• 化学成分 •

人参茎叶中 1 个新皂苷 20(*S*)-人参皂苷 Rf_2

杨秀伟，李珂珂，周琪乐

北京大学药学院 天然药物学系，天然药物及仿生药物国家重点实验室，北京 100191

摘 要：目的 研究人参 *Panax ginseng* 茎叶总皂苷中的化学成分。**方法** 采用硅胶柱色谱及半制备高效液相色谱等方法进行分离、纯化，通过 NMR、MS 等谱学方法进行化学结构鉴定。**结果** 从人参茎叶的总皂苷中共分离鉴定了 39 个化合物，报道其中的 1 个新化合物和 16 个已知的化合物，分别为人参皂苷 Re（**1**）、20(*S*)-人参皂苷 Rh_1（**2**）、20(*R*)-人参皂苷 Rh_1（**3**）、人参皂苷 Rh_5（**4**）、20(*E*)-人参皂苷 F_4（**5**）、人参皂苷 F_2（**6**）、20(*S*)-人参皂苷 Rg_3（**7**）、20(*R*)-人参皂苷 Rg_3（**8**）、20(*S*)-人参皂苷 Rf_2（**9**）、20(*R*)-人参皂苷 Rf_2（**10**）、20(*S*)-原人参二醇（**11**）、20(*R*)-原人参二醇（**12**）、20(*S*)-人参皂苷 Rh_2（**13**）、20(*R*)-人参皂苷 Rh_2（**14**）、20(*S*)-原人参三醇（**15**）、20(*R*)-原人参三醇（**16**）和人参皂苷 Rd（**17**）。**结论** 化合物 **9** 为 1 个新的化合物；**2**～**10**、**13** 和 **14** 是稀有人参皂苷。

关键词：人参茎叶；人参皂苷；20(*S*)-人参皂苷 Rf_2；20(*R*)-人参皂苷 Rf_2；20(*S*)-人参皂苷 Rh_1；稀有人参皂苷

中图分类号：R284.1 **文献标志码：**A **文章编号：**0253 - 2670(2015)21 - 3137 - 09

DOI: 10.7501/j.issn.0253-2670.2015.21.002

20(*S*)-Ginsenoside-Rf_2, a novel triterpenoid saponin from stems and leaves of *Panax ginseng*

YANG Xiu-wei, LI Ke-ke, ZHOU Qi-le

State Key Laboratory of Natural and Biomimetic Drugs, Department of Natural Medicines, School of Pharmaceutical Sciences, Peking University, Beijing 100191, China

Abstract: Objective To study the chemical constituents of saponins in the stems and leaves of *Panax ginseng*. **Methods** The chemical constituents were isolated and purified by various chromatographic methods, and the chemical structures were identified by NMR and MS data analyses. **Results** A total of 39 compounds were isolated and identified. Among them, 17 compounds were determined as ginsenoside Re (**1**), 20(*S*)-ginsenoside Rh_1 (**2**), 20(*R*)-ginsenoside Rh_1 (**3**), ginsenoside Rh_5 (**4**), 20(*E*)-ginsenoside F_4 (**5**), ginsenoside F_2 (**6**), 20(*S*)-ginsenoside Rg_3 (**7**), 20(*R*)-ginsenoside Rg_3 (**8**), 20(*S*)-ginsenoside Rf_2 (**9**), 20(*R*)-ginsenoside Rf_2 (**10**), 20(*S*)-protopanaxadiol (**11**), 20(*R*)-protopanaxadiol (**12**), 20(*S*)-ginsenoside Rh_2 (**13**), 20(*R*)-ginsenoside Rh_2 (**14**), 20(*S*)-protopanaxatriol (**15**), 20(*R*)-protopanaxatriol (**16**), and ginsenoside Rd (**17**). **Conclusion** Compound **9** is a new saponin. Compounds **2**—**10**, **13**, and **14** are rare ginsenosides.

Key words: stems and leaves of *Panax ginseng*; ginsenoside; 20(*S*)-ginsenoside Rf_2; 20(*R*)-ginsenoside Rf_2; 20(*S*)-ginsenoside Rh_1; rare ginsenoside

人参 *Panax ginseng* C. A. Mey. 系五加科（Araliaceae）人参属 *Panax* L. 多年生草本植物，为“百草之王”，闻名遐迩。传统上不但其根和根茎药用，《本草纲目拾遗》亦记载人参叶代人参根之药用，味苦、微甘，可清肺、生津、止渴；《中国药典》2010 版一部收载了人参茎叶总皂苷。食用人参根和根茎来源于 5 年生人参，药用人参根和根茎来源于 6 年生人参，由于人参茎叶是一种短期的可再生资源，每年均可收获，其应用比根和根茎更经济。为循证人参茎叶应用的科学依据及深度开发和延长其产业链，本课题组对人参茎叶的物质基础进行了系统研究，分离鉴定了 39 个三萜类化合物，已报道了 22 个化合物[1-5]，以及人参茎叶总皂苷酸水解产物的化学组成[6-7]及其主要成分人参皂苷 Rg_2 在大鼠体内

收稿日期：2015-09-06

基金项目：国家“十二五”科技支撑计划项目（2011BAI07B08）

作者简介：杨秀伟，博士生导师。Tel: (010)82805106 E-mail: xwyang@bjmu.edu.cn

的药动学[8-9]和排泄[10]过程，以及药理学作用[11-13]。本实验报道1个新的三萜皂苷和另外16个已知的达玛烷型三萜类化合物。

1 仪器与材料

X-4 型数字显示显微熔点测定仪（北京泰克仪器有限公司）；Bruker AV 400 型核磁共振波谱仪（Bruker BioSpin AG Facilities，Fällanden，瑞典）；MDS SCIEX API QSTAR 质谱仪（Applied Biosystems/MDS Sciex.，Foster City，CA，美国）。岛津液质联用仪（日本）：配置岛津 Nexera X2 型液相色谱仪（包括 LC-30AD 二元泵、SIL-30AC 自动进样器、SPD-M30A 检测器和 CTO-20AC 柱温箱）和 8050 型质谱仪。CXTH 3000 型半制备高效液相色谱仪（SP-HPLC，北京创新通恒科技发展有限公司），配置 UV3000 检测器、P3050 二元泵、Daisogel C_{18} 色谱柱（250 mm×30 mm，10 μm），紫外检测波长为 203 nm，体积流量为 15 mL/min。大孔吸附树脂用 Amberlite XAD-4（20～60 目，Sigma 公司）；柱色谱硅胶（200～300 目）和薄层色谱（TLC）硅胶板 GF_{254}（0.20～0.25 mm）均为青岛海洋化工厂产品；三氯甲烷、甲醇、乙腈等试剂为分析纯或色谱纯。

人参茎叶样品于 2008 年 8 月采自吉林省集安县，经杨秀伟教授鉴定为五加科人参属植物人参 *Panax ginseng* C. A. Mey. 的茎和叶。凭证标本（2008001）存放于北京大学药学院天然药物及仿生药物国家重点实验室。

2 提取与分离

将干燥粉碎的人参茎叶粗粉 5 kg 用水加热回流提取 3 次，加水量依次为原料的 20、15、10 倍量，依次提取 3、2、1.5 h。合并提取液，减压浓缩，得浸膏 875 g，然后用饱和的氯化钠水溶液进行盐析[14]，得到沉淀物 70 g，即人参茎叶总皂苷。将其用水溶解后通过 Amberlite XAD-4 大孔吸附树脂柱，用水及 20%、40%、60%、80%、95%的乙醇水溶液梯度洗脱，得到 6 个流分 Fr. 1（8 g）、Fr. 2（3.4 g）、Fr. 3（27 g）、Fr. 4（18.5 g）、Fr. 5（7.5 g）和 Fr. 6（1.2 g）。

Fr. 2 经硅胶柱色谱（$CHCl_3$-MeOH-H_2O 3∶1∶0.1），得到流分 A1 和 A2。A1（0.8 g）经反复硅胶柱色谱后再经 SP-HPLC（MeOH-H_2O 55∶45）纯化，得到化合物 **1**（22 mg）。A2（0.6 g）经 2 次 SP-HPLC（MeOH-H_2O 45∶55）纯化，得人参皂苷 Rh_{18}（12 mg）[1]。

Fr. 3 经硅胶柱色谱，$CHCl_3$-MeOH-H_2O（6∶1∶0.1→3∶1∶0.1）梯度洗脱，得到流分 B1、B2 和 B3。B1（5.6 g）经硅胶柱色谱（$CHCl_3$-MeOH-H_2O 6∶1∶0.1）得到的洗脱物（3.1 g），再次经 SP-HPLC（MeOH-H_2O 70∶30）分离纯化，得到化合物 **2**（1.5 g）、**3**（900 mg）、**4**（15 mg）和三七皂苷 B_1（10 mg）[2]。B2（12.8 g）经硅胶柱色谱（$CHCl_3$-MeOH-H_2O 4∶1∶0.1），得到流分 B2-1 和 B2-2。B2-1 经 2 次 SP-HPLC（MeOH-H_2O 60∶40）纯化，得到人参皂苷 Rh_{19}（6 mg）[1]。B2-2 经 SP-HPLC（MeOH-H_2O 65∶35）分离纯化，得到人参皂苷 Rh_{20}（4 mg）[1]、20(*S*)-人参皂苷 Rg_2（2.7 g）[3-4]和 20(*R*)-人参皂苷 Rg_2（2.0 g）[4]。B3（2.1 g）经 SP-HPLC（MeOH-H_2O 65∶35）分离纯化，得到人参皂苷 Rh_{14}（8 mg）[3]和 B3-2（0.4 g）；B3-2 再经 SP-HPLC（MeCN-H_2O 25∶75）纯化，得到 3β,6α,12β,25-四羟基达玛-20(22)*E*-烯-6-*O*-α-*L*-吡喃鼠李糖基-(1→2)-β-*D*-吡喃葡萄糖苷（15 mg）[2]。

Fr. 4（18.5 g）经反复硅胶柱色谱，$CHCl_3$-MeOH-H_2O（8∶1∶0.05→3∶1∶0.1）梯度洗脱，得到 4 个流分（C1～C4）。C1（2.8 g）经 SP-HPLC（MeOH-H_2O 75∶25）分离，得流分 C1-1 和 C1-2；C1-1 再经 SP-HPLC（CH_3CN-H_2O 30∶70）纯化，得到 12β,23(*R*)-环氧达玛-24-烯-3β,6α,20(*S*)-三醇（15 mg）[1]和达玛-20(22)*E*-烯-3β,6α,12β,25-四醇（12 mg）[1]；C1-2 再经 SP-HPLC（MeOH-H_2O 65∶35）纯化，得到达玛-20(22)*E*,25-二烯-3β,6α,12β,24*S*-四醇（10 mg）[1]。C2（5.1 g）经反复硅胶柱色谱及 SP-HPLC（MeCN-H_2O 45∶55）分离纯化，得到化合物 **5**（20 mg）、人参皂苷 Rk_3（18 mg）、人参皂苷 Rh_4（25 mg）[2]和流分 C2-1；C2-1 再经 SP-HPLC（A：MeCN-H_2O 19∶82，B：MeCN；0～60 min，18%→35% B 梯度洗脱）分离纯化，得到人参皂苷 Rg_6（30 mg）[5]和化合物 **6**（20 mg）。C3（7.5 g）用甲醇和丙酮反复洗涤，得到甲醇可溶物 C3-1 和不溶物，不溶物为化合物 **8**（1.5 g）；C3-1 经 SP-HPLC（MeCN-H_2O 35∶65）纯化，得到三七皂苷 T_2（10 mg）[2]和化合物 **7**（2.0 g）。C4（1.8 g）经硅胶柱色谱，$CHCl_3$-MeOH-H_2O（3∶1∶0.1）洗脱，得到化合物 **9** 和 **10** 的混合物（6 mg）以及流分 C4-1 和 C4-2；C4-1（120 mg）经 SP-HPLC（MeOH-H_2O 75∶25）纯化得到人参皂苷 Rh_{15}（9 mg）[3]，C4-2（150 mg）经 SP-HPLC（MeOH-H_2O 65∶35）纯化得到人参皂苷 Rh_{17}（7 mg）[3]。

Fr. 5（7.5 g）经反复硅胶柱色谱，$CHCl_3$-MeOH

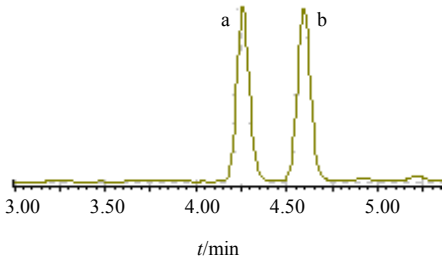
（15∶1→5∶1）梯度洗脱，得到流分 D1、D2 和 D3。D1（50 mg）经 SP-HPLC（MeCN-H_2O 80∶20）纯化，得到化合物 **11**（8 mg）和 **12**（8 mg）。D2（3 g）经硅胶柱色谱，$CHCl_3$-MeOH（10∶1）洗脱，得流分 D2-1 和 D2-2；D2-1（0.5 g）经 SP-HPLC（MeOH-H_2O 80∶20）纯化，得到达玛-20(21),24-二烯-3β,6α,12β-三醇（25 mg）[2]和达玛-20(22) *E*,24-二烯-3β,6α,12β-三醇（154 mg）[3]；D2-2（0.4 g）经 SP-HPLC（MeOH-H_2O 85∶15）分离纯化，得到化合物 **13**（110 mg）和 **14**（80 mg）。D3（3 g）经硅胶柱色谱，$CHCl_3$-MeOH（6∶1）洗脱，得流分 D3-1 ～ D3-3；D3-1（150 mg）经 SP-HPLC（MeOH-H_2O 80∶20）分离纯化，得到人参皂苷 Rk_1（18 mg）和人参皂苷 Rg_5（12 mg）[2]；D3-2（1 g）经 SP-HPLC（MeCN-H_2O 45∶55）纯化，得到化合物 **15**（150 mg）和 **16**（120 mg）；D3-3（0.8 g）经 SP-HPLC（MeOH-H_2O 75∶25）纯化，得到人参皂苷 Rh_{16}（21 mg）[3]和化合物 **17**（50 mg）。

3 结构鉴定

3.1 新化合物的结构解析

化合物 **9**：与化合物 **10** 以混合物形式得到，白色无定形粉末（丙酮），在 TLC 板上展开后喷雾 10% 硫酸乙醇试液显紫色斑点；Libermann-Burchard 和 Molish 反应均为阳性，提示化合物 **9** 为三萜皂苷类化合物。将化合物 **9** 和 **10** 混合物溶解在甲醇中注射到 LC-MS 仪，色谱柱为 Waters ACQUITY UPLC BEH Shield RP_{18}（100 mm×2.1 mm，1.7 μm），柱温 30 ℃；流动相为乙腈（A）-水（B），梯度洗脱，0～5 min，20%～23% B；体积流量 0.4 mL/min。质谱参数：雾化气体积流量 3 L/min，干燥气体积流量 10 L/min，加热气体积流量 10 L/min，接口加热器温度 300 ℃，脱溶剂管温度 250 ℃，接口电压−3.0 kV，检测器电压 1.80 kV。应用多反应监测（MRM）技术进行分析，在离子流色谱图发现 2 个色谱峰，前者确定为化合物 **9**，后者确定为化合物 **10**（图 1）。

化合物 **9** 在 ESI-MS 负离子模式给出准分子离子峰 *m/z* 801.500 0 $[M-H]^-$（理论值 801.500 0，$C_{42}H_{73}O_{14}$）；MS^2 给出脱 1 个葡萄糖基和 1 个鼠李糖基的碎片峰 *m/z* 493.450 0 $[M-glu-rha-H]^-$。化合物 **10** 有相同的裂解特征。根据本课题组对 20(*S*)- 和 20(*R*)-人参皂苷 Rg_2、20(*S*)- 和 20(*R*)-人参皂苷 Rg_3、20(*S*)- 和 20(*R*)-人参皂苷 Rh_1、20(*S*)- 和 20(*R*)-人参皂苷 Rh_2 等在反相硅胶色谱柱色谱行为特征的研究结果（未发表数据），总结出 20(*S*) 型出峰时间总是先于 20(*R*) 型。

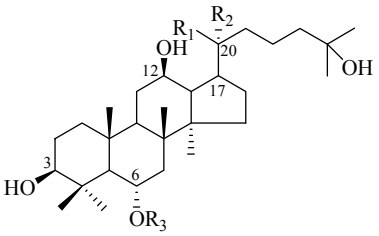


离子对 801.40～493.45，Q1＝10 V，CE＝42 V，Q3＝34 V
Ion pair: 801.40—493.45, Q1 = 10 V, CE = 42 V, Q3 = 34 V

图 1 20 (*S*)- (a) 和 20 (*R*)- (b) 人参皂苷 Rf_2 的 MRM 色谱图
Fig. 1 MRM Chromatogram of 20(*S*)- (a) and 20(*R*)- (b) ginsenoside Rf_2

根据本课题组对人参皂苷类化合物的 NMR 信号的研究[1-7]，判定化合物 **9** 为原人参三醇型皂苷衍生物。在化合物 **9** 的 ^{1}H-NMR (400 MHz, C_5D_5N) 谱中未发现烯质子信号，证明化合物 **9** 的 C-17 侧链已无双键；δ_H 3.47 (1H, dt, *J* = 11.4, 5.8 Hz, H-3α), 4.67 (1H, dd, *J* = 9.2, 3.1 Hz, H-6β) 和 3.91 (1H, m, H-12α) 为连氧碳质子信号，δ_H 1.37 (1H, d, *J* = 9.2 Hz) 为 H-5α 特征信号。与 20 (*S*)-人参皂苷 Rg_2[4]比较，对四环母核的甲基信号 δ_H 0.98 (3H, s, CH_3-18), 1.18 (3H, s, CH_3-19), 2.12 (3H, s, CH_3-28), 0.93 (3H, s, CH_3-29) 和 1.36 (3H, s, CH_3-30) 进行了归属；与 20(*S*)-达玛烷-3β,6α,12β,20,25-五醇（**9a**）[7]比较，对 C-17 侧链的甲基信号 δ_H 1.39 (3H, s, CH_3-21) 和 1.40 (6H, s, CH_3-26, 27) 进行了归属。δ_H 5.27 (1H, d, *J* = 7.5 Hz) 归属为葡萄糖基异构质子（glu-H-1′）信号，较大的耦合常数，证明其为 β 构型；δ_H 4.53 (1H, brd, *J* = 12.1 Hz, H-6′a) 和 4.35 (1H, dd, *J* = 12.1, 4.9 Hz, H-6′b) 归属为葡萄糖基 C-6′羟甲基的 2 个质子的信号。δ_H 6.50 (1H, brs) 和 1.79 (3H, d, *J* = 6.0 Hz) 分别归属为鼠李糖基异构质子（rha-H-1″）和 C-5″ 甲基质子（CH_3-6″）的信号。综上分析，推断化合物 **9** 的四环母核及其结合的糖基与人参皂苷 Rg_2 的相同，C-17 侧链与 **9a** 的相同。进一步将化合物 **9** 的 ^{13}C-NMR 波谱数据与人参皂苷 Rg_2[4]、**9a**、20(*R*)-达玛烷-3β,6α,12β,20,25-五醇（**9b**）[7]比较，也支持这一结论。1998 年，Park 等[15]从红参中鉴定出 1 个皂苷，命名为人参皂苷 Rf_2，根据达玛烷型三萜 C-20 差向异构体的判断规则[4]，应为 20(*R*)-人参皂苷 Rf_2（**9c**，图 2）。根据 ^{13}C-NMR 数据（表 1）的

比较，特别是化合物 **9** 的 C-17、C-21 和 C-22 信号出现在 δ_C 54.7, 26.9 和 36.4，而 20(*R*) 型的分别出现在 δ_C 51.7, 22.5 和 43.6，推断化合物 **9** 为 20(*S*)-人参皂苷 Rf_2，即 3β,6α,12β,20(*S*),25-五羟基达玛-6-*O*-α-*L*-吡喃鼠李糖基-(1→2)-β-*D*-吡喃葡萄糖苷，为 1 个新的化合物（图 2）。



9: R_1=OH　R_2=CH_3　R_3=rha^1-^{2}glu-
9a: R_1=OH　R_2=CH_3　R_3=H
9b: R_1=CH_3　R_2=OH　R_3=H
9c/10: R_1=CH_3　R_2=OH　R_3=rha^1-^{2}glu-

图 2　化合物 9 和 9a～9c 的化学结构

Fig. 2　Chemical structures of compounds 9 and 9a—9c

3.2　已知化合物的结构鉴定

化合物 **1**～**8** 和 **10**～**17** 在硅胶 TLC 板上展开后喷雾 10%硫酸乙醇试液显紫色斑点；Libermann-Burchard 反应阳性，提示它们均为三萜类化合物。达玛烷型三萜 20(*S*) 和 20(*R*) 差向异构体的甄别，主要依据文献总结的规则[4]，即 20(*S*) 型 C-17、C-21 和 C-22 的化学位移呈现在 δ_C 55、27 和 36 左右；20(*R*) 型则出现在 δ_C 50、23 和 43 左右。相关化合物鉴定时不再一一赘述。

化合物 **1**：白色针晶（50%乙醇水溶液）；mp 201～203 ℃；ESI-MS *m*/*z*: 969.8 $[M+Na]^+$, 945.7 $[M-H]^-$。^{1}H-NMR (400 MHz, C_5D_5N) *δ*: 6.49 (1H, brs, rha-H-1″), 5.54 (1H, brs, H-24), 5.26 (1H, d, *J* = 6.3 Hz, glu-H-1′), 5.17 (1H, d, *J* = 7.8 Hz, glu-H-1‴), 4.67 (1H, t, *J* = 8.0 Hz, H-6β), 3.98 (1H, m, H-12α), 3.45 (1H, dt, *J* = 11.0, 4.8 Hz, H-3α), 2.11 (3H, s, H-28), 1.59 (6H, s, H-26, 27), 1.58 (3H, s, H-21), 1.39 (1H, d, *J* = 10.8 Hz, H-5α), 1.35 (3H, s, H-29), 1.17 (3H, s, H-18), 0.97 (3H, s, H-19), 0.95 (3H, s, H-30)；^{13}C-NMR 谱中共给出 48 个碳信号，*δ* 130.9 与 126.0 为 1 组双键碳信号，*δ* 101.90, 101.94, 98.3 为 3 个糖基的端基碳信号。^{13}C-NMR 数据见表 1。参照文献报道[16]，鉴定化合物 **1** 为人参皂苷 Re。

化合物 **2**：白色无定形粉末（甲醇）；mp 193～195 ℃；ESI-MS *m*/*z*: 661.6 $[M+Na]^+$, 637.6 $[M-H]^-$。^{1}H-NMR (400 MHz, C_5D_5N) *δ*: 5.33 (1H, t, *J* = 7.3 Hz, H-24), 5.05 (1H, d, *J* = 7.8 Hz, glu-H-1′), 4.44 (1H, dd, *J* = 10.4, 2.8 Hz, H-6β), 3.95 (1H, m, H-12α), 3.53 (1H, dt, *J* = 11.7, 5.1 Hz, H-3α), 2.08 (3H, s, H-28), 1.66 (3H, s, H-26), 1.62 (3H, s, H-27), 1.60 (3H, s, H-29), 1.44 (1H, d, *J* = 10.4 Hz, H-5α), 1.39 (3H, s, H-21), 1.19 (3H, s, H-18), 1.03 (3H, s, H-19), 0.82 (3H, s, H-30)。^{13}C-NMR 谱中共给出 36 个碳信号，*δ* 130.8 与 126.4 为 1 组双键碳信号，*δ* 106.1 为吡喃葡萄糖基的端基碳信号。^{13}C-NMR 数据见表 1。参照文献报道[16]，鉴定化合物 **2** 为 20(*S*)-人参皂苷 Rh_1。

化合物 **3**：白色无定形粉末（甲醇）；mp 217～219 ℃；ESI-MS *m*/*z*: 661.6 $[M+Na]^+$, 637.5 $[M-H]^-$。^{1}H-NMR (400 MHz, C_5D_5N) *δ*: 5.28 (1H, t, *J* = 7.2 Hz, H-24), 5.04 (1H, d, *J* = 7.8 Hz, glu-H-1′), 4.47 (1H, dd, *J* = 10.8, 2.8 Hz, H-6β), 3.95 (1H, m, H-12α), 3.51 (1H, dt, *J* = 11.7, 5.1 Hz, H-3α), 2.06 (3H, s, H-28), 1.67 (3H, s, H-26), 1.62 (3H, s, H-27), 1.60 (3H, s, H-29), 1.45 (1H, d, *J* = 10.8 Hz, H-5α), 1.37 (3H, s, H-21), 1.23 (3H, s, H-18), 1.04 (3H, s, H-19), 0.85 (3H, s, H-30)。^{13}C-NMR 谱中共给出 36 个碳信号，*δ* 130.8 与 126.1 为 1 组双键碳信号，*δ* 106.0 为吡喃葡萄糖基的端基碳信号。^{13}C-NMR 数据见表 1。参照文献报道[16]，鉴定化合物 **3** 为 20(*R*)-人参皂苷 Rh_1。

化合物 **4**：白色无定形粉末（甲醇）；mp 276～278 ℃；ESI-MS *m*/*z*: 659.5 $[M+Na]^+$。^{1}H-NMR (400 MHz, C_5D_5N) *δ*: 5.71 (1H, t-like, *J* = 6.5 Hz, H-22), 5.26 (1H, brs, H-26a), 5.05 (1H, d, *J* = 7.7 Hz, glu-H-1′), 4.72 (1H, brs, H-26b), 4.45 (1H, dd, *J* = 10.4, 2.9 Hz, H-6β), 4.24 (1H, m, H-12α), 3.52 (1H, dd, *J* = 11.8, 4.8 Hz, H-3α), 2.09 (3H, s, H-28), 1.86 (3H, s, H-27), 1.81 (3H, s, H-21), 1.61 (3H, s, H-29), 1.44 (1H, d, *J* = 10.4 Hz, H-5α), 1.22 (3H, s, H-18), 1.04 (3H, s, H-19), 0.82 (3H, s, H-30)。^{13}C-NMR 谱中共给出 36 个碳信号，其中有 4 个双键碳信号，*δ* 149.2 与 110.0 为末端双键碳信号，*δ* 142.5 与 122.2 为另一组双键碳信号，由此可知，C-17 侧链发生了变化。连氧碳除达玛烷三萜的 *δ* 80.1 (C-6), 78.6 (C-3), 72.6 (C-12) 外，还多了 1 个 C-24 的信号 *δ* 75.2。*δ* 106.1, 79.7, 78.2, 75.5, 71.9, 63.2 为 1 组吡喃葡萄糖基的碳信号。^{13}C-NMR 数据见表 1。参照文献报道[17]，鉴定化合物 **4** 为人参皂苷 Rh_5。

表 1 化合物 1～5、9～10、15、16 的 ^{13}C-NMR 数据 (100 MHz，C_5D_5N)

Table 1 ^{13}C-NMR data of compounds 1—5, 9—10, 15, and 16 (100 MHz, C_5D_5N)

碳位	1[a]	2	3	4	5	9	9a	9b	9c[15]	10	15	16
1	39.7	39.4	39.4	39.5	39.7	39.7	39.7	39.3	39.4	39.4	39.4	39.4
2	27.8	27.9	27.9	28.0	28.8	27.7	28.4	28.1	27.8	27.8	28.1	28.2
3	78.6	78.6	78.6	78.6	78.4	79.4	78.7	78.4	79.4	79.4	78.4	78.4
4	40.0	40.4	40.4	40.4	40.0	40.0	40.7	40.4	40.0	40.4	40.4	40.4
5	60.9	61.5	61.5	61.5	60.9	60.9	62.1	61.8	60.9	60.9	61.8	61.8
6	74.6	78.2	78.2	80.1	74.2	74.5	68.0	67.7	78.4	74.4	67.7	67.8
7	46.0	45.3	45.3	45.4	46.2	45.9	47.8	47.5	46.1	46.1	47.6	47.6
8	41.2	41.2	41.2	41.4	41.5	41.2	41.5	41.2	41.2	41.2	41.2	41.2
9	49.6	50.2	50.2	50.5	50.4	49.7	50.0	50.1	50.2	49.8	50.1	50.1
10	39.7	39.7	39.7	39.8	39.5	40.0	39.0	39.3	39.8	39.7	39.4	39.4
11	31.0	32.1	32.3	32.5	32.2	32.2	31.7	32.0	32.6	32.2	32.0	32.0
12	70.2	71.1	71.0	72.6	72.5	70.9	71.3	70.9	71.1	71.1	71.1	71.0
13	49.2	48.3	48.9	50.5	50.7	48.3	48.6	49.0	50.2	50.7	48.3	48.9
14	51.4	51.7	51.7	50.7	50.9	51.8	50.4	50.8	51.7	51.8	51.7	51.7
15	30.8	31.3	31.4	32.5	32.6	31.3	32.4	31.4	31.2	31.4	31.9	31.5
16	26.7	27.1	27.1	28.0	27.8	27.0	27.2	26.7	27.2	27.3	26.9	26.7
17	51.7	54.6	50.6	51.1	50.2	54.7	55.0	51.7	51.7	51.8	54.8	50.7
18	17.5	17.6	17.6	17.4	17.7	17.6	17.8	17.6	17.6	17.6	17.5	17.5
19	17.7	17.7	17.7	17.7	17.7	17.7	17.4	17.5	17.6	17.6	17.6	17.6
20	83.3	73.0	73.0	142.5	140.2	72.5	73.7	73.3	72.8	73.4	73.0	73.0
21	22.3	26.9	23.0	13.2	13.1	27.2	27.5	22.8	22.5	22.9	27.1	22.6
22	36.1	35.9	43.3	122.2	123.3	36.4	36.8	44.0	43.6	43.6	35.9	43.3
23	23.2	23.0	25.8	35.3	27.5	19.2	19.5	18.7	18.7	18.7	23.0	22.8
24	126.0	126.4	126.1	75.2	123.8	46.1	46.1	45.6	46.1	46.1	126.3	126.1
25	130.9	130.8	130.8	149.2	131.3	69.9	70.0	69.7	69.4	69.8	130.8	130.8
26	25.8	25.8	26.9	110.0	25.7	30.2	30.2	29.9	29.8	29.9	25.8	25.8
27	17.8	17.4	17.4	18.5	17.0	30.5	30.5	30.2	30.4	30.3	17.7	17.7
28	32.2	31.8	31.8	31.8	32.2	32.2	32.3	32.2	31.7	32.2	32.1	32.2
29	17.3	16.4	16.4	16.4	17.6	17.0	16.8	16.5	16.8	17.0	16.5	16.5
30	17.3	16.8	17.1	16.8	17.2	17.6	17.9	17.4	17.4	17.3	17.1	17.4
6-Glu												
1′	101.9	106.1	106.0	106.1	101.8	101.8			101.9	101.8		
2′	79.5	75.5	75.5	75.5	79.4	79.4			79.4	79.4		
3′	78.3	80.1	80.1	79.7	78.6	78.7			78.4	78.7		
4′	72.3	71.9	71.9	71.9	72.7	72.7			72.5	72.5		
5′	78.2	79.7	79.7	78.2	78.3	78.4			78.4	78.4		
6′	63.1	63.2	63.2	63.1	63.2	63.2			63.2	63.2		
Rha												
1″	101.9				102.0	101.9			101.8	101.9		
2″	72.6				72.3	72.5			72.6	72.7		
3″	72.5				72.5	72.3			72.4	72.4		
4″	74.2				74.4	74.2			74.2	74.2		
5″	69.5				69.5	69.5			69.4	69.5		
6″	18.8				18.8	18.8			18.8	18.8		

[a] 20-Glu: δ_C 98.3 (C-1‴), 75.2 (C-2‴), 79.3 (C-3‴), 71.8 (C-4‴), 78.4 (C-5‴), 62.9 (C-6‴)

化合物 **5**：白色无定形粉末（甲醇）；mp 177～180 ℃；ESI-MS *m/z*: 883.6 $[M+3K]^+$, 851.6 $[M+2Na+K]^+$, 1 650.0 $[2M+3K]^+$。^{1}H-NMR (400 MHz, C_5D_5N) δ: 6.56 (1H, brs, rha-H-1″), 5.44 (1H, t, J = 7.0 Hz, H-22), 5.26 (1H, d, J = 6.3 Hz, glu-H-1′), 5.20 (1H, t, J = 7.6 Hz, H-24), 4.52 (1H, dd, J = 10.6, 2.6 Hz, H-6β), 4.35 (1H, m, H-12α), 3.46 (1H, dt, J = 11.9, 4.2 Hz, H-3α), 2.11 (3H, s, H-21), 1.78 (3H, s, H-28), 1.60 (3H, s, H-26), 1.56 (3H, s, H-27), 1.44 (1H, d, J = 10.6 Hz, H-5α), 1.35 (3H, s, H-18), 1.24

(3H, s, H-29), 0.96 (3H, s, H-19), 0.95 (3H, s, H-30)。^{13}C-NMR 谱中共给出 42 个碳信号，δ 140.2, 131.3, 123.8, 123.3 为 2 个双键的碳信号；δ 101.8, 79.4, 78.6, 78.3, 72.7, 63.2 为 1 组吡喃葡萄糖基的碳信号；δ 102.0, 74.4, 72.5, 72.4, 69.5, 18.8 为 1 组吡喃鼠李糖基的碳信号。^{13}C-NMR 数据见表 1。参照文献报道[18]，鉴定化合物 **5** 为 20(*E*)-人参皂苷 F_4。

化合物 **6**：无色结晶性粉末（正丁醇）；mp 185～188 ℃；ESI-MS *m*/*z*: 807.7 [M＋Na]$^+$, 783.8 [M－H]$^-$。^{1}H-NMR (400 MHz, C_5D_5N) δ: 5.24 (1H, m, H-24), 5.18 (1H, d, *J* = 7.8 Hz, glu-H-1′), 4.94 (1H, d, *J* = 7.8 Hz, glu-H-1″), 3.93 (1H, m, H-12α), 3.36 (1H, dd, *J* = 12.0, 4.2 Hz, H-3α), 1.62 (3H, s, H-21), 1.58 (6H, s, H-26, 27), 1.30 (3H, s, H-28), 0.99 (3H, s, H-29), 0.97 (3H, s, H-18), 0.94 (3H, s, H-30), 0.80 (3H, s, H-19), 0.72 (1H, brd, *J* = 11.3 Hz, H-5α)。^{13}C-NMR 谱中共给出 42 个碳信号，δ 130.9 与 126.0 为 1 组双键碳信号；δ 107.0, 78.8, 78.3, 75.8, 72.0, 63.2 及 δ 98.3, 79.3, 78.43, 75.2, 71.8, 63.0 为 2 组吡喃葡萄糖基的碳信号，苷元部分的碳信号经与 20(*S*)-原人参二醇（化合物 **11**）比较，发现 C-3 及 C-20 分别向低场区位移了约 δ 10，提示 2 个糖基分别结合在 C-3 及 C-20 位。^{13}C-NMR 数据见表 2。参照文献报道[19]，鉴定化合物 **6** 为人参皂苷 F_2。

化合物 **7**：无色针晶（90%异丙醇-甲醇）；mp 248～249 ℃；ESI-MS *m*/*z*: 807.7 [M＋Na]$^+$，783.7 [M－H]$^-$。^{1}H-NMR (400 MHz, C_5D_5N) δ: 5.35 (1H, d, *J* = 7.6 Hz, glu-H-1″), 5.30 (1H, t, *J* = 6.5 Hz, H-24), 4.91 (1H, d, *J* = 7.5 Hz, glu-H-1′), 3.91 (1H, m, H-12α), 3.28 (1H, dd, *J* = 11.8, 3.4 Hz, H-3α), 1.64 (3H, s, H-28), 1.62 (3H, s, H-21), 1.42 (3H, s, H-26), 1.29 (3H, s, H-27), 1.10 (3H, s, H-18), 0.96 (3H, s, H-29), 0.95 (3H, s, H-19), 0.79 (3H, s, H-30), 0.67 (1H, brd, *J* = 11.4 Hz, H-5α)。^{13}C-NMR 谱中共给出 42 个碳信号，δ 130.8 和 126.4 为 1 组双键碳信号；δ 105.1, 83.5, 78.0, 71.8, 78.3, 62.9 和 δ 106.1, 77.2, 78.4, 71.7, 78.1, 62.8 为 2 组吡喃葡萄糖基的碳信号。^{13}C-NMR 数据见表 2。参照文献报道[20]，鉴定化合物 **7** 为 20(*S*)-人参皂苷 Rg_3。

化合物 **8**：无色针晶（60%二氧六环）；mp 298～300 ℃；ESI-MS *m*/*z*: 807.7 [M＋Na]$^+$, 783.7 [M－H]$^-$。^{1}H-NMR (400 MHz, C_5D_5N) δ: 5.38 (1H, d, *J* = 7.6 Hz, glu-H-1″), 5.32 (1H, t, *J* = 7.2 Hz, H-24), 4.94 (1H, d, *J* = 7.7 Hz, glu-H-1′), 3.92 (1H, m, H-12α), 3.29 (1H, dd, *J* = 11.9, 4.2 Hz, H-3α), 1.70 (3H, s, H-28), 1.65 (3H, s, H-21), 1.39 (3H, s, H-26), 1.31 (3H, s, H-27), 1.12 (3H, s, H-18), 1.02 (3H, s, H-29), 0.98 (3H, s, H-19), 0.83 (3H, s, H-30), 0.69 (1H, brd, *J* = 11.4 Hz, H-5α)。^{13}C-NMR 谱中共给出 42 个碳信号，δ 130.8 和 126.1 为 1 组双键碳信号；δ 105.2, 83.6, 78.0, 71.7, 78.1, 62.9 和 δ 106.1, 77.2, 78.4, 71.6, 78.3, 62.8 为 2 组吡喃葡萄糖基的碳信号。^{13}C-NMR 数据见表 2。参照文献报道[20]，鉴定化合物 **8** 为 20(*R*)-人参皂苷 Rg_3。

化合物 **10**：白色无定形粉末（丙酮）；ESI-MS *m*/*z*: 801.5 [M－H]$^-$。^{1}H-NMR (400 MHz, C_5D_5N) δ: 5.28 (1H, d, *J* = 6.7 Hz, glu-H-1′), 6.49 (1H, brs, rha-H-1″), 4.72 (1H, dd, *J* = 10.5, 2.6 Hz, H-6β), 3.97 (1H, m, H-12α), 3.47 (1H, dt, *J* = 11.4, 5.8 Hz, H-3α), 2.12 (3H, s, CH_3-28), 1.40 (3H, s, CH_3-21), 1.37 (1H, d, *J* = 10.5 Hz, H-5α), 1.39 (6H, s, CH_3-26, 27), 1.37 (3H, s, CH_3-30), 1.24 (3H, s, CH_3-19), 0.98 (3H, s, CH_3-18), 0.94 (3H, s, CH_3-29)。^{13}C-NMR 谱中共给出 42 个碳信号，包括 1 组吡喃葡萄糖基碳信号和 1 组吡喃鼠李糖基碳信号，^{13}C-NMR 数据见表 1。参照文献报道[15]，鉴定化合物 **10** 为 20(*R*)-人参皂苷 Rf_2。

化合物 **11**：白色结晶性粉末（甲醇）；mp 217～219 ℃；ESI-MS *m*/*z*: 483.4 [M＋Na]$^+$, 459.5 [M－H]$^-$。^{1}H-NMR (400 MHz, C_5D_5N) δ: 5.32 (1H, t, *J* = 7.2 Hz, H-24), 3.92 (1H, m, H-12α), 3.43 (1H, dt, *J* = 10.6, 4.8 Hz, H-3α), 1.65 (3H, s, H-28), 1.62 (3H, s, H-21), 1.42 (3H, s, H-26), 1.23 (3H, s, H-27), 1.03 (3H, s, H-18), 1.00 (3H, s, H-29), 0.94 (3H, s, H-19), 0.88 (3H, s, H-30), 0.82 (1H, brd, *J* = 11.5 Hz, H-5α)。^{13}C-NMR 谱中共给出 30 个碳信号（表 2）。参照文献报道[21]，鉴定化合物 **11** 为 20(*S*)-原人参二醇。

化合物 **12**：无色针晶（甲醇）；mp 243～245 ℃；ESI-MS *m*/*z*: 483.4 [M＋Na]$^+$, 459.5 [M－H]$^-$。^{1}H-NMR (400 MHz, C_5D_5N) δ: 5.32 (1H, t, *J* = 7.1 Hz, H-24), 3.94 (1H, m, H-12α), 3.44 (1H, dt, *J* = 10.7, 4.6 Hz, H-3α), 1.70 (3H, s, H-28), 1.65 (3H, s, H-21), 1.41 (3H, s, H-26), 1.24 (3H, s, H-27), 1.06 (3H, s, H-18), 1.04 (3H, s, H-29), 0.98 (3H, s, H-19), 0.91 (3H, s, H-30), 0.84 (1H, brd, *J* = 10.2 Hz, H-5α)。^{13}C-NMR 谱中共给出 30 个碳信号（表 2）。参照文献报道[22]，鉴定化合物 **12** 为 20(*R*)-原人参二醇。

表 2 化合物 6～8、11～14、17 的 ^{13}C-NMR 数据 (100 MHz, C_5D_5N)

Table 2 ^{13}C-NMR data of compounds 6—8, 11—14, and 17 (100 MHz, C_5D_5N)

碳位	6	7	8	11	12	13	14	17
1	39.2	39.2	39.2	39.4	39.4	39.1	39.6	39.2
2	26.8	26.8	26.7	27.1	26.7	27.1	28.6	26.7
3	88.8	89.0	89.0	78.0	78.0	88.8	89.2	89.0
4	39.7	39.7	39.7	39.6	39.6	40.0	40.1	39.8
5	56.4	56.4	56.4	56.4	56.4	56.4	56.8	56.4
6	18.5	18.5	18.5	18.8	18.8	18.5	18.9	18.5
7	35.2	35.2	35.2	35.9	35.3	35.9	35.6	35.2
8	40.1	40.0	40.0	40.1	40.1	37.0	37.4	40.0
9	50.2	50.4	50.4	50.6	50.6	50.4	50.8	50.2
10	37.0	37.0	37.0	37.4	37.4	39.7	40.5	37.0
11	31.0	32.1	32.2	31.4	31.5	32.1	32.6	31.0
12	70.1	71.1	70.9	71.3	70.9	71.0	71.3	70.3
13	49.6	48.6	49.3	48.7	49.3	48.6	49.7	49.5
14	51.6	51.7	51.8	51.8	51.8	51.7	51.1	51.5
15	30.9	31.4	31.4	32.2	32.2	31.3	31.8	30.8
16	26.7	26.9	26.8	26.9	25.8	26.7	27.1	26.8
17	51.4	54.8	50.7	54.9	50.7	54.8	52.2	51.7
18	16.0	15.9	15.9	16.5	16.5	16.8	17.2	16.3
19	16.3	16.4	16.4	16.3	16.3	16.4	17.8	16.0
20	83.3	73.0	73.0	73.0	73.0	72.9	73.4	83.5
21	22.4	27.1	22.8	25.8	22.6	26.9	23.0	22.5
22	36.2	35.9	43.3	35.3	43.2	35.2	43.7	36.2
23	23.2	23.0	22.6	23.0	22.8	23.0	23.2	23.3
24	126.0	126.4	126.1	126.4	126.1	126.3	126.5	126.0
25	130.9	130.8	130.8	130.8	130.8	130.7	131.2	131.0
26	25.8	25.8	25.8	28.7	28.7	25.8	26.2	25.8
27	17.8	17.1	17.7	17.7	17.7	17.7	18.1	17.8
28	28.2	28.2	28.2	28.3	28.3	28.2	28.6	28.2
29	16.8	16.6	16.6	15.9	15.9	15.8	16.3	16.7
30	17.4	17.7	17.4	17.1	17.4	17.0	16.8	17.4
3-Glu								
1′	107.0	105.1	105.2			107.0	107.4	105.2
2′	75.8	83.5	83.6			75.8	76.2	83.3
3′	78.8	78.0	78.0			78.8	78.8	78.4
4′	72.0	71.8	71.7			71.9	71.3	71.7
5′	78.3	78.3	78.1			78.4	79.2	78.3
6′	63.2	62.9	62.9			63.1	63.5	62.9
Glu								
		106.1	106.1					106.1
		77.2	77.2					77.2
		78.4	78.4					79.3
		71.7	71.6					71.7
		78.1	78.3					78.0
		62.8	62.8					62.8
20-Glu								
1″	98.3							98.3
2″	75.2							75.2
3″	79.3							78.4
4″	71.8							71.7
5″	78.4							78.2
6″	62.9							62.8

化合物 **13**：白色结晶性粉末（甲醇）；mp 218～220 ℃；ESI-MS *m/z*: 645.6 [M＋Na]$^+$, 621.7 [M－H]$^-$。^{1}H-NMR (400 MHz, C_5D_5N) δ: 5.31 (1H, t, J = 7.2 Hz, H-24), 4.94 (1H, d, J = 7.8 Hz, glu-H-1′), 3.91 (1H, m, H-12α), 3.38 (1H, dd, J = 11.9, 4.3 Hz, H-3α), 1.64 (3H, s, H-28), 1.61 (3H, s, H-21), 1.42 (3H, s, H-26), 1.32 (3H, s, H-27), 0.99 (3H, s, H-18), 0.96 (6H, s, H-19, 29), 0.79 (3H, s, H-30), 0.74 (1H, brd, J = 10.2 Hz, H-5α)。^{13}C-NMR 谱中共给出 36 个碳信号，δ 130.7 和 126.3 为 1 组双键碳信号，δ 107.0, 78.8, 78.4, 75.8, 71.9, 63.1 为 1 组吡喃葡萄糖基碳信号。^{13}C-NMR 数据见表 2。参照文献报道[23]，鉴定化合物 **13** 为 20(*S*)-人参皂苷 Rh_2。

化合物 **14**：无色针晶（甲醇）；mp 278～279 ℃；ESI-MS *m/z*: 645.6 [M＋Na]$^+$, 621.7 [M－H]$^-$。^{1}H-NMR (400 MHz, C_5D_5N) δ: 5.35 (1H, t, J = 6.9 Hz, H-24), 4.98 (1H, d, J = 7.7 Hz, glu-H-1′), 3.96 (1H, m, H-12α), 3.41 (1H, dd, J = 11.8, 3.7 Hz, H-3α), 1.72 (3H, s, H-28), 1.68 (3H, s, H-21), 1.41 (3H, s, H-26), 1.35 (3H, s, H-27), 1.04 (3H, s, H-18), 1.03 (6H, s, H-19, 29), 0.85 (3H, s, H-30), 0.78 (1H, brd, J = 10.5 Hz, H-5α)。^{13}C-NMR 谱中共给出 36 个碳信号，δ 130.8 和 126.4 为 1 组双键碳信号，δ 107.4, 79.2, 78.8, 76.2, 71.3, 63.5 为 1 组吡喃葡萄糖基碳信号。^{13}C-NMR 数据见表 2。参照文献报道[21]，鉴定化合物 **14** 为 20(*R*)-人参皂苷 Rh_2。

化合物 **15**：无色针晶（甲醇）；mp 194～196 ℃；ESI-MS *m/z*: 499.5 [M＋Na]$^+$, 475.5 [M－H]$^-$。^{1}H-NMR (400 MHz, C_5D_5N) δ: 5.31 (1H, t, J = 7.1 Hz, H-24), 3.94 (1H, dd, J = 10.5, 5.7 Hz, H-6β), 3.92 (1H, m, H-12α), 3.52 (1H, dd, J = 11.7, 4.5 Hz, H-3α), 1.98 (3H, s, H-28), 1.65 (3H, s, H-21), 1.62 (3H, s, H-26), 1.44 (3H, s, H-27), 1.41 (3H, s, H-18), 1.22 (1H, d, J = 10.5 Hz, H-5α), 1.10 (3H, s, H-29), 0.99 (3H, s, H-19), 0.95 (3H, s, H-30)。^{13}C-NMR 谱中共给出 30 个碳信号（表 1）。参照文献报道[24]，鉴定化合物 **15** 为 20(*S*)-原人参三醇。

化合物 **16**：无色针晶（甲醇）；mp 259～261 ℃；ESI-MS *m/z*: 499.5 [M＋Na]$^+$, 475.5 [M－H]$^-$。^{1}H-NMR (400 MHz, C_5D_5N) δ: 5.31 (1H, t, J = 7.2 Hz, H-24), 3.98 (1H, dd, J = 10.5, 5.2 Hz, H-6β), 3.95 (1H, m, H-12α), 3.53 (1H, dd, J = 11.7, 4.5 Hz, H-3α), 2.00 (3H, s, H-28), 1.69 (3H, s, H-21), 1.64 (3H, s, H-26), 1.46 (3H, s, H-27), 1.40 (3H, s, H-18), 1.24 (1H, d, J = 10.5 Hz, H-5α), 1.16 (3H, s, H-29), 1.03 (3H, s, H-19), 1.00 (3H, s, H-30)。参照文献报道[25]，鉴定化合物 **16** 为 20(*R*)-原人参三醇。

化合物 **17**：白色无定形粉末（乙醇-醋酸乙酯）；mp 206～209 ℃；ESI-MS *m/z*: 969.8 [M＋Na]$^+$, 945.7 [M－H]$^-$。^{1}H-NMR (400 MHz, C_5D_5N) δ: 5.60 (1H, m, H-24), 5.36 (1H, d, J = 7.6 Hz, glu-H-1″), 5.17 (1H, d, J = 7.7 Hz, glu-H-1‴), 4.90 (1H, d, J = 7.5 Hz, glu-H-1′), 3.99 (1H, m, H-12α), 3.25 (1H, dd, J = 11.8, 4.3 Hz, H-3α), 1.61 (3H, s, H-21), 1.58 (6H, s, H-26, 27), 1.27 (3H, s, H-28), 1.09 (3H, s, H-29), 0.94 (3H, s, H-18), 0.93 (3H, s, H-19), 0.79 (3H, s, H-30), 0.65 (1H, brd, J = 11.7 Hz, H-5α)。^{13}C-NMR 谱中共给出 48 个碳信号，δ 131.0 与 126.0 为 1 组双键碳信号，δ 106.1, 105.2, 98.3 为 3 个吡喃葡萄糖基的端基碳信号。^{13}C-NMR 数据见表 2。参照文献报道[26]，鉴定化合物 **17** 为人参皂苷 Rd。

4 讨论

本实验分离鉴定的 17 个化合物中，化合物 **9** 是 1 个新的达玛烷型三萜皂苷。化合物 **1**～**3**、**6**～**8**、**11**～**17** 具有与人参根和根茎中达玛烷型三萜相同的 C-17 侧链；而化合物 **4** 和 **5** 具有变异的 C-17 侧链，化合物 **9** 和 **10** 是 C-17 侧链双键的羟基化产物，它们是人参茎叶的特有成分，与受热导致红参中的达玛烷型三萜类化合物 C-17 侧链的变异具有趋同性，提示高温、长时间光照都是使 C-17 侧链变异的诱因。化合物 **2** 和 **3**、**7** 和 **8**、**9** 和 **10**、**11** 和 **12**、**13** 和 **14**、**15** 和 **16** 是 6 对 C-20 差向异构体，通常水参和生晒参中的达玛烷型三萜仅存在 20(*S*) 型，人参茎叶中的达玛烷型三萜更具化学结构多样性，为筛选优秀新药结构或先导化合物提供了宝贵的天然资源。同一物种地上部分与地下部分精细化学结构或组成的异同，为人参地上部分能否代替地下部分应用提出了新的研究命题。

化合物**7**和**8**作为抗癌药物已在临床中应用，由于人参根和根茎不含**7**和**8**，而在红参中的量较高，或其来源于前药人参皂苷Ra_1、Ra_2、Ra_3、Rb_1、Rb_2、Rb_3、Rc、Rd等的生物或酶转化，成本较高，人参茎叶是**7**和**8**的宝贵天然资源，获取的成本低廉。化合物**13**和**14**作为肿瘤细胞增殖抑制剂[27-29]已研究多年，有良好的活性[30-31]和药动学性质[32-33]，有望发展为抗肿瘤新药，人参茎叶亦是获取它们的宝贵天然资源。

参考文献

[1] Li K K, Yang X W. Minor triterpene compounds from the stems and leaves of *Panax ginseng* [J]. *Fitoterapia*, 2012, 83(6): 1030-1035.

[2] 李珂珂, 杨秀伟. 人参茎叶中 1 个新三萜类天然产物 [J]. 中草药, 2015, 46(2): 169-173.

[3] Li K K, Yao C M, Yang X W. Four new dammarane-type triterpene saponins from the stems and leaves of *Panax ginseng* and their cytotoxicity on HL-60 cells [J]. *Planta Med*, 2012, 78(2): 189-192.

[4] 杨秀伟. 20 (*R*)和 20 (*S*)-人参皂苷-Rg_2 碳氢 NMR 信号全指定 [J]. 波谱学杂志, 2000, 17(1): 9-15.

[5] Yang X W, Li L Y, Tian J M, *et al*. Ginsenoside-Rg_6, a novel triterpenoid saponin from the stem-leaves of *Panax ginseng* C. A. Mey. [J]. *Chin Chem Lett*, 2000, 11(10): 909-912.

[6] Ma L Y, Yang X W. Six new dammarane-type triterpenes from acidic hydrolysate of the stems-leaves of *Panax ginseng* and their inhibitory-activities against three human cancer cell lines [J]. *Phytochem Lett*, 2015, 13: 406-412.

[7] 马丽媛, 杨秀伟. 人参茎叶总皂苷酸水解产物的研究 [J]. 中草药, 2015, 46(17): 2522-2533.

[8] 杨秀伟, 桂方晋, 田建明, 等. 人参皂苷-Rg_2 在大鼠体内的药代动力学 [J]. 中国药理学通报, 2009, 25(7): 967-970.

[9] Gui F J, Yang X W, Li L Y, *et al*. Simultaneous enantiomer determination of 20(*R*)- and 20(*S*)-ginsenoside-Rg_2 in rat plasma after intravenous administration using HPLC method [J]. *J Chromatogr B*, 2007, 850(1/2): 1-6.

[10] 杨秀伟, 桂方晋, 宋 燕, 等. 人参皂苷 Rg_2 的排泄试验研究 [J]. 中国中药杂志, 2009, 34(10): 1281-1284.

[11] 刘 洁, 孙文娟, 吕文伟, 等. 人参皂苷 Rg_2 与毒毛旋花子苷 K 的强心作用及毒性比较 [J]. 中草药, 2001, 32(9): 809-811.

[12] 张志伟, 赵永娟, 叶金梅, 等. 人参皂苷 Rg_2 对内毒素性血管内凝血致心肌损伤及血液流变学的影响 [J]. 中草药, 2002, 33(9): 814-816.

[13] 吕文伟, 刘 洁, 田建明, 等. 20-(*S*)和20-(*R*)-人参皂苷 Rg_2 对心源性休克犬血流动力学和血氧含量的影响 [J]. 中草药, 2003, 34(3): 254-256.

[14] 李龙云, 田建明, 金 毅. 人参皂苷 Rg_2 的制备方法, 其药物组合物及在制药中的应用中国. CN 100378119C [P]: 2008-04-02.

[15] Park J D, Lee Y H, Kim S I. Ginsenoside Rf_2, a new dammarane glycoside from Korean red ginseng (*Panax ginseng*) [J]. *Arch Pharm Res*, 1998, 21(5): 615-617.

[16] Teng R W, Li H Z, Chen J T, *et al*. Spectral assignments and reference data [J]. *Magn Reson Chem*, 2002, 40(7): 483-488.

[17] Dou D Q, Chen Y J, Liang L H, *et al*. six new dammarane-type triterpene saponins from the leaves of *Pananx ginseng* [J]. *Chem Pharm Bull*, 2001, 49(4): 442-446.

[18] Ryu J H, Park J H, Kim T H, *et al*. A genuine dammarane glycoside, (20*E*)-ginsenoside F_4 from Korean red ginseng [J]. *Arch Pharm Res*, 1996, 19(4): 335-336.

[19] 刘桂英. 人参叶化学成分及其生物活性研究 [D]. 长春: 吉林大学, 2009.

[20] 滕荣伟, 李海舟, 王德祖, 等. 三个原人参二醇型单糖链配糖体的 NMR 信号全指定 [J]. 波谱学杂志, 2000, 17(6): 461-468.

[21] 时圣明, 李 巍, 曹家庆, 等. 三七果化学成分的研究 [J]. 中草药, 2010, 41(8): 1249-1251.

[22] 张绍林, 陈英杰, 崔承彬, 等. 人参叶中的微量新皂甙 [J]. 药学学报, 1989, 24(11): 877-879.

[23] 钟方丽, 刘金平, 卢 丹, 等. 林下参的化学成分研究 [J]. 中草药, 2009, 40(6): 869-871.

[24] 马双刚, 姜永涛, 宋少江, 等. 西洋参茎叶总皂苷碱降解成分 [J]. 药学学报, 2005, 40(10): 924-930.

[25] 陈英杰, 徐绥绪, 马启凤, 等. 人参叶微量新成分的研究 [J]. 药学学报, 1987, 22(9): 685-689.

[26] 王洪平, 杨鑫宝, 杨秀伟, 等. 吉林人参根和根茎的化学成分研究 [J]. 中国中药杂志, 2013, 38(17): 2807-2817.

[27] Chen W W, Qiu Y R. Ginsenoside Rh_2 targets EGFR by up-regulation of miR-491 to enhance anti-tumor activity in hepatitis B virus-related hepatocellular carcinoma [J]. *Cell Biochem Biophys*, 2015, 72(2): 325-331.

[28] Zhang Q C, Hong B, Wu S H, *et al*. Inhibition of prostatic cancer growth by ginsenoside Rh_2 [J]. *Tumor Biol*, 2015, 36(4): 2377-2381.

[29] Liu S L, Chen M R, Li P C, *et al*. Ginsenoside Rh_2 inhibits cancer stem-like cells in skin squamous cell carcinoma [J]. *Cell Physiol Biochem*, 2015, 36(2): 499-508.

[30] Kim H S, Lee E H, Ko S R, *et al*. Effects of ginsenosides Rg_3 and Rh_2 on the proliferation of prostate cancer cells [J]. *Arch Pharm Res*, 2004, 27(40): 429-435.

[31] Chen W W, Qiu Y R. Ginsenoside Rh_2 targets EGFR by up-regulation of miR-491 to enhance anti-tumor activity in hepatitis B virus-related hepatocellular carcinoma [J]. *Cell Biochem Biophys*, 2015, 72(2): 325-331.

[32] Bae S H, Park J B, Zheng Y F, *et al*. Pharmacokinetics and tissue distribution of ginsenoside Rh_2 and Rg_3 epimers after oral administration of BST204, a purified ginseng dry extract, in rats [J]. *Xenobiotica*, 2014, 44(12): 1099-1107.

[33] Gu Y, Wang G J, Sun J G, *et al*. Pharmacokinetic characterization of ginsenoside Rh_2, an anticancer nutrient from ginseng, in rats and dogs [J]. *Food Chem Toxicol*, 2009, 47(9): 2257-2268.