

ϵ): 231. 9 (3. 99) IR (KBr, cm^{-1}): 3 422, 2 958, 2 930, 2 881, 1 755, 1 709, 1 623, 1 440, 1 369, 1 296, 1 222, 1 191, 1 143, 1 076, 1 040, 1 019, 932, 868, 862; EI-MS (m/z): 405 [$M+1$]⁺, 225, 197, 172, 155, 140, 124, 73 ¹HNM R (CDCl₃, 500 M Hz) δ 和 ¹³CNMR (CDCl₃, 125 M Hz) δ 数据见表 1 以上数据与文献^[5,6]报道 5 羟基马鞭草苷的相关数据一致,故确定III为 5 羟基马鞭草苷 (hastatoside)

参 考 文 献

- 1 中华人民共和国卫生部药典委员会. 中华人民共和国药典. 一部. 北京: 人民卫生出版社, 1995 40
- 2 江苏新医学院编. 中药大辞典. 上册. 上海: 上海人民出版社, 1977 303
- 3 北京医学院生理教研组生殖生理组. 动物学报, 1974, 20(4): 335
- 4 桂承会, 唐人九. 中药通报, 1985, 10(10): 35
- 5 Dirk Teborg, Peter J. Plant Med, 1991, 57 184
- 6 Rimpler H, Schafer B. Tetrahedron Letters, 1973, 17 1463

(1999-12-14收稿)

西洋参果化学成分的研究

白求恩医科大学天然药物化学研究室 (长春 130021) 王丽君* 李平亚 赵春芳** 李 锐

摘 要 从西洋参 *Panax quinquefolius* L. 果中分得 4 个化合物, 经理化常数和波谱数据测定, 分别为 β -D 吡喃木糖基-(1 $\rightarrow$ 6)- α -D 吡喃葡萄糖基-(1 $\rightarrow$ 6)- β -D 吡喃葡萄糖苷(I), 人参皂苷-Ra₁(II), 20(R)-人参皂苷-Rg₃(III), 拟人参皂苷-RT₅(IV)。I 为首次分得的新化合物, 其余为首次从该植物果中分得。

关键词 西洋参果 西洋参三糖 人参皂苷-Ra₁ 20(R)-人参皂苷-Rg₃ 拟人参皂苷-RT₅

Studies on the Chemical Constituents in the Fruit of *Panax quinquefolius*

Department of Natural Pharmacy, Norman Bethune University of Medical Sciences (Changchun 130021) Wang Lijun, Li Pingya, Zhao Chunfang and Li Xian

Abstract Four compounds were isolated from the fruit of *Panax quinquefolius* L. They were identified as 20 (R)-ginsenoside-Rg₃(III), ginsenoside-Ra₁(II), pseudo ginsenoside-RT₅(IV) and a new compound named quinquetrisose (I). Its structure was established as β -D-xylopyranosyl-(1 $\rightarrow$ 6)- α -D-glucopyranosyl (1 $\rightarrow$ 6)- β -D-glucopyranoside, on the basis of chemical and spectroscopic evidences.

Key words fruit of *Panax quinquefolius* L. quinquetrisose ginsenoside-Ra₁ 20 (R)-ginsenoside-Rg₃ pseudo ginsenoside-RT₅

西洋参 *Panax quinquefolius* L. 为五加科人参属植物, 其根部入药, 具有补脾降火、生津滋阴、除烦倦之功效^[1], 原产于美国、加拿大^[2], 自 1975 年以来, 我国在华东、华北等地对西洋参进行了大面积的引种栽培, 并取得了成功。关于西洋参根、茎、叶所含有的化学成分及其药理活性均已有报道^[3~9], 而对果实的研究尚无系统报道, 为搞清该果实的化学成分及生物活性, 探求开发利用这一资源, 我们对加拿大产西洋参果进行了化学成分研究。

从西洋参果汁中, 通过运用硅胶柱层析、HPLC 层析等手段得到 4 个化合物, 经理化常数和波谱数据分析, 分别鉴定为 β -D 吡喃木糖基-(1 $\rightarrow$ 6)- α -D 吡喃葡萄糖基-(1 $\rightarrow$ 6)- β -D 吡喃葡萄糖苷(I), 人

参皂苷-Ra₁(II), 20(R)-人参皂苷-Rg₃(III), 拟人参皂苷-RT₅(IV)。I 为首次分得的新化合物, 其余为首次从该植物果中分得。

化合物 I: 无色粉末, 难溶于甲醇、乙醇, 易溶于水, Molish 反应阳性, 盐酸全水解, 检出葡萄糖和木糖。FABMS 谱给出 475 [$M+H$]⁺, 结合 ¹³CNMR 谱推出其分子式为 C₁₇H₃₀O₁₅。¹³CNMR 谱中结合 3 个糖基碳信号 δ 106. 1, 98. 6, 94. 8, 从 1 个 δ 67. 8 信号及在 62. 5 左右无信号, 推断含有 1 个木糖和两个葡萄糖, 且两个葡萄糖的 6 位都是苷化的, ¹HNM R 谱给出 3 个糖端基质子信号, δ 5. 89 (1H, d, J= 3. 6 Hz), 示 1 个葡萄糖端基为 α -构型, δ 5. 28 (1H, d, J= 7. 5 Hz) 为木糖端基 β -构型信号, δ 4. 91 (1H, d, J=

* Address: Wang Lijun, Department of Natural Pharmacy, Norman Bethune University of Medical Sciences, Changchun

王丽君, 女, 36 岁, 毕业于东北师范大学化学系, 讲师, 目前主要从事天然药物研究, 共发表论著 10 余篇。

** 通讯联系人

7.5 Hz)示葡萄糖端基为 β -构型 ^1H - ^1H COSY谱证实了上述推断。化合物I ^{13}C NMR谱与甲基 β -D-吡喃木糖、甲基 β -D-吡喃葡萄糖、 β -D-吡喃葡萄糖碳谱数据^[10]比较,见表1,推断1分子木糖以(1 $\rightarrow$ 6)苷键连接1分子 β -D-葡萄糖,然后 β -D-葡萄糖再与 β -D-葡萄糖以(1 $\rightarrow$ 6)苷连接。综合分析确定化合物I为 β -D-吡喃木糖基-(1 $\rightarrow$ 6) β -D-吡喃葡萄糖基-(1 $\rightarrow$ 6) β -D-吡喃葡萄糖苷。该化合物未见报道,故命名为西洋参三糖 QS(quinquetriose) 化合物I的化学结构式见图1。

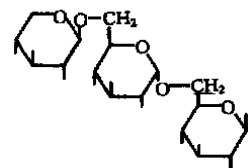


图1 化合物I的化学结构式

表1 化合物I与甲基 β -D-木糖、甲基 β -D-葡萄糖、 β -D-葡萄糖碳谱数据

I	δ_c	化合物	δ_c
β -D-xyI-1	106.1	甲基 β -D-xyI-1	105.1
2	74.1	2	74.0
3	76.7	3	76.9
4	71.9	4	70.4
5	67.8	5	66.3
β -D-glc-1	98.6	甲基 β -D-glc-1	104.0
2	73.1	2	74.1
3	75.6	3	76.8
4	72.2	4	70.6
5	75.3	5	76.8
6	71.4	6	61.8
β -D-glc-1	94.8	β -D-glc-1	96.7
2	77.6	2	75.1
3	78.3	3	76.7
4	72.0	4	70.6
5	78.3	5	76.8
6	71.6	6	61.7

1 仪器和材料

熔点仪用 Kofler显微熔点测定仪(未校正);核磁共振光谱用 Bruker ARX-300型光谱仪;质谱用 VG 7070 EHF质谱仪;HPLC用 Waters Model 510U6K R401高压液相色谱仪。柱、薄层层析硅胶 G H均为青岛海洋化工厂生产。717阴离子交换树脂为上海化学试剂厂出品。层析用试剂均为分析纯。

样品采自加拿大 B. C. 省。原植物由辽宁省药品检验所中药室秦天德先生鉴定为西洋参 *P. quinquefolius* 果。

2 提取和分离

西洋参果采摘后用粉碎机将果打破,再用水冲洗除去种子,收集果皮、果肉、汁液为原料(西洋参果

汁)。取西洋参果汁 180 kg,分别用石油醚、氯仿、乙酸乙酯及正丁醇等萃取,得不同部分,然后对正丁醇部分进行硅胶柱层析,展开剂为: CHCl_3 - MeOH - H_2O (65: 35: 10下层),得化合物III和II及组分 A,组分 A经 HPLC分离得化合物I。乙酸乙酯部分经 717阴离子交换树脂脱色后,进行硅胶柱层析,展开剂为: CHCl_3 - MeOH (90: 5),洗脱得组分 B,组分 B继续用 CHCl_3 - MeOH - EtOH - H_2O (2: 2: 4: 1)洗脱,得化合物IV。

3 鉴定

化合物I: 无色粉末, mp 198 $^{\circ}\text{C}$ ~ 199 $^{\circ}\text{C}$ (MeOH)。FABMS(m/z): 475 [$\text{M} + \text{H}$] $^{+}$ 。 ^1H NMR (D_2O): δ 5.89 (1H, d, J= 7.0 Hz), 5.28 (1H, d, J= 7.5 Hz), 4.91 (1H, d, J= 7.5 Hz)。 ^{13}C NMR (D_2O) δ 106.1, 98.6, 94.8, 78.3, 78.3, 77.6, 76.7, 75.6, 75.3, 74.1, 73.1, 72.2, 72.0, 71.9, 71.6, 71.4, 67.8。

化合物II: 白色粉末, mp 202 $^{\circ}\text{C}$ ~ 205 $^{\circ}\text{C}$ (EtOH)。 ^1H NMR ^{13}C NMR谱数据与文献^[11]基本一致,确定II为 ginsenoside-Ra。

化合物III: 白色粉末, mp 298 $^{\circ}\text{C}$ ~ 300 $^{\circ}\text{C}$ (EtOH)。 ^1H NMR ^{13}C NMR谱数据与文献^[11]基本一致,确定III为 20(R)-ginsenoside-Rg₃。

化合物IV: 白色粉末, mp 192 $^{\circ}\text{C}$ ~ 194 $^{\circ}\text{C}$ (MeOH)。 ^1H ^{13}C NMR谱数据与文献^[12]基本一致,确定IV为 pseudo ginsenoside-RT₃。

参考文献

- 1 江苏新医学院编写. 中药大辞典. 上海:上海科学技术出版社, 1975. 32, 851.
- 2 刘铁成,杨光,雷惠信,等主编. 中国西洋参. 北京:人民卫生出版社, 1995. 1.
- 3 包文芳,李红兵,杨宝云. 沈阳药科大学学报, 1998, 5(2): 149.
- 4 陈霞,杨世杰,陈立,等. 中国中药杂志, 1994, 19(10): 617.
- 5 郑毅男,刘葵,杨世海,等. 中国中药杂志, 1989, (12): 48.
- 6 Mochizuki-M, Yoo-Yc, Matsuzawa-k, et al. Biol Pharm Bull, 1995, 18(9): 1197.
- 7 Tode-T, Kikuchi-Y, Kita-T et al. Cancer Res Clin Oncol, 1993, 120(1-2): 24.
- 8 马春力,崔风起,郭忠兴,等. 老年学杂志, 1993, 13(5): 304.
- 9 杨春隆,杨贵贞. 免疫学杂志, 1992, 8(3): 188.
- 10 姚新生,赵守训,潘德济,等主编. 天然药物化学(第二版). 北京:人民卫生出版社, 1998. 101.
- 11 王本祥,王铁一,徐东铭,等编写. 人参研究进展. 天津:天津科学技术出版社, 1991. 29.
- 12 杨延武,许消龙,袁鉴卿,等. 波谱学杂志, 1991, 8(3): 283.

(1999-08-09收稿)