, H-2'~5'), 3.53 (1H, dd, $J = 11.0, 3.5$ Hz, H-6' α), 3.59 (1H, dd, $J = 11.0, 1.5$ Hz, H-6' β); ^{13}C -NMR (150 MHz, CD_3OD) δ : 40.0 (C-1), 74.9 (C-2), 47.3 (C-3), 45.0 (C-4), 119.1 (C-5), 146.2 (C-6), 148.8 (C-7), 113.8 (C-8), 129.8 (C-9), 134.1 (C-10), 56.4, 55.8 (2 $\times$ OCH₃), 69.4 (C-2a), 60.9 (C-3a), 138.2 (C-1'), 113.9 (C-2'), 149.1 (C-3'), 146.2 (C-4'), 116.1 (C-5'), 123.6 (C-6'), 103.4 (C-1''), 74.6 (C-2''), 78.0 (C-3''), 70.8 (C-4''), 77.9 (C-5''), 62.0 (C-6'')。以上数据与文献报道一致^[10], 故鉴定化合物 **11** 为 (+)-cyclo-olivil-6-O- β -D-glucoside。

化合物 **12**: 白色粉末 (甲醇); ESI-MS m/z : 561 $[M+Na]^+$, 分子式为 $C_{26}H_{34}O_{12}$ 。 1H -NMR (600 MHz, CD_3OD) δ : 6.73 (1H, d, $J = 8.1$ Hz, H-5), 6.67 (2H, m, H-2, 2'), 6.63 (1H, dd, $J = 8.1, 2.0$ Hz, H-6), 6.47 (1H,

s, H-5'), 4.31 (1H, d, $J = 7.9$ Hz, H-1'), 4.03 (1H, d, $J = 11.8$ Hz, H-7), 3.77 (3H, s, 3'-OCH₃), 3.74 (3H, s, 3-OCH₃), 3.24 (1H, d, $J = 16.2$ Hz, H-1 α), 2.61 (1H, d, $J = 16.2$ Hz, H-1 β), 2.03 (1H, m, H-8); ¹³C-NMR (150 MHz, CD₃OD) δ : 149.1 (C-3), 148.8 (C-3'), 146.2 (C-4), 146.1 (C-4'), 138.2 (C-1), 134.0 (C-1'), 129.8 (C-6'), 123.6 (C-6), 119.1 (C-5'), 116.1 (C-5), 113.9 (C-2), 113.7 (C-2'), 103.4 (C-1''), 77.9 (C-5''), 77.8 (C-3''), 74.9 (C-8'), 74.6 (C-2''), 70.8 (C-4''), 69.3 (C-9'), 62.0 (C-6''), 60.8 (C-9), 56.8 (C-3-OCH₃), 56.4 (C-3'-OCH₃), 47.2 (C-8), 45.0 (C-7), 39.9 (C-7'). 以上数据与文献报道一致^[11], 故鉴定化合物 **12** 为 (+)-cyclo-olivil-4'-O- β -D-glucoside。

化合物 **13**: 白色粉末 (甲醇); ESI-MS m/z : 547 [M+Na]⁺, 分子式为 C₂₅H₃₂O₁₂。 ¹H-NMR (600 MHz, CD₃OD) δ : 5.86 (1H, s, H-1), 7.50 (1H, s, H-3), 3.83 (1H, dd, $J = 9.5, 4.0$ Hz, H-5), 2.61 (1H, dd, $J = 14.5, 4.0$ Hz, H-6b), 2.39 (1H, dd, $J = 14.5, 9.5$ Hz, H-6a), 5.95 (1H, dd, $J = 13.5, 7.0$ Hz, H-8), 1.60 (3H, dd, $J = 7.0, 1.0$ Hz, H-10), 3.67 (3H, s, -OCH₃), 4.66 (1H, d, $J = 8.0$ Hz, H-1'), 4.21 (1H, dt, $J = 10.8, 6.9$ Hz, H-1'a), 4.07 (1H, dt, $J = 10.8, 6.9$ Hz, H-1'b), 2.74 (2H, t, $J = 7.0$ Hz, H-2''), 7.01 (2H, d, $J = 8.5$ Hz, H-4'', 8''), 6.67 (2H, dd, $J = 8.5, 2.0$ Hz, H-5'', 7''); ¹³C-NMR (150 MHz, CD₃OD) δ : 93.0 (C-1), 153.5 (C-3), 107.8 (C-4), 30.2 (C-5), 40.0 (C-6), 170.8 (C-7), 123.1 (C-8), 129.2 (C-9), 13.0 (C-10), 166.3 (C-11), 99.1 (C-1'), 73.4 (C-2'), 76.6 (C-3'), 70.0 (C-4'), 77.4 (C-5'), 61.2 (C-6'), 51.3 (-OCH₃), 65.1 (C-1''), 33.6 (C-2''), 127.9 (C-3''), 129.8 (C-4''), 115.2 (C-5''), 155.9 (C-6''), 115.2 (C-7''), 129.8 (C-8'')。以上数据与文献报道一致^[12], 故鉴定化合物 **13** 为 ligstroside。

化合物 **14**: 浅黄色油状物 (甲醇); ESI-MS m/z : 493 [M+Na]⁺, 分子式为 C₁₉H₂₄O₈。 ¹H-NMR (600 MHz, CD₃OD) δ : 6.93 (1H, d, $J = 1.0$ Hz, H-2), 6.69 (1H, d, $J = 8.0$ Hz, H-5), 6.73 (1H, dd, $J = 8.0, 1.0$ Hz, H-6), 4.86 (1H, d, $J = 4.5$ Hz, H-7), 4.14 (1H, m, H-8), 3.83 (1H, dd, $J = 12.0, 5.5$ Hz, H-9a), 3.48 (1H, dd,

$J = 12.0, 3.5$ Hz, H-9b), 6.64 (2H, s, H-2', 6'), 4.50 (2H, s, H-7'), 3.78 (3H, s, 3-OCH₃), 3.77 (6H, s, 3', 5'-OCH₃); ¹³C-NMR (150 MHz, CD₃OD) δ : 133.8 (C-1), 111.4 (C-2), 148.7 (C-3), 146.8 (C-4), 115.8 (C-5), 120.6 (C-6), 74.0 (C-7), 87.6 (C-8), 61.4 (C-9), 139.2 (C-1'), 105.2 (C-2'), 154.5 (C-3'), 135.8 (C-4'), 154.5 (C-5'), 105.2 (C-6'), 65.2 (C-7'), 56.4 (OCH₃-3), 56.6 (OCH₃-3', 5')。以上数据与文献报道一致^[13], 故鉴定化合物 **14** 为 wilfordiol B。

参考文献

- [1] 中国科学院中国植物志编辑委员会. 中国植物志 [M]. 北京: 科学出版社, 1999.
- [2] 解军波, 李 萍. 冬青属植物化学成分及药理活性研究进展 [J]. 中草药, 2002, 33(1): 85-88.
- [3] 熊友香, 李丧罗, 宪 堂. 毛冬青的化学成分、药理作用研究进展 [J]. 中药材, 2002, 25(5): 371-374.
- [4] 林丽萍, 梁敬钰, 吕 晔. 毛冬青中有效成分的分离及其对两种主要口腔致病菌的抑制作用 [J]. 药物评价研究, 2013, 36(6): 435-438.
- [5] 钱正明, 李会军, 李 萍, 等. 红花忍冬的化学成分研究 [J]. 中国药学杂志, 2007, 43(15): 1132-1134.
- [6] 薛 震, 李 帅, 石建功, 等. 山慈菇 *Cremastra appendiculata* 化学成分 [J]. 中国中药杂志, 2005, 30(7): 511-513.
- [7] 杨 鑫, 丁 怡, 张东明. 毛冬青中环烯醚萜苷类化合物的分离与鉴定 [J]. 中国药物化学杂志, 2007, 77(3): 173-177.
- [8] 周凌云, 张祥华, 陈昌祥. 丽江产红景天的化学成分研究 [J]. 天然产物研究与开发, 2004, 16(5): 410-414.
- [9] 冯志毅, 冯 静, 崔 瑛. 女贞子的化学成分研究 [J]. 中国药学杂志, 2011, 46(4): 259-262.
- [10] 杨 鑫, 丁 怡, 张东明. 毛冬青中木质素苷类化合物的研究 [J]. 中国中药杂志, 2007, 32(13): 1303-1305.
- [11] 张 杨, 赵毅民. 茉莉根化学成分研究 [J]. 解放军药学报, 2006, 22(4): 279-281.
- [12] Liu J, Xu B, Takahiro M, et al. Chemical structures of constituents from the flowers of *Osmanthus fragrans* var. *arantiacus* [J]. *J Nat Med*, 2014, 69(1): 135-141.
- [13] Cao X, Li C J, Yang J Z, et al. Four new neolignans from the leaves of *Tripterygium wilfordii* [J]. *Fitoterapia*, 2011, 83(2): 343-347.