

毛冬青中三萜皂苷类化合物的分离(Ⅲ)*

张翠仙, 林朝展, 杨金燕, 熊天琴, 邓洁薇, 韦瑀龙, 赵钟祥, 祝晨陈
(广州中医药大学中药学院, 广东 广州 510006)

摘要: 药理活性研究表明, 毛冬青总皂苷不仅具有明显降低血浆粘度的作用, 而且还能明显抑制兔离体动脉条的收缩。继续对其总皂苷的化学成分进行研究, 从其正丁醇萃取部位分离得到5个三萜皂苷类化合物, 经理化性质及波谱方法鉴定为: mussaendoside R (1)、ziyu-glycoside I (2)、Lucyoside H (3)、ilexoside A (4)、ilexoside O (5)。其中1、2、3为首次从该植物中分离得到。

关键词: 毛冬青; 三萜皂苷类化合物; 结构研究

中图分类号: O629.7 **文献标志码:** A **文章编号:** 0529-6579(2011)01-0070-05

Triterpene Saponins Isolated from *Ilex pubescens* (Ⅲ)

ZHANG Cuixian, LIN Chaozhan, YANG Jinyan, XIONG Tianqin, DENG Jiewei, WEI Yulong,
ZHAO Zhongxiang, ZHU Chenchen

(Guangzhou University of Chinese Medicine, School of Traditional Chinese Pharmacy,
Guangzhou 510006, China)

Abstract: Traditional chinese medicine of *Ilex pubescens* (Mao - Dong - Qing) is commonly used to treat the cardiovascular diseases in South China. The preliminary bioassays showed that the total saponins isolated from *Ilex pubescens* exhibited significant potent degrading the plasma viscosity in rats. Meanwhile, our recent works indicated that the n - BuOH soluble fractions of ethanol extract (70%) from the root of the same species obviously inhibited the contraction (60 $\mu\text{g}/\text{mL}$) of rabbit thoracic aorta induced by norepinephrine *in vitro*. As a continuation of bioactive constituent from the n - BuOH of *Ilex pubescens*, five triterpene saponins were isolated. Their structures were elucidated by chemical, physical methods and spectroscopic analysis methods. As a result, they were identified as mussaendoside R (1), ziyu - glycoide I (2), Lucyoside H (3), ilexoside A (4), ilexoside O (5), expecially. Compounds 1, 2 and 3 were firstly obtained from *Ilex pubescens*.

Key words: *Ilex pubescens*; triterpene saponins; structure

毛冬青为冬青科(Aquifoliaceae)冬青属(*Ilex* L.)植物毛冬青*Ilex pubescens* Hook. Et. Arn. 的干燥根, 是我国岭南地区习用中药。具有活血通脉、消肿止痛、清热解毒之功效, 临床上广泛应用于治疗冠心病、心绞痛和脉管炎等疾病, 疗效确切^[1]。

前期药理活性研究表明毛冬青总三萜皂苷具有明显降低血浆粘度的作用。在此生理活性指导下, 前期对其乙醇提取物乙酸乙酯萃取部位的化学成分进行了研究^[2-3]。现对其正丁醇部位进行分离, 得到5个三萜皂苷化合物。经理化性质及波谱方法鉴定其

* 收稿日期: 2010-08-15

基金项目: 高等学校博士学科点专项科研基金联合资助项目(20094425110008); 广东省科技厅国际合作资助项目(2008A050200005); 广东省中医药管理局基金资助项目(2007336); 广州中医药大学创新基金资助项目(2007C016, 09CX015); 国家中医药管理局重大科技专项(中药质量研究专论)资助项目(国中医药科2001ZDZX005)

作者简介: 张翠仙(1975年生), 女, 博士, 副教授; E-mail: zhuchenchen@vip.sina.com

结构为 mussaendoside R (1)^[4-5]、ziyu - glycoside I (2)^[6]、Lucyoside H (3)^[7-9]、ilexoside A (4)^[10]、ilexoside O (5)^[10]。其中化合物 1, 2, 3 为首次从该植物中分离得到。

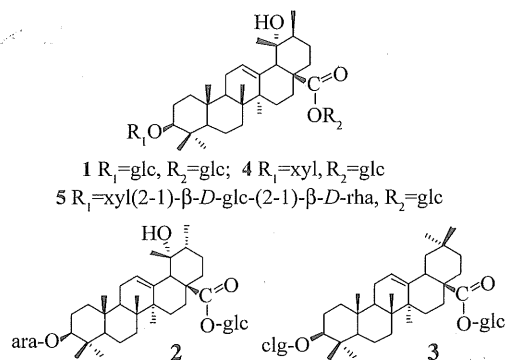


图 1 从毛冬青中分离得到的化合物 1, 2, 3, 4, 5 结构示意图

Fig. 1 Compounds 1, 2, 3, 4, 5 isolated from *Ilex pubescens*

1 结果与讨论

化合物 1 白色无定型粉末, $\varphi = 10\%$ 硫酸乙醇 TLC 于 105 °C 加热显紫红色, Liebermann - Burchard 和 Molish 反应呈阳性, 表明该化合物可能为三萜皂苷类化合物。结合该化合物的¹H NMR、¹³C NMR 及 DEPT 谱 (7 个甲基、11 个亚甲基、16 个次甲基和 8 个季碳) 得出分子 C₄₂H₆₈O₁₄, 不饱和度 9。NMR 显示 1 具有 1 个孤立羧基 [δ_C 177.1 (s)], 1 个双键 [δ_C 127.7 (d), 138.8 (s) 和 δ_H 5.51 (1H, brt)], 除此外无任何其他不

饱和信息, 暗示此化合物含有 7 环。NMR 还显示该化合物结构中具有 2 个连氧亚甲基 [δ_C 64.1 (t), 62.2 (t), δ_H 3.81 (m, 1H), 4.31 (m, 1H), 4.38 (m, 1H), 4.44 (m, 1H)], 8 个连氧次甲基 [δ_C 74.4 (d), 78.9 (d), 71.1 (d), 79.2 (d), 74.1 (d), 78.9 (d), 71.1 (d), 79.2 (d), δ_H 5.03 (m, 1H), 4.75 (m, 2H), 4.41 (m, 1H), 4.29 (t, 8.5, 1H), 4.22 (t, 8.5, 1H), 4.03 (br d, 9.5, 1H), 3.93 (t, 8.5, 1H)] 和 1 个连氧季碳 [δ_C 73.4 (s), δ_H 5.13 (1H, brs, 19α - OH)]。HPLC - ESI - MSⁿ 给出 *m/z* 819 [M + Na]⁺, 657 [M + Na - 162]⁺ 暗示化合物 1 可能含葡萄糖。同时 NMR 数据显示有两个端基质子信号 δ_C 106.2 (d), 95.8 (d), δ_H 5.37 (1H, d, 8.5 Hz, 3 - O - Glc - 1' - H), 6.32 (1H, d, 8.5 Hz, 28 - O - Glc - 1'' - H) 表明 1 为二糖五环三萜皂苷, 且分别为醇苷和酯苷键。

将化合物 1 进行酸水解, 糖的 GLC 分析结果表明, 得到 2 个糖且均为 β - D - 葡萄糖。比较 1 苷元部分和 ilexgenin B^[10] 的 NMR 数据 (见表 1), 二者基本相同。只是 C - 3 信号由 δ_C 78.2 位移至 δ_C 88.7。向低场位移了 10.5, 而 C - 28 信号由 δ_C 180.7 (s) 位移至 177.0 (s), 向高场位移了 3.7, 表明该化合物是以 ilexgenin B 为苷元的三萜皂苷, 其 C - 3 羟基和 C - 28 羧基均被苷化, 形成双糖链皂苷。将化合物 1 的数据与 mussaendoside R^[4-5] 对照, 基本一致。确定 1 为 mussaendoside R。该化合物系首次从该植物中分得。

表 1 化合物 1, 2, 3 苷元¹³C NMR (125 MHz) 数据 (溶剂: 吡啶)
Table1 Chemical shifts of aglycones of 1, 2, 3 (¹³C NMR, 125 MHz)

No.	1		2		3		No.	1		2		3	
	δ _C (mult)	Ref ^[12]	δ _C (mult)	Rer ^[6]	δ _C (mult)	Rer ^[7-9]		δ _C (mult)	Ref ^[12]	δ _C (mult)	Rer ^[6]	δ _C (mult)	Rer ^[7-9]
1	38.6(t)	39.0(t)	39.6(t)	39.0(t)	38.1(t)	38.8(t)	16	26.4(t)	27.1(t)	26.4(t)	26.3(t)	22.9(t)	23.8(t)
2	26.8(t)	28.1(t)	26.9(t)	26.9(t)	25.8(t)	26.5(t)	17	48.3(s)	48.0(s)	48.5(s)	48.8(s)	46.4(s)	47.1(s)
3	88.7(d)	78.2(d)	89.2(d)	88.9(d)	88.5(d)	89.3(d)	18	47.6(d)	47.4(d)	54.6(d)	54.6(d)	41.2(d)	41.6(d)
4	39.4(s)	39.4(s)	40.6(s)	39.7(s)	38.9(s)	39.5(s)	19	73.4(s)	73.4(s)	73.6(s)	72.8(s)	45.7(t)	47.0(t)
5	55.7(d)	55.9(d)	56.1(d)	56.1(d)	55.2(d)	55.8(d)	20	42.8(d)	43.1(d)	43.0(d)	42.3(d)	30.2(s)	30.8(s)
6	18.5(t)	19.0(t)	18.8(t)	18.8(t)	17.9(t)	18.5(t)	21	24.0(t)	24.0(t)	26.9(t)	26.9(t)	32.6(t)	33.6(t)
7	33.5(t)	33.6(t)	33.7(t)	33.6(t)	33.4(t)	33.2(t)	22	31.8(t)	32.4(t)	37.3(t)	37.9(t)	32.0(t)	33.2(t)
8	40.4(s)	40.3(s)	40.7(s)	40.7(s)	39.3(s)	40.0(s)	23	28.1(q)	28.8(q)	28.4(q)	28.4(q)	27.7(q)	28.0(q)
9	47.2(d)	47.8(d)	47.9(d)	47.9(d)	47.4(d)	47.2(d)	24	15.6(q)	15.6(q)	17.1(q)	17.1(q)	16.4(q)	16.8(q)
10	36.9(s)	37.4(s)	37.2(s)	37.2(s)	36.4(s)	36.9(s)	25	16.0(q)	16.2(q)	15.8(q)	15.8(q)	15.0(q)	15.6(q)
11	24.7(t)	24.9(t)	24.2(t)	24.2(t)	23.2(t)	23.8(t)	26	17.5(q)	17.3(q)	17.7(q)	17.6(q)	16.9(q)	17.5(q)
12	127.7(d)	127.3(d)	127.7(d)	128.6(d)	123.2(d)	122.7(d)	27	24.3(q)	24.4(q)	24.8(q)	24.7(q)	25.6(q)	26.4(q)
13	138.8(s)	139.5(s)	139.0(s)	139.4(s)	143.5(s)	144.4(s)	28	177.0(s)	180.7(s)	177.2(s)	177.1(s)	175.9(s)	176.0(s)
14	42.1(s)	42.2(s)	42.3(s)	42.2(s)	41.6(s)	42.1(s)	29	29.7(q)	29.9(q)	28.4(q)	27.2(q)	32.6(q)	33.2(q)
15	29.2(t)	29.3(t)	29.4(t)	29.4(t)	25.8(t)	28.0(t)	30	17.0(q)	16.6(q)	16.2(q)	16.9(q)	23.1(q)	24.5(q)

化合物 2 白色无定型粉末, $\varphi = 10\%$ 硫酸乙醇 TLC 于 105 °C 加热显紫红色, Liebermann - Burchard 和 Molish 反应呈阳性。HPLC - ESI - MSⁿ m/z 1 555.5 [2M + Na]⁺, 789.5 [M + Na]⁺, 627.3 [M + Na - Glc]⁺, 667.3 [M + K - Xyl]⁺ 分别出现碎片离子峰。结合 NMR 及 DEPT 谱数据[7 个甲基、11 个亚甲基、15 个次甲基和 8 个季碳]得出分子式, 分子式为 C₄₁H₆₆O₁₃, 不饱和度 9。NMR 显示 2 具有 1 个孤立羧基[δ_c 177.1 (s)], 1 个双键[δ_c 127.7 (d), 138.8 (s) 和 δ_H 5.51 (1H, brt)], 除此外无任何其他不饱和信息, 暗示此化合物含有 7 环。同时 NMR 数据显示 2 有两个端基质子信号 δ_c 106.2 (d), 95.8 (d), δ_H 5.37 (1H, d, 8.5 Hz, 3-O-Glc-1-H), 6.32 (1H, d, 8.5 Hz, 28-O-Glc-1-H), 结合 HPLC - ESI - MSⁿ 给出 1 555.5 [2M + Na]⁺, 789.5 [M + Na]⁺, 627.3 [M + Na - 162]⁺, 667.3 [M + K

- 132]⁺ 暗示化合物 2 含有六碳糖和五碳糖, 且为醇苷和酯苷。

比较化合物 2 和 1 的 NMR 数据发现二者十分相似, 区别在于苷元中 C-18 信号由 δ_c 47.4 位移至 δ_c 54.7, 向低场位移了 7.3。30-CH₃ 为 α 构型时 C-18 位移值与 β 构型相比较^[10], 向低场位移 (δ_c 46.6 → 53.2), 故从 C-18 位移值 δ_c 54.6 可推断该化合物 30-CH₃ 为 α -CH₃ 构型。而糖部分由两个六碳糖转变为一个五碳糖和一个六碳糖。将 2 水解后 TLC 显示二糖依次为阿拉伯糖和葡萄糖。

将 2 波谱数据(表 1 和 2)与文献报道的 ziyu-glycoside I 的光谱数据对照^[6], 基本一致。确定 2 为 ziyu-glycoside I (3-O- α -L-arabinopyranosyl pomolic acid 28-O- β -D-glucopyranosylester)。该化合物为首次从该植物中分离得到。

表 2 化合物 1, 2, 3 糖部分¹³C NMR (125 MHz) 数据(溶剂: 吡啶)

Table 2 Chemical shifts of compounds of 1, 2, 3 (¹³C NMR, 125 MHz)

1			2			3		
No.	δ_c (mult)	Ref ^[4-5]	No.	δ_c (mult)	Ref ^[6]	No.	δ_c (mult)	Ref ^[7-9]
Glc-1	106.2 (d)	106.8 (d)	Ara-1	106.8 (d)	107.8 (d)	Glc-1	106.0 (d)	104.8 (d)
Glc-2	74.4 (d)	75.6 (d)	Ara-2	72.8 (d)	73.0 (d)	Glc-2	75.9 (d)	76.4 (d)
Glc-3	79.2 (d)	79.1 (d)	Ara-3	74.3 (d)	74.6 (d)	Glc-3	78.3 (d)	78.4 (d)
Glc-4	71.1 (d)	71.7 (d)	Ara-4	71.1 (d)	69.8 (d)	Glc-4	70.6 (d)	71.0 (d)
Glc-5	78.9 (d)	78.6 (d)	Ara-5	66.2 (t)	67.0 (t)	Glc-5	77.4 (d)	77.7 (d)
Glc-6	64.1 (t)	62.9 (t)				Glc-6	61.7 (t)	62.3 (t)
28 位								
Glc-1	95.8 (d)	95.7 (d)	Glc-1	96.0 (d)	96.0 (d)	Glc-1	95.2 (d)	95.8 (d)
Glc-2	74.1 (d)	73.9 (d)	Glc-2	73.9 (d)	74.2 (d)	Glc-2	73.5 (d)	74.1 (d)
Glc-3	79.2 (d)	78.7 (d)	Glc-3	79.4 (d)	79.1 (d)	Glc-3	74.6 (d)	78.8 (d)
Glc-4	71.1 (d)	71.1 (d)	Glc-4	70.9 (d)	71.3 (d)	Glc-4	73.1 (d)	71.1 (d)
Glc-5	78.9 (d)	78.1 (d)	Glc-5	79.2 (d)	79.5 (d)	Glc-5	78.7 (d)	79.3 (d)
Glc-6	62.2 (t)	62.2 (t)	Glc-6	62.4 (t)	62.4 (t)	Glc-6	64.1 (t)	62.2 (t)

化合物 3 的结构鉴定白色无定型粉末, $\varphi = 10\%$ 硫酸乙醇 TLC 于 105 °C 加热显紫红色, Liebermann - Burchard 和 Molish 反应呈阳性, 表明该化合物可能为三萜皂苷类化合物。HPLC - ESI - MSⁿ m/z 803.2 [M + Na]⁺ 结合该化合物的¹H NMR、¹³C NMR 及 DEPT 谱(7 个甲基、12 个亚甲基、15 个次甲基和 8 个季碳)得出分子式: C₄₂H₆₈O₁₃, 不饱和度 9。

NMR 显示 3 具有 1 个孤立羧基[δ_c 175.0 (s)], 1 个双键[δ_c 123.2 (d), 143.5 (s) 和 δ_H 4.74 (1H, br s)], 除此外无任何其他不饱和信息, 暗示此化合物含有 7 环。同时 NMR 数据显示 3 有两个端基质子信号 δ_c 106.0 (d), 95.2 (d), δ_H 5.37

(1H, d, 8.5 Hz, 3-O-Glc-1'-H), 6.33 (1H, d, 8.0 Hz, 28-O-Glc-1''-H), 结合 HPLC - ESI - MSⁿ 给出 803.2 [M + Na]⁺, 641.2 [M + Na - 162]⁺ 暗示化合物 3 含有六碳糖和五碳糖, 且为醇苷和酯苷。

比较化合物 3 和 1 的 NMR 数据, 发现二者十分相似, 只是苷元部分在¹H NMR 的高场区 7 个甲基全部为单峰质子信号[δ_H 0.82 (s, 1H), 0.91 (s, 1H), 0.95 (s, 1H), 0.96 (s, 1H), 1.10 (s, 1H), 1.27 (s, 1H) 和 1.30 (s, 1H)]; 且¹³C NMR 中减少一个连氧季碳[73.4 (s)]信号。将化合物 3 进行酸水解, 糖的 GLC 分析结果表明, 得到两个糖且均为

β -D-葡萄糖。将 3 与 Lucyoside H 的 NMR 数据对照,基本一致。确定 3 为 Lucyoside H^[7-9],即齐墩果酸-3-O- β -D-吡喃葡萄糖-28-O- β -D-吡喃葡萄糖苷。该化合物系首次从该植物中分得。

2 实验部分

2.1 仪器、试剂及药材

北京泰克光学仪器厂 X-6 型熔点仪;美国 Finnigan 公司 LCQDECAXP 高效液相色谱-质谱联用仪;瑞士 Bruker 公司 AVANCE AV 400 超导核磁共振仪。层析硅胶(200~300 目)为青岛海洋化工厂产品;溶剂和试剂均为广州化学试剂厂分析纯。

实验药材购自广州致信中药饮片有限公司,经广州中医药大学中药学院祝晨葆研究员鉴定为冬青科植物毛冬青 *Ilex pubescens* Hook. Et. Arn. 的干燥根,样品保存于广州中医药大学中药学院中药质量分析研究室(编号 MDQ2001-1)。

2.2 提取与分离

毛冬青根(10 kg),粉碎,用乙醇($\varphi = 70\%$, 30 L)于室温下浸提 5 次。将提取液合并,减压浓缩得棕褐色黏稠膏状物(1.6 kg)。浸膏加水分散后依次用乙酸乙酯、正丁醇分配萃取,萃取液减压浓缩,正丁醇部位得到棕褐色浸膏(400 g)。正丁醇部位(140 g)分两次上 D101 大孔吸附树脂,依次用水、 $\varphi = 30\%$ 、 $\varphi = 60\%$ 、 $\varphi = 95\%$ 乙醇洗脱,TLC 跟踪。从 $\varphi = 60\%$ 洗脱部分,经反复硅胶柱层析、ODS 柱层析、Sephadex LH-20 柱层析等方法分离纯化得到化合物 5(69 mg),4(70 mg),2(85 mg),3(68 mg),1(27 mg)。

2.3 化合物的酸水解

化合物(5 mg)用 $\varphi = 9\%$ HCl 水溶液在 90 °C 条件下水解 5 h,反应结束后冷却,反应液直接用 HPLC 检测,与标准 D-木糖、D-葡萄糖和 L-鼠李糖对照。

2.4 化合物的物理常数和波谱数据

化合物 1:白色无定型粉末,TLC, $\varphi = 10\%$ 硫酸乙醇 105 °C 加热显紫红色,Liebermann-Burchard 和 Molish 反应呈阳性。¹H NMR δ_{H} (Pyr-d₅): 6.32 (1H, d, 8.5), 5.51 (1H, brt), 5.37 (1H, d, 8.5), 5.13 (1H, brs); δ_{H} 3.81 (m, 1H), 4.31 (m, 1H), 4.38 (m, 1H), 4.44 (m, 1H); δ_{H} 5.03 (m, 1H), 4.75 (m, 2H), 4.41 (m, 1H), 4.29 (t, 8.5, 1H), 4.22 (t, 8.5, 1H), 4.03 (br d, 9.5, 1H), 3.93 (t, 8.5, 1H), 3.23 (1H, t, 12), 3.17 (1H, s), 3.17 (m, 1H), 2.60 (t, 9.0, 1H), 2.46 (t, 9.0,

1H), 1.73 (3H, s), 1.42 (3H, s), 1.17 (3H, s), 1.15 (3H, s), 0.98 (3H, d, 7), 0.93 (3H, s), 0.87 (3H, s), 0.74 (d, 9.0, 1H)。¹³C NMR δ_{C} (Pyr-d₅)见表 1 和表 2; HPLC-ESI-MSⁿ m/z 819 [M+Na]⁺, 657 [M+Na-162]⁺。

化合物 2:白色无定型粉末,TLC, $\varphi = 10\%$ 硫酸乙醇 105 °C 加热显紫红色,Liebermann-Burchard 和 Molish 反应呈阳性。¹H NMR, δ_{H} (Pyr-d₅): 6.35 (1H, d, 7.5), 5.52 (1H, brs), 5.08 (1H, brs), 4.77 (1H, d, 6.8), 4.37 (m, 1H), 4.36 (m, 1H), 4.34 (m, 1H), 4.08 (m, 1H), 3.73 (m, 1H), 3.22 (1H, m), 3.20 (1H, s), 1.27 (3H, s), 1.21 (3H, s), 0.98 (3H, s), 0.92 (3H, s), 0.82 (1H, brd, 9.6), 1.70 (3H, s), 1.43 (3H, s), 1.01 (3H, d, 7.2); ¹³C NMR δ_{C} (Pyr-d₅)见表 1 和表 2; HPLC-ESI-MSⁿ m/z 1 555.5 [2M+Na]⁺, 789.5 [M+Na]⁺, 627.3 [M+Na-Glc]⁺, 667.3 [M+K-Xyl]⁺。

化合物 3:白色无定型粉末, $\varphi = 10\%$ 硫酸乙醇 TLC 于 105 °C 加热显紫红色,Liebermann-Burchard 和 Molish 反应呈阳性;¹H NMR δ_{H} (Pyr-d₅): 5.37 (1H, d, 8.5 Hz, 3-O-Glc-1'-H), 6.33 (1H, d, 8.0 Hz, 28-O-Glc-1''-H), 4.74 (1H, br s), 0.82 (s, 1H), 0.91 (s, 1H), 0.95 (s, 1H), 0.96 (s, 1H), 1.10 (s, 1H), 1.27 (s, 1H) 和 1.30 (s, 1H); ¹³C NMR δ_{C} (Pyr-d₅)见表 1 和表 2; HPLC-ESI-MSⁿ, m/z : 803.2 [M+Na]⁺。

化合物 4:白色无定型粉末,TLC, $\varphi = 10\%$ 硫酸乙醇 105 °C 加热显紫红色,Liebermann-Burchard 和 Molish 反应呈阳性。¹H NMR, δ_{H} (Pyr-d₅): 6.35 (1H, d, 7.8), 5.52 (1H, brs), 5.10 (1H, brs), 4.83 (1H, d, 7.5), 3.36 (1H, dd, 12.0, 3.6), 3.20 (1H, s), 0.84 (br d, 5.0), 1.75 (3H, s), 1.42 (3H, s), 1.31 (3H, s), 1.10 (3H, s), 1.00 (3H, d, 7.2), 0.94 (3H, s), 1.03 (3H, s); ¹³C NMR δ_{C} (Pyr-d₅): 38.9 (t, C-1), 26.8 (t, C-1), 88.7 (d, C-2), 39.6 (s, C-3), 55.9 (d, C-4), 18.7 (t, C-5), 33.5 (t, C-6), 40.4 (s, C-7), 47.8 (d, C-8), 37.0 (s, C-9), 24.7 (t, C-10), 127.6 (d, C-11), 138.8 (s, C-12), 42.1 (s, C-13), 29.2 (t, C-14), 26.8 (t, C-15), 48.3 (s, C-16), 47.2 (d, C-17), 73.4 (s, C-19), 42.8 (d, C-20), 24.0 (t, C-21), 31.8 (t, C-22), 28.2 (q, C-23), 15.6 (q, C-24), 16.0 (q, C-25), 17.5 (q, C-26), 24.3 (q, C-

27), 177.0(s, C-28), 29.7(q, C-29), 16.9(q, C-30), 107.6(d, C-1'), 75.5(d, C-2'), 78.6(d, C-3'), 71.2(d, C-4'), 67.1(d, C-5'), 95.8(d, C-1''), 74.1(d, C-2''), 79.2(d, C-3''), 71.1(d, C-4''), 78.9(d, C-5''), 62.2(d, C-6''); HPLC-ESI-MSⁿ *m/z*: 1555.5[2M+Na]⁺, 789.5[M+Na]⁺, 805.3[M+K]⁺, 627.3[M+Na-Glc]⁺, 643.3[M+K-Glc]⁺和511.5[M+K-Glc-Xyl]⁺。

化合物5: 白色无定型粉末, TLC, $\varphi = 10\%$ 硫酸乙醇 105 °C 加热显紫红色, Liebermann-Burchard 和 Molish 反应呈阳性。¹H NMR δ_{H} (Pyr-d₅): 6.39(1H, s), 6.32(1H, d, 8.0), 5.79(1H, d, 7.6), 5.49(1H, brs), 5.08(1H, brs), 5.04(m, 3H), 4.88(1H, d, 6.8), 4.77(dd, 3.4, 1.2, 1H), 4.69(dd, 9.2, 3.2, 1H), 4.39~4.51(m, H), 4.26~4.36(m, H), 4.11(m, H), 4.08(m, H), 4.06(m, H), 3.88(m, 1H), 3.72(t, 11.8, 1H), 3.62(s, 1H), 3.26(1H, dd, 11.6, 4.4), 3.17(1H, s), 2.62(tt, 12.0, 4.5, 1H), 2.48(td, 12.0, 4, 1H), 1.77(3H, d, 6.4), 1.70(3H, s), 1.37(3H, s), 1.32(3H, s), 1.10(3H, s), 1.08(3H, s), 0.97(3H, d, 7.2), 0.88(3H, s), 0.84(1H, brd, 11.6); ¹³C NMR δ_{C} (Pyr-d₅): 38.6(t, C-1), 26.6(t, C-2), 89.4(d, C-3), 39.5(s, C-4), 55.8(d, C-5), 18.5(t, C-6), 33.3(t, C-7), 40.2(s, C-8), 47.5(d, C-9), 36.8(s, C-10), 24.5(t, C-11), 127.4(d, C-12), 138.6(s, C-13), 41.9(s, C-14), 29.0(t, C-15), 26.4(t, C-16), 48.1(s, C-17), 47.0(d, C-18), 73.2(s, C-19), 42.6(d, C-20), 23.8(t, C-21), 31.6(t, C-22), 28.2(q, C-23), 15.4(q, C-24), 15.8(q, C-25), 17.3(q, C-26), 24.1(q, C-27), 176.8(s, C-28), 29.5(q, C-29), 16.5(q, C-30), 105.5(d, C-1'), 79.2(d, C-2'), 77.6(d, C-3'), 71.0(d, C-4'), 66.4(t, C-5'), 102.1(d, C-1''), 79.1(d, C-2''), 79.0(d, C-3''), 72.44(d, C-4''), 78.8(d, C-5''), 63.1(t, C-6''), 101.8(d, C-1'''), 71.1

(d, C-2'''), 72.4(d, C-3'''), 74.1(d, C-4'''), 69.3(d, C-5'''), 18.8(q, C-6'''), 95.6(d, C-1'''), 73.9(d, C-2'''), 78.8(d, C-3'''), 70.9(d, C-4'''), 78.2(d, C-5'''), 63.2(t, C-6'''); HPLC-ESI-MSⁿ *m/z*: 1097.6[M+Na]⁺, 1113.2[M+K]⁺, 935.4[M+Na-Glc]⁺, 951.2[M+K-Glc]⁺, 967.3[M+K-Rha]⁺, 789.4[M+Na-Glc-Rha]⁺, 627.2[M+Na-Glc-Rha-Glc]⁺, 477.1[M+Na-Glc-Rha-Glc-Xyl]⁺。

参考文献:

- [1] LIU L, WANG J R, ZHOU H, et al. Saponins derived from *Ilex pubescens* and method of purifying the same [P]. CODEN: USXXCO US 2008119420 A1, 2008.
- [2] 张翠仙, 杨金燕, 林朝展, 等. 毛冬青中三萜皂苷类化合物的 NMR 归属 [J]. 中山大学学报: 自然科学版, 2009, 48(1): 42-45.
- [3] 杨金燕, 张翠仙, 赵钟祥, 等. 毛冬青中三萜类化合物的分离和归属 [J]. 天然产物研究与开发, 2009, 21(增刊): 17.
- [4] ZHAO W M, XU J P, QIN G W, et al. Saponins from *Mussaenda pubescens* [J]. Phytochem, 1995, 39(1): 191-193.
- [5] 李维林, 吴菊兰, 任冰如, 等. 枸骨的化学成分 [J]. 植物资源与环境学报, 2003, 12(2): 1-5.
- [6] TAKETA A T C, BREITMAIER E, SCHENKEL E P. Triterpenes and triterpenoidal glycosides from the fruits of *Ilex paraguayensis* (Maté) [J]. J Braz Chem Soc, 2004, 15(2): 205.
- [7] DU Q Z, GAO S J. Preparative separation of saponins from the *Luffa cylindrica* (L.) Roem. by slow rotary countercurrent chromatography [J]. J Liq Chroma & Related Tec, 2006, 29(16): 2451-2456.
- [8] LIANG L, LIU C, LI G, et al. Studies on the chemical structure of lucyoside R from leaves of *Luffa cylindrica* Roem [J]. Acta Pharm Sin, 1997, 32(10): 42-45.
- [9] 杨国宏, 周建, 马兴元, 等. 辽东槲木叶中苷类成分的化学研究 [J]. 中草药, 1995, 26(10): 514-517.
- [10] HIDAKA K, ITO M, MATSUDA Y, et al. New triterpene saponins from *Ilex pubescens* [J]. Chem Pharm Bull, 1987, 35(2): 524.