

0.75, MeOH), 分子式 $C_{14}H_{20}O_8$ 。 1H -NMR、 ^{13}C -NMR、EIMS 数据与文献中 3, 4-二羟基苯乙醇-3-O- β D-吡喃葡萄糖苷(3, 4-dihydroxyphenethyl-3-O- β D-glucopyranoside)一致^[5]。

化合物 V: 白色无定形粉末, $[\alpha]_D - 7.6$ (c, 0.13, MeOH), 分子式 $C_{28}H_{40}O_{13}$ 。 1H -NMR、 ^{13}C -NMR、EIMS 数据与文献中 8, 8'-bisdihydrosyringenin glucoside 一致^[6]。

化合物 VI: 白色无定形粉末, $[\alpha]_D - 28.8$ (c, 0.15, MeOH), 分子式 $C_{20}H_{22}O_8$ 。 1H -NMR、 ^{13}C -NMR、EIMS 数据与文献白藜芦醇-3-O- β D-吡喃葡萄糖苷(resveratrol-3-O- β D-glucopyranoside)一致^[7]。

References

[1] ChP (中国药典) [S]. Vol I. 2000.

- [2] Bogner R, Tokes A L, Frenzel H. Mono- and diglucosides of phloracetophenone and their conversion into chalcone, flavone, and phlorizin glucosides [J]. *Acta Chim*, 1969, 61 (1): 79-91.
- [3] Shimomura H, Sashida Y, Oohara M, et al. Phenolic glucosides from *Parabenzoin praecox* [J]. *Phytochemistry*, 1988, 27(2): 644-646.
- [4] Kitagawa I, Wei H, Nagao S, et al. Characterization of 3', 4'-O'-caffeoylsyringoside, a new secoiridoid glucoside, and kelpayosides A and B, two new phenolic apoglucoisides, from bark of *Anthocephalus chinensis* (Rubiaceae) [J]. *Chem Pharm Bull*, 1996, 44(6): 1162-1167.
- [5] Sugiyama M, Kikuchi M. Studies on constituents of *Osmanthus species X*. Structures of phenolic glucosides from leaves of *Osmanthus asiaticus* Nakai [J]. *Chem Pharm Bull*, 1992, 40(1): 325-326.
- [6] Fumiko A, Tatsuo Y. Lignans from *Trachelospermum asiaticum* [J]. *Chem Pharm Bull*, 1986, 34 (10): 4340-4345.
- [7] Aburjai T A. Antiplatlet stilbenes from aerial parts of *Rheum palaestinum* [J]. *Phytochemistry*, 2000, 55(5): 407-410.

辽东木叶中 3 个皂苷的鉴定

张 雷¹, 王志财¹, 郭明全², 陈燕萍^{1*}, 马兴元^{1*}

(1. 吉林大学化学学院, 吉林 长春 130021; 2. 中国科学院长春应用化学研究所, 吉林 长春 130022)

摘 要: 目的 对辽东木叶中分离得到的 3 个皂苷类化合物的结构进行鉴定。方法 利用多级串联电喷雾质谱结合其它色谱方法对其结构进行分析。结果 分别鉴定为辽东木皂苷 V、辽东木皂苷 VII、辽东木皂苷 X。结论 3 个皂苷类化合物均为首次从该植物叶中得到。

关键词: 辽东木叶; 辽东木皂苷; 多级串联电喷雾质谱

中图分类号: R 284.1

文献标识码: A

文章编号: 0253-2670(2004)09-0969-03

Identification of three saponins from leaves of *Aralia elata*

ZHANG Lei¹, WANG Zhi-cai¹, GUO Ming-quan², CHEN Yan-ping¹, MA Xing-yuan¹

(1. College of Chemistry, Jilin University, Changchun 130021, China; 2. Changchun Institute of Applied Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Changchun 130022, China)

Abstract: **Object** To determine the structures of three saponins isolated from leaves of *Aralia elata* (Miq.) Seem. **Methods** HPLC and electrospray ionization and tandem mass spectrometry were used for purification and structure identification. **Results** Three saponins were identified as congnunoside V, congnunoside VII, and congnunoside X. **Conclusion** These saponins are obtained from the leaves of *A. elata* for the first time.

Key words: leaves of *Aralia elata* (Miq.) Seem; congnunoside V; congnunoside VII; congnunoside X; electrospray ionization and tandem mass spectrometry

辽东木别名龙牙木, 俗称刺老芽 *Aralia elata* (Miq.) Seem, 为五加科木属植物^[1]。其性味

辛苦, 微毒。具有补气安神、强精滋肾、祛风活血、除湿止痛的功能。从 20 世纪 50 年代至今, 对该植物根

* 收稿日期: 2004-02-10

作者简介: 张 雷(1975-), 女, 硕士, 讲师, 从事天然药物分析。

* 通讯作者 Tel: (0431) 5619467

Tel: (0431) 5619467

茎中的皂苷成分研究较多^[2~4], 但对其叶的化学成分研究很少。为更好地利用该植物的资源, 本实验首次从该植物叶中分离得到 3 个皂苷类化合物, 分别经多级串联电喷雾质谱结合其他色谱方法鉴定为辽东木皂苷 V (I)、辽东木皂苷 X (II) 和辽东木皂苷 VII (III)。

由于皂苷类化合物相对分子质量大、极性大、结构复杂, 给分离纯化及结构鉴定带来很大的困难。电喷雾质谱法是近年来发展起来的用于鉴定中药中化学成分结构的一种新方法。其特点是特别适用于极性和热不稳定性化合物甚至混合物的分析^[5], 为研究天然产物提供了一种简捷、快速、灵敏的分析方法。通过采用多级串联质谱研究皂苷类化合物的结构, 不仅能监测分离过程, 直接对粗提物中的已知成分快速表征, 还可以对样品中的未知化合物进行结构预测, 从而简化分离、纯化及结构鉴定的过程^[6,7]。

1 实验部分

1.1 仪器与条件: MAT LCQ™ 离子阱质谱仪(美国 Finnigan 公司), 电喷雾离子源, 在离子阱质量分析器中进行多级碰撞诱导解离(CID), 碰撞为气氦气, 喷雾电压 5.2 kV, 毛细管温度 200℃, 流动相为甲醇, 流速 3 μL/min; Nicolet Impact 410 型红外光谱仪(美国 Nicolet 公司); Agilent 1100 Series 高效液相色谱仪(美国 Agilent 公司), 色谱柱 Hypersil C₁₈ (250 mm × 4.6 mm, 5 μm) (大连依利特), 流动相 CH₃CN-H₂O (3:7), 检测波长 208 nm, 体积流量 1.0 mL/min, 柱温 40℃。

1.2 试剂与材料: 反相硅胶薄层板 OU YA - RP18 (瑞士)、薄层色谱硅胶 H/T 2354-92 (青岛海洋化工有限公司); 乙腈为色谱纯, 其他试剂均为分析纯; 生药辽东木叶采自集安市, 经吉林大学药学院生药教研室王广树教授鉴定。

1.3 提取与分离: 称取 4 kg 辽东木叶以水浸泡, 加热煎煮 3 次, 每次 2 h, 合并水提液, 滤过。滤液过大孔吸附树脂, 水洗后, 乙醇洗脱, 回收乙醇, 得皂苷提取物。取皂苷提取物, 用 3 个溶剂系统作洗脱剂, a 为 CHCl₃-MeOH-EtOAc-H₂O (15:22:40:10, 下层)、b 为 CHCl₃-MeOH-H₂O (65:35:10, 下层)、c 为 BuOH-EtOAc-H₂O (4:1:2, 上层), 进行反复柱色谱分离, 结合反相硅胶薄层板检查, 分别得到 3 个化合物 I、II、III。由 Liebermann-Burchard、Molish 反应均呈阳性, 表明该 3 个化合物为皂苷类物质。

2 结果与讨论

分别对化合物 I、II、III 做电喷雾多级串联质谱。图 1 为化合物 I 的电喷雾多级串联质谱, 图 1-a 为全扫描一级谱, 主要给出一个质谱峰 m/z : 1127.4, 因为在电喷雾正离子谱中皂苷类化合物主要以和钠离子形成加合离子 $[M + Na]^+$ 的形式存在, 其相对分子质量 $M_r = 1127 - 23 = 1104$, 与文献^[8]报道辽东木皂苷 V 的相对分子质量一致, 分子式为 C₅₄H₈₆O₂₃。为进一步鉴定化合物 I 的结构, 对其进行了电喷雾多级串联质谱分析(见图 1-b, 1-c), 其质谱数据分析见表 1。

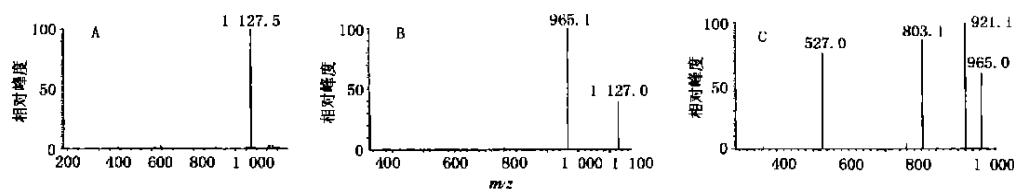


图 1 化合物 I 的电喷雾多级串联质量分析 (A)MS, (B)MS², (C)MS³

Fig. 1 Positive ion ESI mass spectra of compound I (A)MS, (B)MS², (C)MS³

由图 1 和表 1 可知其裂解规律如下: m/z 1127.4 的二级质谱主要给出了一个碎片离子 m/z 965.1。 m/z 965.1 对应母离子丢失 1 个六碳糖基(质量数 162), 说明化合物 I 连有末端六碳糖。这些都与已知化合物辽东木皂苷 V 结构相一致。对 m/z 965.1 离子进一步碎裂, m/z 965.1 离子主要产生了 3 种碎片离子 m/z 921.0、803.1 和 527。 m/z 921.0 对应其母离子丢失质量数为 44 Da 的中性碎片, m/z 803.1 对应丢失质量数为 162 Da 的六碳

糖基, m/z 527 则与 3 个六碳糖链的钠离子加合离子质量数相一致, 说明化合物 I 含有一个三糖链。这也说明化合物 I 含有 4 个六碳糖(因为 m/z 965.1 系母离子 m/z 1127.4 丢失一个六碳糖基)。这些质谱特征都与辽东木皂苷 V 的结构相一致。这一推断也与后面化合物 I 的薄层分析、红外光谱和 HPLC 分析结果相一致, 从而证实了化合物 I 的结构为 3-O-[βD-glucopyranosyl (1→2)]-[βD-glucopyranosyl (1→3)]-βD-glucopyranosyl (1→3)]

β D-glucopyranosyl hederagenin; 为首次从辽东木叶中分离得到。

化合物 II 的电喷雾全扫描一级谱给出 m/z 1 289. 4, 从而确定其相对分子质量为 $M_r = 1\ 289 - 23 = 1\ 266$, 与文献^[9]报道的辽东木皂苷 X 的相对分子质量一致, 分子式为 $C_{60}H_{98}O_{28}$, 其结构为 3-O- $\{[\beta$ D-glucopyranosyl (1 $\rightarrow$ 2)]- $[\beta$ D-glucopyranosyl (1 $\rightarrow$ 3)]- β D-glucopyranosyl (1 $\rightarrow$ 3) $\}$ hederagenin-28-O- β D-glucopyranosyl ester; 电喷雾多级串联质谱数据及

归属见表 1。

化合物 III 的电喷雾多级串联质谱在全扫描一级谱给出 m/z 1 143. 3, 从而确定其相对分子质量 $M_r = 1\ 143 - 23 = 1\ 120$, 与文献^[10]报道的辽东木皂苷 VII 的相对分子质量一致, 分子式为 $C_{54}H_{88}O_{24}$, 其结构为 3-O- $\{[\beta$ D-glucopyranosyl (1 $\rightarrow$ 2)]- $[\beta$ D-glucopyranosyl (1 $\rightarrow$ 3)] $\}$ - β D-glucopyranosyl } oleanolic acid 28-O- β D-glucopyranosyl ester; 电喷雾质谱数据及归属见表 1。

此外, 对 3 个化合物还分别做了薄层分析、

表 1 化合物 I ~ III 的 ESIMS 和 CDM S 数据

Table 1 ESIMS and CDM S data of compounds I - III

化合物	[M + Na] ⁺ (Precursor ion)	MS ²	MS ³
I	1 127[M + Na] ⁺	965[M - glc + Na] ⁺	921[M - glc - CO ₂ + Na] ⁺ 803[M - (glc + glc) + Na] ⁺ 527[glc + glc + glc + glc + Na] ⁺
II	1 289[M + Na] ⁺	1 127[M + Na - glc] ⁺	1083[M - glc - CO ₂ + Na] ⁺ 965[M - (glc + glc) + Na] ⁺ 803[M - (glc + glc + glc) + Na] ⁺ 689[glc + glc + glc + glc + Na] ⁺
III	1 143[M + Na] ⁺	981[M - glc + Na] ⁺	937[M - (glc - CO ₂) + Na] ⁺ 819[M - (glc + glc) + Na] ⁺ 689[M - (glc + glc + glc) + Na] ⁺

HPLC 分析和红外光谱分析、¹³C-NMR 光谱分析。薄层分析: 以 3 种不同的溶剂系统薄层展开, 紫外灯照射未见荧光斑点, 10% 硫酸乙醇溶液喷雾加热显色, 均为紫红色单一斑点; HPLC 分析: 在色谱条件下均为单一色谱峰, 以面积归一化法计算其相对含量为 100%。红外光谱分析: 红外光谱中有波数为 3 432 cm^{-1} 多羟基吸收峰, 2 927 cm^{-1} 的 C-H 收缩振动峰, 1 736 cm^{-1} 的 C=O 吸收峰及 1 620 cm^{-1} 和 1 457 cm^{-1} 的 C=C 伸缩振动峰, 1 076 cm^{-1} 和 1 031 cm^{-1} 的 C-O 键吸收, 以上特征吸收峰均为文献^[8~10]一致; ¹³C-NMR 光谱分析: 3 个化合物的 ¹³C-NMR 数据与文献^[8~10]报道一致。

综上, 从辽东木叶中分离提取的 3 个化合物, 经薄层与 HPLC 色谱分析证明其纯度较高, 通过多串联电喷雾质谱分析, 方法简便、快速鉴定其结构, 并与红外光谱分析、¹³C-NMR 光谱分析一致, 故可确定化合物 I、II、III 分别为辽东木皂苷 V、辽东木皂苷 X 和辽东木皂苷 VII, 均为首次从该植物叶中得到。

References

[1] Yan Z K, Li W. China Changbai Mountain Medicinal Plants Atlas (中国长白山植物彩色图志) [M]. Beijing: People's Medical Publishing House, 1997.
[2] Yoshikawa M, Matsuda H, Harada E, et al. Elatoside E, a new hypoglycemic principle from the root cortex of *Aralias*

elata Seem: Structure-related hypoglycemic activity of oleanolic acid glycosides [J]. *Chem Pharm Bull*, 1994, 42 (6): 1354-1356.
[3] Song S J, Nakamura N, Ma C M, et al. Four new saponins from the root bark of *Aralias elata* [J]. *Chem Pharm Bull*, 2000, 48(6): 838-842.
[4] Yoshikawa M, Murakami T, Harada E, et al. Bioactive saponins and glycosides VI. Elatosides A and B, potent inhibitors of ethanol absorption, from the bark of *Aralias elata* Seem. (Araliaceae): The structure-requirement in oleanolic acid glucuronide-saponins for the inhibitory activity [J]. *Chem Pharm Bull*, 1996, 44(10): 1915-1922.
[5] Cui M, Liu Z Q, Song F R, et al. Studies on negative electrospray ionization mass spectrometry on saponins [J]. *Chem J Chin Univ* (高等学校化学学报), 2001, 22 (8): 1323-1325.
[6] Chen M L, Song F R, Guo M Q, et al. Identification of the flavonoid constituents from leaves of *Acanthopanax senticosus* Hamms [J]. *Chem J Chin Univ* (高等学校化学学报), 2002, 23(5): 805-808.
[7] Cui M, Liu Z Q, Song F R, et al. Gaseous dipeptide complexes with metal ions by electrospray ionization and tandem mass spectrometry [J]. *Chem J Chin Univ* (高等学校化学学报), 2001, 22(7): 1111-1113.
[8] Song S H, Liu L M, Peng Y, et al. New saponin from the active part of the root bark of *Aralia elata* [J]. *J Shenyang Pharm Univ* (沈阳药科大学学报), 2001, 18(6): 462.
[9] Song S J, Liu J H, Xu S X, et al. Two new saponins from the root bark of *Aralia elata* [J]. *Chin Pharm J* (中国药杂志), 2000, 35(4): 296.
[10] Song S J, Nakamura N, Ma C M, et al. Five saponins from the root bark of *Aralia elata* [J]. *Phytochemistry*, 2001, 56: 491-497.