

## 枸骨的化学成分

李维林<sup>1,2</sup>, 吴菊兰<sup>1</sup>, 任冰如<sup>1</sup>, 赵友谊<sup>1</sup>, 张涵庆<sup>1</sup>, 郑汉臣<sup>2</sup>

[1. 江苏省植物研究所(南京中山植物园), 江苏南京 210014; 2. 第二军医大学药学院, 上海 200433]  
中国科学院

**摘要:** 从枸骨(*Ilex cornuta* Lindl. ex Paxt.)中分离得到20个化合物, 鉴定了16个, 分别为: 枸骨甙1(Gouguaside 1, V)即坡摸酸3-β-O-α-L-吡喃阿拉伯糖甙; 枸骨甙2(Gouguaside 2, VI)即3-β-O-D-吡喃葡萄糖基坡摸酸-β-28-O-D-吡喃葡萄糖酯; 枸骨甙3(Gouguaside 3, VII)即3-β-O-(β-D-吡喃葡萄糖基)-α-L-吡喃葡萄糖基坡摸酸-β-28-O-D-吡喃葡萄糖酯的类似物; 枸骨甙4(Gouguaside 4, XVII)即3-β-O-(β-D-吡喃葡萄糖基)-α-L-吡喃葡萄糖基坡摸酸-β-28-O-D-吡喃葡萄糖酯; 枸骨甙5(Gouguaside 5, XVIII)即坡摸酸3-β-O-α-L-2'-乙酰氧基吡喃阿拉伯糖基-28-O-β-D-吡喃葡萄糖酯, 枸骨甙6(Gouguaside 6, XIX)即3-β-O-(β-D-吡喃葡萄糖基)-α-L-4-乙酰氧基吡喃阿拉伯糖基坡摸酸-β-28-O-D-吡喃葡萄糖酯; 枸骨甙7(Gouguaside 7, XX)即3-β-O-α-L-吡喃阿拉伯糖基-28-O-β-D-吡喃葡萄糖酯; 胡萝卜甙(daucosterol VII); 2,4-二羟基苯甲酸(2,4-dihydroxybenzoic acid I); 3,4-二羟基桂皮酸(3,4-dihydroxycinnamonic acid II, IV); 长链脂肪酸或醇5个(Longchain fatty acid, III, VI, VII, VIII, XIV)。在鉴定的16个化合物中, 枸骨甙1、枸骨甙2、枸骨甙6和枸骨甙7为首次从枸骨中分离得到, 枸骨甙3和枸骨甙4为新化合物。

**关键词:** 枸骨; 三萜皂甙; 枸骨甙; 化学成分

中图分类号: Q946.8; R284.2 文献标识码: A 文章编号: 1004-0978(2003)02-0001-05

**The chemical constituents of Chinese holly (*Ilex cornuta* Lindl. ex Paxt.)** LI Wei-lin<sup>1,2</sup>, WU Ju-lan<sup>1</sup>, REN Bing-ru<sup>1</sup>, ZHAO You-yi<sup>1</sup>, ZHANG Han-qing<sup>1</sup>, ZHENG Han-chen<sup>2</sup> (1. Institute of Botany, Jiangsu Province and the Chinese Academy of Sciences, Nanjing 210014, China; 2. College of Pharmacy, The Second Military University, Shanghai 200433, China), *J. Plant Resour. & Environ.* 2003, 12(2): 1-5

**Abstract:** Twenty compounds have been isolated from the leaves of Chinese holly (*Ilex cornuta* Lindl. ex Paxt.), Among them, 16 compounds have been identified i. e. Gouguaside 1 (pomolic acid 3-β-O-α-L-arabinopyranoside V); Gouguaside 2 [3-β-O-D-glucopyranoside-pomolic acid (28→1)-β-D-glucopyranosyl ester VI]; Gouguaside 3 [like 3-β-O-(β-D-glucopyranosyl-α-L-arabinopyranosyl)-pomolic acid (28→1)-β-D-glucopyranosyl ester VII]; Gouguaside 4 [3-β-O-(β-D-glucopyranosyl-α-L-arabinopyranosyl)-pomolic acid (28→1)-β-D-glucopyranosyl ester XVII]; Gouguaside 5 (pomolic acid 3-β-O-α-L-2'-acetoxy- arabinopyranosyl-28-O-β-D-glucopyranosyl ester, namely Cormutaside A, XVIII); Gouguaside 6 [3-β-O-(β-D-glucopyranosyl- (1→2)-4'-acetoxy-α-L-arabinopyranosyl pomolic acid (28→1)-β-D-glucopyranosyl ester XIX]; Gouguaside 7 (3-β-O-α-L-arabinopyranosyl-pomolic acid -28-O-β-D-glucopyranosyl ester XX); Daucosterol (VII); 2,4-dihydroxybenzoicacid (I); 3,4-dihydroxycinnamonic acid (II, IV) and 5 Longchain fatty acids (III, VI, VII, VIII, XIV)。Of which, Gouguaside 1, Gouguaside 2, Gouguaside 6 and Gouguaside 7 were first isolated in *I. cornuta*, Gouguaside 3 and Gouguaside 4 are new compounds.

**Key words:** Chinese holly; *Ilex cornuta* Lindl. ex Paxt.; triterpenoid saponin; gouguaside; chemical constituent

枸骨(*Ilex cornuta* Lindl. et Paxt.)为冬青科常绿植物, 是中药功劳叶的基原植物, 其叶也可加工成茶叶, 曰苦丁茶, 有散风热、清头目、解烦闷、活血脉的功能, 民间还将其作为减肥饮料, 亦用于治疗冠心病心绞痛和高血压症。关于枸骨化学成分研究的报道并不多。文献报道从枸骨叶中分离鉴定了咖啡碱(caffein)、羽扇豆醇(lupeol)、乌索酸(ursolic acid)、胡

萝卜甙(daucosterol)、地榆甙(zigu-glucoside) I 和 II、苦丁茶甙(cormutaside) A、B、C 和 D, 互为立体异构体的苦丁茶糖脂素(cormutaglycolipide) A 和 B、3,4-二咖啡酰奎宁酸(3,4-dicaffeoylquinic acid)、3,5-二咖啡酰

收稿日期: 2003-01-13

作者简介: 李维林(1966-), 男, 陕西洋县人, 博士后, 研究员, 主要从事植物资源学和植物化学方面的研究工作。

奎宁酸(3,5-dicaffeoylquinic acid)、腺苷(adenosine)、冬青甙 I 甲酯(ilexside I methyl ester)、冬青甙(ilexside) II、29-羟基齐墩果酸-3- $\beta$ -O- $\alpha$ -L-吡喃阿拉伯糖基-28-O-D-吡喃葡萄糖甙(29-hydroxy-oleanolic acid-3- $\beta$ -O- $\alpha$ -L-arabinopyranosyl-28-O- $\beta$ -D-glucopyranoside)、新木脂体(neolignan)和坡模醇酸-3 $\beta$ -O- $\alpha$ -L-2-乙酰氨基吡喃阿拉伯糖基-28-O- $\beta$ -D-吡喃葡萄糖甙(pomolic acid-3 $\beta$ -O- $\alpha$ -L-2-acetoxyl-arabinopyranosyl-28-O- $\beta$ -D-glucopyranoside)等化学成分<sup>[1~4]</sup>,其中大多数经药理实验证明具有心血管方面的生理活性<sup>[5]</sup>。作者从 1999 年起对枸骨的化学成分和药理作用进行了研究,本文报道枸骨化学成分研究的结果。

## 1 实验部分

### 1.1 实验仪器与试剂

熔点用 Yamabishi 显微熔点测定仪测定,温度未经校正。质谱用 MS-D300 型质谱仪测定。<sup>1</sup>HNMR(300 Hz)和<sup>13</sup>CNMR(75 Hz)谱用 AC-300P 核磁共振仪测定,Hz 单位,TMS 为内标。柱层析用青岛海洋化工厂 200 目硅胶,TLC 用青岛海洋化工厂 F254 和 250 目硅胶,显色剂 40% CeSO<sub>4</sub>-H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>溶液。枸骨药材购于江苏省药材公司,产地南京,由江苏省·中国科学院植物研究所郭荣麟研究员鉴定。

### 1.2 提取分离

枸骨叶 10 kg,用 70% 乙醇回流提取,提取液减压浓缩得浸膏。浸膏加 4 倍量水溶解,依次用石油醚、二氯甲烷、乙酸乙酯、正丁醇萃取,并分别减压浓缩至浸膏。

乙酸乙酯部分(28.5 g)硅胶柱层析,石油醚-乙酸乙酯梯度洗脱,得 9 个组分。第 1 份[V(石油醚):V(乙酸乙酯)=6:4]为淡黄色粗晶,再次经硅胶柱层析分离,石油醚-乙酸乙酯梯度洗脱,在 V(石油醚):V(乙酸乙酯)=8:2 部分得淡黄色结晶 I,在 V(石油醚):V(乙酸乙酯)=1:1 部分得白色结晶 II。第 2 份[V(石油醚):V(乙酸乙酯)=6:4]再次经硅胶柱层析分离,氯仿-甲醇梯度洗脱,在 V(氯仿):V(甲醇)=9:1 部分得乳白色结晶 III。第 3 份[V(石油醚):V(乙酸乙酯)=1:1]再次经硅胶柱层析分离,氯仿-甲醇梯度洗脱,V(氯仿):V(丙酮)=6:4 洗脱部分再经硅胶柱分离,在 V(正己烷):V(丙酮)=1:2 洗脱部分得淡黄色结晶 IV。第 4 份[V(乙酸乙

酯):V(石油醚)=6:4]为粗结晶,用乙醚、甲醇重结晶得白色粉末状结晶 V。第 5 份[V(乙酸乙酯):V(石油醚)=7:3]为粗结晶,用乙醚、甲醇重结晶得灰白色粉末状结晶 VI。第 6 份[V(乙酸乙酯):V(石油醚)=8:2]粗结晶,用乙醚、甲醇重结晶得灰白色粉末状结晶 VII。第 7 份(乙酸乙酯洗脱部分)粗结晶,用乙醚、甲醇重结晶得黄白色针状结晶 VIII。第 8 份(乙酸乙酯洗脱部分)粗结晶,用乙醚、甲醇重结晶得黄色针状结晶 IX。第 9 份(乙酸乙酯洗脱部分)粗结晶,用乙醚、甲醇重结晶得白色粉末状结晶 X。

正丁醇部分(129 g)用甲醇溶解,乙醚沉淀,分为 2 个部分。乙醚溶解部分(28.0 g)经硅胶柱层析分离,氯仿-甲醇梯度洗脱,在 V(氯仿):V(甲醇)=9:1 洗脱部分得白色结晶 XI,在 8:2 洗脱部分得白色结晶 XII 和 XIII,在 7:3 洗脱部分得白色结晶 XIV。乙醚不溶部分(21.3 g)经硅胶柱层析分离,用 V(氯仿):V(甲醇):V(水)=10:4:1 洗脱,用切割法分段,结合 TLC 检测,分离出 6 个部分,滤出硅胶,用乙醚、甲醇反复重结晶,得结晶 XV、XVI、XVII、XVIII、XIX 和 XX。

## 2 鉴定

从枸骨中分离得到 20 个化合物,鉴定了 16 个。其中三萜皂甙 7 个,胡萝卜甙 1 个,长链脂肪酸或醇 5 个,3,4-二羟基苯甲酸 1 个,3,4-二羟基桂皮酸 2 个(光谱数据见表 1 和表 2)。在鉴定的 16 个化合物中,枸骨甙 1、枸骨甙 2、枸骨甙 6 和枸骨甙 7 为首次从枸骨中分离得到,枸骨甙 3 和枸骨甙 4 为新化合物。

I: mp 194~198℃, MS m/z 156 (M<sup>+</sup>)。MS、<sup>1</sup>HNMR 与 3,4-二羟基苯甲酸标准品一致,确认为 2,4-二羟基苯甲酸。

II、IV: mp 190~195℃, MS m/z 180 (M<sup>+</sup>)。MS、<sup>1</sup>HNMR 数据与文献[1]和[2]报道的 3,4-二羟基桂皮酸一致,确认为 3,4-二羟基桂皮酸。

III、XI、XII、XIII、IV: mp < 50℃。MS 和<sup>1</sup>HNMR 表明为脂肪酸或醇类化合物,未进一步确认。

V: mp 260~263℃。<sup>1</sup>HNMR 显示有 7 个甲基,<sup>13</sup>CNMR 显示有五环三十个 C 原子骨架,DEPT 谱显示有 34 个 C,其中 CH<sub>3</sub> 7 个,CH<sub>2</sub> 9 个,CH 6 个,=CH 1 个,-C- 5 个,C=O 1 个,糖 C 5 个。

$\delta$ 4.54( $d, J=6.0, C_1'-H$ )和 $\delta$ 3.3( $d, J=4.6, C_3-H$ )显示 $\alpha$ -吡喃阿拉伯糖 $C_1'$ 位与坡摸酸 $C_3$ 位为 $\beta$ 结合。分析认为,V为坡摸酸 $C_3$ 位与阿拉伯糖 $C_1'$ 位结合的甙,即坡摸酸3- $\beta$ -O- $\alpha$ -L-吡喃阿拉伯糖甙(pomolic acid 3- $\beta$ -O- $\alpha$ -L-arabinopyranoside),命名为拘骨甙1(Gouguiside 1)。与文献[6]报道的地榆甙Ⅱ一致。

VI: mp 202~205°C。 $^1$ HNMR 显示有 7 个甲基, 1 个仲醇 C( $C_3$ )上的质子( $\delta$  3.34, 1H, m), 1 个烯键质子( $\delta$  5.48, br), 积分线表明有 2 分子葡萄糖存在。 $^{13}$ CNMR 显示有五环三十个碳原子骨架, 其中羧基 C 181.72, 羟基 C 88.97, 烯键 C 128.8, 140.1。DEPT 谱显示有 36 个 C, 其中  $CH_3$  7 个,  $CH_2$  9 个,  $CH$  6 个,  $=CH$  1 个,  $-\overset{|}{C}-$  6 个,  $C=O$  1 个, 糖 C 6 个。分析认为, VI 为 3- $\beta$ -O-D-吡喃葡萄糖基坡摸酸- $\beta$ -28-O-D-吡喃葡萄糖酯 [3- $\beta$ -O-D-glucopyranoside-pomolic acid (28 $\rightarrow$ 1)- $\beta$ -D-glucopyranosyl ester], 命名为拘骨甙2(Gouguiside 2)。

VII: mp 199~202°C。 $^1$ HNMR 显示有 7 个甲基, 1 个仲醇 C( $C_3$ )上的质子( $\delta$  3.35, 1H, m), 1 个烯键质子( $\delta$  5.31, d)。 $^{13}$ CNMR 显示有五环三十个碳原子

骨架, 其中羧基 C 178.48, 羟基 C 90.97, 烯键 C 125.70, 139.00。DEPT 谱显示有 47 个 C, 其中  $CH_3$  7 个,  $CH_2$  9 个,  $CH$  6 个,  $=CH$  1 个,  $-\overset{|}{C}-$  6 个,  $C=O$  1 个, 糖 C 17 个。分析认为, VII 与拘骨皂甙 4 [Gouguiside 4, 即 3- $\beta$ -O-( $\beta$ -D-吡喃葡萄糖基)- $\alpha$ -L-吡喃葡萄糖基坡摸酸- $\beta$ -28-O-D-吡喃葡萄糖酯(3- $\beta$ -O-( $\beta$ -D-glucopyranosyl- $\alpha$ -L-arabinopyranosyl)-pomolic acid (28 $\rightarrow$ 1)- $\beta$ -D-glucopyranosyl ester)]相似, 命名为拘骨甙 3(Gouguiside 3)。

VIII: mp 290~292°C, MS m/z 414 ( $M^+$ )。 $^1$ HNMR ( $C_5D_5N$ ) $\delta$  值与 $\beta$ -谷甾醇一致, 并在  $C_3$  位与糖成 $\beta$ -位结合, 推定为胡萝卜甙。

IX、X、XV、XVI: 可能为三萜皂甙, 未予确认。

XVII: mp 198~203°C。 $^1$ HNMR 显示有 7 个甲基, 1 个仲醇 C( $C_3$ )上的质子( $\delta$  3.34, 1H, m), 1 个烯键质子( $\delta$  5.30, 1H, d)。 $^{13}$ CNMR 显示有五环三十个碳原子骨架, 其中羧基 C 178.46, 羟基 C 91.23, 烯键 C 128.60 和 139.50。DEPT 谱显示有 47 个 C, 其中  $CH_3$  7 个,  $CH_2$  9 个,  $CH$  6 个,  $=CH$  1 个,  $-\overset{|}{C}-$  6 个,

表 1 拘骨叶中各化合物的 $^1$ HNMR 数据(300 MHz, TMS 内标)

Table 1  $^1$ HNMR spectral data of compounds isolated from *Ilex cornuta* Lindl. ex Paxt. leaves (300 MHz, TMS as internal standard)

氢位 H	V ( $CD_3OD/DMSO$ )	VI ( $CD_3OD/C_5D_5N$ )	VII ( $CD_3OD$ )	XVII ( $CD_3OD$ )	XVIII ( $CD_3OD/C_5D_5N$ )	XIX ( $CD_3OD$ )	XX ( $CD_3OD$ )
阿拉伯糖		(内侧)	(内侧)			(内侧)	
1'	4.87(d, 6.0)	4.93( - )	4.87( - )	4.70(d, 7.6)		-	4.59( - )
2'	4.60(dd, 5.8, 7.6)	4.80( - )	4.60(dd, 6.0, 7.8)	4.64(d, 5.9)	4.70(d, 6.0)	-	-
3'	4.21(dd, -6.0)	4.60(d, 7.9)	4.48(d, 6.0)	4.56(d, 7.7)	4.68(d, 5.0)	-	-
4'	4.50( - )	4.57(d, 7.9)	4.51(d, 5.8)	4.53(d, 7.0)	5.35(d, 7.8)	-	-
5' $\alpha$	3.84(dd, 13.40, 2.00)	4.51(d, 6.0)	3.84(d, 13.5)	4.20(d, 6.0)	4.10(d, 3.5)	3.86(d, 6.3)	-
5' $\beta$	-		4.26(d, 6.3)	-	4.00(d, 6.3)	4.10(d, 5.8)	3.83(d, 6.0)
葡萄糖		(端基)"	(端基)"			(端基)"	
1'		5.48( - )	5.00( - )	5.36(d, 8.5)		5.38(d, 6.5)	
2'		4.42(d, 6.80)	4.51(d, 6.0)	4.50(d, 5.8)		4.40(d, 5.8)	
3'		4.01(d, 3.80)	4.26(d, 6.3)	4.54(d, 5.5)		4.24(d, 5.0)	
4'		4.00(d, 3.90)	4.25(d, 6.5)	4.57(d, 5.8)		4.17(d, 3.8)	
5'		3.90(d, 4.00)	4.28(d, 6.5)	3.85(d, 6.5)		3.95(d, 6.5)	
6'		3.30(d, 1.60)	4.51(d, 6.0)	4.50(d, 7.6)		4.50(d, 6.6)	
葡萄糖(脂基)							
1''		5.36( - )	5.80( - )	5.32(d, 7.9)	5.01( - )	5.04(d, 7.5)	5.36(d, 8.5)
2''		4.44(d, 6.90)	4.28(d, 6.5)	4.48(d, 5.8)	4.20(d, 5.6)	4.30(d, 6.8)	4.48(d, 5.8)
3''		4.01(d, 3.80)	4.30(d, 6.5)	4.00(d, 5.5)	4.00(d, 4.1)	4.00(d, 5.0)	4.54(d, 5.5)
4''		4.00(d, 3.90)	4.49(d, 6.0)	4.60(d, 7.6)	4.53(d, 5.6)	4.50(d, 5.6)	4.53(d, 5.8)
5''		3.90(d, 9.00)	3.90(d, 7.5)	3.87(d, 3.8)	4.00(d, 6.2)	3.80(d, 6.8)	3.86(d, 6.5)
6''		4.50(d, 6.80)	4.57(d, 7.9)	4.49(d, 7.6)	4.56(d, 3.8), 4.54(d, 7.6)	4.50(d, 7.0)	4.65(d, 7.6)

表2 拘骨中各化合物的<sup>13</sup>CNMR 数据(75 MHz, TMS 内标)Table 2 <sup>13</sup>CNMR spectral data of compounds isolated from *Ilex cornuta* Lindl. ex Paxt. leaves (75 MHz, TMS as internal standard)

碳位 C	V (CD <sub>3</sub> OD/ DMSO)	VI (CD <sub>3</sub> OD/ C <sub>5</sub> D <sub>5</sub> N)	VII (CD <sub>3</sub> OD)	XVIII (CD <sub>3</sub> OD/ C <sub>5</sub> D <sub>5</sub> N)	XIX (CD <sub>3</sub> OD)	XX (CD <sub>3</sub> OD)	碳位 C	V (CD <sub>3</sub> OD/ DMSO)	VI (CD <sub>3</sub> OD/ C <sub>5</sub> D <sub>5</sub> N)	VII (CD <sub>3</sub> OD)	XVIII (CD <sub>3</sub> OD)	XX (CD <sub>3</sub> OD)	
1	39.5	38.97	38.22	38.22	39.2	38.30	40.07	3-O-阿拉伯糖					
2	26.8	27.00	27.12	27.11	27.4	27.10	27.20	1'	107.2		104.60	104.71	
3	90.2	88.97	90.97	91.23	88.5	91.28	91.25	2'	72.7		73.60	73.60	
4	39.6	39.50	40.17	39.80	39.6	39.87	40.07	3'	73.4		75.90	75.91	
5	56.8	56.70	57.00	56.90	55.0	56.92	57.05	4'	69.4		68.90	68.89	
6	19.8	19.20	19.10	19.44	19.7	19.46	19.15	5'	66.4		65.20	65.26	
7	33.6	34.00	32.90	34.10	33.6	34.10	32.91	3-O-葡萄糖					
8	39.8	40.04	40.45	39.80	42.0	40.30	40.07	1'		107.4			
9	48.9	48.14	48.70	49.00	48.1	48.72	48.40	2'		73.62			
10	37.1	37.60	37.80	37.80	37.7	37.83	35.82	3'		—			
11	24.2	24.50	24.70	24.70	24.8	24.69	22.51	4'		70.00			
12	129.0	128.80	129.70	128.60	122.8	129.70	123.40	5'		75.01			
13	140.0	140.10	139.00	139.50	141.9	139.55	143.00	6'		62.10			
14	42.2	42.50	42.10	42.92	42.1	42.90	43.73	28-O-葡萄糖					
15	28.9	29.65	29.60	28.60	31.0	28.60	29.61	1''		—	95.70	105.34	
16	25.1	24.96	27.12	25.0	26.9	25.0	28.51	2''		73.21	73.80	70.14	
17	48.7	48.70	48.99	48.72	47.6	48.16	52.80	3''		—	79.00	78.12	
18	54.9	55.00	57.00	54.72	54.6	54.90	57.05	4''		72.90	71.60	71.70	
19	72.7	72.90	71.70	72.0	39.6	71.70	70.10	5''		—	78.40	77.89	
20	41.0	42.90	42.00	41.20	38.1	42.60	42.29	6''		62.10	62.90	62.89	
21	27.4	27.27	28.23	27.11	31.1	26.51	27.11	端基葡萄糖					
22	39.5	40.8	37.82	40.30	42.1	41.20	—	1''			105.30		
23	28.9	28.62	29.60	29.91	31.0	29.64	30.14	2''			—		
24	17.4	17.56	18.70	17.62	17.0	17.60	17.19	3''			78.10		
25	16.1	15.90	16.00	16.01	16.9	16.02	15.40	4''			71.00		
26	17.1	17.15	16.60	16.93	17.0	17.0	16.80	5''			77.82		
27	27.4	27.00	27.10	25.20	27.4	25.03	28.30	6''			62.38		
28	181.3	181.72	178.48	178.52	148.0	178.46	—						
29	27.4	25.00	24.70	25.19	24.8	25.03	28.20						
30	16.2	16.00	16.60	16.62	16.9	16.63	17.00						

C=O 1 个, 糖 C 17 个。结合 HMBC 数据(C2'73.60, H''-H 5.30; C3 91.23, H''-H 5.30) 和 HMQC 数据(28-O-glu, C'''-95.70, C''-H 5.30; 3-O-ara, C'''-73.60, C''-H 5.30), 综合分析认为, XVII 为 3-β-O-(β-D-吡喃葡萄糖基)-α-L-吡喃阿拉伯糖基坡摸酸-β-28-O-D-吡喃葡萄糖酯 [3-β-O-(β-D-glucopyranosyl-α-L-arabinopyranosyl)-pomolic acid (28→1)-β-D-glucopyranosyl ester], 命名为拘骨武 4 (Gouguaside 4)。

XVII: mp 196~198℃。<sup>1</sup>H NMR 显示有 7 个甲基, 1 个仲醇 C(C<sub>3</sub>) 上的质子(δ 3.34, 1H, m), 1 个烯健质子(δ 5.31, 1H, d)。<sup>13</sup>CNMR 显示有五环三十个碳原子骨架, 其中羧基 C 178.00, 羟基 C 90.23, 烯键 C 128.50, 138.90。DEPT 谱显示有 43 个 C, 其中 CH<sub>3</sub> 7

个, CH<sub>2</sub> 9 个, CH 6 个, =CH 1 个, -C- 6 个, C=O 3 个, 糖 C 11 个。分析认为, XVII 为坡摸酸 3-β-O-α-L-2'-乙酰氧基吡喃阿拉伯糖基-28-O-β-D-吡喃葡萄糖酯 (pomolic acid 3-β-O-α-L-2'-acetoxyl-arabinopyranosyl-28-O-β-D-glucopyranosyl ester), 命名为拘骨武 5 (Gouguaside 5)。与秦文娟等(1988)报道的苦丁茶甙甲 (cornutaside A) 一致。

XIX: mp 201~204℃。<sup>1</sup>H NMR 显示有 7 个甲基, 1 个仲醇 C(C<sub>3</sub>) 上的质子(δ 3.34, 1H, m), 1 个烯健质子(δ 5.36, 1H, d)。<sup>13</sup>CNMR 显示有五环三十个碳原子骨架, 其中羧基 C 178.46, 羟基 C 91.28, 烯键 C 129.70, 139.55。DEPT 谱显示有 49 个 C, 其中 CH<sub>3</sub> 7 个, CH<sub>2</sub> 9 个, CH 6 个, =CH 1 个, -C- 6 个, C=O 3

个, 糖 C 17 个。分析认为, IX 为 3- $\beta$ -O-( $\beta$ -D-吡喃葡萄糖基)- $\alpha$ -L-4'-乙酰氨基吡喃阿拉伯糖基琥珀酸- $\beta$ -28-O-D-吡喃葡萄糖酯 [3- $\beta$ -O-( $\beta$ -D-glucopyranosyl)-(1 $\rightarrow$ 2)-4'-acetoxyl- $\alpha$ -L-arabinopyranosyl pomolic acid (28 $\rightarrow$ 1)- $\beta$ -D-glucopyranosyl ester], 命名为柏骨甙 6 (Gouguiside 6)。

XX: mp 210~214°C。 $^1$ H NMR 显示有 7 个甲基, 1 个仲醇 C( $C_3$ )上的质子 ( $\delta$  3.34, 1H, m), 1 个烯键质子 ( $\delta$  5.31, 1H, d)。 $^{13}$ C NMR 显示有五环三十个碳原子骨架。DEPT 谱显示有 41 个 C, 其中  $CH_3$  7 个,  $CH_2$  9 个,  $CH$  6 个, =CH 1 个,  $-C-$  6 个, C=O 3 个, 糖 C 11 个。分析认为, XX 为 3- $\beta$ -O- $\alpha$ -L-吡喃阿拉伯糖基-28-O- $\beta$ -D-吡喃葡萄糖酯 (3- $\beta$ -O- $\alpha$ -L-arabinopyranosyl-pomolic acid -28-O- $\beta$ -D-glucopyranosyl ester), 命名为柏骨甙 7(Gouguiside 7)。

### 参考文献:

- [1] 秦文娟, 赵俊杰, 福山爱保, 等. 苦丁茶化学成分的研究 I [J]. 中草药, 1988, 19(10): 2~8.
- [2] 秦文娟, 吴秀娥, 福山爱保, 等. 苦丁茶化学成分的研究 II [J]. 中草药, 1988, 19(11): 6~8.
- [3] Qin Wenjuan, Wu Xiue, Zhao Junjie, et al. Triterpenoid glycosides from leaves of *Ilex conuta* [J]. Phytochemistry, 1986, 25(4): 913~916.
- [4] Tsutomu Nakanishi, Hiroko Tera, Masao Nasu, et al. Two triterpenoid glycosides from leaves of *Ilex conuta* [J]. Phytochemistry, 1982, 21(4): 1373~1377.
- [5] 朱莉芬, 李美珠, 钟伟新, 等. 苦丁茶的心血管药理作用研究 [J]. 中药材, 1994, 17(3): 37~40.
- [6] Kitagawa I. Soil bacterial hydrolysis leading to genuine aglycone, III. the structures of glycosides and genuine aglycone of *Sanguisorbae Raix* [J]. Chemical and Pharmaceutical Bulletin, 1971, 19(8): 1700~1707.

### 《植物资源与环境学报》征稿简则

一、《植物资源与环境学报》是江苏省·中国科学院植物研究所、江苏省植物学会和中国环境科学学会植物园保护分会联合主办的学报, 季刊, 1992 年创刊, 国内外公开发行。1995、1997、1999 年连续三届荣获“江苏省优秀期刊”奖。1997 年荣获“全国优秀科技期刊三等奖”和华东地区优秀期刊奖。2001 年入选“中国期刊方阵”, 2002 年入选“江苏期刊方阵”。本刊是 BA、CA、CAB、中国生物学文摘、中国林业文摘、环境科学文摘、中国科学引文数据库、万方数据——数字化期刊群和中国学术期刊(光盘版)等国内外著名数据库和文摘类刊物固定收录的来源期刊, 并与国外 20 多个国家和地区有正式交换关系。本刊主要刊登植物资源的考察、开发、利用和物种保护; 自然保护区与植物园的建设和管理; 植物在保护和美化生态环境中的作用; 环境对植物的影响以及与植物资源和植物环境有关学科领域的原始研究论文、研究简报和综述(综述由本刊约稿)等, 不登译稿。

二、本刊的主要读者对象为从事植物学、生态学、自然地理学以及农、林、园艺、医药、食品、轻工、自然保护和环境保护等领域的科研、教学、技术人员及决策者。

#### 三、来稿要求:

- (1) 来稿须一式两份(原件及清晰的复印件)。文稿应论点明确, 数据可靠, 文字简炼, 做到齐、清、定。研究论文(包括图、表、中英文摘要和参考文献)一般不超过 4 个印刷页, 研究简报不超过 2 个印刷页。
- (2) 来稿中外文要隔行打字, 上下角、希文、罗马字、斜体字、黑体字清楚标明。标点符号使用要求准确, 连字号(只占半格)和范围号(用波纹号 ~)及减号、键号须分清。用电脑打字者, 每行请勿超过 25 字, 每字不小于 5×5 mm, 间行编打。
- (3) 研究论文书写顺序为: 题目, 作者姓名, 作者单位, 所在地区及邮政编码, 中文摘要(300 字以内), 关键词(3~5 个), 英文摘要(包括英文题目、作者姓名、单位、地区及邮编、摘要内容、关键词等, 约 1500 个印刷符号, 另附中文, 以便校阅), 正文, 参考文献。研究简报附简单英文摘要, 不附中文摘要, 其他与研究论文相同。
- (4) 题目: 一般不超过 20 个字, 中、外文题目应一致, 不要副标题。
- (5) 作者: 一般不超过 5 人, 中国作者英文姓名用汉语拼音, 姓大写, 名的第一个字母大写, 双名间用连字号隔开。外籍作者姓在前名在后, 姓写全, 名缩写。第一作者需附简介: 姓名, 出生年份, 性别, 民族, 籍贯, 职称, 职务, 学位, 研究方向。作者简介置第一页下方。
- (6) 法定计量单位: 以 1984 年国家计量局公布的《中华人民共和国法定计量单位》为准, 用英文缩写字母表示, 距数字空一格小写, 不加缩写点, 如 cm, kg 等

(下转第 59 页)