

• 化学成分 •

太白橐木三萜皂苷成分研究

孙琛¹, 张严磊^{1*}, 侯宝锋²

1. 陕西中医药大学, 陕西省中药资源产业化协同创新中心, 陕西 咸阳 712083

2. 陕西中医药大学第一附属医院, 陕西 咸阳 712000

摘要: 目的 研究太白橐木 *Aralia taibaiensis* 中的齐墩果酸型三萜皂苷类化学成分。方法 采用硅胶柱色谱、葡聚糖凝胶色谱、半制备液相色谱等色谱技术分离纯化, 1D/2D-NMR、MS、IR 等波谱技术解析结构。结果 从该植物中共分离得到了8个齐墩果酸型三萜皂苷, 分别鉴定为太白橐木皂苷 IX (1)、竹节参皂苷 1 (2)、竹节参皂苷 IVa (3)、丝瓜苷 H (4)、银莲花苷 (5)、橐木皂苷 A (6)、araliasaponin II (7) 和 3-*O*-[β -D-吡喃葡萄糖基-(1 $\rightarrow$ 2)- α -L-阿拉伯糖基] 齐墩果酸-28-*O*- β -D-吡喃葡萄糖基-(1 $\rightarrow$ 6)- β -D-吡喃葡萄糖酯苷 (8)。结论 化合物 1 为新化合物, 化合物 4 和 8 为首次从太白橐木中分离得到。

关键词: 太白橐木; 三萜皂苷; 太白橐木皂苷 IX; 丝瓜苷 H; 3-*O*-[β -D-吡喃葡萄糖基-(1 $\rightarrow$ 2)- α -L-阿拉伯糖基] 齐墩果酸-28-*O*- β -D-吡喃葡萄糖基-(1 $\rightarrow$ 6)- β -D-吡喃葡萄糖酯苷

中图分类号: R284.1

文献标志码: A

文章编号: 0253-2670(2019)06-1285-06

DOI: 10.7501/j.issn.0253-2670.2019.06.002

Triterpene saponins from *Aralia taibaiensis*SUN Chen¹, ZHANG Yan-lei¹, HOU Bao-feng²

1. Shaanxi Collaborative Innovation Center of Industrialization of Traditional Chinese Medicine Resources, Shaanxi University of Chinese Medicine, Xianyang 712083, China

2. The First Affiliated Hospital of Shaanxi University of Chinese Medicine, Xianyang 712000, China

Abstract: Objective To study the triterpene saponins of *Aralia taibaiensis*. **Methods** The chemical components were separated and purified by Silica gel, Sephadex LH-20, and sp-HPLC; Their structures were elucidated by 1D/2D NMR, MS, and IR spectral data. **Results** Eight triterpene saponins were isolated and elucidated as taibaienoside IX (1), chikusetsusaponin 1 (2), chikusetsusaponin IVa (3), lucyoside H (4), narcissiflorine (5), araloside A (6), araliasaponin II (7), and 3-*O*-[β -D-glucopyranosyl-(1 $\rightarrow$ 2)- α -L-arabinopyranosyl]-oleanolic acid-28-*O*-[β -D-glucopyranosyl-(1 $\rightarrow$ 6)- β -D-glucopyranosyl] ester (8). **Conclusion** Compound 1 is a new oleanolic type triterpene saponin which named as taibaienoside IX, while compounds 4 and 8 are isolated from this plant for the first time.

Key words: *Aralia taibaiensis* Z. Z. Wang et H. C. Chen; triterpene saponins; taibaienoside IX; lucyoside H; 3-*O*-[β -D-glucopyranosyl-(1 $\rightarrow$ 2)- α -L-arabinopyranosyl]-oleanolic acid-28-*O*-[β -D-glucopyranosyl-(1 $\rightarrow$ 6)- β -D-glucopyranosyl] ester

太白橐木是五加科 (Araliaceae) 橐木属 *Aralia* Linn. 落叶灌木或小乔木植物太白橐木 *Aralia taibaiensis* Z. Z. Wang et H. C. Chen 的干燥根皮, 在陕西民间又称作飞天蜈蚣七, 主产于我国西北地区的陕西、甘肃、宁夏等地以及西南地区的云南和四川等地^[1-2]。民间常以其根皮入药, 具有祛风湿、利小便、散瘀血、消肿毒等功效, 用于治疗风湿性关

节炎、肾炎水肿等病证^[2-6]。目前关于其化学成分的报道并不充分, 主要集中于三萜皂苷、黄酮、多糖、挥发油和微量元素等^[2-3,7], 文献报道共分离得到22个三萜皂苷类成分^[2,7]。为了进一步阐明其药效物质基础, 本实验对其70%乙醇提取物进行了分离纯化, 从中分离鉴定了8个齐墩果酸型三萜皂苷成分, 分别为太白橐木皂苷 IX (taibaienoside IX, 1)、竹节

收稿日期: 2018-12-17

基金项目: 陕西省科技厅社会发展科技攻关项目 (2015SF202)

作者简介: 孙琛 (1988—), 女, 硕士, 主要从事中药提取与分离及药理作用研究。E-mail: sunchen2010xian@sina.com

*通信作者 张严磊 (1984—), 男, 博士, 讲师, 研究方向为中药资源绿色循环开发利用。Tel: (029)38182202 E-mail: nwuzyl@163.com

参皂苷 1 (chikusetsusaponin 1, **2**)、竹节参皂苷 IVa (chikusetsusaponin IVa, **3**)、丝瓜苷 H (lucyoside H, **4**)、银莲花苷 (narcissiflorine, **5**)、楸木皂苷 A (araloside A, **6**)、araliasaponin II (**7**) 和 3-*O*-[β -*D*-吡喃葡萄糖基-(1 $\rightarrow$ 2)- α -*L*-阿拉伯糖基] 齐墩果酸-28-*O*- β -*D*-吡喃葡萄糖基-(1 $\rightarrow$ 6)- β -*D*-吡喃葡萄糖酯苷 (3-*O*-[β -*D*-glucopyranosyl-(1 $\rightarrow$ 2)- α -*L*-arabinopyranosyl]-oleanolic acid-28-*O*-[β -*D*-glucopyranosyl-(1 $\rightarrow$ 6)- β -*D*-glucopyranosyl] ester, **8**)。其中化合物 **1** 为新化合物, 化合物 **4** 和 **8** 为首次从该植物中分离得到。

1 仪器与材料

1.1 仪器

Bruker-Avance 400 核磁共振仪 (瑞士布鲁克公司); Waters Acquity UPLC/Xevo G2 Q-TOF-MS (英国, Waters 公司); Agilent infinity II 半制备液相色谱仪, DAD 检测器 (美国安捷伦公司), Ultimate XB-C₁₈ (250 mm $\times$ 10 mm, 5 μ m) 半制备柱 (月旭科技上海股份有限公司); R200 型旋转蒸发仪为瑞士 BUCHI 公司生产; Bruker Tensor-27 红外测定仪瑞士布鲁克公司生产; HH-2 型数显恒温水浴锅为江苏省金坛市环宇科学仪器厂生产; 赛多利斯电子分析天平 (BT125D) 为上海皖衡电子仪器有限公司生产。

1.2 材料

Sephadex LH-20 (Pharmacia 公司); 柱色谱用硅胶 (100~200、200~300 目) 均为青岛海洋化工厂生产; D101 大孔吸附树脂由天津浩聚树脂科技有限公司生产; 实验用甲醇 (分析纯、色谱纯)、二氯甲烷 (分析纯)、乙腈 (分析纯)、正丁醇 (分析纯) 等, 均为天津科密欧化学试剂有限公司生产, 液相色谱用水为实验室自制超纯水。

药材于 2017 年 7 月采自陕西省太白县, 经陕西中医药大学王继涛高级实验师鉴定, 其为五加科楸木属植物太白楸木 *Aralia taibaiensis* Z. Z. Wang et H. C. Chen 的根皮。

2 方法

2.1 提取与分离

干燥的太白楸木药材 2.9 kg, 粉碎后, 用 70% 乙醇 80 $^{\circ}$ C 回流提取 3 次, 时间分别为 2、2、1 h, 减压浓缩, 回收乙醇, 得到浸膏 534.4 g, 经 D101 大孔树脂分别用水 (10 L) 及 20% (20 L)、50% (20 L)、80% (20 L) 和 95% 乙醇 (10 L) 洗脱, 得到 5 个部位 A~E; D 部位 (59.2 g, 80% 乙醇洗脱部位)

经硅胶柱色谱, 二氯甲烷-甲醇 (20:1 $\rightarrow$ 1:1) 梯度洗脱, 合并相同流分得到 7 个组分 D1~D7; D3 (5.2 g) 经硅胶柱色谱, 二氯甲烷-甲醇 (10:1) 等度洗脱, 得到化合物 **2** (51.0 mg); D4 (9.7 g) 经硅胶柱色谱, 二氯甲烷-甲醇 (10:1 $\rightarrow$ 6:1) 梯度洗脱, 得到 6 个组分 D4-1~D4-6, D4-2 (0.37 g) 经葡聚糖凝胶色谱, 二氯甲烷-甲醇 (1:1) 洗脱, 得到化合物 **4** (11.6 mg) 和 **5** (63.1 mg); D4-5 (0.81 g) 经葡聚糖凝胶色谱, 二氯甲烷-甲醇 (1:1) 洗脱, 得到化合物 **3** (22.0 mg); D6 (18.5 g) 经硅胶柱色谱, 二氯甲烷-甲醇-水 (10:1:0 $\rightarrow$ 4:1:0.2) 梯度洗脱得到 8 个组分 D6-1~D6-8, D6-3 (2.2 g) 经硅胶柱色谱, 二氯甲烷-甲醇-水 (8:2:0.1) 等度洗脱得到 5 个组分 D6-3-1~D6-3-5, D6-3-2 (75 mg), 经半制备液相色谱分离 (67% 甲醇-水, 检测波长 203 nm) 得到化合物 **1** (14.2 mg, t_R =44 min) 和 **6** (27.7 mg, t_R =37 min); D6-3-4 (54 mg) 经半制备液相色谱分离 (60% 甲醇-水, 体积流量 1 mL/min, 检测波长 203 nm) 得到化合物 **7** (13.2 mg, t_R =58 min) 和 **8** (8.6 mg, t_R =54 min)。

2.2 糖水解及构型确定

化合物 **1** (5.1 mg), 2 mol/L 盐酸 (4 mL) 100 $^{\circ}$ C 水解 4 h, 水解液冷却后用 CH₂Cl₂ 萃取 2 次, 每次 8 mL, 水相经 ODC C₁₈ 柱色谱, 5% 乙腈-水等度洗脱, 分别得到 2 个单一组分, 经薄层色谱 (TLC) 检测, 正丁醇-醋酸乙酯-水 (4:1:5) 上层展开, 与标准糖对照分别检出葡萄糖和阿拉伯糖 (葡萄糖 R_f 值 0.37, 阿拉伯糖 R_f 值 0.55)。测定旋光数据确定 2 种糖均为右旋糖 (葡萄糖 $[\alpha]_D^{20}$ +29.0 $^{\circ}$, 阿拉伯糖 $[\alpha]_D^{20}$ +48.8 $^{\circ}$), 所以 2 种糖分别鉴定为 *D*-葡萄糖和 *L*-阿拉伯糖。

3 结构鉴定

化合物 **1**: 白色无定形粉末, $[\alpha]_D^{20}$ +6.8 $^{\circ}$ (c 0.16, 甲醇), mp 209~211 $^{\circ}$ C, IR $\nu_{\max}^{\text{KBr}}$ (cm⁻¹): 3 413, 2 972, 1 742, 1 449, 1 050, 916。Liebermann-Burchard 和 Molish 反应结果均为阳性, 推测其可能为皂苷类化合物。高分辨质谱 (HR ESI MS) m/z 913.517 7 ($[M+H]^+$), 计算值 (913.516 1), 分子式为 C₄₇H₇₆O₁₇。¹H-NMR (400 MHz, pyridin-*d*₅) 谱 (表 1) 中 7 组角甲基质子信号 (均为 3H, s) δ_H 1.25, 1.20, 1.07, 1.05, 0.90, 0.87, 0.79, 1 组烯烃质子信号 5.40 (1H, s), 以上数据与齐墩果酸型三萜皂苷数据基本一致^[8-10], 故推测 **1** 可能为齐墩果酸型三萜皂苷; 在 ¹³C-NMR (100

表 1 化合物 1 的 $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, pyridine- d_5) 和 $^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, pyridine- d_5) 数据
Table 1 $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, pyridine- d_5) and $^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, pyridine- d_5) data of compound 1

碳位	δ_{H}	δ_{C}	碳位	δ_{H}	δ_{C}
1	1.36 (overlapped), 0.79 (overlapped)	38.6, CH ₂	26	1.07 (s)	17.4, CH ₃
2	2.30 (t, $J = 10.3$ Hz), 1.33 (overlapped)	26.4, CH ₂	27	1.25 (s)	26.0, CH ₃
3	4.93 (m)	89.2, CH	28	—	176.3, C
4	—	39.4, C	29	0.87 (s)	33.0, CH ₃
5	0.69 (d, $J = 11.8$ Hz)	55.6, CH	30	0.90 (s)	23.5, CH ₃
6	1.43 (overlapped), 1.39 (overlapped)	18.3, CH ₂	28- <i>O</i> -Glc-1	6.32 (d, $J = 7.8$ Hz)	95.8, CH
7	1.42 (overlapped), 1.09 (overlapped)	33.0, CH ₂	2	4.22 (overlapped)	74.1, CH
8	—	39.8, C	3	4.32 (overlapped)	78.8, CH
9	1.79 (overlapped)	47.8, CH	4	4.39 (overlapped)	71.0, CH
10	—	36.8, C	5	4.14 (overlapped)	79.2, CH
11	1.93 (overlapped)	23.3, CH	6	4.46 (overlapped)	62.1, CH ₂
12	5.40 (s)	123.0, CH		4.06 (overlapped)	
13	—	144.0, C	3- <i>O</i> -Glc-1	4.93 (d, $J = 7.8$ Hz)	105.3, CH
14	—	42.0, C	2	4.36 (overlapped)	81.8, CH
15	2.03 (overlapped), 1.83 (overlapped)	28.1, CH ₂	3	4.69 (m)	77.9, CH
16	2.11 (overlapped), 1.82 (overlapped)	23.6, CH ₂	4	4.33 (overlapped)	71.7, CH
17	—	46.9, C	5	4.27 (overlapped)	78.2, CH
18	3.22 (d, $J = 12.5$ Hz)	41.6, CH	6	4.46 (overlapped)	62.7, CH ₂
19	1.79 (overlapped), 1.23 (overlapped)	46.1, CH ₂		4.44 (overlapped)	
20	—	30.7, C	3- <i>O</i> -Araf-1	6.10 (brs)	108.6, CH
21	1.24 (overlapped), 1.09 (overlapped)	34.2, CH ₂	2'	4.87 (m)	82.6, CH
22	1.82 (overlapped), 1.65 (overlapped)	32.4, CH ₂	3'	4.59 (overlapped)	75.9, CH
23	1.20 (s)	28.0, CH ₃	4'	4.95 (dd, $J = 10.3, 6.0$ Hz)	87.2, CH
24	1.05 (s)	16.6, CH ₃	5'	4.25 (overlapped)	62.5, CH ₂
25	0.79 (s)	15.4, CH ₃			

MHz, pyridine- d_5) 谱图 (表 1) 中, 1 对双键碳信号 δ_{C} 122.3 (C-12) 和 144.0 (C-13), 以及 1 组羰基碳信号 176.3 (C-28) 和 1 组连氧碳信号 89.2 (C-3), 进一步确定化合物 1 为齐墩果酸型三萜皂苷, 并且 C-28 和 C-3 位形成双糖链^[11-13]。此外, 在 $^1\text{H-NMR}$ 谱图低场区出现 3 组糖的端基氢信号: δ_{H} 6.32 (1H, d, $J = 7.8$ Hz), 4.93 (1H, d, $J = 7.8$ Hz), 6.10 (1H, brs), 结合 2D-NMR 分析, 分别对应 2 组葡萄糖碳信号 (δ_{C} 95.8, 74.1, 78.8, 71.0, 79.2, 62.1) 和 (δ_{C} 105.3, 81.8, 77.9, 71.7, 78.2, 62.7) 以及 1 组呋喃阿拉伯糖信号 (δ_{C} 108.6, 82.6, 75.9, 87.2, 62.5), 对化合物 1 进行酸水解并结合 $^1\text{H-NMR}$ 数据特征确定 2 种糖为 β -D-吡喃葡萄糖和 α -L-呋喃阿拉伯糖。其连接位置和顺序由 HMBC 谱图确定 (图 1), 在 HMBC 谱图中观

察到 δ_{H} 6.32 与 δ_{C} 176.3 具有远程相关, 确定 C-28 位与吡喃葡萄糖成苷; δ_{H} 4.93 与 δ_{C} 89.2 产生远程相关, 确定 C-3 位与吡喃葡萄糖成苷; δ_{H} 6.10 与 δ_{C} 81.8 具有远程相关信号确定呋喃阿拉伯糖连接在 3-*O*-吡喃葡萄糖的 C-2 位。ROESY 图谱 (图 1) 中观察到 H-18 与 H-16a 相关, Me-27 与 H-16b 相关, 所以确定 H-18 为 β 构型, DE 环顺式稠和。所以化合物 1 的结构确定为 3-*O*- β -D-吡喃葡萄糖基-(1 $\rightarrow$ 2)- α -L-呋喃阿拉伯糖-齐墩果酸-28-*O*- β -D-吡喃葡萄糖酯苷, 为新化合物, 命名为太白楸木皂苷 IX (taibaienoside IX)。化学结构和主要的二维相关信号见图 1, ^1H - 和 ^{13}C -NMR 数据见表 1。

化合物 2: 白色无定形粉末, m/z : 619 $[\text{M}+\text{H}]^+$ 。Liebermann-Burchard 和 Molish 反应结果均呈现阳

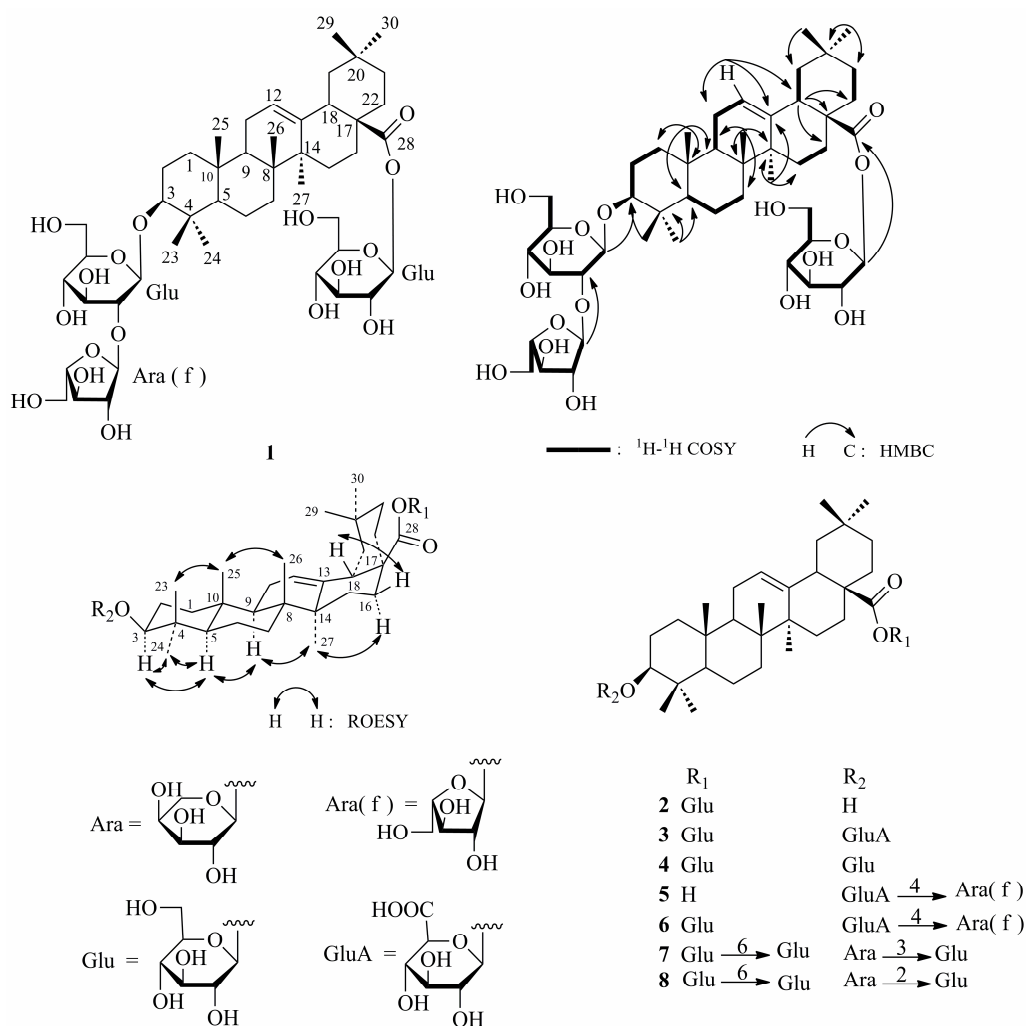


图1 化合物1~8的化学结构及化合物1的主要¹H-¹H COSY、HMBC和ROESY相关信号

Fig. 1 Chemical structures of compounds 1—8 and key ¹H-¹H COSY, HMBC, and ROESY correlations of compound 1

性,推测其可能为皂苷类化合物。¹H-NMR (400 MHz, pyridine-*d*₅) δ : 1.32 (3H, s, H-27), 1.30 (3H, s, H-23), 1.26 (3H, s, H-24), 1.08 (3H, s, H-26), 0.97 (3H, s, H-25), 0.91 (3H, s, H-30), 0.89 (3H, s, H-29), 6.32 (1H, d, J = 7.8 Hz, Glc-H-1), 5.32 (1H, s, H-12); ¹³C-NMR (100 MHz, pyridine-*d*₅) δ : 37.2 (C-1), 28.1 (C-2), 79.1 (C-3), 39.6 (C-4), 55.8 (C-5), 18.6 (C-6), 33.3 (C-7), 40.0 (C-8), 46.6 (C-9), 37.1 (C-10), 23.8 (C-11), 122.9 (C-12), 144.3 (C-13), 41.9 (C-14), 30.1 (C-15), 23.5 (C-16), 47.1 (C-17), 42.3 (C-18), 46.3 (C-19), 30.9 (C-20), 33.3 (C-21), 32.7 (C-22), 28.4 (C-23), 17.1 (C-24), 15.7 (C-25), 17.6 (C-26), 26.3 (C-27), 176.7 (C-28), 34.2 (C-29), 20.3 (C-30); Glu: 95.7 (C-1), 74.4 (C-2), 79.1 (C-3), 71.3 (C-4), 78.7 (C-5), 62.1 (C-6)。以上数据与文献报道一致^[13],故鉴定化合物2为竹节参皂苷1。

化合物3: 白色无定形粉末, m/z : 795 [M+H]⁺。Liebermann-Burchard 和 Molish 反应结果均呈阳性,推测其可能为皂苷类化合物。¹H-NMR (400 MHz, pyridine-*d*₅) δ : 1.31 (3H, s, H-27), 1.28 (3H, s, H-23), 1.08 (3H, s, H-26), 0.98 (3H, s, H-24), 0.94 (3H, s, H-30), 0.88 (3H, s, H-29), 0.84 (3H, s, H-25), 6.33 (1H, d, J = 7.9 Hz, Glc-H-1), 5.34 (1H, s, H-12), 5.04 (1H, d, J = 9.8 Hz, GluA-H-1); ¹³C-NMR (100 MHz, pyridine-*d*₅) δ : 38.6 (C-1), 26.1 (C-2), 89.2 (C-3), 41.7 (C-4), 55.7 (C-5), 17.4 (C-6), 32.5 (C-7), 39.7 (C-8), 46.9 (C-9), 37.0 (C-10), 23.8 (C-11), 122.9 (C-12), 144.1 (C-13), 41.9 (C-14), 28.1 (C-15), 23.5 (C-16), 46.2 (C-17), 39.9 (C-18), 48.0 (C-19), 30.9 (C-20), 33.9 (C-21), 33.2 (C-22), 26.4 (C-23), 15.5 (C-24), 17.1 (C-25), 18.6 (C-26), 23.8 (C-27), 176.5 (C-28), 33.2 (C-29), 23.7 (C-30); Glu: 95.7 (C-1), 74.2

(C-2), 78.1 (C-3), 70.3 (C-4), 78.8 (C-5), 62.1 (C-6); GluA: 107.1 (C-1), 73.4 (C-2), 76.0 (C-3), 71.2 (C-4), 79.3 (C-5), 172.8 (C-6)。以上数据与文献报道一致^[14], 故鉴定化合物 **3** 为竹节参皂苷 IVa。

化合物 **4**: 白色无定形粉末, m/z : 781 $[M+H]^+$ 。Liebermann-Burchard 和 Molish 反应结果均呈现阳性, 推测其可能为皂苷类化合物。¹H-NMR (400 MHz, pyridine- d_5) δ : 1.30 (3H, s, H-27), 1.28 (3H, s, H-23), 1.12 (3H, s, H-26), 0.96 (3H, s, H-24), 0.96 (3H, s, H-30), 0.91 (3H, s, H-29), 0.83 (3H, s, H-25), 6.32 (1H, d, $J = 8.0$ Hz, 28-*O*-Glu-H-1), 5.43 (1H, s, H-12), 4.95 (1H, d, $J = 7.8$ Hz, 3-*O*-Glu-H-1); ¹³C-NMR (100 MHz, pyridine- d_5) δ : 38.7 (C-1), 26.5 (C-2), 89.1 (C-3), 39.5 (C-4), 56.1 (C-5), 18.5 (C-6), 32.6 (C-7), 39.9 (C-8), 47.9 (C-9), 37.1 (C-10), 23.7 (C-11), 122.9 (C-12), 144.2 (C-13), 41.9 (C-14), 28.2 (C-15), 23.6 (C-16), 47.1 (C-17), 41.9 (C-18), 46.6 (C-19), 30.9 (C-20), 33.9 (C-21), 33.2 (C-22), 28.4 (C-23), 17.0 (C-24), 15.6 (C-25), 17.7 (C-26), 26.3 (C-27), 176.5 (C-28), 33.2 (C-29), 23.7 (C-30); 28-*O*-Glu: 95.7 (C-1), 74.2 (C-2), 79.1 (C-3), 71.3 (C-4), 79.3 (C-5), 62.2 (C-6); 3-*O*-Glu: 106.5 (C-1), 75.5 (C-2), 78.8 (C-3), 71.9 (C-4), 78.3 (C-5), 62.7 (C-6)。以上数据与文献报道一致^[15], 故鉴定化合物 **4** 为丝瓜昔 H。

化合物 **5**: 白色无定形粉末, m/z : 787 $[M+Na]^+$ 。Liebermann-Burchard 和 Molish 反应结果均呈现阳性, 推测其可能为皂苷类化合物。¹H-NMR (400 MHz, pyridine- d_5) δ : 1.33 (3H, s, H-27), 1.31 (3H, s, H-23), 1.02 (3H, s, H-26), 0.99 (3H, s, H-24), 0.98 (3H, s, H-30), 0.97 (3H, s, H-29), 0.80 (3H, s, H-25), 6.18 (1H, brs, Araf-H-1), 5.47 (1H, s, H-12), 4.73 (1H, d, $J = 9.8$ Hz, GluA-H-1); ¹³C-NMR (100 MHz, pyridine- d_5) δ : 38.6 (C-1), 26.7 (C-2), 89.2 (C-3), 39.4 (C-4), 55.7 (C-5), 18.4 (C-6), 33.2 (C-7), 39.7 (C-8), 46.7 (C-9), 37.0 (C-10), 23.7 (C-11), 122.5 (C-12), 144.8 (C-13), 42.2 (C-14), 28.3 (C-15), 23.8 (C-16), 46.5 (C-17), 42.2 (C-18), 46.8 (C-19), 31.0 (C-20), 34.2 (C-21), 33.1 (C-22), 28.3 (C-23), 17.4 (C-24), 15.4 (C-25), 17.4 (C-26), 26.2 (C-27), 172.7 (C-28), 33.3 (C-29), 23.8 (C-30); GluA: 107.1 (C-1), 75.4 (C-2), 76.1 (C-3), 76.6 (C-4), 76.2 (C-5), 180.2 (C-6); Araf: 108.6 (C-1), 82.5 (C-2), 78.8 (C-3), 87.8 (C-4),

62.7 (C-5)。以上数据与文献报道一致^[16-17], 故鉴定化合物 **5** 为银莲花昔。

化合物 **6**: 白色无定形粉末, m/z : 927 $[M+H]^+$ 。Liebermann-Burchard 和 Molish 反应结果均呈现阳性, 推测其可能为皂苷类化合物。¹H-NMR (400 MHz, pyridine- d_5) δ : 1.32 (3H, s, H-27), 1.26 (3H, s, H-23), 1.11 (3H, s, H-26), 0.98 (3H, s, H-24), 0.94 (3H, s, H-30), 0.92 (3H, s, H-29), 0.84 (3H, s, H-25), 6.33 (1H, d, $J = 9.7$ Hz, Glu-H-1), 6.27 (1H, brs, Araf-H-1), 5.35 (1H, s, H-12), 4.87 (1H, d, $J = 9.8$ Hz, GluA-H-1); ¹³C-NMR (100 MHz, pyridine- d_5) δ : 37.2 (C-1), 26.3 (C-2), 89.3 (C-3), 39.7 (C-4), 56.0 (C-5), 17.8 (C-6), 34.3 (C-7), 40.1 (C-8), 48.2 (C-9), 37.3 (C-10), 24.0 (C-11), 123.1 (C-12), 144.5 (C-13), 42.4 (C-14), 28.4 (C-15), 24.0 (C-16), 46.1 (C-17), 42.0 (C-18), 47.2 (C-19), 31.1 (C-20), 33.5 (C-21), 32.8 (C-22), 28.6 (C-23), 17.1 (C-24), 15.8 (C-25), 17.2 (C-26), 26.4 (C-27), 176.5 (C-28), 33.3 (C-29), 24.0 (C-30); Glu: 95.8 (C-1), 74.2 (C-2), 79.3 (C-3), 71.3 (C-4), 78.9 (C-5), 62.4 (C-6); GluA: 107.2 (C-1), 74.4 (C-2), 75.6 (C-3), 78.7 (C-4), 75.7 (C-5), 176.9 (C-6); Araf: 108.0 (C-1), 82.7 (C-2), 78.8 (C-3), 89.3 (C-4), 62.5 (C-5)。以上数据与文献报道一致^[18], 故鉴定化合物 **6** 为楸木皂昔 A。

化合物 **7**: 白色无定形粉末, m/z : 1 097 $[M+Na]^+$ 。Liebermann-Burchard 和 Molish 反应结果均呈现阳性, 推测其可能为皂苷类化合物。¹H-NMR (400 MHz, pyridine- d_5) δ : 1.31 (3H, s, H-27), 1.27 (3H, s, H-23), 1.12 (3H, s, H-26), 1.00 (3H, s, H-24), 0.92 (3H, s, H-30), 0.91 (3H, s, H-29), 0.90 (3H, s, H-25), 6.28 (1H, d, $J = 8.1$ Hz, 28-*O*-Glu-H-1), 5.44 (1H, s, H-12), 5.41 (1H, d, $J = 7.8$ Hz, 3-*O*-Glu-H-1), 5.02 (1H, overlapped, 28-*O*-Glu-H-1'), 4.73 (1H, d, $J = 7.0$ Hz, Ara-H-1); ¹³C-NMR (100 MHz, pyridine- d_5) δ : 37.1 (C-1), 26.5 (C-2), 89.1 (C-3), 39.7 (C-4), 55.9 (C-5), 18.3 (C-6), 33.1 (C-7), 39.9 (C-8), 48.1 (C-9), 37.1 (C-10), 23.5 (C-11), 123.0 (C-12), 144.2 (C-13), 42.2 (C-14), 28.2 (C-15), 23.6 (C-16), 46.2 (C-17), 42.2 (C-18), 47.1 (C-19), 30.8 (C-20), 33.2 (C-21), 32.7 (C-22), 28.4 (C-23), 17.0 (C-24), 15.7 (C-25), 17.5 (C-26), 26.1 (C-27), 176.6 (C-28), 33.2 (C-29), 23.7 (C-30); 28-*O*-Glu: 95.7 (C-1), 73.9 (C-2), 78.8 (C-3), 70.9 (C-4), 78.0 (C-5), 69.4 (C-6); Glu': 105.3

(C-1'), 75.2 (C-2'), 78.4 (C-3'), 71.6 (C-4'), 78.4 (C-5'), 62.7 (C-6'); Ara: 107.4 (C-1), 71.9 (C-2), 84.1 (C-3), 69.4 (C-4), 67.0 (C-5); 3-*O*-Glu: 106.4 (C-1), 75.8 (C-2), 78.3 (C-3), 71.6 (C-4), 78.7 (C-5), 62.6 (C-6)。以上数据与文献报道一致^[12], 故鉴定化合物 7 为 araliasaponin II。

化合物 8: 白色无定形粉末, m/z : 1 097 $[M+Na]^+$, 1 075 $[M+H]^+$ 。Liebermann-Burchard 和 Molish 反应结果均呈现阳性, 推测其可能为皂苷类化合物。¹H-NMR (400 MHz, pyridine- d_5) δ : 1.25 (3H, s, H-27), 1.22 (3H, s, H-23), 1.11 (3H, s, H-26), 1.04 (3H, s, H-24), 0.91 (3H, s, H-30), 0.91 (3H, s, H-29), 0.90 (3H, s, H-25), 6.24 (1H, d, $J = 8.4$ Hz, 28-*O*-Glu-H-1), 5.43 (1H, s, H-12), 5.20 (1H, d, $J = 7.9$ Hz, 3-*O*-Glu-H-1), 5.01 (1H, d, $J = 7.9$ Hz, 28-*O*-Glu-H-1'), 4.95 (1H, d, $J = 5.8$ Hz, Ara-H-1); ¹³C-NMR (100 MHz, pyridine- d_5) δ : 38.7 (C-1), 26.5 (C-2), 89.0 (C-3), 39.6 (C-4), 55.9 (C-5), 18.5 (C-6), 33.2 (C-7), 39.6 (C-8), 48.1 (C-9), 37.1 (C-10), 23.9 (C-11), 123.2 (C-12), 144.2 (C-13), 42.2 (C-14), 28.2 (C-15), 23.6 (C-16), 47.2 (C-17), 42.0 (C-18), 46.3 (C-19), 30.8 (C-20), 34.2 (C-21), 32.7 (C-22), 28.4 (C-23), 16.7 (C-24), 15.7 (C-25), 17.5 (C-26), 26.1 (C-27), 176.6 (C-28), 33.2 (C-29), 23.7 (C-30); 28-*O*-Glu: 95.7 (C-1), 73.9 (C-2), 78.8 (C-3), 71.1 (C-4), 78.0 (C-5), 69.5 (C-6); Glu': 105.3 (C-1'), 75.2 (C-2'), 78.5 (C-3'), 71.7 (C-4'), 78.5 (C-5'), 62.7 (C-6'); Ara: 104.9 (C-1), 80.9 (C-2), 73.4 (C-3), 68.2 (C-4), 65.0 (C-5); 3-*O*-Glu: 106.0 (C-1), 76.3 (C-2), 78.1 (C-3), 71.6 (C-4), 78.0 (C-5), 62.6 (C-6)。以上数据与文献报道一致^[19], 故鉴定化合物 8 为 3-*O*-[β -D-吡喃葡萄糖基-(1 $\rightarrow$ 2)- α -L-阿拉伯糖基] 齐墩果酸-28-*O*- β -D-吡喃葡萄糖基-(1 $\rightarrow$ 6)- β -D-吡喃葡萄糖酯苷。

参考文献

- [1] 王忠壮, 张凤春, 苏中武, 等. 太白橐木的生药学研究及化学成分分析 [J]. 中国药学杂志, 1995, 30(4): 199-202.
- [2] 李成全, 周健, 徐洲, 等. 太白橐木的化学成分及药理作用研究进展 [J]. 中南药学, 2017, 15(10): 1401-1409.
- [3] 范好, 郭东艳, 宋强, 等. 太白橐木活性成分及其药理作用研究进展 [J]. 现代中西医结合杂志, 2014, 23(2): 221-223.
- [4] 郭东艳, 师延琼, 王幸, 等. 太白橐木不同部位皂苷类成分分析 [J]. 中药材, 2012, 35(7): 1039-1041.
- [5] 窦芳, 奚苗苗, 文爱东. 太白橐木总皂苷提取物的质量标准研究 [J]. 中国实验方剂学杂志, 2013, 19(12): 76-78.
- [6] Bi L, Tian X, Dou F, *et al.* New antioxidant and antiglycation active triterpenoid saponins from the root bark of *Aralia taibaiensis* [J]. *Fitoterapia*, 2012, 83(1): 234-240.
- [7] 梁小飞, 赵媛媛, 刘小照, 等. 太白橐木的化学成分分离鉴定 [J]. 中国实验方剂学杂志, 2018, 24(20): 56-61.
- [8] Aldo T, Mariella M, Pinarosa A, *et al.* New triterpenic saponins from the aerial parts of *Medicago arabica* (L.) huds [J]. *J Agric Food Chem*, 2009, 57(7): 2826-2835.
- [9] Xiao K, Yi Y H, Wang Z Z, *et al.* A cytotoxic triterpene saponin from the root bark of *Araliada syphylla* [J]. *J Nat Prod*, 1999, 62(7): 1030-1032.
- [10] 杨国宏, 周建, 宋长春, 等. 辽东橐木叶中甙类成分的化学研究 [J]. 中草药, 1995, 26(10): 514-517.
- [11] Jiang D, Gao Q P, Shi S P, *et al.* Triterpenoid saponins from the fruits of *Akebiae quinata* [J]. *Chem Pharm Bull*, 2006, 54(5): 595-597.
- [12] Miyase T, Shiokawa K I, Zhang D M, *et al.* Araliasaponins I-XI, triterpene saponins from the roots of *Aralia decaisneana* [J]. *Phytochemistry*, 1996, 41(5): 1411-1418.
- [13] 易杨华, 顾竟勤, 肖凯, 等. 头序橐木叶中三萜化学成分的研究 [J]. 药学学报, 1997, 32(10): 769-772.
- [14] 汤海峰, 易杨华, 王忠壮, 等. 太白橐木根皮化学成分的研究 [J]. 中国药学杂志, 1996, 31(4): 204-206.
- [15] Takemoto T, Arihara S, Yoshikawa K, *et al.* Studies on the constituents of *Cucurbitaceae* plants. VI. on the saponin constituents of *Luffa cylindrica* Roem [J]. *Yakugaku Zasshi*, 1984, 104(3): 246-255.
- [16] 孙文基, 张登科, 沙振方, 等. 橐木根皮中皂甙化学成分的研究 [J]. 药学学报, 1991, 26(3): 197-202.
- [17] Masood M, Minocha P K, Tiwari K P, *et al.* Narcissiflorine, narcissiflorinine and narcissifloridine, three triterpene saponins from *Anemone narcissiflora* [J]. *Phytochemistry*, 1981, 20(7): 1675-1679.
- [18] Yu S S, Yu D Q, Liang X T, *et al.* Triterpenoid saponins from the roots of *Aralia spinifolia* [J]. *J Nat Prod*, 1994, 57(7): 978-982.
- [19] Abdel K S M, Miyase T, Elashaal H A, *et al.* Triterpenoid saponins from *Fagonia cretica* [J]. *Phytochemistry*, 2000, 54(8): 853-859.