

· 有效成分 ·

## 西洋参果皂苷成分的研究

白求恩医科大学天然药物研究室 (长春 130021) 郝秀华\* 李平亚 李 锐\*\*  
 长春中医学院新药研究中心 刘永强

**摘 要** 从加拿大产西洋参果中分得一种达玛烷型新三萜皂苷,利用理化性质和波谱数据鉴定为  $3\beta, 12\beta, 20(S), 24\xi, 25$ -五羟基达玛- $3-O\beta-D$ -吡喃葡萄糖基-( $1\rightarrow 2$ )- $\beta-D$ -吡喃葡萄糖苷,命名为西洋参皂苷-F<sub>1</sub>(V)。同时鉴定了 4 种已知达玛烷型三萜皂苷,即人参皂苷-Rh<sub>1</sub>(VI)、人参皂苷-Rh<sub>2</sub>(VII)、人参皂苷-Rg<sub>1</sub>(VIII)及人参皂苷-Rg<sub>2</sub>(IX),均为首次从该植物果实中分离得到。

**关键词** 西洋参果 西洋参皂苷-F<sub>1</sub> 人参皂苷-Rh<sub>1</sub>, -Rh<sub>2</sub>, -Rg<sub>1</sub>, -Rg<sub>2</sub>

### Saponins from the Fruit of *Panax quinquefolius* Collected in Canada

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

Research Center of New Drug, Changchun College of TCM Liu Yongqiang

**Abstract** A new triterpenoid saponin, quinquenoside-F<sub>1</sub>(V) was isolated from the fruit of *Panax quinquefolius* L. collected in Canada. Its structure was established as  $3\beta, 12\beta, 20(S), 24\xi, 25$ -pentahydroxy dammarane- $3-O\beta-D$ -glucopyranosyl-( $1\rightarrow 2$ )- $\beta-D$ -glucopyranoside, on the basis of chemical and spectroscopic evidences. 4 known dammarane triterpenoids were also identified at the same time, i. e. ginsenoside-Rh<sub>1</sub>(VI), Rh<sub>2</sub>(VII), Rg<sub>1</sub>(VIII) and Rg<sub>2</sub>(IX). All of them were obtained from the fruit of this plant for the first time.

**Key words** fruit of *Panax quinquefolius* L. quinquenoside-F<sub>1</sub> ginsenoside-Rh<sub>1</sub>, -Rh<sub>2</sub>, -Rg<sub>1</sub>, -Rg<sub>2</sub>

西洋参 *Panax quinquefolius* L. 原产于美国、加拿大<sup>[1]</sup>。其根、茎、叶的化学成分及其药理活性均已有报道<sup>[2-4]</sup>,而对其果实的研究报道甚少<sup>[5]</sup>。为研究西洋参果实的化学成分及生物活性,扩大西洋参的药用范围,对加拿大产西洋参果进行了化学成分研究,得到一种达玛烷型新三萜皂苷和 4 种已知的达玛烷型三萜皂苷。

对西洋参果汁进行提取分离,利用硅胶柱层析、HPLC 层析等手段得到 5 个化合物,经理化常数和波谱数据分析,分别鉴定为  $3\beta, 12\beta, 20(S), 24\xi, 25$ -五羟基达玛- $3-O\beta-D$ -吡喃葡萄糖基-( $1\rightarrow 2$ )- $\beta-D$ -吡喃葡萄糖苷(V)、人参皂苷-Rh<sub>1</sub>(VI)、人参皂苷-Rh<sub>2</sub>(VII)、人参皂苷-Rg<sub>1</sub>(VIII)和人参皂苷-Rg<sub>2</sub>(IX),V 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 V 为白色无定形粉末 (MeOH), mp 237 °C ~ 238 °C, Liebermann-Burchard 和 Molish 反应阳性。ESI-MS (m/z): 1 636. 7 [2M]<sup>+</sup>、901. 6 [M+AcOH+Na]<sup>+</sup>、841. 2 [M+Na]<sup>+</sup>、877. 4 [M+

AcO]<sup>+</sup>、816. 3 [M-2H]<sup>-</sup>、653. 1 [M-glc-2H]<sup>-</sup>和 491. 2 [M-2glc-2H]<sup>-</sup>等碎片峰,结合 <sup>13</sup>C NMR 和 <sup>1</sup>H NMR 谱,推测该化合物分子式为 C<sub>42</sub>H<sub>64</sub>O<sub>15</sub>,且表明该化合物分子中有 2 个葡萄糖组成的片段。化合物 V 经盐酸水解,只检出葡萄糖,<sup>1</sup>H NMR 示有 2 个端基质子 δ4. 92(d, J= 6. 8 Hz)和 δ5. 37(d, J= 7. 4 Hz),结合 <sup>13</sup>C NMR 给出的 δ105. 2 和 106. 1 端基碳峰表明有 2 个葡萄糖残基,根据偶合常数和 δ<sub>C</sub> 可推定其糖均为 β 构型。该化合物的 <sup>1</sup>H NMR 谱和 <sup>13</sup>C NMR 谱与 V<sub>ing-R<sub>3</sub></sub><sup>[6]</sup>相似,唯一的区别后者在 C-20 羟基成苷 (见表 1),化合物 V 经 5% 醋酸水解时未析出糖,说明其 C-20 位的羟基游离。关于 2 个葡萄糖的连接形式和糖链与苷元的连接位置,通过 <sup>1</sup>H-<sup>1</sup>H COSY 和 H M B C 实验得以证实。在 H M B C 谱中,母核 A 环上的 H-3(δ3. 25)与一个葡萄糖的端基碳 δ105. 2 相关,表明该葡萄糖连于 A 环的 C-3 位。在 <sup>1</sup>H-<sup>1</sup>H COSY 谱中该葡萄糖的端基质子(δ4. 92, d)与另一葡萄糖上的端基碳(δ105. 9)相关,同时,另一葡萄糖上的端基质子(δ5. 37)也与内侧葡萄糖上的

\* Address: Hao Xiuhua, Department of Natural Pharmacy, Norman Bethune University of Medical Sciences, Changchun  
 \*\* 沈阳药科大学

C-2(δ83.5)相关,因此推定糖链系 2个葡萄糖 1→2连接的,并与母核 C-3位连接(如图 1)。

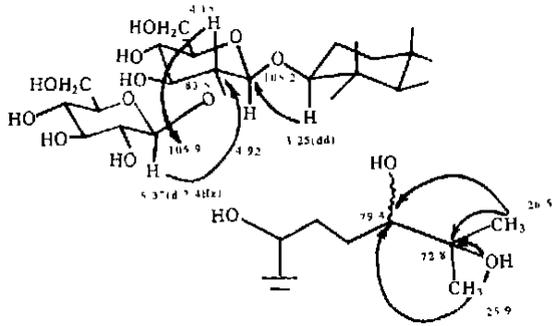


图 1 化合物V的<sup>1</sup>H-<sup>1</sup>H COSY和 HMBC谱重要相关性

化合物V的<sup>13</sup>C NMR示有 8个甲基,无烯碳信号。除去糖链上的和 C-3连氧碳信号外,还余有 4个连氧碳信号,分别为 δ70.9, 74.0, 79.4和 72.8,除原人参二醇型三萜通常含有一个仲醇羟基(C<sub>12</sub>-OH)和侧链上一个叔醇羟基在 C-20和 C-25外,余下的一个叔醇羟基似应位于 C-22或 C-24 通过 HMBC谱分析(见图 1)<sup>2</sup>J<sub>CH</sub>和<sup>3</sup>J<sub>CH</sub>相关发现 CH<sub>3</sub>-26(δ26.5)和 CH<sub>3</sub>-27(δ25.7)与 C-25(δ72.8)有<sup>2</sup>J<sub>CH</sub>相关,并均与 C-24(δ79.4)有<sup>3</sup>J<sub>CH</sub>相关,因此推断 C-24位上连有羟基(见图 1) 进一步与相同侧链的化合物 Vina-R<sub>3</sub>比较其碳谱数据基本一致 有关 C-20位构型立体化学问题,通过将化合物V的<sup>13</sup>C NMR与文献<sup>[7]</sup>的 20(S)-protopanaxadiol 20(R)-

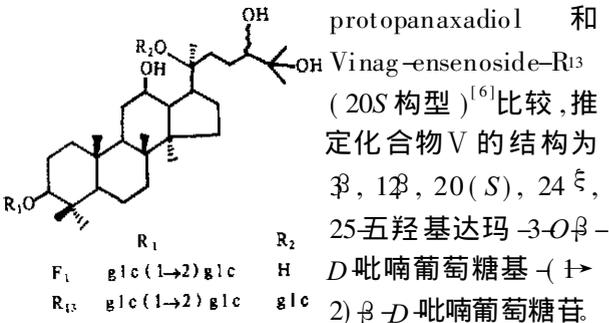


图 2 西洋参皂苷-F<sub>1</sub>和 Vina-R<sub>3</sub>的结构

1 仪器和材料

熔点仪: Kofler显微熔点测定仪(未校正);核磁共振光谱: Bruker ARX-300型光谱仪;质谱: VG 7070 EHF Finnigan mat LCQ 质谱仪; HPLC Waters Model 510U 6K 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产品; 717阴离子交换树脂为上海化学试剂厂产品;层析用试

剂均为分析纯;西洋参 *P. quinquefolius* L 果采自加拿大 B.C. 省,由辽宁省药品检定所中药室秦天德先生鉴定

表 1 化合物V和 Vina-R<sub>3</sub>的<sup>13</sup>C NMR数据(δC<sub>s</sub>D<sub>5</sub>N)

No	R <sub>3</sub>	V	No	R <sub>3</sub>	V
1	39.1	39.2	16	26.7	26.8
2	26.7	26.8	17	52.7	54.0
3	89.0	89.0	18	16.6	16.6
4	39.7	40.0	19	17.7	17.4
5	56.4	56.4	20	83.4	74.0
6	18.4	18.5	21	22.8	27.1
7	35.1	35.2	22	33.8	32.2
8	39.9	39.7	23	27.1	26.8
9	50.1	50.4	24	79.8	79.4
10	36.9	36.9	25	72.8	72.8
11	30.9	31.5	26	26.6	26.5
12	70.4	70.9	27	25.9	25.7
13	51.1	49.2	28	28.1	28.1
14	51.0	51.9	29	15.8	15.9
15	31.0	31.5	30	16.3	16.4
3-O-glc-1	105.1	105.2	20-O-glc-1	98.3	
2	83.4	83.5	2	75.4	
3	78.3	78.2	3	78.3	
4	71.1	71.0	4	71.7	
5	78.3	78.3	5	78.2	
6	62.7	62.7	6	63.3	
Glc-1'	106.0	106.1			
2'	77.1	77.2			
3'	78.8	79.4			
4'	71.7	71.7			
5'	78.0	78.0			
6'	62.8	62.9			

2 提取和分离

西洋参果采摘后用粉碎机打破,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-乙酸乙酯及正丁醇依次萃取,回收溶剂得相应部分,然后对正丁醇部分进行硅胶柱层析(展开剂: CHCl<sub>3</sub>-MeOH-H<sub>2</sub>O= 65: 35: 10,下层)用 HPLC分离得化合物V、VIII和IX;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: CHCl<sub>3</sub>-MeOH= 90: 5)得组分 B 组分 B经硅胶柱层析(展开剂: CHCl<sub>3</sub>-MeOH-EtOAc-H<sub>2</sub>O= 2: 2: 1: 1,下层),得化合物VI和VII。

3 结构鉴定

化合物VI: 白色粉末(MeOH), mp 248°C~ 250°C。<sup>1</sup>H NMR <sup>13</sup>C NMR数据与文献<sup>[8]</sup>基本一致,确定VI为人参皂苷-Rh<sub>1</sub>(ginsenoside-Rh<sub>1</sub>)

化合物VII: 无色针晶(MeOH), mp 218°C~ 220°C。<sup>1</sup>H NMR <sup>13</sup>C NMR数据与文献<sup>[8]</sup>基本一致,确定VII为人参皂苷-Rh<sub>2</sub>(ginsenoside-Rh<sub>2</sub>)

化合物V: 白色粉末 (MeOH), mp 237°C~ 238°C。ESI-MS  $m/z$  1 636. 7 [2M]<sup>+</sup>、901. 6 [M+ AcOH + Na]<sup>+</sup>、841. 2 [M+ Na]<sup>+</sup>、877. 4 [M+ AcO]<sup>+</sup>、816. 3 [M- 2H]<sup>-</sup>、653. 1 [M- glc- 2H]<sup>-</sup>、491. 2 [M- 2glc- 2H]<sup>-</sup>。<sup>1</sup>HNM R (C<sub>5</sub>D<sub>5</sub>N) δ 0. 79, 0. 90, 1. 10, 1. 26, 1. 39, 1. 45, 1. 57, 1. 61 (各 3 H, s, 8个角甲基), 3. 25 (1H, dd, J= 11. 5, 4. 2 Hz, H-3), 3. 76 (1H, brd, J= 9. 5 Hz, H-24), 3. 95 (1H, m, H-12), 4. 92 (1H, d, J= 7. 5 Hz, 3-glc内側 H-1'), 5. 37 (1H, d, J= 7. 7 Hz, 3-glc内側 H-1'')。 <sup>13</sup>CNM R谱数据见表 1。

化合物VIII: 白色粉末 (BuOH-EtAc), mp 194°C~ 196°C。 <sup>1</sup>HNM R <sup>13</sup>CNM R数据与文献<sup>[8]</sup>基本一致, 确定VIII为人参皂苷-Rg<sub>1</sub> (ginsenoside-Rg<sub>1</sub>)。

化合物IX: 白色针晶 (EtOH), mp 187°C~ 189°C。 <sup>1</sup>HNM R <sup>13</sup>CNM R数据与文献<sup>[8]</sup>基本一致, 确定XI为人参皂苷-Rg<sub>2</sub> (ginsenoside-Rg<sub>2</sub>)。

参考文献

- 1 刘铁成主编. 中国西洋参. 北京: 人民卫生出版社, 1995 1
- 2 陈 霞, 杨世杰, 陈 立, 等. 中国中药杂志, 1994, 19(10): 617
- 3 Mochizuki M, Yoo Y C, Matsuzama, *et al.* Biol Pharm Bull, 1995, 18(9): 1197
- 4 Tode T, Kikuchi-Y, Kita-T, *et al.* Cancer Res Clin Oncol, 1993, 120(1- 2): 24
- 5 Nguyen M D, Minh Duc, Ryoji Kasai Kazuhiro Ohtani, *et al.* Chem Pharm Bull, 1994, 42(3): 634
- 6 李平亚, 李 锐, 郝秀华, 等. 中草药, 1991, 30(8): 563
- 7 魏均娴, 王菊芬, 李增荣, 等. 中草药, 1983, 14(9): 5
- 8 王本祥主编. 人参研究进展. 天津: 天津科学技术出版社, 1991 29

(1999-09-24收稿)

## 金铁锁中的四个环二肽<sup>△</sup>

云南大学化学系 (昆明 650091)

申涛\*

中国科学院昆明植物研究所植物化学开放实验室

周俊 谭宁华

**摘要** 从石竹科植物金铁锁 *Psammosilene tunicoides* 中分离得到 2个环二肽及由 2个环二肽组成的混合物。它们的结构经光谱鉴定为环(丙-丙)(I)、环(丙-缬)(II)、环(丙-亮)(III)和环(丙-异亮)(IV)。它们均为新的天然产物。

**关键词** 金铁锁 石竹科 环二肽

### Cyclic Dipeptides from the Root of *Psammosilene tunicoides*

Department of Chemistry, Yunnan University (Kunming 650091) Ding Zhongtao

Kunming Institute of Botany, Chinese Academy of Sciences Zhou Jun and Tan Ninghua

**Abstract** From the root of *Psammosilene tunicoides* W. C. Wu et C. Y. Wu, two cyclic dipeptides (I, II) and a mixture of other two cyclic dipeptides (III, IV) were obtained. Their structures were elucidated as cyclo Ala-Ala (I), cyclo Ala-Val (II), cyclo Ala-Leu (III), and cyclo Ala-Ile (IV), by spectroscopic means respectively. All of them are new natural products.

**Key words** *Psammosilene tunicoides* W. C. Wu et C. Y. Wu *Caryophyllaceae* cyclic dipeptide

金铁锁 *Psammosilene tunicoides* W. C. Wu et C. Y. Wu 是石竹科单种属植物, 主要分布于云南、四川、贵州等省区。它是云南省著名的民间药用植物, 具有散瘀止痛、消痛排毒的功能, 主要用于跌打损伤、筋骨疼痛等症<sup>[1]</sup>。其根主要含皂苷成分<sup>[2~4]</sup>。作为石竹科植物环肽系列研究的一部分<sup>[5~11]</sup>, 我们

研究了该植物的环肽成分, 已从中分离鉴定了 2个新的、微量的环八肽<sup>[10]</sup>。经进一步研究, 我们又分离得到 2个环二肽 [环(丙-丙)(I)、环(丙-缬)(II)], 以及由 2个环二肽 [环(丙-亮)(III)和环(丙-异亮)(IV)] 组成的混合物。本文主要报道这些环二肽的提取分离和结构鉴定。

\* Address: Di Zhongtao, Chemical Department of Yunnan University, Kunming

丁中涛 男, 1968年 12月生, 云南人。1993年 7月硕士毕业于云南大学化学系分析化学专业, 并留校任教。1996年 3月至 1999年 1月在中国科学院昆明植物研究所攻读博士学位, 师从于周俊院士。1999年 1月获博士学位。现为云南大学化学系副教授。主要从事天然产物化学研究。

△云南省教委资助课题 (9911143)