

西洋参果中配糖体成分的研究

白求恩医科大学(长春 130021)

李平亚* 郝秀华

沈阳药科大学

李 锐

摘 要 从西洋参果中分得 6 个配糖体。经理化常数和波谱分析分别鉴定为人参皂苷 20(S)-Rg₃(I)、20(R)-Rg₃(II)、-Re(III)、-Rd(IV)、-Rb₃(V) 和胡萝卜苷(VI)。化合物 I~VI 均为首次从该植物分得的已知化合物。

关键词 西洋参果 配糖体 人参皂苷

Studies on the Glycosides from American Ginseng Fruit (*Panax quinquefolium*)

Li Pingya, Li Xian and Hao Xiuhua (Bethune University of Medical Sciences, Changchun 130021)

Abstract Six glycosides were isolated from the fruit of *Panax quinquefolium* L.. They were identified as 20 (S)-Rg₃(I), 20 (R)-Rg₃(II), -Re (III), -Rd (IV), -Rb₃(V) and daucosterol (VI) respectively, on the basis of chemical evidences and spectral analysis. All the glycosides were separated from the fruit of *P. quinquefolium* L. for the first time.

Key words fruit of *Panax quinquefolium* L. glycosides saponins of *P. quinquefolium*

西洋参 *Panax quinquefolium* L. 又称花旗参、美国人参、广东人参等,为五加科 *Araliaceae* 人参属植物,原产于美国、加拿大,在我国经广泛引种、栽培,取得了成功,现产量较高。西洋参味甘、微苦、性凉,具有益肺阴,清虚火,生津止渴的作用^[1]。现代药理实验表明,西洋参在某些方面具有双向调节作用^[2]。西洋参因其独特的治疗效果和保健作用,深受医生、患者好评,但目前人们对西洋参果的研究报道甚少,为了探索西洋参果的奥秘,我们对其化学成分进行研究,分离得到 6 个配糖体,经鉴定分别为 20(S)-Rg₃(I)、20(R)-Rg₃(II)、-Re(III)、-Rd(IV)、-Rb₃(V) 和胡萝卜苷(VI)。同时,我们对西洋参果总皂苷抗病毒活性进行初步的研究发现:西洋参果皂苷对 HSV-1 Adv-III、PolioV、CB₃B 及 VSV 均有明显的抑制作用(待发表)。

1 仪器与试剂

熔点测定用 Kofler 显微熔点测定仪;红外用美国 Nicolet, 5DX-FT 型红外光谱仪;质谱用 VG-Quattro 四极串联有机质谱仪;核磁用 Bruker ARX-300 型核磁共振仪和 Varian unity-400 核磁共振仪;高效液相用 Waters Model 510, U6k, R401, M730 液相色谱仪。柱层析和薄层层析用硅胶为青岛海洋化工厂产品;D₄₀₂₀ 大孔吸附树脂为南开大学化工厂产品;717 阴离子交换树脂为上海化学试剂厂产品。显色剂:10% 硫酸乙醇液;2% 邻苯二甲酸苯胺试剂。全水解:5% 硫酸, 80℃ 加热 1 h;部分水解:50% HOAc 80℃ 加热 1 h。原料为大连天马制药公司提供的加拿大 British Columbia 产西洋参果。

2 提取与分离

西洋参果粉碎后,经滤纸过滤得原汁,石油醚萃取除去脂溶性成分,D₄₀₂₀ 大孔吸附树脂柱层析,水洗除去多糖成分,然后用 95% 乙醇洗脱,回收溶剂,得到西洋参果总皂苷。

* Address: Li Pingya, Bethune University of Medical Sciences, Changchun

李平亚 男,1957 年生,博士。主要从事天然药物研究,共发表科研论文 30 余篇,主持省级科研课题 2 项。目前主要研究天然药物有效成分及开发抗癌、抗病毒、降糖和治疗心血管等方面的药物。

西洋参果总皂苷经硅胶柱层析,用氯仿-甲醇-水(65:35:10)洗脱,得4个组分,分别为组分a,b,c,d,组分a和b分别经反复硅胶柱层析,用氯仿-甲醇-乙酸乙酯-水(2:2:4:1)洗脱,组分a得化合物Ⅰ和化合物Ⅵ;组分b得化合物Ⅰ和化合物Ⅱ。组分c再次硅胶柱层析,用氯仿-甲醇-水(65:35:10)洗脱,得到组分c-1和组分c-2,组分c-1经硅胶柱层析,用正丁醇-乙酸乙酯-水(4:1:2)洗脱,分离得到化合物Ⅲ和化合物Ⅳ。组分c-2进行高效液相分离,甲醇-水(70:30)洗脱,得化合物Ⅴ。

3 鉴定

化合物Ⅰ:白色粉末(甲醇),mp 298℃~301℃(未校正), $C_{42}H_{72}O_{13}$,难溶于甲醇,易溶于吡啶,Molish、Liebermann-Burchard反应呈阳性,与20(*S*)-人参皂苷- Rg_3 共薄层层析,其颜色及 R_f 值均一致,全水解检出葡萄糖和人参二醇,部分水解未检出糖。 $IR_{\nu_{\max}}^{KBr} cm^{-1}$: 3339, 2938, 2860, 1640, 1452, 1373, 1081, 1039, 1000; $^1H NMR$: δ 5.39(1H, d, $J=7.52$ Hz), δ 4.95(1H, d, $J=7.16$ Hz),可见有两个糖的端基质子信号,为 β -D-吡喃葡萄糖; $^{13}C NMR$ 谱数据(见表1,2)与文献^[3]报道的20(*S*)- Rg_3 一致。故鉴定该化合物为20(*S*)-人参皂苷- Rg_3 。

化合物Ⅱ:白色粉末(甲醇),mp 298℃~300℃(未校正), $C_{42}H_{72}O_{13}$,难溶于甲醇,易溶于吡啶。Molish、Liebermann-Burchard反应阳性,与20(*R*)-人参皂苷- Rg_3 共薄层层析,其颜色及 R_f 值均一致,全水解检出葡萄糖和人参二醇,部分水解未检出糖。 $^1H NMR$: δ 5.0(1H, d, $J=7.6$ Hz), δ 4.75(1H, d, $J=7.20$ Hz),可见有两个糖的端基质子信号,为 β -D-吡喃葡萄糖。 $^{13}C NMR$ 谱数据(见表1,2)与文献^[4]报道的20(*R*)- Rg_3 一致。故鉴定该化合物为20(*R*)-人参皂苷- Rg_3 。

化合物Ⅲ:无色针晶(甲醇),mp 201℃~203℃(未校正), $C_{48}H_{82}O_{18}$,难溶于水,易溶于甲醇。Molish、Liebermann-Burchard反应

阳性,与人参皂苷-Re共薄层层析,其颜色及 R_f 值均一致,全水解检出葡萄糖、鼠李糖、人参三醇,部分水解检出葡萄糖。 $IR_{\nu_{\max}}^{KBr} cm^{-1}$: 3367, 2931, 1630, 1451, 1391, 1086, 1006; $^1H NMR$ 可见 δ 5.71(1H, d, $J=7.74$ Hz)3个糖的端基质子信号; $^{13}C NMR$ 谱数据(见附表1,2)与文献^[3]报道人参皂苷-Re一致。故鉴定该化合物为人参皂苷-Re。

化合物Ⅳ:白色粉末(甲醇-乙酸乙酯)mp 206℃~209℃(未校正), $C_{48}H_{82}O_{18}$,易溶于水和乙醇,Molish、Liebermann-Burchard反应呈阳性。与人参皂苷-Rd共薄层层析,其颜色及 R_f 值均一致,全水解检出葡萄糖和人参二醇,部分水解检出葡萄糖。 $IR_{\nu_{\max}}^{KBr} cm^{-1}$: 3360, 2944, 2880, 1454, 1388, 1081, 1062; $^{13}C NMR$ 谱数据(见附表1,2)与文献^[3]报道的-Re一致。故鉴定该化合物为人参皂苷-Rd。

化合物Ⅴ:白色粉末(甲醇),mp 193℃~195℃(未校正), $C_{53}H_{90}O_{22}$,易溶于水,Molish、Liebermann-Burchard反应阳性。与人参皂苷-Rb₃共薄层层析,其颜色及 R_f 值均一致。HPLC混合进样成单峰,全水解检出葡萄糖、木糖、人参二醇,部分水解检出葡萄糖和木糖。FAB-MS m/z : 1101($M+Na$)⁻¹可计算出分子量1078; $IR_{\nu_{\max}}^{KBr} cm^{-1}$: 3367, 2945, 2882, 1651, 1461, 1384, 1075, 1037; $^{13}C NMR$ 谱数据(见表1,2),与文献^[3]报道的人参皂苷-Rb₃一致。故鉴定该化合物为人参皂苷-Rb₃。

化合物Ⅵ:白色粉末(甲醇),mp 288℃~289℃(未校正), $C_{35}H_{60}O_6$,难溶于甲醇,Molish、Liebermann-Burchard反应阳性,与对照品胡萝卜苷共薄层层析,其颜色及 R_f 值一致,酸水解检出葡萄糖和 β -谷甾醇。 $IR_{\nu_{\max}}^{KBr} cm^{-1}$: 3450, 2975, 2925, 2860, 1060, 1050, 1017; $^1H NMR$ 谱:可见 δ 5.06(1H, d, $J=7.70$ Hz)为糖的端基质子信号,葡萄糖为 β -吡喃型; $^{13}C NMR$ 谱数据(见附表1,2)与文献^[5]报道的胡萝卜苷一致。故鉴定该

表 1 苷元部分的¹³CNMR 化学位移(在 C₅D₅N 中)

C	I	II	III	IV	V *	VI *	C	I	II	III	IV	V *	VI *
1	39.2	39.2	93.7	39.2	39.6	36.6	16	26.8	26.7	26.7	26.8	27.2	39.1
2	27.1	26.7	27.8	26.8	27.1	29.4	17	54.8	50.7	51.7	51.6	52.0	55.4
3	89.0	88.9	78.6	89.0	89.4	77.6	18	16.6	16.6	17.7	16.3	16.7	11.1
4	40.0	40.0	40.0	39.7	40.1	38.5	19	16.4	16.4	17.5	16.0	16.5	18.3
5	56.4	56.4	60.9	56.4	56.8	140.1	20	73.0	73.0	83.3	83.3	83.9	35.5
6	18.5	18.5	74.6	18.5	18.9	121.1	21	26.8	22.6	22.3	22.4	22.7	18.2
7	35.9	35.2	46.0	35.2	35.6	31.3	22	35.2	43.3	36.1	36.2	36.6	33.4
8	37.0	36.9	41.2	40.1	40.4	31.2	23	23.0	22.8	23.2	23.2	23.6	25.5
9	50.4	50.4	49.6	50.2	50.7	49.5	24	126.3	126.1	126.0	126.0	126.5	45.2
10	39.7	39.7	38.8	36.9	37.4	36.1	25	130.8	130.8	131.0	131.0	131.5	28.6
11	32.1	32.2	31.0	31.0	31.3	20.4	26	25.9	25.8	25.8	25.8	26.3	18.6
12	71.0	70.9	70.2	70.2	70.6	27.7	27	17.7	17.7	17.8	17.8	18.4	19.1
13	48.6	49.3	49.1	49.5	49.9	41.6	28	28.2	28.1	32.2	28.1	28.5	22.5
14	51.7	51.8	51.4	51.4	51.9	56.0	29	15.9	15.8	17.3	16.6	17.1	11.3
15	31.4	31.4	30.7	30.8	31.2	23.7	30	17.0	17.3	17.3	17.4	17.9	

* 内标值偏移(下同)

表 2 糖部分的¹³CNMR 化学位移(在 C₅D₅N 中)

	C	I	II	III	IV	V *	VI *		C	III	IV	V *
3-Glc	1'	105.1	105.2		105.1	105.6	101.7	Rha	1"	102.0		
	2'	83.5	83.5		83.5	83.9	74.5		2"	72.6		
	3'	78.3	78.3		78.3	78.5	77.8		3"	72.3		
	4'	71.7	71.7		71.7	72.1	70.9		4"	74.2		
	5'	78.0	78.0		78.0	79.8	76.2		5"	69.5		
	6'	62.9	62.9		62.9	63.3	62.0		6"	18.8		
	1"	106.1	106.1		106.1	106.5		20-Glc	1'	98.3	98.3	98.5
	2"	77.2	77.2		77.2	77.6			2'	75.2	75.2	75.3
	3"	78.4	78.5		79.3	78.8			3'	79.3	78.3	78.6
	4"	71.7	71.7		71.7	72.1			4'	71.7	71.7	72.0
	5"	78.1	78.2		78.0	78.8			5'	78.8	78.1	77.4
	6"	62.7	62.7		62.9	63.1			6'	62.9	62.7	70.5
6-Glc	1'			102.0				Xyl	1'			106.3
	2'			79.5					2"			75.3
	3'			78.6					3"			78.4
	4'			72.5					4"			71.6
	5'			78.4					5'			67.5
	6'			63.1								

化合物为胡萝卜苷。

4 结果与讨论

西洋参为名贵滋补药材,在我国栽培面积广,资源丰富。目前,人们对其化学成分及活性的研究已比较深入,但对西洋参果中配糖体成分的分离鉴定研究尚未报道,在抗病毒活性方面的研究更为少见。本实验首次从西洋参果中分离鉴定了 6 个配糖体,并且研究发现:西洋参果总皂苷具有抗 HSV-1、Adv-Ⅲ、PolioV、CB₃V 及 VSV 活性(待发表)。本研究弥补了西洋参果研究的不足,为

开发新的保健品及药用产品提供了科学的依据。

参 考 文 献

1 江苏新医学院编. 中药大辞典. 上册. 上海:上海科学技术出版社,1975:851
2 陈 霞,等. 中国中药杂志,1994,19(10):617
3 王本祥,等. 人参研究进展. 天津:天津科学技术出版社,1991:29
4 赵余庆,等. 中国中药杂志,1993,18(5):296
5 徐绥绪,等. 西北药学杂志,1986,1(2):33

(1998-09-03 收稿)