

华中枸骨根化学成分研究

路艳霞¹, 阳航¹, 石好¹, 李路军^{1,2*}, 胡泽华³, 邓雪莹¹, 易英韬¹, 孙可可¹

1. 药物高通量筛选国家与地方联合工程研究中心, 生物催化与酶工程国家重点实验室, 中药生物技术湖北省重点实验室, 湖北大学, 湖北 武汉 430062
2. 甘肃百草中药材种植有限公司, 甘肃 兰州 730102
3. 湖北民族大学 医学部, 湖北 恩施 445000

摘要: 目的 研究华中枸骨 *Ilex centrochinensis* 根的化学成分。方法 运用硅胶、Sephadex LH-20, ODS 柱色谱及半制备 HPLC 等方法进行分离纯化, 并通过 NMR 等波谱技术和理化性质鉴定结构。结果 从华中枸骨根中分离得到 13 个化合物, 分别鉴定为 11-羧基- α -香树醇-3 β -棕榈酸酯 (1)、3 β -乙酰氧基-28-羟基-12-烯-乌苏烷 (2)、儿茶酚 (3)、4-乙基儿茶酚 (4)、2,4,6-三甲氧基苯酚 (5)、3-(4-羟基-3,5-二甲氧基苯基)-1,2-丙二醇 (6)、3-(4-羟基-3-甲氧基苯基)-1,2-丙二醇 (7)、3,4-二甲氧基苯酚 (8)、3,4-二羟基苯丙酸甲酯 (9)、3 β ,19 α ,23-三羟基-20 α (H)-乌苏-12-烯-28-酸 3 β -O- α -L-吡喃阿拉伯糖 (10)、(+)-1-羟基松脂醇-1-O- β -D-葡萄糖苷 (11)、3 β -O-[α -L-吡喃鼠李糖(1 $\rightarrow$ 2)- α -L-吡喃阿拉伯糖]-坡模酸 (12)、rotundioic acid (13)。结论 所有化合物均为首次从华中枸骨中分离得到, 其中 4~9 为首次从冬青属植物中分离得到。

关键词: 华中枸骨; 11-羧基- α -香树醇-3 β -棕榈酸酯; 3-(4-羟基-3,5-二甲氧基苯基)-1,2-丙二醇; (+)-1-羟基松脂醇-1-O- β -D-葡萄糖苷

中图分类号: R284.1

文献标志码: A

文章编号: 0253-2670(2021)22-6790-06

DOI: 10.7501/j.issn.0253-2670.2021.22.003

Chemical constituents from roots of *Ilex centrochinensis*

LU Yan-xia¹, YANG Hang¹, SHI Yu¹, LI Lu-jun^{1,2}, HU Ze-hua³, DENG Xue-ying¹, YI Ying-tao¹, SUN Ke-ke¹

1. National & Local Joint Engineering Research Center of High-throughput Drug Screening technology, State Key Laboratory of Biocatalysis and Enzyme Engineering, Hubei Key Laboratory of Biotechnology of Chinese Traditional Medicine, Hubei University, Wuhan 430062, China
2. Gansu Herbal Medicine Planting Co., Ltd., Lanzhou 730102, China
3. Medical School, Hubei Minzu University, Enshi 445000, China

Abstract: **Objective** To investigate the chemical constituents from the roots of *Ilex centrochinensis*. **Methods** The chemical constituents were isolated and purified by silica gel, Sephadex LH-20, ODS and semi-prepared high performance liquid chromatography and their structures were elucidated on the basis of NMR technique and physicochemical property. **Results** Thirteen compounds were obtained from the roots of *I. centrochinensis*, and named as 11-carbonyl- α -amyrin-3 β -palmitate (1), 3 β -acetoxy-28-hydroxy-12-ene-urs (2), catechol (3), 4-ethyl catechol (4), 2,4,6-trimethoxyphenol (5), 3-(4-hydroxy-3,5-dimethoxyphenyl)propane-1,2-diol (6), 3-(4-hydroxy-3-methoxyphenyl)propane-1,2-diol (7), 3,4-dimethoxyphenol (8), 3,4-dihydroxybenzenepropionic acid methyl ester (9), 3 β ,19 α ,23-trihydroxy-20 α (H)-urs-12-en-28-oic acid 3 β -O- α -L-arabinopyranoside (10), (+)-1-hydroxypinoresinol-1-O- β -D-glucoside (11), 3 β -O-[α -L-rhamnopyranosyl(1 $\rightarrow$ 2)- α -L-arabinopyranosyl]-pomolic acid (12), rotundioic acid (13). **Conclusion** All compounds were isolated from *I. centrochinensis* for the first time, and compounds 4~9 were isolated from *Ilex* for the first time.

收稿日期: 2021-03-12

基金项目: 国家自然科学基金资助项目 (81560703); 深圳市基础研究计划自由探索项目 (JCYJ20170306171157738); 药物高通量筛选技术国家地方联合工程研究中心开放基金 (M20181007, M20202003); 药 “荆楚卓越人才” 协同育人计划大学生创新训练计划项目 (M20191002)

作者简介: 路艳霞 (1996—), 女, 硕士研究生, 研究方向为天然产物活性成分研究。

***通信作者:** 李路军 (1974—), 副教授。E-mail: lilujunhuda@163.com

Key words: *Ilex centrochinensis* S. Y. Hu; 11-carbonyl- α -amyrin-3 β -palmitate; 3-(4-hydroxy-3,5-dimethoxyphenyl)propane-1,2-diol; (+)-1-hydroxypinoresinol-1-*O*- β -D-glucoside

华中枸骨 *Ilex centrochinensis* S. Y. Hu, 又名针齿冬青, 为冬青科 (Aquifoliaceae) 冬青属 *Ilex* L. 植物, 叶和根入药, 其叶在我国某些地区被用作苦丁茶的原料^[1], 根具有清热解毒、祛风祛湿作用, 为常用土家族药物, 用于治疗类风湿性关节炎^[2]。目前对其叶的研究比较多, 林立冬等^[3-5]从华中枸骨叶中分离鉴定出多个三萜和黄酮类化合物。本研究室前期研究证实其叶具有很强的抗炎和自由基清除作用^[6], 并从中分离得到多个新的黄烷类成分^[7-10]。但对其根的研究鲜有报道, 为了进一步深入研究该植物资源, 完善其根的药效物质基础, 本研究对其根的化学成分进行研究, 从其 95%乙醇提取物中分离得到 13 个化合物, 分别鉴定为 11-羧基- α -香树醇-3 β -棕榈酸酯 (11-carbonyl- α -amyrin-3 β -palmitate, **1**)、3 β -乙酰氧基-28-羟基-12-烯-乌苏烷 (3 β -acetoxyl-28-hydroxy-12-ene-urs, **2**)、儿茶酚 (catechol, **3**)、4-乙基儿茶酚 (4-ethyl catechol, **4**)、2,4,6-三甲氧基苯酚 (2,4,6-trimethoxyphenol, **5**)、3-(4-羟基-3,5-二甲氧基苯基)-1,2-丙二醇 [3-(4-hydroxy-3,5-dimethoxyphenyl)propane-1,2-diol, **6**]、3-(4-羟基-3-甲氧基苯基)-1,2-丙二醇 [3-(4-hydroxy-3-methoxyphenyl)propane-1,2-diol, **7**]、3,4-二甲氧基苯酚 (3,4-dimethoxyphenol, **8**)、3,4-二羟基苯丙酸甲酯 (3,4-dihydroxybenzenepropionic acid methyl ester, **9**)、3 β ,19 α ,23-三羟基-20 α (*H*)-乌苏-12-烯-28-酸 3 β -*O*- α -L-吡喃阿拉伯糖 [3 β ,19 α ,23-trihydroxy-20 α (*H*)-urs-12-en-28-oic acid 3 β -*O*- α -L-arabinopyranoside, **10**]、(+)-1-羟基松脂醇-1-*O*- β -D-葡萄糖苷 [(+)-1-hydroxypinoresinol-1-*O*- β -D-glucoside, **11**]、3 β -*O*-[α -L-吡喃鼠李糖(1 $\rightarrow$ 2)- α -L-吡喃阿拉伯糖]-坡模酸 (3 β -*O*-[α -L-rhamnopyranosyl (1 $\rightarrow$ 2)- α -L-arabinopyranosyl]-pomolic acid, **12**)、rotundioic acid (**13**)。所有化合物均为首次从华中枸骨中分离得到, 其中化合物 **4**~**9** 为首次从冬青属植物中分离得到。

1 仪器与材料

Bruker 400M、500M 核磁共振仪 (瑞士 Bruker 公司); Q-Exactive 四级杆-静电场轨道阱高分辨质谱 (美国 Thermo Fisher Scientific 公司); LCMS-8040 三重四级杆液质联用仪 (日本岛津); LC-20AR 半制备型高效液相和 LC-20AD 分析型高效液相 (日

本岛津); EZ Purifier 中低压制备色谱 (利穗科技有限公司); RE-5298 旋转蒸发仪 (上海亚荣生化仪器场); SHZ-D (III) 循环水式真空泵和 DLSB-5L/20 低温冷却液循环泵 (巩义市予华仪器责任有限公司); DTD-6 超声波清洗机 (鼎泰生化科技设备制造有限公司); FA2004B 电子天平 (上海天美天平仪器有限公司); GF₂₅₄ 薄层色谱硅胶板和柱色谱硅胶 (青岛海洋化工); 0.3 mm 毛细管 (华西医科大学仪器厂); D-101 大孔树脂 (天津市海光化工有限公司); Sephadex LH-20 (GE 公司); 分析型色谱柱用 Shim-pack GIST C₁₈ (250 mm $\times$ 4.6 mm, 5 μ m); 半制备型色谱柱用 YMC-Pack ODS-A (250 mm $\times$ 10 mm, 5 μ m) 和 Shim-pack GIST (C₁₈, 250 mm $\times$ 10 mm, 5 μ m); 有机溶剂除色谱用甲醇为色谱级试剂, 其余均为分析纯。

实验用华中枸骨根采自湖北省恩施州建始县, 经湖北民族大学郜红利教授鉴定为华中枸骨 *I. centrochinensis* S. Y. Hu 的干燥根, 标本 (ICR20150615) 保存于湖北大学中药生物技术湖北省重点实验室。

2 提取与分离

华中枸骨根 5 kg, 适当粉碎后加 6 倍量 95%乙醇浸提 3 次, 每次 3 d, 合并提取液, 减压浓缩得到总浸膏 (255.5 g), 用适量水混悬, 依次用石油醚、醋酸乙酯、正丁醇等比例萃取 3 次, 萃取液减压浓缩旋干后, 分别得石油醚部位浸膏 (3.2 g)、醋酸乙酯部位浸膏 (23.6 g) 和正丁醇部位浸膏 (138.8 g)。

取醋酸乙酯部位浸膏 (23.6 g) 经 (200~300 目) 硅胶柱色谱进行分离, 以石油醚-醋酸乙酯 (100:0~83:17)、二氯甲烷-甲醇 (100:0~0:100) 依次进行梯度洗脱, 得 11 个流分 Fr. 1~11。Fr. 1 经重结晶 (二氯甲烷) 得到化合物 **1** (30.0 mg), Fr. 2 经硅胶柱分离, 以石油醚-醋酸乙酯 (20:1~1:1) 梯度洗脱, 得 7 个次级流分 (Fr. 2.1~2.7), Fr. 2.4 经 sephadex LH-20 凝胶柱二氯甲烷-甲醇 (1:1) 洗脱及重结晶 (石油醚-醋酸乙酯) 得到化合物 **2** (6.2 mg)。Fr. 3 经 HPLC (20%甲醇, t_R =35.0 min) 制备得到化合物 **3** (6.8 mg)。Fr. 4 经硅胶柱分离, 以石油醚-醋酸乙酯 (50:1~1:1) 梯度洗脱, 合并得 3 个次级流分 (Fr. 4.1~4.3), Fr. 4.3 经 HPLC

(45% 甲醇, $t_R=37.5$ min) 制备得到化合物 **4** (27.0 mg)。Fr. 5 经硅胶柱色谱, 以石油醚-醋酸乙酯(10 : 1~1 : 1) 梯度洗脱得 4 个次级流分 (Fr. 5.1~5.4), Fr. 5.1 经 Sephadex LH-20 凝胶柱色谱甲醇洗脱得 24 个流分 (Fr. 5.1.1~5.1.24), Fr. 5.1.17 经 HPLC (30% 甲醇, $t_R=45.0$ min) 制备得到化合物 **5** (35.1 mg)。Fr. 6 经硅胶柱色谱, 以二氯甲烷-甲醇(40 : 1~15 : 1) 梯度洗脱, 得到 4 个组分 (Fr. 6.1~6.4), Fr. 6.1 经 HPLC (17% 甲醇) 制备得到化合物 **6** (10.7 mg, $t_R=54.5$ min) 和 **7** (12.8 mg, $t_R=41.5$ min)。Fr. 7 经硅胶柱色谱, 以二氯甲烷-甲醇 (80 : 1~50 : 1) 梯度洗脱得到 5 个次级流分 (Fr. 7.1~7.5), Fr. 7.4 经 HPLC (27% 甲醇, $t_R=36.0$ min) 制备得化合物 **8** (9.5 mg)。Fr. 8 经 Sephadex LH-20 凝胶柱色谱甲醇洗脱得 25 个次级流分 (Fr. 8.1~8.25), Fr. 8.11 经 HPLC (29% 甲醇, $t_R=44.5$ min) 制备得到化合物 **9** (12.4 mg)。Fr. 9 经 Sephadex LH-20 凝胶柱色谱甲醇洗脱得 20 个流分 (Fr. 9.1~9.20), Fr. 9.7 经甲醇重结晶得到化合物 **10** (6.2 mg), Fr. 9.8 经 HPLC (36% 甲醇, $t_R=54.5$ min) 制备得到化合物 **11** (5.6 mg)。Fr. 10 经反相 C₁₈ 硅胶柱色谱, 以甲醇-水(90 : 10~10 : 90) 梯度洗脱得 3 个次级流分 (Fr. 10.1~10.3), Fr. 10.3 经半制备 HPLC (69% 甲醇, $t_R=22.5$ min) 制备得到化合物 **12** (7.0 mg)。正丁醇部位 (138.8 g) 通过大孔树脂柱色谱, 以乙醇-水 (30 : 70、50 : 50、90 : 10) 洗脱得到 3 个流分 (Sr. 1~3), 将 Sr. 2 过硅胶色谱柱, 以甲醇-水 (10 : 1~1 : 1) 梯度洗脱, 得 6 个次级流分 (Sr. 2.1~2.6), Sr. 2.1 经 Sephadex LH-20 凝胶柱色谱甲醇洗脱, 得到化合物 **13** (12.3 mg)。

3 结构鉴定

化合物 **1**: 无色针晶 (二氯甲烷)。ESI-MS m/z : 701 [M+Na]⁺。¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃) δ : 5.54 (1H, s, H-12), 4.52 (1H, dd, $J=11.7, 4.7$ Hz, H-3), 1.29, 1.19, 1.16, 0.94, 0.88, 0.87, 0.81, 0.81, 0.79 (3H, s, CH₃×9); ¹³C-NMR (125 MHz, CDCl₃) δ : 38.2 (C-1), 25.3 (C-2), 80.4 (C-3), 39.0 (C-4), 55.1 (C-5), 17.6 (C-6), 32.9 (C-7), 41.1 (C-8), 61.6 (C-9), 37.0 (C-10), 199.8 (C-11), 130.5 (C-12), 165.1 (C-13), 45.3 (C-14), 23.8 (C-15), 25.3 (C-16), 34.1 (C-17), 59.0 (C-18), 39.4 (C-19), 39.4 (C-20), 31.0 (C-21), 41.1 (C-22), 27.6 (C-23), 16.7 (C-24), 18.7 (C-25), 16.9 (C-26), 20.7 (C-27), 28.2 (C-28), 17.6 (C-29),

21.3 (C-30), 173.8 (C-1'), 35.0 (C-2'), 32.1 (C-3'), 29.8 (C-4'), 29.8 (C-5'), 29.8 (C-6'), 29.7 (C-7'), 29.6 (C-8'), 29.5 (C-9'), 29.5 (C-10'), 29.4 (C-11'), 29.3 (C-12'), 29.0 (C-13'), 27.4 (C-14'), 22.8 (C-15'), 14.3 (C-16')。以上数据与文献报道对照基本一致^[11], 故鉴定化合物 **1** 为 11-羧基- α -香树醇-3 β -棕榈酸酯。

化合物 **2**: 白色絮状晶体 (石油醚-醋酸乙酯)。¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃) δ : 5.13 (1H, t, $J=3.6$ Hz, H-12), 4.50 (1H, m, H-3), 3.51 (1H, d, $J=11.0$ Hz, H-28b), 3.20 (1H, d, $J=11.0$ Hz, H-28a), 2.05 (3H, s, OCOCH₃), 1.09, 0.99, 0.97, 0.93, 0.87, 0.86, 0.81 (各 3H, s, 7×CH₃); ¹³C-NMR (125 MHz, CDCl₃) δ : 38.6 (C-1), 28.2 (C-2), 81.1 (C-3), 37.9 (C-4), 55.4 (C-5), 18.4 (C-6), 32.9 (C-7), 40.2 (C-8), 47.7 (C-9), 36.9 (C-10), 23.7 (C-11), 125.1 (C-12), 138.9 (C-13), 42.2 (C-14), 26.1 (C-15), 23.5 (C-16), 38.2 (C-17), 54.2 (C-18), 39.5 (C-19), 39.6 (C-20), 30.8 (C-21), 35.3 (C-22), 29.9 (C-23), 16.9 (C-24), 15.9 (C-25), 17.5 (C-26), 23.4 (C-27), 70.1 (C-28), 16.9 (C-29), 21.5 (C-30), 21.5 (OCOCH₃), 171.2 (CO)。以上数据与文献报道基本一致^[12], 故鉴定化合物 **2** 为 3 β -乙酰氧基-28-羟基-12-烯-乌苏烷。

化合物 **3**: 黄色油状物。ESI-MS m/z : 109 [M-H]⁻。¹H-NMR (500 MHz, CD₃OD) δ : 6.75 (2H, dd, $J=5.9, 3.5$ Hz, H-4, 5), 6.65 (2H, dd, $J=5.8, 3.6$ Hz, H-3, 6); ¹³C-NMR (125 MHz, CD₃OD) δ : 146.3 (C-1, 2), 116.4 (C-3, 6), 120.9 (C-4, 5)。以上数据与文献报道基本一致^[13], 故鉴定化合物 **3** 为儿茶酚。

化合物 **4**: 黄色油状物。ESI-MS m/z : 137 [M-H]⁻。¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃) δ : 6.71 (1H, d, $J=7.9$ Hz, H-6), 6.68 (1H, s, H-3), 6.51 (1H, d, $J=7.3$ Hz, H-5), 2.47 (2H, q, $J=7.6$ Hz, H-7), 1.13 (3H, t, $J=7.6$ Hz, H-8); ¹³C-NMR (125 MHz, CDCl₃) δ : 143.8 (C-1), 145.8 (C-2), 115.8 (C-3), 136.6 (C-4), 119.7 (C-5), 116.0 (C-6), 28.8 (C-7), 16.4 (C-8)。以上数据与文献报道基本一致^[14-15], 故鉴定化合物 **4** 为 4-乙基儿茶酚。

化合物 **5**: 白色无定形粉末。¹H-NMR (500 MHz, CD₃OD) δ : 6.10 (2H, s, H-3, 5), 3.77 (6H, s, 2, 6-OCH₃), 3.67 (3H, s, 4-OCH₃); ¹³C-NMR (125 MHz, CD₃OD) δ : 132.0 (C-1), 93.9 (C-3, 5), 154.9 (C-2, 6), 155.6 (C-4), 61.3 (4-OCH₃), 56.3 (2, 6-OCH₃)。以上

数据与文献报道基本一致^[16], 故鉴定化合物 **5** 为 2,4,6-三甲氧基苯酚。

化合物 **6**: 棕黄色无定形粉末。¹H-NMR (500 MHz, CD₃OD) δ : 6.53 (2H, s, H-2, 6), 4.00 (1H, s, H-8), 3.51 (1H, dd, J = 11.1, 4.4 Hz, H-9b), 3.45 (1H, dd, J = 11.1, 6.2 Hz, H-9a), 2.74 (1H, dd, J = 13.8, 5.6 Hz, H-7b), 2.60 (1H, dd, J = 13.7, 7.4 Hz, H-7a); ¹³C-NMR (125 MHz, CD₃OD) δ : 130.7 (C-1), 107.6 (C-2, 6), 149.1 (C-3, 5), 135.0 (C-4), 41.0 (C-7), 74.6 (C-8), 66.5 (C-9)。以上数据与文献报道基本一致^[17], 故鉴定化合物 **6** 为 3-(4-羟基-3,5-二甲氧基苯基)-1,2-丙二醇。

化合物 **7**: 黄色油状物。¹H-NMR (500 MHz, CD₃OD) δ : 6.82 (1H, d, J = 1.7 Hz, H-2'), 6.72 (1H, d, J = 8.0 Hz, H-5'), 6.66 (1H, dd, J = 8.0, 1.7 Hz, H-6'), 3.84 (3H, s, 3'-OCH₃), 3.80 (1H, s, H-2), 3.51 (1H, dd, J = 11.2, 4.3 Hz, H-1b), 3.44 (1H, dd, J = 11.1, 6.2 Hz, H-1a), 2.73 (1H, dd, J = 13.8, 5.8 Hz, H-3b), 2.61 (1H, dd, J = 13.8, 7.4 Hz, H-3a); ¹³C-NMR (125 MHz, CD₃OD) δ : 131.5 (C-1'), 114.1 (C-2'), 148.8 (C-3'), 145.9 (C-4'), 116.1 (C-5'), 122.9 (C-6'), 66.5 (C-1), 74.7 (C-2), 40.5 (C-3), 56.3 (OCH₃)。以上数据与文献报道基本一致^[18], 故鉴定化合物 **7** 为 3-(4-羟基-3-甲氧基苯基)-1,2-丙二醇。

化合物 **8**: 无色油状物。¹H-NMR (400 MHz, CD₃OD) δ : 6.77 (1H, d, J = 8.6 Hz, H-5), 6.46 (1H, d, J = 2.7 Hz, H-2), 6.30 (1H, dd, J = 8.6, 2.7 Hz, H-6), 3.78 (3H, s, 3-OCH₃), 3.74 (3H, s, 4-OCH₃); ¹³C-NMR (100 MHz, CD₃OD) δ : 153.4 (C-1), 101.9 (C-2), 151.5 (C-3), 143.7 (C-4), 115.1 (C-5), 107.2 (C-6), 57.6 (4-OCH₃), 56.3 (3-OCH₃)。以上数据与文献报道基本一致^[19], 故鉴定化合物 **8** 为 3,4-二甲氧基苯酚。

化合物 **9**: 棕黑色油状物。¹H-NMR (400 MHz, CD₃OD) δ : 6.66 (1H, d, J = 8.0 Hz, H-5), 6.62 (1H, d, J = 2.0 Hz, H-2), 6.50 (1H, dd, J = 8.0, 2.0 Hz, H-6), 3.63 (3H, s, OCH₃), 2.75 (2H, t, J = 7.6 Hz, H-8), 2.55 (2H, t, J = 7.6 Hz, H-7); ¹³C-NMR (100 MHz, CD₃OD) δ : 133.5 (C-1), 116.3 (C-2), 144.6 (C-3), 146.2 (C-4), 116.4 (C-5), 120.5 (C-6), 31.4 (C-7), 37.0 (C-8), 175.4 (C-9), 52.0 (10-OCH₃)。以上数据与文献报道基本一致^[20], 故鉴定化合物 **9** 为 3,4-二羟基苯丙酸甲酯。

化合物 **10**: 无色针晶 (甲醇)。¹H-NMR (400 MHz, DMSO-*d*₆) δ : 11.82 (1H, s, COOH), 5.13 (1H, s, H-12), 4.78 (1H, s, Ara-H-1), 4.36 (1H, brs, H-23b), 4.19 (1H, d, J = 6.5 Hz, H-3), 3.60 (1H, brs, H-23a), 1.27, 1.04, 0.90, 0.89, 0.69, 0.59 (各 3H, s, CH₃ × 6); ¹³C-NMR (100 MHz, DMSO-*d*₆) δ : 38.0 (C-1), 25.2 (C-2), 79.9 (C-3), 42.4 (C-4), 46.5 (C-5), 17.3 (C-6), 32.2 (C-7), 39.2 (C-8), 45.9 (C-9), 36.0 (C-10), 23.1 (C-11), 126.0 (C-12), 138.2 (C-13), 41.2 (C-14), 28.0 (C-15), 25.8 (C-16), 46.7 (C-17), 46.1 (C-18), 72.3 (C-19), 41.4 (C-20), 23.9 (C-21), 31.3 (C-22), 62.7 (C-23), 13.0 (C-24), 15.6 (C-25), 16.7 (C-26), 23.6 (C-27), 179.0 (C-28), 28.9 (C-29), 15.6 (C-30), 104.8 (Ara-C-1), 71.1 (Ara-C-2), 72.7 (Ara-C-3), 67.6 (Ara-C-4), 65.0 (Ara-C-5)。以上数据与文献报道基本一致^[21], 故鉴定化合物 **10** 为 3 β ,19 α ,23-三羟基-20 α (*H*)-乌苏-12-烯-28-酸 3 β -*O*- α -*L*-吡喃阿拉伯糖。

化合物 **11**: 白色无定形粉末。¹H-NMR (400 MHz, CD₃OD) δ : 7.11 (1H, d, J = 1.7 Hz, H-2'), 7.04 (1H, d, J = 1.7 Hz, H-2''), 6.88 (2H, td, J = 8.1, 1.8 Hz, H-6', 6''), 6.81 (1H, d, J = 8.1 Hz, H-5''), 6.73 (1H, d, J = 8.1 Hz, H-5'), 4.70 (1H, s, H-2), 4.50 (1H, t, J = 8.6 Hz, H-4a), 4.40 (1H, d, J = 10.4 Hz, H-8a), 4.34 (1H, d, J = 7.7 Hz, H-1'''), 3.94 (1H, d, J = 10.4 Hz, H-8b), 3.89 (3H, s, 3'-OCH₃), 3.85 (3H, s, 3''-OCH₃), 3.81 (1H, dd, J = 9.1, 5.9 Hz, H-4b), 3.69 (1H, dd, J = 12.0, 2.2 Hz, H-6a'''), 3.52 (1H, dd, J = 12.0, 5.7 Hz, H-6b'''), 3.41 (1H, m, H-5), 3.15 (2H, dd, J = 6.8, 2.5 Hz, H-3''', 4'''), 3.03 (1H, m, H-2'''), 2.89 (1H, m, H-5'''), 1.29 (1H, s, H-6); ¹³C-NMR (100 MHz, CD₃OD) δ : 99.2 (C-1), 90.0 (C-2), 72.2 (C-4), 60.3 (C-5), 86.8 (C-6), 73.2 (C-8), 128.5 (C-1'), 114.0 (C-2'), 148.4 (C-3'), 147.4 (C-4'), 115.2 (C-5'), 122.4 (C-6'), 133.1 (C-1''), 110.7 (C-2''), 149.3 (C-3''), 147.5 (C-4''), 116.3 (C-5''), 119.9 (C-6''), 100.1 (C-1'''), 74.8 (C-2'''), 78.3 (C-3'''), 71.2 (C-4'''), 78.0 (C-5'''), 62.4 (C-6'''), 56.6 (3'-OCH₃), 56.5 (3''-OCH₃)。以上数据与文献报道基本一致^[22], 故鉴定化合物 **11** 为 (+)-1-羟基松脂醇-1-*O*- β -*D*-葡萄糖苷。

化合物 **12**: 白色无定形粉末。HR-ESI-MS m/z : 773.444 40 [M + Na]⁺ (C₄₁H₆₆O₁₂Na, 计算值 773.769 58), 推测其分子式为 C₄₁H₆₆O₁₂。¹H-NMR (500 MHz, CD₃OD) δ : 5.25 (1H, s, H-12), 5.10 (1H,

d, $J = 1.3$ Hz, Rha-H-1), 4.55 (1H, d, $J = 4.5$ Hz, Ara-H-1), 3.12 (1H, dd, $J = 11.6, 4.2$ Hz, H-3), 1.32 (3H, s, H-24), 1.23 (3H, d, $J = 6.2$ Hz, Rha-H-6), 1.14 (3H, s, H-27), 1.02 (3H, s, H-23), 0.99 (3H, d, $J = 5.4$ Hz, H-30), 0.96 (3H, s, H-25), 0.85 (3H, s, H-26), 0.81 (3H, d, $J = 10.3$ Hz, H-29); ^{13}C -NMR (125 MHz, CD_3OD) δ : 39.9 (C-1), 27.0 (C-2), 90.7 (C-3), 40.3 (C-4), 57.1 (C-5), 17.1 (C-6), 33.0 (C-7), 43.3 (C-8), 49.6 (C-9), 37.9 (C-10), 24.7 (C-11), 128.4 (C-12), 139.8 (C-13), 42.6 (C-14), 29.7 (C-15), 28.7 (C-16), 49.9 (C-17), 54.8 (C-18), 74.4 (C-19), 41.0 (C-20), 29.7 (C-21), 34.3 (C-22), 24.5 (C-23), 17.7 (C-24), 16.0 (C-25), 16.3 (C-26), 25.4 (C-27), 27.4 (C-29), 19.5 (C-30), 104.8 (Ara-C-1), 76.8 (Ara-C-2), 73.1 (Ara-C-3), 68.4 (Ara-C-4), 63.7 (Ara-C-5), 102.0 (Rha-C-1), 72.2 (Rha-C-2), 72.2 (Rha-C-3), 73.9 (Rha-C-4), 70.2 (Rha-C-5), 18.0 (Rha-C-6)。以上数据与文献报道基本一致^[23], 故鉴定化合物 **12** 为 3 β -O-[α -L-吡喃鼠李糖(1 $\rightarrow$ 2)- α -L-吡喃阿拉伯糖]-坡模酸。

化合物 **13**: 白色无定形粉末。ESI-MS m/z : 501 $[\text{M}-\text{H}]^-$ 。 ^1H -NMR (400 MHz, CD_3OD) δ : 5.24 (1H, s, H-12), 3.98 (1H, m, H-3), 2.83 (1H, s, H-18), 1.01 (3H, d, $J = 7.2$ Hz, H-30), 1.30, 1.15, 1.05, 0.93, 0.83 (各 3H, s, $5 \times \text{CH}_3$); ^{13}C -NMR (100 MHz, CD_3OD) δ : 39.8 (C-1), 27.6 (C-2), 77.2 (C-3), 56.7 (C-4), 52.4 (C-5), 22.3 (C-6), 33.2 (C-7), 41.2 (C-8), 43.4 (C-9), 37.6 (C-10), 24.7 (C-11), 128.0 (C-12), 140.4 (C-13), 42.7 (C-14), 30.0 (C-15), 25.5 (C-16), 49.3 (C-17), 52.4 (C-18), 74.8 (C-19), 42.7 (C-20), 27.5 (C-21), 37.6 (C-22), 180.8 (C-23), 12.8 (C-24), 16.2 (C-25), 17.9 (C-26), 24.7 (C-27), 180.8 (C-28), 29.8 (C-29), 16.4 (C-30)。以上数据与文献报道基本一致^[24], 故鉴定化合物 **13** 为 rotundioic acid。

利益冲突 所有作者均声明不存在利益冲突

参考文献

- [1] 舒任庚, 姚敏娜, 闵雷. 不同植物来源苦丁茶的化学成分及药理作用研究进展 [J]. 江西中医学院学报, 2008, 20(6): 91-94.
- [2] 方志先, 赵晖, 赵敬华. 土家族药物志 (上下册) [M]. 北京: 中国医药科技出版社, 2006.
- [3] 林立东, 秦国伟, 徐任生. 华中冬青化学成分的研究 [J]. 植物学报, 1994, 36(5): 393-397.
- [4] 林立东, 秦国伟, 徐任生. 华中冬青化学成分的研究 II 华中冬青醇和华中冬青素的结构 [J]. 化学学报, 1995, 53(1): 98.
- [5] 林立东, 秦国伟, 徐任生. 华中冬青化学成分的研究 (III) [J]. 中草药, 1996, 27(2): 75.
- [6] Li L, 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*, 2011, 32(2): 122-127.
- [7] Li L J, Zhang Y, Zhang P, et al. Flavans from the leaf of *Ilex centrochinensis* [J]. *J Asian Nat Prod Res*, 2011, 13(4): 367-372.
- [8] Li L J, Zhang Y, Zhang P, et al. Two new 5, 8-quinoflavans from the leaf of *Ilex centrochinensis* [J]. *J Asian Nat Prod Res*, 2011, 13(4): 341-345.
- [9] Long H, Yan Q F, Hu Z H, et al. A new Para-quinone-type flavan from the leaves of *Ilex centrochinensis* and its anti-inflammatory activities [J]. *J Asian Nat Prod Res*, 2019, 21(1): 86-92.
- [10] Long H, Chen Y, Hu Z H, et al. A pair of new diastereoisomeric phenylpropanoid-substituted flavan from the leaves of *Ilex centrochinensis* [J]. *Nat Prod Res*, 2020, 34(19): 2703-2708.
- [11] 欧阳明安, 汪汉卿, 苏军华, 等. 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.
- [12] 梁娟, 李胜华, 陈超群. 川东獐牙菜的化学成分研究 [J]. 中草药, 2014, 45(7): 919-923.
- [13] 卢丹, 刘金平, 赵轶卓, 等. 穿龙薯蓣地上部分的化学成分(II) [J]. 中草药, 2010, 41(5): 700-703.
- [14] Lang R, Mueller C, Hofmann T. Development of a stable isotope dilution analysis with liquid chromatography-tandem mass spectrometry detection for the quantitative analysis of di- and trihydroxybenzenes in foods and model systems [J]. *J Agric Food Chem*, 2006, 54(16): 5755-5762.
- [15] 万仲贤, 吴建国, 吴飞, 等. 白花鬼针草化学成分研究 [J]. 世界中医药, 2020, 15(10): 1391-1394.
- [16] 袁谱龙, 王雪萍, 陈凯先, 等. 水茄茎化学成分的研究 [J]. 中成药, 2016, 38(1): 104-107.
- [17] Zhu J X, Ren J, Qin J J, et al. Phenylpropanoids and lignanoids from *Euonymus acanthocarpus* [J]. *Arch Pharm Res*, 2012, 35(10): 1739-1747.
- [18] Kikuzaki H, Hara S, Kawai Y, et al. Antioxidative phenylpropanoids from berries of *Pimenta dioica* [J]. *Phytochemistry*, 1999, 52(7): 1307-1312.
- [19] 谢章巧, 丁林芬, 王德升, 等. 山玉兰叶化学成分研究

- [J]. 中草药, 2018, 49(21): 5040-5045.
- [20] 孟令杰, 刘百联, 张英, 等. 地骨皮化学成分研究 [J]. 中草药, 2014, 45(15): 2139-2142.
- [21] Wang W L, Zhou X, Liu Y L, *et al.* Two new 20 α (H)-ursane-type triterpenoids from *Ilex cornuta* and their cytotoxic activities [J]. *J Asian Nat Prod Res*, 2014, 16(2): 175-180.
- [22] Kang H S, Chung H Y, Byun D S, *et al.* Further isolation of antioxidative (+)-1-hydroxypinoresinol-1-O-beta-D-glucoside from the rhizome of *Salvia miltiorrhiza* that Acts on peroxynitrite, total ROS and 1, 1-diphenyl-2-picrylhydrazyl radical [J]. *Arch Pharm Res*, 2003, 26(1): 24-27.
- [23] Baykal T. Two monodesmosidic triterpenoid saponins from *Scabiosa rotat* [J]. *J Fac Pharm Gzai Univ*, 1999, 16: 1-6
- [24] 王海龙, 吴立君, 雷雨, 等. 岗莓叶的化学成分 [J]. 沈阳药科大学学报, 2009, 26(4): 279-281.

[责任编辑 王文倩]