

93% HAc, 用醋酸酐和亚铁氰化钾显色), 与标准品对照, 证实其分别为 palmitic acid 和 myristic acid。

V 和 VI 与标准品对照分别  $\beta$ -谷甾醇和蔗糖。

参考文献

Studies on the Chemical Constituents of Japanese Honeysuckle (*Lonicera japonica*)

Huang Liying, Lü Zhizhen, Li Jibiao, et al

Six compounds were isolated from *Lonicera japonica* collected in Jinnin, Shandong Province. On the basis of chemical evidences and spectral analysis, they were elucidated as corymbosin (I), 5-hydroxyl-3', 4', 7-trimethoxy flavone (II), palmitic acid (III), myristic acid (IV),  $\beta$ -sitosterol (V) and sucrose (VI). I and II were isolated for the first time from this plant.

1 沙世炎, 等. 中草药有效成分分析法. 上册. 北京: 人民卫生出版社, 1982. 156  
2 丁 济, 等. 中草药, 1981, (12): 10  
3 中科院上海药物研究所植化室. 黄酮体化合物鉴定手册. 北京. 科学出版社, 1981. 691  
4 Dhar K L, et al. Plant Med, 1970, 18(4): 332.

(1995-10-16 收稿)

野山参叶中人参皂甙的分离与鉴定

白求恩医科大学(长春 130021) 李 静\* 卫永第

摘 要 从野山参叶中分离并鉴定了 5 个化合物, 经测定理化常数和波谱分析, 分别鉴定为人参皂甙-R<sub>h2</sub>、-R<sub>h1</sub>、-R<sub>g2</sub>、-R<sub>g1</sub>和-R<sub>e</sub>。

关键词 野山参叶 人参皂甙 分离 结构鉴定

野山参叶为五加科人参属植物人参 *Panax ginseng* C. A. Mey. 的叶。近年来, 国内外学者从人工栽培的园参叶中分离得到多种人参皂甙<sup>[1~6]</sup>, 但对野生的人参叶中单体皂甙的分离未见报道。作者对野山参叶的化学成分进行研究, 经过反复干柱层析及重结晶纯化, 分得 5 个皂甙类化合物, 经理化常数测定及波谱分析确定它们分别为人参皂甙-R<sub>h2</sub>、-R<sub>h1</sub>、-R<sub>g2</sub>、-R<sub>g1</sub>和-R<sub>e</sub>, 其中具有抗癌活性的人参皂甙-R<sub>h2</sub>的收率比红参高 3.4 倍<sup>[7]</sup>。

1 仪器与材料

熔点测定用 Kofler 显微熔点测定仪(温度未校正)。红外光谱用美国 Nicolet 5DX-FT 型红外光谱仪测定。质谱用 VG-Quattro 四极串联有机质谱仪测定。旋光度用 WZZ-1

型自动指示旋光仪测定。核磁共振光谱用 Varian-Unity-400 型核磁共振仪测定。D<sub>4020</sub> 型大孔吸附树脂为南开大学化工厂生产; 硅胶 G10~40 $\mu$  和硅胶 H10~40 $\mu$  均为青岛海洋化工厂生产。实验用野山参叶采自吉林省辉南县野生动植物自然保护区, 经抚松县高级农艺师许忠祥鉴定为野生的 *Panax ginseng* C. A. Mey. 的叶。

2 提取与分离

野山参叶 580g 粉碎后用 95% 乙醇回流提取, 得乙醇提取物, 此提取物经大孔树脂吸附依次以水洗脱, 乙醇梯度洗脱(20%~95%)。回收乙醇得洗脱物 A 和 B。A 经硅胶柱层析(洗脱剂为 CHCl<sub>3</sub>-MeOH 9:2)及重结晶纯化得化合物 I 20mg; 洗脱物 B(取

\* Address: Li Jing, Berhune Medical University, Changchun

50g)经反复硅胶柱层析(洗脱剂为  $\text{CHCl}_3$ - $\text{MeOH-H}_2\text{O}=65:35:10$  和  $\text{CHCl}_3$ - $\text{MeOH-EtOAc-H}_2\text{O}=2:2:4:1$ )及重结晶纯化分别得到化合物Ⅱ(19mg),Ⅲ(1250mg),Ⅳ(58mg)和Ⅴ(120mg)。

### 3 鉴定

化合物Ⅰ:无色针状结晶(甲醇),mp $218\sim 220^\circ\text{C}$ , $[\alpha]_{\text{D}}^{20}=23.0^\circ(\text{c},0.65,\text{MeOH})$ 。 $\text{IR}\nu_{\text{max}}^{\text{KBr}}\text{cm}^{-1}$ :3300(OH),2960( $\text{CH}_2$ ),1650( $\text{C}=\text{C}$ ),1380( $\text{CH}_3$ ),1080( $\text{C-O}$ ),890( $\beta$ -D-吡喃糖甙特征吸收)。FAB-MS  $m/z$ :645 $[\text{M}+\text{Na}]^+$ 给出分子量为622, $m/z$ :483 $[\text{M}^+\text{Na}-162]^+$ 为分子离子失去一分子葡萄糖的碎片离子峰。 $^1\text{HNMR}(\text{CD}_3\text{OD})\delta(\text{ppm})$ :0.89~1.20(各3H,s,6 $\times\text{CH}_3$ ),1.71和1.76(各3H,s,2 $\times>\text{C}=\text{C}<\text{CH}_3$ ),4.42(1H,d,J=7.5Hz,葡萄糖的 $\text{C}_1'$ -H),5.19(1H,m, $\text{C}_{24}$ -H)。 $^{13}\text{CNMR}$ 数据见表。化合物Ⅰ与人参皂甙- $\text{R}_{\text{h}2}$ 对照品同板薄层层析, $R_f$ 值完全一致,综合上述光谱数据可证明化合物Ⅰ为人参皂甙- $\text{R}_{\text{h}2}$ 即20(s)-原人参二醇-3-O- $\beta$ -D-吡喃葡萄糖甙。

化合物Ⅱ:白色粉末(乙醇-乙酸乙酯),mp $245\sim 246.5^\circ\text{C}$ , $[\alpha]_{\text{D}}^{20}=19.0^\circ(\text{c},0.9,\text{MeOH})$ 。 $\text{IR}\nu_{\text{max}}^{\text{KBr}}\text{cm}^{-1}$ :3400(OH),2940( $\text{CH}_2$ ),1660( $\text{C}=\text{C}$ ),1390( $\text{CH}_3$ ),1080( $\text{C-O}$ ),890( $\beta$ -D-吡喃糖甙特征吸收)。FAB-MS  $m/z$ :661 $[\text{M}+\text{Na}]^+$ 给出分子量为638,扣除原人参二醇分子量476,只能是甙元相接一分子葡萄糖, $m/z$ :499为分子离子失去一分子糖的碎片离子峰。 $^1\text{HNMR}(\text{CD}_3\text{OD})\delta(\text{ppm})$ :0.95~1.24(各3H,s,6 $\times\text{CH}_3$ ),1.71和1.76(各3H,s,2 $\times>\text{C}=\text{C}<\text{CH}$ ),4.45(1H,d,J=8Hz)表明葡萄糖为 $\beta$ 构型。 $^{13}\text{CNMR}$ 数据见表。化合物Ⅱ与人参皂甙- $\text{R}_{\text{h}1}$ 对照品同板薄层层析, $R_f$ 值完全一致,综合上述分析可确定Ⅱ为人参皂甙- $\text{R}_{\text{h}1}$ 即20(s)-原人参三醇-6-O- $\beta$ -D-吡喃葡萄糖甙。

化合物Ⅲ:无色针状结晶(乙醇-乙酸乙酯),mp:186~188.5 $^\circ\text{C}$ , $[\alpha]_{\text{D}}^{20}=6.5(\text{c},0.17,$

$\text{MeOH})$ 。 $\text{IR}\nu_{\text{max}}^{\text{KBr}}\text{cm}^{-1}$ :3400(OH),2940( $\text{CH}_2$ ),1650( $\text{C}=\text{C}$ ),1380( $\text{CH}_3$ ),1080( $\text{C-O}$ ),890( $\beta$ -D-吡喃糖甙特征吸收)。FAB-MS  $m/z$ :807 $[\text{M}+\text{Na}]^+$ 表明分子量为784, $m/z$ :661 $[\text{M}+\text{Na}-146]^+$ 表明此甙中存在末端鼠李糖, $m/z$ :499 $[\text{M}+\text{Na}-162-146]^+$ 表明分子中存在一个双糖即葡萄糖和鼠李糖。 $^1\text{HNMR}(\text{CD}_3\text{OD})\delta(\text{ppm})$ :0.95~1.27(各3H,s,4 $\times\text{CH}_3$ ),1.05(6H,s,2 $\times\text{CH}_3$ ),1.72和1.78(各3H,s,2 $\times>\text{C}=\text{C}<\text{CH}_3$ ),1.32(3H,d,J=6Hz,鼠李糖末端甲基),4.73(1H,d,J=7.5Hz,葡萄糖 $\text{C}_1$ -H),5.22(1H,d,J=2Hz,鼠李糖端基氢)。 $^{13}\text{CNMR}$ 数据见表。化合物Ⅲ与人参皂甙- $\text{R}_{\text{g}2}$ 对照品同板薄层层析, $R_f$ 值完全一致。综合上述数据可确定化合物Ⅲ为人参皂甙- $\text{R}_{\text{g}2}$ 即20(s)-原人参三醇-6-O- $\alpha$ -L-吡喃鼠李糖-(1 $\rightarrow$ 2)- $\beta$ -D-吡喃葡萄糖甙。

化合物Ⅳ:白色晶性粉末(乙醇-乙酸乙酯),mp $191\sim 193.5^\circ\text{C}$ , $[\alpha]_{\text{D}}^{20}=26.0^\circ(\text{c},0.3,\text{MeOH})$ 。 $\text{IR}\nu_{\text{max}}^{\text{KBr}}\text{cm}^{-1}$ :3400(OH),2900( $\text{CH}_2$ ),1650( $\text{C}=\text{C}$ ),1400( $\text{CH}_3$ ),1080( $\text{C-O}$ ),890( $\beta$ -D-吡喃糖甙特征吸收)。FAB-MS:  $m/z$ :823 $[\text{M}+\text{Na}]^+$ 表明分子量为800, $m/z$ :661 $[\text{M}+\text{Na}-162]^+$ , $m/z$ :499 $[\text{M}+\text{Na}-2\times 162]^+$ 分别为分子离子失去一分子葡萄糖和两分子葡萄糖的碎片离子峰。 $^1\text{HNMR}(\text{CD}_3\text{OD})\delta(\text{ppm})$ :1.09~1.42(各3H,s,6 $\times\text{CH}_3$ ),1.60和1.77(各3H,s,2 $\times>\text{C}=\text{C}<\text{CH}_3$ ),4.71和4.75(各1H,d,J=8Hz),5.20(1H, $\text{C}_{24}$ -H)。 $^{13}\text{CNMR}$ 数据见表。化合物Ⅳ与人参皂甙- $\text{R}_{\text{g}1}$ 对照品同板薄层层析, $R_f$ 值完全一致,综合上述分析数据可确定化合物Ⅳ为人参皂甙- $\text{R}_{\text{g}1}$ 即20(s)-原人参三醇-6-O- $\beta$ -D-吡喃葡萄糖-20-O- $\beta$ -D-吡喃葡萄糖甙。

化合物Ⅴ:无色针状结晶(含水甲醇),mp $200\sim 202.5^\circ\text{C}$ , $[\alpha]_{\text{D}}^{20}=-1.50^\circ(\text{c},0.52,\text{MeOH})$ 。 $\text{IR}\nu_{\text{max}}^{\text{KBr}}\text{cm}^{-1}$ :3370(OH),2940( $\text{CH}_2$ ),1650( $\text{C}=\text{C}$ ),1400( $\text{CH}_3$ ),1080( $\text{C-O}$ ),900( $\beta$ -D-吡喃糖甙特征吸收)。FAB-MS:

m/z969[M+Na]<sup>+</sup> 示分子量为 946,m/z807, 661,499 分别为分子离子失去一分子葡萄糖、失去两分子葡萄糖和失去一分子鼠李糖的碎片离子峰。<sup>1</sup>HNMR(CD<sub>3</sub>OD)δppm:0.95~1.25(各 3H,s,4×CH<sub>3</sub>),1.05(6H,s,2×CH<sub>3</sub>),1.32(3H,d,J=6Hz,鼠李糖末端甲基),1.70 和 1.78(各 3H,s,2×>C=C<

CH<sub>3</sub>),4.45 和 4.72(2H,d,J=7Hz,葡萄糖 C<sub>1</sub>-H),5.20(1H,d,J=2Hz,鼠李糖端基 H)。V 与人参皂甙-R<sub>c</sub> 对照品同板薄层层析 R<sub>f</sub> 值完全一致。综合上述数据可确定化合物 V 为人参皂甙-R<sub>c</sub> 即 20(s)-原人参三醇-6-O-α-L-吡喃鼠李糖-(1→2)-β-D-吡喃葡萄糖-20-O-β-D-吡喃葡萄糖甙。

表 化合物 I ~ V 的<sup>13</sup>CNMR 数据(CD<sub>3</sub>OD<sub>3</sub>)

| 碳位 | I     | II    | III   | IV    | V     | 碳位       | I     | II    | III   | IV    | V     |
|----|-------|-------|-------|-------|-------|----------|-------|-------|-------|-------|-------|
| 1  | 40.5  | 40.5  | 40.3  | 40.5  | 40.3  | 28       | 28.7  | 32.2  | 32.1  | 31.9  | 31.8  |
| 2  | 27.5  | 27.9  | 27.9  | 27.9  | 27.6  | 29       | 16.4  | 16.4  | 17.2  | 16.4  | 17.3  |
| 3  | 90.9  | 79.4  | 72.3  | 78.5  | 78.3  | 30       | 17.7  | 17.3  | 17.3  | 17.4  | 17.5  |
| 4  | 40.7  | 40.7  | 40.5  | 40.5  | 40.4  | 3-Glu-1  | 107.8 |       |       |       |       |
| 5  | 57.9  | 62.1  | 61.5  | 62.0  | 61.5  | -2       | 75.9  |       |       |       |       |
| 6  | 19.6  | 77.9  | 78.1  | 77.9  | 75.1  | -3       | 78.4  |       |       |       |       |
| 7  | 36.2  | 45.6  | 46.2  | 45.6  | 46.1  | -4       | 72.3  |       |       |       |       |
| 8  | 38.3  | 42.1  | 42.0  | 42.0  | 42.0  | -5       | 78.0  |       |       |       |       |
| 9  | 51.0  | 51.1  | 50.7  | 50.0  | 50.0  | -6       | 63.1  |       |       |       |       |
| 10 | 40.5  | 40.5  | 40.3  | 40.5  | 40.3  | 6-Glu-1  |       | 105.9 | 101.8 | 105.8 | 101.7 |
| 11 | 32.3  | 32.2  | 32.2  | 31.7  | 32.0  | -2       |       | 75.8  | 79.4  | 75.7  | 79.8  |
| 12 | 71.9  | 71.9  | 71.9  | 71.5  | 71.3  | -3       |       | 80.1  | 78.6  | 81.2  | 77.9  |
| 13 | 48.9  | 48.9  | 49.3  | 48.9  | 48.9  | -4       |       | 72.0  | 72.3  | 71.9  | 72.3  |
| 14 | 51.6  | 52.8  | 52.6  | 52.7  | 52.5  | -5       |       | 79.4  | 78.6  | 80.1  | 79.3  |
| 15 | 32.3  | 31.7  | 32.0  | 31.2  | 31.0  | -6       |       | 63.2  | 63.3  | 63.2  | 63.2  |
| 16 | 26.2  | 27.5  | 27.7  | 27.5  | 27.3  | 6-Rha-1  |       |       | 101.8 |       | 101.6 |
| 17 | 57.9  | 55.4  | 55.1  | 52.7  | 52.5  | -2       |       |       | 72.8  |       | 72.5  |
| 18 | 17.1  | 17.6  | 17.8  | 17.9  | 17.7  | -3       |       |       | 72.6  |       | 71.9  |
| 19 | 16.4  | 17.9  | 17.7  | 17.9  | 17.7  | -4       |       |       | 74.3  |       | 74.1  |
| 20 | 74.8  | 74.8  | 74.1  | 85.2  | 85.0  | -5       |       |       | 69.6  |       | 69.7  |
| 21 | 27.5  | 27.5  | 26.6  | 23.1  | 22.9  | -6       |       |       | 18.9  |       | 18.1  |
| 22 | 36.3  | 36.5  | 36.3  | 36.9  | 36.7  | 20-Glu-1 |       |       |       | 98.6  | 98.3  |
| 23 | 23.1  | 23.6  | 23.3  | 24.5  | 24.2  | -2       |       |       |       | 75.7  | 75.4  |
| 24 | 126.2 | 126.5 | 126.2 | 126.1 | 125.9 | -3       |       |       |       | 79.3  | 79.1  |
| 25 | 132.3 | 132.3 | 132.0 | 131.2 | 132.3 | -4       |       |       |       | 71.4  | 71.9  |
| 26 | 26.2  | 26.2  | 25.9  | 26.2  | 25.9  | -5       |       |       |       | 78.5  | 78.1  |
| 27 | 18.0  | 17.9  | 17.4  | 18.3  | 18.0  | -6       |       |       |       | 62.8  | 62.6  |

参 考 文 献

1 蔡培列,等.药学报,1982,17:500

2 徐绥绪,等.植物学报,1986,28:95

3 陈英杰,等.药学报,1987,22(9):685

4 张绍林,等.药学报,1989,24(11):877

5 陈英杰,等.药学报,1990,25(5):379

6 Yahara S,et al.Chem Pharm Bull,1976,24:2204

7 北川勳,他.药学杂志,1983,103(6):612

(1995-10-22 收稿)

Isolation and Identification of Ginsenoside from the Leaves of Wild Ginseng (*Panax ginseng*)

Li Jing,Wei Yongdi

Five compounds were isolated from the leaves of wild Ginseng(*Panax ginseng* C. A. Meyer)collected in Jilin Province. Their chemical structures were identified as ginsenoside-R<sub>b2</sub>, -R<sub>b1</sub>, -R<sub>g2</sub>, -R<sub>g1</sub> and -R<sub>c</sub> on the basis of melting point,IR,<sup>1</sup>H,<sup>13</sup>CNMR,FAB-MS and chemical evidences.