楤木茎中 1 个新三萜皂苷类化合物

章 文[1]，马国需[2]，朱乃亮[2]，李宇璐[3]，周兴杨[4]，吴桐宇[4]，王云卿[2]，许旭东[2]，余世春[5*]，刘守金[1*]

1. 安徽中医药大学药学院，安徽 合肥 230012
2. 中国医学科学院北京协和医学院药用植物研究所，中草药物质基础与资源利用教育部重点实验室，北京 100193
3. 广西中医药大学，广西 南宁 530001
4. 哈尔滨商业大学 生命科学与环境科学研究中心，黑龙江 哈尔滨 150076
5. 安徽省安泰医药生物技术有限责任公司，安徽 合肥 230031

摘 要：目的 研究楤木 *Aralia chinensis* 茎的化学成分。**方法** 采用 ODS 柱色谱技术对楤木茎的 75%乙醇提取物进行分离纯化，采用各种波谱技术进行结构鉴定。**结果** 从楤木茎 75%乙醇提取物中分离得到了 1 个新三萜皂苷化合物，鉴定为 3-*O*-{[β-*D*-glucopyranosyl-(1→2)]-[β-*D*-glucopyranosyl-(1→6)-β-*D*-glucopyranosyl-(1→3)]-β-*D*-glucopyranosyl}-oleanolic acid 28-*O*-β-*D*-glucopyranosyl ester（**1**）。**结论** 化合物 **1** 为新的三萜皂苷类化合物，命名为楤木茎苷 A。

关键词：楤木属；楤木；三萜皂苷；楤木茎苷 A；化学成分

中图分类号：R284.1 **文献标志码：**A **文章编号：**0253 - 2670(2017)04 - 0635 - 04

DOI: 10.7501/j.issn.0253-2670.2017.04.003

A new saponin from stem of *Aralia chinensis*

ZHANG Wen[1], MA Guo-xu[2], ZHU Nai-liang[2], LI Yu-lu[3], ZHOU Xing-yang[4], WU Tong-yu[4], WANG Yun-qing[2], XU Xu-dong[2], YU Shi-chun[5], LIU Shou-jin[1]

1. College of Pharmacy, Anhui University of Chinese Medicine, Hefei 230012, China
2. Chinese Academy of Medical Sciences, Peking Union Medical College, Institute of Medicinal Plant Development, Key Laboratory of Bioactive Substances and Resources Utilization of Chinese Herbal Medicine, Ministry of Education, Beijing 100193, China
3. College of Pharmacy, Guangxi University of Chinese Medicine, Nanning 530001, China
4. Center of Research and Development on Life Sciences and Environment Sciences, Harbin University of Commerce, Harbin 150076, China
5. Aetna Pharmaceutical Biotechnology Limited Liability Company, Hefei 230031, China

Abstract: Objective To study the chemical constituents from the stem of *Aralia chinensis*. **Methods** The constituents were isolated and purified by ODS chromatography repeatedly, and the structure was identified by spectral analysis. **Results** A new saponin was isolated from the stem of *A. chinensis*. And its structure was identified as 3-*O*-{[β-*D*-glucopyranosyl-(1→2)]-[β-*D*-glucopyranosyl-(1→6)-β-*D*-glucopyranosyl-(1→3)]-β-*D*-glucopyranosyl}-oleanolic acid 28-*O*-β-*D*-glucopyranosyl ester (**1**). **Conclusion** Compound **1** is a new saponin named as congmujingnoside A.

Key words: *Aralia* Linn.; *Aralia chinensis* L.; saponins; congmujingnoside A; chemical constituents

楤木 *Aralia chinensis* Linn. 为五加科（*Araliaceae*）楤木属 *Aralia* Linn. 植物，其根、皮、茎均可入药，味苦、辛，有小毒，具有补气安神、强劲滋补、祛风活血、除湿止痛、健胃利水的功效，用以治疗神经衰弱、糖尿病、风湿性关节炎、肝炎、胃痉挛、便秘、外伤出血、阳虚气弱、肾气不足等症[1-2]。目前，有关楤木茎化学成分研究报道较少，但有不少学者从楤木属其他植物中分离得到了大量

收稿日期：2016-10-05

基金项目：“重大新药创制”科技重大专项“十二五”计划——综合性新药研究开发技术大平台（2012ZX09301-003）

作者简介：章 文（1990—），女，安徽安庆人，硕士研究生，研究方向为中药资源与药材质量评价。

*通信作者 刘守金 E-mail: shjinliu@sina.com

余世春 E-mail: 2114659801@qq.com

的齐墩果酸型三萜皂苷[3-7]，该类三萜皂苷结构复杂多变，生物活性多样，具有较好的开发利用前景。因此，本课题组在前期研究的基础上[8-10]，对楤木茎进行了系统研究，从其 75%乙醇提取物中分离得到 1 个新三萜皂苷类化合物，鉴定为 3-*O*-{[β-*D*-glucopyranosyl-(1→2)]-[β-*D*-glucopyranosyl-(1→6)-β-*D*-glucopyranosyl-(1→3)]-β-*D*-glucopyranosyl}oleanolic acid 28-*O*-β-*D*-glucopyranosyl ester（**1**）。该化合物为 1 个新化合物，命名为楤木茎苷 A，其结构见图 1。

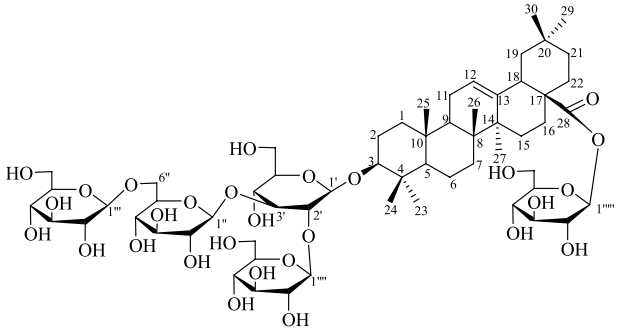

图 1　化合物 1 的结构

Fig 1　Structure of compound 1

1　仪器与材料

BrukerAvance III 600 型核磁共振波谱仪，Thermo LTQ-ObitrapXL 液质联用仪，BYLABUV-III 紫外灯（北京炳洋科技有限公司），柱色谱用硅胶（青岛海洋化工有限公司），薄层色谱用硅胶 G、H、GF_{254}（青岛海洋化工有限公司），MCI 为日本三菱化学公司产品，常规试剂均为分析纯，*D*-葡萄糖对照品（质量分数 98%，批号 DI280134）购于南京森贝伽生物科技有限公司。

楤木茎采于安徽省黟县洪显乡红家湾，经安徽中医药大学植物资源保护与利用重点实验室刘守金教授鉴定为楤木 *Aralia chinensis* Linn. 的茎。

2　提取与分离

楤木茎（1.6 kg）干燥后粉碎过 80 目筛，药材粉末加 10 倍量 75%乙醇水溶液加热回流提取 3 次，每次 2 h，合并提取液，减压回收溶剂，浓缩后得总浸膏 356.0 g[11]。楤木茎总浸膏用水分散后，依次用石油醚、三氯甲烷、醋酸乙酯、正丁醇各萃取 3 次，萃取液减压浓缩至干。最终得到石油醚部位 21.6 g、三氯甲烷部位 40.5 g、醋酸乙酯部位 30.6 g、正丁醇部位 40.9 g。

取正丁醇溶性部位 40.9 g 经 ODS 中压色谱柱依次用 30%、50%、60%、70%、80%、90%甲醇-水洗脱。70%洗脱液经高效液相色谱分离纯化，流动相为甲醇-水（72∶28），体积流量 2 mL/min，检测波长 210 nm，得到化合物 **1**（15.4 mg，t_R=13.6 min）。

精密称定 2.05 mg 化合物 **1**，用 0.2 mol/L 三氟乙酸进行溶解，在 90 油浴上反应 6 h 后，用 CH_2Cl_2 萃取 3 次，每次 3 mL，合并水层并浓缩，相同薄层色谱条件下，水解液与 *D*-葡萄糖对照品在相同位置显相同颜色的斑点，采用蒸发光散射检测器对水解液分析发现其与 *D*-葡萄糖对照品的保留时间基本一致，因此，鉴定化合物 **1** 糖链上的糖基为 *D*-葡萄糖基[12]。

3　结构鉴定

化合物 **1**：白色无定形粉末（甲醇）。Molish 和 Liebermann 反应皆为阳性。$[\alpha]_D^{20}$ +0.008°（MeOH, 0.64）；HR-ESI-MS *m/z*: 1 289.613 9 $[M+Na]^+$（计算值 1 289.614 2），确定分子式为 $C_{60}H_{98}O_{28}$，不饱和度为 12。UV 末端吸收峰 λ_{max} (log ε)：212 (4.01) nm。红外光谱显示结构中存在羟基（3 480 cm^{-1}）、羰基（1 693 cm^{-1}）、甲基（2 934, 1 460, 1 380 cm^{-1}）等特征信号峰。

^{1}H-NMR 谱（表 1）显示结构中存在 7 个甲基 δ_H 1.34, 1.24, 1.19, 1.08, 0.88, 0.87, 0.83，1 个烯质子信号 δ_H 5.39 和 5 个端基质子信号 δ_H 4.79 (d, J = 7.8 Hz), 5.02 (d, J = 7.8 Hz), 5.32 (d, J = 7.8 Hz), 5.45 (d, J = 7.8 Hz), 6.26 (d, J = 7.2 Hz)。^{13}C-APT 谱（表 1）共给出 60 个碳信号，包括 7 个甲基碳 δ_C 28.5, 17.1, 16.0, 17.9, 26.5, 33.5, 24.0，2 个烯碳 δ_C 122.8, 144.2，1 个羧基碳 δ_C 176.4 和 5 个糖的端基碳信号 δ_C 105.8, 105.7, 105.5, 105.2, 96.1。上述信息提示结构中连有 5 分子糖基。除去 5 个糖基的碳信号，余下 30 个骨架碳，结合上述关键氢碳信息，表明化合物 **1** 的母核为齐墩果酸型，且连有 5 个糖基。将化合物 **1** 的数据与齐墩果酸的碳谱数据相比较[13]，化合物 **1** 的 C-3 向低场位移了 δ 9.1，而 C-2 及 C-4 分别向高场位移了 δ 0.8 和 1.0，C-28 向高场位移了 δ 3.9，其余信号基本一致，表明这 2 个位置上连有糖基，因此化合物 **1** 为 C-3 和 C-28 位连有糖链的齐墩果酸烷型皂苷。糖链的结构与构型通过水解反应来确定，目前，从楤木中分离得到的齐墩果酸烷型三萜皂苷的糖基单元部分均为 *D*-葡萄糖，这与该水解实验完全一致。

糖基与苷元、糖基与糖基之间的连接位置通过 ^{1}H-^{1}H COSY 和 HMBC 谱得到确定（图 2）。在 HMBC

表 1 化合物 1 的 NMR 数据 (600 MHz, C_5D_5N)

Table 1 NMR data for compound 1 (600 MHz, C_5D_5N)

碳位	δ_C	δ_H	碳位	δ_C	δ_H
1	39.2	1.37 (1H, m), 0.80 (1H, m)	3-*O*-sugar-1′	105.8	4.79 (1H, d, *J* = 7.8 Hz)
2	26.6	2.12 (1H, m), 1.78 (1H, m)	2′	79.1	4.22 (1H, m)
3	89.7	3.24 (1H, dd, *J* = 3.6, 11.4 Hz)	3′	85.1	4.31 (1H, m)
4	40.0	—	4′	70.1	4.79 (1H, m)
5	56.3	3.70 (1H, m)	5′	76.7	3.79 (1H, t, *J* = 6.0 Hz)
6	18.9	1.44 (1H, m), 1.26 (1H, m)	6′	61.9	4.47 (1H, d, *J* = 6.0 Hz), 4.30 (1H, m)
7	33.5	1.41 (1H, m), 1.29 (1H, m)	sugar-1″	105.5	5.32 (1H, d, *J* = 7.8 Hz)
8	40.0	—	2″	76.5	3.79 (1H, t, *J* = 6.0 Hz)
9	48.4	1.55 (1H, m)	3″	78.8	3.31 (1H, m)
10	37.3	—	4″	74.3	4.13 (1H, dd, *J* = 6.0, 9.0 Hz)
11	23.8	1.85 (1H, m), 1.56 (1H, m)	5″	78.0	4.10 (1H, dd, *J* = 3.0, 9.6 Hz)
12	122.8	5.39 (1H, m)	6″	69.8	4.58 (1H, m), 4.91 (1H, m)
13	144.2	—	sugar-1‴	105.7	5.02 (1H, d, *J* = 7.8 Hz)
14	42.3	—	2‴	75.6	4.12 (1H, m)
15	28.7	2.29 (1H, m), 1.14 (1H, m)	3‴	78.8	3.31 (1H, m)
16	24.2	2.13 (1H, m), 1.78 (1H, m)	4‴	71.3	4.35 (1H, d, *J* = 9.0 Hz)
17	47.4	—	5‴	78.4	4.35 (1H, d, *J* = 9.0 Hz)
18	42.1	1.74 (1H, m)	6‴	62.8	4.47 (1H, d, *J* = 6.0 Hz), 4.30 (1H, m)
19	46.7	1.74 (1H, m), 1.22 (1H, m)	sugar-1⁗	105.2	5.45 (1H, d, *J* = 7.8 Hz)
20	31.1	—	2⁗	75.9	4.12 (1H, m)
21	34.4	1.29 (1H, m), 0.90 (1H, m)	3⁗	78.8	3.31 (1H, m)
22	32.9	1.86 (1H, m), 1.77 (1H, m)	4⁗	74.1	4.12 (1H, m)
23	28.5	1.34 (3H, s)	5⁗	78.0	4.21 (1H, d, *J* = 9.0 Hz)
24	17.1	1.19 (3H, s)	6⁗	62.9	4.47 (1H, d, *J* = 6.0 Hz), 4.30 (1H, m)
25	16.0	0.83 (3H, s)	28-*O*-glc-1′′′′′	96.1	6.26 (1H, d, *J* =7.2 Hz)
26	17.9	1.08 (3H, s)	2′′′′′	75.7	4.12 (1H, m)
27	26.5	1.24 (3H, s)	3′′′′′	78.8	3.31 (1H, m)
28	176.4	—	4′′′′′	71.9	4.21 (1H, m)
29	33.5	0.88 (3H, s)	5′′′′′	78.7	4.21 (1H, d, *J* = 9.0 Hz)
30	24.0	0.87 (3H, s)	6′′′′′	63.0	4.47 (1H, d, *J* = 6.0 Hz), 4.30 (1H, m)

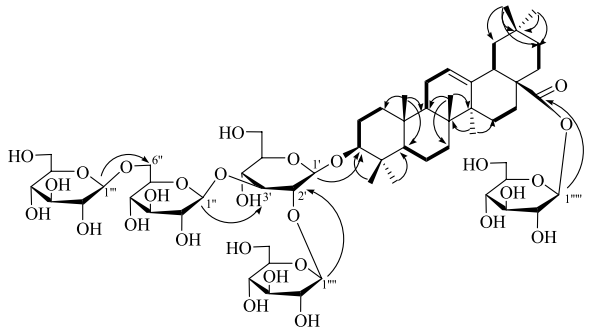

图 2 化合物 1 的主要 ^{1}H-^{1}H COSY (▬) 和 HMBC (⌒) 相关

Fig. 2 Key ^{1}H-^{1}H COSY (▬) and HMBC (⌒) correlations of compound 1

谱中，端基质子信号 δ_H 4.79 (Glc-H-1′) 和 6.26 (Glc-H-1′′′′′) 分别与苷元 δ_C 89.7 (C-3) 和 176.4 (C-28) 存在远程相关，提示结构中存在双糖链，分别连在 C-3 和 C-28 位。另外端基质子信号 δ_H 5.32 (Glc-H-1″) 和 δ_H 5.45 (Glc-H-1′′′′) 分别与内侧糖基 C-3′ (δ_C 85.1)、C-2′ (δ_C 79.1) 存在远程相关，说明 1 个 [Glc (1→3)] [Glc (1→2)] Glc 糖链接在齐墩果酸的 3 位，C-6″ (δ_C 69.8) 向低场位移了 δ 7.1 左右，质子信号 δ_H 5.32 (Glc-H-1″) 和 C-6″ (δ_C 69.8) 存在远程相关，说明 1 个糖链接在 C-6″位。化合物 **1** 的 C-3 位糖基取代基的立体构型由 NOESY 谱和氢谱的偶合常数确定。在 NOESY 谱中，H-3 (δ_H 3.21) 和

H-5 (δ_H 3.70)、H-2α (δ_H 1.78) 存在明显增益，结合其偶合常数（J = 3.6, 11.4 Hz）提示 C-3 位的糖取代基处于 β 位。根据 J_{H-H} 数值（分别为 7.8, 7.8, 7.8, 7.8, 7.2 Hz）判断糖的端基构型为 β 型。 综上所述，化合物 **1** 的结构确定为 3-*O*-{[β-*D*-glucopyranosyl-(1→2)]-[β-*D*-glucopyranosyl-(1→6)-β-*D*-glucopyranosyl-(1→3)]-β-*D*-glucopyranosyl} oleanolic acid 28-*O*-β-*D*-glucopyranosyl ester，该化合物为 1 个未见文献报道新三萜皂苷类化合物，命名为槲木茎苷 A。

参考文献

[1] 王忠壮. 槲木属植物的生物学研究及应用 [M]. 上海: 第二军医大学出版社, 2001.

[2] 孙　禄. 槲木的价值及资源保护 [J]. 特产研究, 1991(2): 50-52.

[3] 许旭东. 安徽槲木化学成分研究及槲木属化学分类学探讨 [D]. 北京: 中国协和医科大学, 1999.

[4] Gupta A, Siddique I R, Singh J. Chem Inform Abstract: New triterpenoid saponins from the stem of *Calotropisprocera* [J]. *Cheminform*, 2001, 32(20) : 69-74.

[5] Zhang Y, Ma Z, Hu C, *et al*. Cytotoxic triterpene saponins from the leaves of *Aralia elata* [J]. *Fitoterapia*, 2012, 83(4): 806-811.

[6] Kang S S, Ju S K, Kim O K, *et al*. Triterpenoid saponins from the root barks of *Aralia elata* [J]. *Arch Pharm Res*, 1993, 16(2): 104-108.

[7] Ahmed B, Khan R A, Al-Howiriny T A, *et al*. Osteosaponins 1 and 2: two new saponin glycosides from *Osteospermum vaillantii* [J]. *Nat Prod Res*, 2010, 24(13): 1258-1267.

[8] 马　倩. 辽东槲木茎皮化学成分的研究 [D]. 延吉: 延边大学, 2009.

[9] Wang Q H, Zhang J, Ma X, *et al*. A new triterpenoid saponin from the leaves of *Aralia elata* [J]. *Chin J Nat Med*, 2011, 9(1): 17-21.

[10] 于立河. 辽东槲木叶的化学成分研究 [D]. 哈尔滨: 黑龙江中医药大学, 1999.

[11] 李　丽, 宋少江, 李玲芝, 等. 辽东槲木芽的化学成分 (III) [J]. 沈阳药科大学学报, 2006, 23(8): 495-498.

[12] Zhu Y D, Wu H F, Ma G X, *et al*. Clinoposides A-F: meroterpenoids with protective effects on H9c2 cardiomyocyte from *Clinopodium chinense* [J]. *RSC Adv*, 2016, 6(9): 7260-7266.

[13] 姜永涛, 徐绥绪, 陈英杰, 等. 辽东橡木化学成分的研究 (I) [J]. 沈阳药科大学学报, 1991, 8(4): 265-268.