

太白橐木根皮中三萜皂甙成分研究

汤海峰* 易杨华 王忠壮 胡文军 李伊庆

(第二军医大学药学院植物化学教研室, 上海 200433)

摘要 从太白橐木(*Aralia taibaiensis* Z. Z. Wang et H. C. Zheng)根皮中首次分离到四个三萜皂甙, 根据理化性质和光谱数据, 分别鉴定为齐墩果酸-3-*O*-[β -*D*-吡喃木糖(1 \rightarrow 2)][β -*D*-吡喃葡萄糖(1 \rightarrow 3)]- β -*D*-吡喃葡萄糖醛酸甙(**1**), tarasaponin V (**2**), 3-*O*-{ β -*D*-吡喃木糖(1 \rightarrow 2)][β -*D*-吡喃葡萄糖(1 \rightarrow 3)]- β -*D*-吡喃葡萄糖醛酸乙酯}-齐墩果酸-28-*O*- β -*D*-吡喃葡萄糖甙(**3**)和 3-*O*-{ β -*D*-吡喃木糖(1 \rightarrow 2)][β -*D*-吡喃葡萄糖(1 \rightarrow 3)]- β -*D*-吡喃葡萄糖醛酸丁酯}-齐墩果酸-28-*O*- β -*D*-吡喃葡萄糖甙(**4**)。 **1** 为新天然产物, **3** 和 **4** 为新化合物, 分别命名为太白橐木皂甙 VI (taibaenoside VI)、太白橐木皂甙 VII (taibaenoside VII) 和太白橐木皂甙 VIII (taibaenoside VIII)。

关键词 太白橐木; 五加科; 太白橐木皂甙 VI; 太白橐木皂甙 VII; 太白橐木皂甙 VIII

太白橐木(*Aralia taibaiensis* Z. Z. Wang et H. C. Zheng)为五加科橐木属植物, 系作者最近建立的一新种^[1], 分布于湖北、陕西、甘肃、宁夏、青海等海拔 1000 m 以上的山地灌丛中。在民间一直作为橐木(*A. chinensis*) 入药, 用于治疗风湿痹痛、跌打损伤、肝炎、糖尿病、水肿、神经衰弱、胃病等^[2]。作者初步药理实验证明太白橐木根皮总皂甙有保肝作用和降血糖作用。由于尚未见关于本种化学成分的研究报道, 为寻找有效成分, 对其根皮皂甙进行了化学研究。用硅胶柱层析和高效液相层析等方法分离到四种三萜皂甙, 其中皂甙 **3** 和 **4** 为新化合物, 皂甙 **1** 为首次从植物中分到的天然产物, 皂甙 **2** 首次从本种植物中得到。

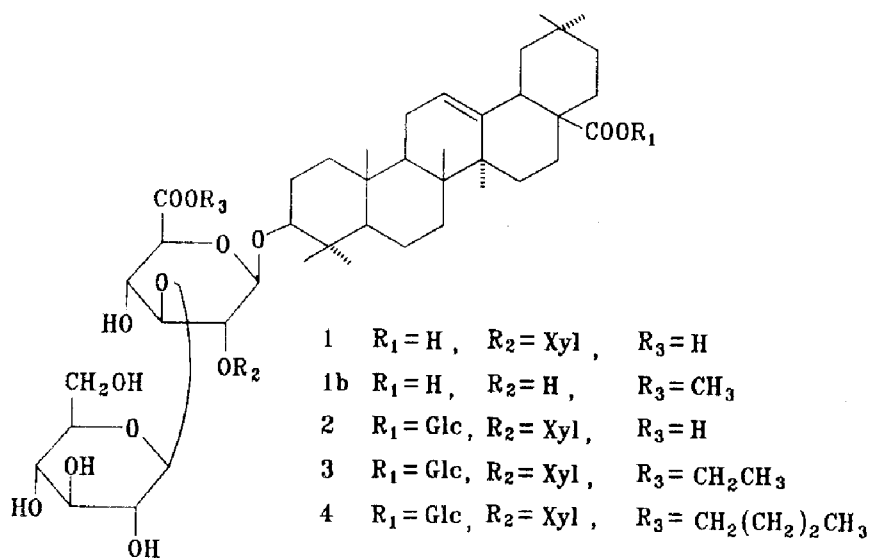


Fig 1 Structures of saponins 1~ 4 and 1b.

本文于 1995 年 7 月 21 日收到。

* 通讯地址: 第四军医大学西京医院药剂科(西安 710032)

皂甙 **1** 为白色结晶性粉末, mp 250 °C(分解), Liebermann-Burchard 和 Molish 反应均为阳性。**1** 不能被碱水解, 经薄层酸水解可检出木糖、葡萄糖醛酸、葡萄糖和甙元齐墩果酸。**1** 甙元部分¹³CNMR 数据与文献^[3]对照, 确证甙元为齐墩果酸。¹³CNMR 谱中, 显示三个糖的端基碳信号(δ 103.5, 102.5, 102.9 ppm), FAB-MS 给出分子量 926, 故 **1** 为三糖甙。甙元 C-3 信号由 78.0 ppm 向低场位移至 89.0 ppm, 表示 C-3 成甙键, C-28 信号 δ 179.8 ppm 未发生化学位移变化, 示羧基游离, 故 **1** 为单糖链皂甙。**1** 部分甲醇解得次级甙 **1b** 和少量 **1c**。**1b** 和 **1c** 薄层酸水解分别检出葡萄糖醛酸、葡萄糖和葡萄糖醛酸、木糖, 表明在 **1** 中, 葡萄糖和木糖以支链的形式连在葡萄糖醛酸外侧。**1b** 的¹³CNMR 谱中, 只有两个糖的端基碳信号 δ 106.7 和 105.9 ppm, 同时葡萄糖醛酸的羧基碳由 δ 175.4 ppm 向高场位移至 δ 170.2 ppm, 并比 **1** 多出 δ 52.1 ppm 甲基碳信号,¹HNMR 谱中也比 **1** 多出 δ 3.70 ppm(3H, s) 甲氧基信号, 表明 **1b** 中葡萄糖醛酸以甲酯形式存在。根据¹HNMR 谱中糖的端基氢信号(Glc 1-H, 5.38 ppm, d, J= 7.0 Hz; Glu A 1-H, 4.96 ppm, d, J= 7.0 Hz) 可确定两糖均为 β 构型。另外, 葡萄糖醛酸的 C-3 信号 δ 87.4 ppm 向低场位移了约 9 ppm, 表明末端葡萄糖连在葡萄糖醛酸的 C-3 上。因此推出 **1b** 的结构为 3-*O*-[β -D-吡喃葡萄糖(1 \rightarrow 3)]- β -D-吡喃葡萄糖醛酸甲酯]-齐墩果酸甙。与 **1b** 相比, **1** 的¹³CNMR 谱中, 不仅多了一分子 β -D-吡喃木糖信号, 且葡萄糖醛酸的 C-2 信号向低场位移至 78.2 ppm, 同时 C-3 信号 δ 84.7 ppm 稍向高场位移, 这一糖甙位移效应表明末端木糖应连接在葡萄糖醛酸的 C-2 上。综上所述, **1** 的结构推定为齐墩果酸-3-*O*-[β -D-吡喃木糖(1 \rightarrow 2)][β -D-吡喃葡萄糖(1 \rightarrow 3)]- β -D-吡喃葡萄糖醛酸甙, 与文献^[4]报道由 tarasaponin V 碱水解所得的次级甙相同, 为首次从自然界中得到, 命名为太白椴木皂甙 VI(taibaienoside VI)。

皂甙 **2** 为白色结晶性粉末, 碱水解得次级甙 **2a**, 并检出葡萄糖。**2a** 与 **1** 共高效薄层, Rf 值和显色行为完全一致, 混熔点不下降。根据光谱数据和理化常数并与文献^[4]对照, 证明 **2** 为已知皂甙 tarasaponin V。

皂甙 **3** 为白色结晶性粉末, mp 207~ 209 °C, Liebermann-Burchard 和 Molish 反应均呈阳性。**3** 薄层酸水解所得的糖和甙元均与 **2** 相同。**3** 碱水解所得次级甙 **3a** 与 **1** Rf 值完全相同。将 **3a** 部分甲醇解, 其水解液进行薄层层析检出两个次级甙斑点 **3b** 和 **3c**, 均分别与 **1b** 和 **1c** 的 Rf 值相同, 同时 **3b** 和 **3c** 薄层酸水解检出的糖亦与 **1b** 和 **1c** 相对应。以上信息均与 **2** 相符, 但 FAB-MS 推导 **3** 的分子量为 1116, 结合元素分析, 确定分子式为 C₅₅H₈₈O₂₃, 对照两者的¹³CNMR 谱, 区别在于 **3** 的葡萄糖醛酸羧基碳信号 δ 169.3 ppm 向高场位移 6.7 ppm, 并多出 δ 61.3 ppm(CH₂) 和 14.1 ppm(CH₃) 信号, 故推测葡萄糖醛酸羧基成乙酯存在。对 **3** 的¹HNMR 谱进行同核去偶照射, 分别照射 δ 1.15 ppm 甲基三重峰信号和 δ 4.20 ppm CH₂ 信号, 观察到两者间的偶合关系, 从而支持以上推测。**3** 以醋酐-吡啶乙酰化得白色结晶性粉末 **3d**。在 **3d** 的¹HNMR 谱中, 可见 12 个乙酰基,¹³CNMR 谱中可见 4 个糖的端基碳, 再次表明 **3** 的分子中含 4 个糖, 糖部分有 12 个游离羟基, 确证了所推结构。综上所述, 推定 **3** 为 3-*O*-{ β -D-吡喃木糖(1 \rightarrow 2)[β -D-吡喃葡萄糖(1 \rightarrow 3)]- β -D-吡喃葡萄糖醛酸乙酯}-齐墩果酸-28-*O*- β -D-吡喃葡萄糖甙, 为一新化合物, 命名为太白椴木皂甙 VII(taibaienoside VII)。

皂甙 **4** 为白色结晶性粉末, mp 212~ 213 °C, $[\alpha]_D^{20} + 4.90^\circ$ (c 0.82, MeOH), Liebermann-Burchard 和 Molish 反应均呈阳性。**4** 的各种水解结果均与 **3** 相一致。FAB-MS 推导 **4** 的分子量为 1144, 结合元素分析, 确定分子式为 C₅₇H₉₂O₂₃。对照两者的¹³CNMR 谱, **4** 的葡萄糖醛酸羧基碳信号 δ 169.2 ppm 也向高场位移, 同时比 **2** 多出四个碳信号 δ ppm 64.9(CH₂), 30.6(CH₂), 19.0(CH₂), 13.6(CH₃), 因此推测葡萄糖醛酸的羧基成丁酯存在。¹HNMR 同核去偶

照射,从 δ 0.76 ppm 甲基三重峰信号开始,依次照射 δ ppm 1.30, 1.50, 4.25,可确定丁基三个 CH_2 氢的化学位移,从而支持以上推测。因此推定 **4** 的结构为 3-*O*-{ β -*D*-吡喃木糖(1 \rightarrow 2)[β -*D*-吡喃葡萄糖(1 \rightarrow 3)]- β -*D*-吡喃葡萄糖醛酸丁酯}-齐墩果酸-28-*O*- β -*D*-吡喃葡萄糖甙,为一新化合物,命名为太白榎木皂甙 VIII(taibaienoside VIII)。

皂甙 **3** 和 **4** 中葡萄糖醛酸基与直链醇成酯的形式存在,用生药的甲醇提取液与三种展开剂进行高效薄层对照,结果证明原植物中含有此成分,不是提取过程中产生的次生产物。这种结构在天然产物中较少发现。

Tab 1 ^{13}C NMR chemical shifts of saponins **1**, **1b**, **2**, **3** and **4** (in $\text{C}_5\text{D}_5\text{N}$)

C	1*	1b	2*	3	4		1*	1b	2*	3	4
1	37.5	38.5	37.8	38.6	38.5	3-GluA					
2	25.1	26.5	25.2	26.6	26.4	1	103.5	106.7	103.9	105.2	105.1
3	89.1	89.3	89.0	89.8	89.6	2	78.2	74.1	78.4	78.9	78.8
4	38.4	39.5	38.6	39.6	39.5	3	84.7	87.4	85.3	87.6	87.2
5	54.7	55.7	54.9	55.8	55.6	4	69.8	71.4	70.2	71.3	71.1
6	17.3	18.4	17.7	18.5	18.3	5	76.7	76.6	77.2	78.9	78.6
7	32.2	33.3	31.6	32.5	32.4	6	175.4	170.2	176.0	169.3	169.2
8	38.5	39.7	38.9	39.9	39.7	COOR**					
9	46.8	48.0	47.0	48.0	47.9	C ₁		52.1		61.3	64.9
10	35.7	36.9	35.9	36.9	36.8	C ₂				14.1	30.6
11	22.7	23.7	22.5	23.4	23.2	C ₃					19.0
12	121.4	122.5	122.0	123.1	122.7	C ₄					13.6
13	143.6	144.8	143.2	144.1	144.0	Xyl					
14	40.9	42.1	41.2	42.1	42.0	1	102.9		103.3	104.7	104.6
15	27.1	28.3	27.3	28.2	28.1	2	74.5		74.9	76.1	75.9
16	22.7	23.7	22.8	23.6	23.5	3	76.5		77.0	76.4	76.3
17	45.9	46.6	46.2	47.0	46.8	4	69.9		70.2	71.5	71.4
18	40.9	42.0	40.8	41.7	41.6	5	65.4		65.9	67.2	67.0
19	45.7	46.5	45.4	46.2	46.0	Glc					
20	29.8	30.9	29.8	30.7	30.6	1	102.5	105.9	103.0	104.6	104.4
21	33.1	34.2	33.1	34.0	33.8	2	73.7	75.6	74.1	75.3	75.2
22	32.2	33.3	32.3	33.1	33.0	3	76.7	78.7	77.2	78.9	78.6
23	26.6	28.0	26.8	27.6	27.5	4	70.7	71.6	71.1	71.6	71.4
24	15.3	16.9	15.5	16.3	16.2	5	76.5	78.2	77.0	78.5	78.3
25	14.3	15.4	14.6	15.5	15.4	6	60.7	62.5	61.0	62.2	62.0
26	16.2	17.4	16.5	17.4	17.3	28-Glc					
27	25.1	26.0	25.2	26.1	25.9	1			94.7	95.7	95.5
28	179.8	180.1	176.1	176.4	176.2	2			73.0	74.1	73.9
29	32.2	33.3	32.3	33.1	33.0	3			78.0	79.3	79.1
30	22.7	23.7	22.8	25.6	23.5	4			69.9	71.1	70.9
						5			78.0	78.5	78.3
						6			61.0	62.2	62.0

* in $\text{C}_5\text{D}_5\text{N}-\text{D}_2\text{O}$ ** COOR= $\text{COO}(\text{CH}_2)_n\text{CH}_3$ (n= 0, 1, 3)

实 验 部 分

熔点用 Boetius 显微熔点测定仪和 ZMD 83-1 型电热熔点测定仪测定, 未校正; 旋光度用 PerkinElmer 241 型自动旋光仪测定; IR 谱用 Hitachi 275-50 红外光谱仪测定; NMR 谱用 Bruker-spectrospin AC-300P 型核磁共振仪测定; MS 用 Finnigan MAT 95 型质谱仪测定; 元素分析仪为 MOD-1106 型; HPLC 用 Millennium 2010 型, μ Bondapak C₁₈ 反相高效柱, Waters PAD 996 紫外检测器检测, 70% MeOH 为洗脱剂。柱层析用硅胶(10~ 40 μ) 和薄层层析用高效薄层板 HPG₂₅₄ 均为青岛海洋化工厂产品, 展开剂: (1) CHCl₃—CH₃OH—H₂O(85: 25: 5, 下层), (2) CHCl₃—CH₃OH—EtOAc—H₂O(6: 2: 4: 1, 下层), (3) CHCl₃—CH₃OH(10: 1), (4) *n*-BuOH—HOAc—H₂O(4: 1: 5, 上层), (5) CHCl₃—CH₃OH—H₂O(30: 12: 4)(下层 9 ml+ 1 ml HOAc); 显色剂: (1) 50% H₂SO₄ 甲醇溶液, (2) 邻苯二甲酸—苯胺正丁醇液。植物原料采自甘肃省榆中县, 由王忠壮鉴定。

提取分离

太白榉木干燥根皮粗粉 3.6 kg, 以 MeOH 回流提取 5 次, 合并提取液, 回收 MeOH 后, 得提取物 1260 g, 悬浮于水中, 先以石油醚萃取脱脂, 继以水饱和 *n*-BuOH 萃取, 减压回收溶剂得提取物 400 g, 溶于 MeOH 中, 以 Me₂CO 沉淀精制得总皂甙 200 g。取其中 50 g 进行硅胶柱层析, 以 CHCl₃—CH₃OH—H₂O(65: 35: 10, 下层) 洗脱, 得 A, B 和 C 三个部分, 取 A 进行反复低压硅胶柱层析, 展开剂(1) 洗脱, HPLC 精制, 得皂甙 **1** 240 mg, **2** 220 mg。取 B 进行反复低压硅胶柱层析, 以 CHCl₃—CH₃OH—H₂O(90: 20: 5, 下层) 和 CHCl₃—CH₃OH—EtOAc—H₂O(6: 2: 6: 1, 下层) 洗脱, 得 a, b 和 c 各部分, 其中 c 进行反复 HPLC 分离得皂甙 **3** 150 mg, **4** 150 mg。

鉴定

皂甙 **1** 白色结晶性粉末, mp 250 °C(dec.), Liebermann-Burchard 和 Molish 反应均呈阳性。IR(KBr) cm⁻¹: 3430(OH), 2960, 1370(CH₃), 2880, 1465(CH₂), 1705(COOH), 1630(C=C), 1080, 1040(C—O)。FAB-MS m/z: 988(M+ Na+ K)⁺, 965(M+ K)⁺, 949(M+ Na)⁺, 439(甙元—OH)⁺。¹HNMR(300 MHz, C₅D₅N-D₂O) δ ppm: 5.47(1H, d, J= 7.9 Hz, Xyl 1-H or Glc 1-H), 5.43(1H, d, J= 7.9 Hz, Xyl 1-H or Glc 1-H), 5.48(1H, s, 12-H), 4.86(1H, d, J= 6.4 Hz, Glu A 1-H), 3.24(2H, m, 3-H, 18-H), 1.32(3H, s), 1.19(3H, s), 1.04(3H, s), 1.00(6H, s), 0.95(3H, s), 0.78(3H, s)。¹³CNMR(75 MHz, C₅D₅N-D₂O) 数据见表 1。

次级甙 **1b** 白色结晶性粉末。IR(KBr) cm⁻¹: 3440(OH), 2950(C—H), 1745(COOR), 1705(COOH), 1640(C=C), 1080, 1030(C—O)。¹HNMR(300 MHz, C₅D₅N) δ ppm: 5.44(1H, s, 12-H), 5.38(1H, d, J= 7.0 Hz, Glc 1-H), 4.96(1H, d, J= 7.0 Hz, GluA 1-H), 3.70(3H, s, OCH₃), 3.30(2H, m, 3-H, 18-H), 1.29(3H, s), 1.25(3H, s), 0.98(3H, s), 0.96(3H, s), 0.93(6H, s), 0.77(3H, s)。¹³CNMR(75 MHz, C₅D₅N) 数据见表 1。

皂甙 **2** 白色结晶性粉末, mp 260~ 263 °C, $[\alpha]_D^{20} + 0.56^\circ$ (c 0.11, MeOH), Liebermann-Burchard 和 Molish 反应均呈阳性。IR(KBr) cm⁻¹: 3430(OH), 2950, 1370(CH₃), 2880, 1430(CH₂), 1740(COOR), 1625(C=C), 1080, 1030(C—O)。FAB-MS m/z: 1127(M+ K)⁺, 1111(M+ Na)⁺, 995(M—Xyl+ K)⁺, 965(M—Glc+ K)⁺, 949(M—Glc+ Na)⁺。¹HNMR(300 MHz, C₅D₅N-D₂O) δ ppm: 6.22(1H, d, J= 8.0 Hz, 28-Glc 1-H), 5.46(3H, m, 12-H, Glc 1-H,

Xyl 1-H), 4.83(1H, d, J= 7.0 Hz, GluA 1-H), 3.19(2H, m, 3-H, 18-H), 1.30(3H, s), 1.19(3H, s), 1.07(3H, s), 1.00(3H, s), 0.95(3H, s), 0.90(3H, s), 0.79(3H, s)。¹³CNMR(75MHz, C₅D₅N-D₂O) 数据见表 1。

乙酰化物 **2d** 白色粉末。¹HNMR(300 MHz, C₅D₅N) δ ppm: 6.30(1H, d, J= 8.0 Hz, 28-Glc 1-H), 3.8~ 6.0(m, 糖部分 H), 3.35(1H, m, 3-H), 3.08(1H, m, 18-H), 2.24, 2.19, 2.12, 2.06, 2.02, 2.01, 1.99(共 36H, s, 12 × CH₃CO), 1.20, 1.15, 0.99, 0.89, 0.87, 0.85, 0.83(各 3H, s, 7 × CH₃)。¹³CNMR(75 MHz, C₅D₅N) δ ppm: 103.6(GluA 1-C), 100.8(Xyl 1-C), 98.3(Glc 1-C), 92.2(28-Glc 1-C), 169.4~ 170.6(CH₃CO), 20.4~ 20.7(CH₃CO)。

皂甙 **3** 白色结晶性粉末, mp 207~ 209 °C, Libermann-Burchard 和 Molish 反应均呈阳性。IR(KBr) cm⁻¹: 3420(OH), 2950, 1370(CH₃), 2870, 1465(CH₂), 1740(COOR), 1640(C=C), 1075, 1025(C-O)。FAB-MS m/z: 1155(M+K)⁺, 1139(M+Na)⁺, 978(M-Glc+Na+H)⁺。元素分析分子式 C₅₅H₈₈O₂₃·2H₂O, 实验值%: C 57.45, H 8.01; 计算值%: C 57.29, H 7.99。¹HNMR(300 MHz, C₅D₅N) δ ppm: 6.35(1H, d, J= 7.9 Hz, 28-Glc 1-H), 5.58(1H, d, J= 7.7 Hz, Xyl 1-H 或 Glc 1-H), 5.42(1H, s, 12-H), 5.36(1H, d, J= 7.6 Hz, Xyl 1-H 或 Glc 1-H), 4.94(1H, d, J= 7.7 Hz, GluA 1-H), 3.21(2H, m, 3-H, 18-H), 1.28, 1.25, 1.09, 1.06, 0.92, 0.89, 0.83(各 3H, s), 1.15(3H, t)。¹³CNMR(75 MHz, C₅D₅N) 数据见表 1。

乙酰化物 **3d** 白色结晶性粉末。¹HNMR(300 MHz, C₅D₅N) δ ppm: 6.33(1H, d, J= 8.3 Hz, 28-Glc 1-H), 3.8~ 6.0(m, 糖部分 H), 3.30(1H, m, 3-H), 3.08(1H, m, 18-H), 2.28, 2.24, 2.21, 2.20, 2.05, 2.03, 2.01, 2.00, 1.99, 1.98, 1.96(共 36H, s, 12 × CH₃CO), 1.20, 1.17, 0.99, 0.91, 0.89, 0.85, 0.83(各 3H, s, 7 × CH₃), 1.15(3H, t)。¹³CNMR(75 MHz, C₅D₅N) δ ppm: 103.4(GluA 1-C), 100.0(Xyl 1-C), 98.2(Glc 1-C), 92.1(28-Glc 1-C), 169.4~ 170.2(CH₃CO), 20.3~ 20.7(CH₃CO)。

皂甙 **4** 白色结晶性粉末, mp 212~ 213 °C, [α]_D²⁰ 4.90°(c 0.82, MeOH), Libermann-Burchard 和 Molish 反应均呈阳性。IR(KBr) cm⁻¹: 3430(OH), 2950, 1365(CH₃), 2880, 1465(CH₂), 1740(COOR), 1640(C=C), 1080, 1030(C-O)。FAB-MS m/z: 1183(M+K)⁺, 1167(M+Na)⁺, 1034(M-Xyl+Na+H)⁺, 1006(M-Glc+Na+H)⁺。元素分析分子式 C₅₇H₉₂O₂₃·H₂O, 实验值%: C 59.01, H 8.17; 计算值%: C 58.86, H 8.10。¹HNMR(300 MHz, C₅D₅N) δ ppm: 6.30(1H, d, J= 7.6 Hz, 28-Glc 1-H), 5.53(1H, d, J= 7.3 Hz, Xyl 1-H 或 Glc 1-H), 5.41(1H, s, 12-H), 5.36(1H, d, J= 7.8 Hz, Xyl 1-H or Glc 1-H), 4.93(1H, d, J= 7.2 Hz, GluA 1-H), 3.20(2H, m, 3-H, 18-H), 1.27, 1.24, 1.07, 1.06, 0.92, 0.88, 0.84(各 3H, s), 0.76(3H, t)。¹³CNMR(75 MHz, C₅D₅N) 数据见表 1。

2~ 4 的碱水解 **2~ 4** 各 25 mg, 溶于 0.5 mol·L⁻¹ NaOH 溶液 2.5 ml 中, 沸水浴回流 3 h, 0.5 mol·L⁻¹ HCl 中和至 pH 7, 加适量水稀释, 水饱和 *n*-BuOH 萃取, 萃取液蒸干分别得 **2a** 12 mg, **3a** 14 mg, **4a** 13 mg。水层浓缩与标准品糖共点样于高效薄层板, 以展开剂(5) 重复展开 2 次, 显色剂(2) 显色, 均检出葡萄糖(Rf 0.19)。

1, 2a, 3a 和 **4a** 的部分甲醇解 依次分别取 **1, 2a, 3a** 和 **4a** 200 mg, 11 mg, 12 mg 和 12 mg, 以 0.1 mol·L⁻¹ H₂SO₄-MeOH 液溶解, 室温(20 °C) 放置 12 h, 加适量水稀释, 0.1 mol·L⁻¹ NaOH 溶液调至中性, 减压蒸去甲醇, 用水饱和 *n*-BuOH 萃取, 经水反萃一次后, **1** 的

n-BuOH 萃取液蒸干, 硅胶柱层析分离, 展开剂(2)洗脱, 得 **1b** 80 mg, **1c** 5 mg。 **2a**, **3a** 和 **4a** 的 *n*-BuOH 萃取液浓缩后, 以展开剂(1)高效薄层展开, 分别可见两个次级甙斑点 **2b**(Rf 0.55), **2c**(Rf 0.68), **3b**, **3c** 和 **4b**, **4c**。

1, **1b**, **1c**, **2**, **2a**, **3**, **3a**, **4** 和 **4a** 的薄层酸水解^[5] 将点有样品和黄芩甙的高效薄层板放入盛有浓 HCl 7 ml 的烧杯中, 杯口覆双层滤纸和塑料薄膜, 置 80 °C 水浴中加热 20 min, 取出挥干 HCl, 点齐墩果酸标准品, 以展开剂(3)展开, 显色剂(1)显色, 鉴定甙元均为齐墩果酸。同法酸水解的高效薄层板按上述检查糖的展开和显色条件, **1**, **2**, **2a**, **3**, **3a**, **4** 和 **4a** 均检出葡萄糖醛酸(Rf 0.49)、葡萄糖、木糖(Rf 0.36), **1b** 检出葡萄糖醛酸、葡萄糖, **1c** 检出葡萄糖醛酸和木糖。

2a, **3a** 和 **4a** 部分甲醇解 *n*-BuOH 萃取液的薄层酸水解 将萃取液分别点样在 10 × 10 cm 高效薄层板左下角, 先以展开剂(1)上行展开后, 点黄芩甙于左上角, 按上述方法酸水解, 再点标准糖于左上角, 以展开剂(5)横向展开 2 次, 检糖。对应于次级甙斑点 **2b**, **3b** 和 **4b** 均检出葡萄糖醛酸和葡萄糖, 对应于次级甙斑点 **2c**, **3c** 和 **4c** 均检出葡萄糖醛酸和木糖。

2 和 **3** 的乙酰化 **2** 和 **3** 各 50 mg, 加醋酐-吡啶(1:1) 2 ml, 100 °C 水浴加热 2 h, 反应液冷后慢慢倒入盛有冰水 20 ml 的小烧杯中, 搅拌, 析出白色沉淀, 过滤, 水洗, 干燥, 无水乙醇重结晶, 分别得到乙酰化物 **2d** 45 mg, **3d** 55 mg。

生药甲醇提取液中检查 **3** 和 **4** 生药甲醇提取液调整至 100 g·L⁻¹, 取 100 μl, 距 20 × 20 cm 高效薄层板下端 1.5 cm 处点成 2 cm 长线, 宽度小于 2 mm; **3** 和 **4** 分别配成 10 mg·L⁻¹ 甲醇溶液, 各取 10 μl 同板点样成直径小于 2 mm 圆点。以展开剂(1)展开 15 cm, 显色剂(1)显色, 甲醇提取液在 Rf 0.42 和 0.45 处有与 **3** 和 **4** 对应的清晰淡红色带, Rf 0.38~ 0.48 范围内无其他物质干扰。同法点样分别以展开剂(2)和(4)展开, 在 Rf 0.31 和 0.36, Rf 0.69 和 0.73 处, 甲醇提取液均有与 **3** 和 **4** 对应的清晰色带, 与其他色带分离良好。

致谢 本院仪器室杨根金代测核磁共振谱, 中国科学院上海药物所质谱室代测 FAB-MS。

参 考 文 献

- 1 王忠壮, 郑汉臣. 中国椴木属一新种. 植物资源与环境, 1994, **3**: 60
- 2 江苏新医学院编. 中药大辞典. 第一版. 上海: 上海人民出版社, 1977: 2439~ 2440
- 3 贾仲华, 肖蓉, 肖倬殷. 棘茎椴木化学成分的研究. 中草药, 1990, **21**: 434
- 4 Satoh Y, Sakai S, Katsumata M *et al.* Oleanolic acid saponins from root-bark of *Aralia elata*. *Phytochemistry*, 1994, **36**: 147
- 5 赵萍萍, 李宝明, 何丽一. 甙中结合糖测定方法的研究. 药学报, 1987, **22**: 70

STUDIES ON THE TRITERPENOID SAPONINS OF THE ROOT BARK OF *ARALIA TAIBAIENSIS*

HF Tang^{*}, YH Yi, ZZ Wang, WJ Hu and YQ Li

(Department of Phytochemistry, School of Pharmacy, Second
Military Medical University, Shanghai 200433)

ABSTRACT Four triterpenoid saponins were isolated from the root bark of *Aralia taibaiensis* Z. Z. Wang et H. C. Zheng. On the basis of their chemical properties and spectral data, they were identified as oleanolic acid-3-*O*-[β -*D*-xylopyranosyl(1 \rightarrow 2)][β -*D*-glucopyranosyl(1 \rightarrow 3)]- β -*D*-glucuronopyranoside (**1**), tarasaponin V (**2**), 3-*O*-{ β -*D*-xylopyranosyl(1 \rightarrow 2)[β -*D*-glucopyranosyl(1 \rightarrow 3)]-6'-*O*-ethyl- β -*D*-glucuronopyranosyl}-oleanolic acid-28-*O*- β -*D*-glucopyranoside (**3**) and 3-*O*-{ β -*D*-xylopyranosyl(1 \rightarrow 2)[β -*D*-glucopyranosyl(1 \rightarrow 3)]-6'-*O*-butyl- β -*D*-glucuronopyranosyl}-oleanolic acid-28-*O*- β -*D*-glucopyranoside (**4**). Compound **1** is a new natural product named taibaienoside VI. **2** was isolated from the title plant for the first time. **3** and **4** are new compounds and named taibaienoside VII and taibaienoside VIII, respectively.

Key words *Aralia taibaiensis*; Araliaceae; Taibaienoside VI; Taibaienoside VII; Taibaienoside VIII

^{*}Address for correspondence: Department of Pharmacy, Xijing Hospital, Fourth Military Medical University, Xi'an 710032