

9.5 Hz, H-3), 6.85 (1H, s, H-5), 6.92 (1H, s, H-8), 7.60 (1H, d,  $J = 9.5$  Hz, H-4)。 $^{13}\text{C}$ -NMR (125 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ : 161.4 (C-2), 111.5 (C-3), 144.0 (C-4), 113.4 (C-5), 143.3 (C-6), 149.7 (C-7), 103.2 (C-8), 150.2 (C-9), 107.5 (C-10), 56.4 (-OCH<sub>3</sub>)。以上数据与文献报道的东莨菪亭一致<sup>[10]</sup>。

化合物: 白色针状晶体(丙酮), mp 137~138, Liebermann-Burchard 反应阳性, 10%硫酸-乙醇溶液显色为紫红色。与 $\beta$ -谷甾醇对照品薄层色谱对照, R<sub>f</sub> 值及显色行为均一致, 且混合后熔点不下降, 故确定为 $\beta$ -谷甾醇。

化合物: 白色粉末(甲醇), mp 288~290 (分解), Liebermann-Burchard 反应阳性。Molish 反应阳性, 10%硫酸-乙醇溶液显色为紫红色。该化合物的 NMR 数据与文献报道的胡萝卜苷基本一致<sup>[11]</sup>, 经与胡萝卜苷对照品薄层色谱对照, R<sub>f</sub> 值及显色行为均一致, 且混合后熔点不下降, 故确定为胡萝卜苷。

#### 参考文献:

- [1] 林 鹏, 林益明, 杨志伟, 等. 中国海洋红树林药物的研究现状、民间利用及展望 [J]. 海洋科学, 2005, 29(9): 76-79.
- [2] Champagne D E, Koul O, Isman M B, et al. Biological activity of limonoids from the rutales [J]. *Phytochemistry*, 1992, 31(2): 377-394.
- [3] 戴好富, 梅文莉, 洪 葵, 等. 海南 16 种红树林植物的肿瘤细胞毒性筛选 [J]. 中国海洋药物杂志, 2005, 24(1): 44-46.
- [4] 罗晓东, 吴少华, 马云保, 等. 浆果楝化学成分研究 [J]. 中草药, 2001, 32(9): 778-780.
- [5] Cui J X, Wu J, Deng Z W, et al. Xylocarpins A-I, limonoids from the Chinese mangrove plant *Xylocarpus granatum* [J]. *J Nat Prod*, 2007, 70(5): 772-778.
- [6] Yin S, Wang X N, Fan C Q, et al. Limonoids from the seeds of the marine mangrove *Xylocarpus granatum* [J]. *J Nat Prod*, 2007, 70(5): 682-685.
- [7] Yin S, Fan C Q, Wang X N, et al. Xylogranatins A-D: novel tetranortriterpenoids with an unusual 9, 10-*seco* scaffold from marine mangrove *Xylocarpus granatum* [J]. *Org Lett*, 2006, 8(21): 4935-4938.
- [8] Wu J, Zhang S, Li M Y, et al. Xylogranatins A-D, new mexicanolides from the fruit of a Chinese mangrove *Xylocarpus granatum* [J]. *Chem Pharm Bull*, 2006, 54(11): 1582-1585.
- [9] Arisawa M, Fujita A, Morita N, et al. Triterpenes from *Simaba multiflora* [J]. *Phytochemistry*, 1987, 26(12): 3301-3303.
- [10] 谢红刚, 张宏武, 张 江, 等. 羊耳菊的化学成分 [J]. 中国天然药物, 2007, 5(3): 193-196.
- [11] 来国防, 朱向东, 罗士德, 等. 野拔子化学成分研究 [J]. 中草药, 2008, 39(5): 661-663.

## 西洋参总皂苷乙酸水解产物的化学成分研究( )

贾继明, 王宗权\*

(河北以岭医药研究院, 河北 石家庄 050035)

**摘 要:**目的 研究西洋参总皂苷乙酸水解产物的化学成分。方法 采用溶剂萃取、硅胶柱色谱及制备型 HPLC 色谱方法分离纯化西洋参总皂苷乙酸水解产物, 通过化学和波谱技术鉴定化合物的结构。结果 从西洋参总皂苷乙酸水解产物中分离得到 11 个化合物, 分别为人参皂苷-Rk<sub>1</sub>( )、人参皂苷-Rs<sub>6</sub>( )、人参皂苷-Rs<sub>7</sub>( )、人参皂苷-Rk<sub>2</sub>( )、异人参皂苷-Rh<sub>3</sub>( )、3-O- $\beta$ -D-glucopyranosyl(1 $\rightarrow$ 2)-glucopyranosyl- $\beta$ , 12 $\beta$ , 20(S)-trihydroxy-25-hydroperoxy-dammar-23(E)-ene( )、三七皂苷 B<sub>1</sub>( )、20(S)-人参皂苷-Rh<sub>1</sub>( )、20(R)-人参皂苷-Rh<sub>1</sub>( )、拟人参皂苷-F11( )、6-O- $\beta$ -D-(6-acetyl)-glucopyranosyl-24-ene-dammar- $\beta$ , 6 $\alpha$ , 12 $\beta$ , 20S-tetraol( )。结论 化合物 ~、~ 和 为首次从西洋参水解产物中分得。

**关键词:**西洋参; 人参皂苷; 乙酸水解; 化学成分

中图分类号: R284.1

文献标识码: A

文章编号: 0253-2670(2009)08-1204-04

西洋参 *Panax quinquefolium* L. 为五加科人参属植物, 俗名美国人参、花旗参、洋参、广东参。原产于北美洲加拿大的蒙特利尔、魁北克和美国东部。药用部分为干燥的根, 味甘、微苦, 性凉, 归心、肺、肾

经, 能补气养阴, 清热生津。主要用于气虚阴亏, 内热, 咳喘痰血, 虚热烦倦, 消渴, 口燥咽干等症<sup>[1]</sup>。本实验对西洋参总皂苷进行了乙酸水解, 并得到了 10 个三萜皂苷、1 个奥克梯隆型皂苷, 分别为人参皂

\* 收稿日期: 2009-01-07

基金项目: “十一五”国家科技支撑计划(2006BAI08B04-09)

作者简介: 贾继明(1966—), 男, 黑龙江省牡丹江市人, 河北以岭医药研究院高级工程师, 博士, 长期从事中药创新药物研发工作。

Tel: (0311) 85901304 E-mail: jjm\_0451@163.com

\*通讯作者 王宗权 Tel: (0311) 85901304 E-mail: wzq03jys@163.com

苷-Rk<sub>1</sub> ( )、人参皂苷-Rs<sub>6</sub> ( )、人参皂苷-Rs<sub>7</sub> ( )、人参皂苷-Rk<sub>2</sub> ( )、异人参皂苷-Rh<sub>3</sub> ( )、3-*O*-β-*D*-glucopyranosyl (1→2)-glucopyranosyl-3β,12β,20 (S)-trihydroxy-25-hydroperoxy-dammar-23 (E)-ene ( )、三七皂苷-B<sub>1</sub> ( )、20(S)-人参皂苷-Rh<sub>1</sub> ( )、20 (R)-人参皂苷-Rh<sub>1</sub> ( )、拟人参皂苷-F11 ( )、6-*O*-β-*D*-(6'-acetyl)-glucopyranosyl-24-ene-dammar-3β,6α,12β,20S-tetraol ( )。化合物 ~ 、~ 和 为首次从西洋参水解产物中分得。

### 1 仪器与材料

NMR 采用 Varian<sup>UNITY</sup> INOVA600 超导核磁共振谱仪测定 (TMS 内标); FAB-MS 采用 Micromass Zab—Spec 高分辨磁质谱仪测定; 熔点采用 YRT—3 熔点仪测定; 制备型 HPLC 采用 LC—8A 制备型色谱仪、SPD—M10A 检测器、SIL—10A 自动进样器和 FRC—10A 自动留份收集器 (日本岛津公司); 半制备色谱柱为 Shim-pack PRC-ODS (25 cm × 20 mm) (日本岛津公司); 柱色谱硅胶 (100~140 目和 200~300 目) 和薄层色谱硅胶 (青岛海洋化工厂); AB-8 大孔吸附树脂 (沧州宝恩化工有限公司); 乙腈为色谱纯, 其余均为分析纯。西洋参购于河北以岭药业安国饮片厂, 产地为吉林靖宇, 经河北省中西医结合医药研究院资源室鉴定。

### 2 提取与分离

西洋参干燥药材 1 kg, 粉碎, 用 8 倍量 50% 乙醇回流提取 3 次, 每次 3 h, 合并滤液, 回收乙醇至无醇味, 加冰醋酸至体积分数为 70%, 37℃ 保温搅拌 24 h, 用 NaOH 溶液调节 pH 至 5~6, 滤过, 减压浓缩, 冷冻干燥, 得 185 g。将上述的乙酸水解物分别超声溶解于 2 000 mL 水中, 上 AB-8 大孔吸附树脂 (2 kg), 取 70% 乙醇洗脱液, 浓缩至无醇味, 经石油醚、醋酸乙酯、水饱和的正丁醇依次萃取, 回收醋酸乙酯萃取部位, 真空干燥得到此干粉部分 (7.8 g), 通过硅胶柱色谱分离, 用氯仿-甲醇梯度洗脱得到 5 个组分, 组分 2、3 和 4 再经制备 HPLC (流动相为乙腈-水梯度) 纯化得化合物 (8.2 mg)、(6.0 mg)、(10.0 mg)、(8.1 mg)、(5.8 mg)、(10.2 mg)、(7.7 mg)、(11.0 mg)、(4.1 mg)、(2.8 mg) 和 (5.9 mg)。

### 3 结构鉴定

化合物 : 白色无定形粉末, C<sub>42</sub>H<sub>72</sub>O<sub>13</sub>, Liebermann-Burchard 反应呈紫红色, TLC 上 10% 硫酸-乙醇溶液显紫色, 酸水解检出葡萄糖。FAB-MS (*m/z*): 767.4 [M + H]<sup>+</sup>, 789.4 [M + Na]<sup>+</sup>, 805.4

[M + K]<sup>+</sup>。<sup>13</sup>C-NMR (C<sub>5</sub>D<sub>5</sub>N, 150 MHz) δ: 39.3 (C-1), 26.8 (C-2), 89.0 (C-3), 39.8 (C-4), 56.4 (C-5), 18.5 (C-6), 35.4 (C-7), 40.2 (C-8), 50.9 (C-9), 37.0 (C-10), 32.7 (C-11), 72.5 (C-12), 52.5 (C-13), 51.2 (C-14), 32.6 (C-15), 30.8 (C-16), 48.3 (C-17), 16.5 (C-18), 15.8 (C-19), 155.6 (C-20), 108.2 (C-21), 33.9 (C-22), 27.1 (C-23), 125.4 (C-24), 131.2 (C-25), 25.8 (C-26), 17.8 (C-27), 28.2 (C-28), 16.6 (C-29), 17.0 (C-30), 105.2 (C-1), 83.5 (C-2), 78.4 (C-3), 71.7 (C-4), 78.0 (C-5), 62.8 (C-6), 106.1 (C-1'), 77.2 (C-2'), 78.3 (C-3'), 71.7 (C-4'), 78.2 (C-5'), 62.9 (C-6'), 以上的波谱数据与文献报道的基本一致<sup>[2]</sup>, 故鉴定化合物 为人参皂苷-Rk<sub>1</sub>, 即 3β,12β-dihydroxydammar-20(21),24-diene-3-*O*-β-*D*-glucopyranosyl(1→2)-β-*D*-glucopyranoside。

化合物 : 白色粉末, C<sub>39</sub>H<sub>62</sub>O<sub>9</sub>, 易溶于甲醇和吡啶, Liebermann-Burchard 反应呈紫红色, FAB-MS (*m/z*): 661.3 [M + H]<sup>+</sup>。<sup>13</sup>C-NMR (C<sub>5</sub>D<sub>5</sub>N, 150 MHz) δ: 39.6 (C-1), 27.9 (C-2), 78.7 (C-3), 40.4 (C-4), 61.5 (C-5), 79.8 (C-6), 45.7 (C-7), 41.6 (C-8), 50.7 (C-9), 39.9 (C-10), 32.4 (C-11), 72.7 (C-12), 50.8 (C-13), 51.0 (C-14), 32.8 (C-15), 29.8 (C-16), 50.5 (C-17), 17.5 (C-18), 17.8 (C-19), 140.1 (C-20), 13.3 (C-21), 123.6 (C-22), 27.6 (C-23), 124.2 (C-24), 131.4 (C-25), 25.8 (C-26), 17.8 (C-27), 31.6 (C-28), 16.6 (C-29), 17.1 (C-30), 105.9 (C-1'), 75.4 (C-2'), 79.3 (C-3'), 71.5 (C-4'), 75.2 (C-5'), 65.2 (C-6'), 171.1 (COCH<sub>3</sub>), 21.0 (COCH<sub>3</sub>)。以上的波谱数据与文献报道的基本一致<sup>[3]</sup>, 故鉴定化合物 为人参皂苷-Rs<sub>6</sub>, 即 3β,6α,12β-trihydroxydammar-(E)-20(22),24-diene-6-*O*-β-*D*-(6'-acetyl)-glucopyranoside。

化合物 : 白色无定形粉末, C<sub>39</sub>H<sub>62</sub>O<sub>9</sub>, 易溶于甲醇, Liebermann-Burchard 反应呈紫红色, FAB-MS (*m/z*): 661.3 [M + H]<sup>+</sup>。<sup>13</sup>C-NMR (C<sub>5</sub>D<sub>5</sub>N, 150 MHz) δ: 39.6 (C-1), 27.9 (C-2), 78.6 (C-3), 40.3 (C-4), 61.5 (C-5), 79.7 (C-6), 45.6 (C-7), 41.4 (C-8), 50.7 (C-9), 39.8 (C-10), 32.8 (C-11), 72.5 (C-12), 52.2 (C-13), 51.2 (C-14), 32.7 (C-15), 30.8 (C-16), 48.2 (C-17), 17.4 (C-18), 17.8 (C-19), 155.4 (C-20), 108.2 (C-21), 34.0 (C-22), 27.1 (C-23), 125.4 (C-24), 131.2 (C-25), 25.8 (C-26), 17.8 (C-27), 31.6 (C-28), 16.5 (C-29), 17.0 (C-30), 105.9 (C-1'), 75.4 (C-2'), 79.2 (C-3'), 71.4 (C-4'),

75.2 (C-5), 65.2 (C-6), 170.9 (COCH<sub>3</sub>), 20.9 (COCH<sub>3</sub>)。以上的波谱数据与文献报道的基本一致<sup>[4]</sup>,故鉴定化合物为人参皂苷-Rs<sub>7</sub>,即 3 $\beta$ ,6 $\alpha$ ,12 $\beta$ -trihydroxydammar-20 (21), 24-diene-6-O- $\beta$ -D-(6-acetyl)-glucopyranoside。

化合物:白色无定形粉末, C<sub>36</sub>H<sub>60</sub>O<sub>7</sub>, Liebermann-Burchard 反应呈紫红色, TLC 上 10% 硫酸乙醇溶液显紫色, FAB-MS (*m/z*): 603.2 [M - H]<sup>+</sup>, 627.2 [M + Na]<sup>+</sup>。<sup>13</sup>C-NMR (C<sub>5</sub>D<sub>5</sub>N, 150 MHz)  $\delta$ : 39.3 (C-1), 26.8 (C-2), 88.8 (C-3), 39.7 (C-4), 56.4 (C-5), 18.5 (C-6), 35.4 (C-7), 40.2 (C-8), 50.9 (C-9), 37.1 (C-10), 32.7 (C-11), 72.6 (C-12), 52.5 (C-13), 51.3 (C-14), 32.6 (C-15), 30.8 (C-16), 48.3 (C-17), 15.9 (C-18), 16.5 (C-19), 155.6 (C-20), 108.2 (C-21), 33.9 (C-22), 27.1 (C-23), 125.4 (C-24), 131.2 (C-25), 25.8 (C-26), 17.8 (C-27), 28.2 (C-28), 16.8 (C-29), 17.0 (C-30), 107.0 (C-1), 75.8 (C-2), 78.8 (C-3), 71.9 (C-4), 78.4 (C-5), 63.1 (C-6)。以上的波谱数据与文献报道的基本一致<sup>[2]</sup>,故鉴定化合物为人参皂苷-Rk<sub>2</sub>,即 3 $\beta$ ,12 $\beta$ -dihydroxydammar-20 (21), 24-diene-3-O- $\beta$ -D-glucopyranoside。

化合物:白色无定形粉末, C<sub>36</sub>H<sub>60</sub>O<sub>7</sub>, Liebermann-Burchard 反应呈阳性, FAB-MS (*m/z*): 605.2 [M + H]<sup>+</sup>, 627.2 [M + Na]<sup>+</sup>。<sup>13</sup>C-NMR (C<sub>5</sub>D<sub>5</sub>N, 150 MHz)  $\delta$ : 39.3 (C-1), 26.8 (C-2), 88.8 (C-3), 39.7 (C-4), 56.5 (C-5), 18.5 (C-6), 35.4 (C-7), 40.3 (C-8), 50.8 (C-9), 37.1 (C-10), 32.3 (C-11), 72.6 (C-12), 51.0 (C-13), 51.1 (C-14), 32.7 (C-15), 28.9 (C-16), 50.5 (C-17), 15.9 (C-18), 16.5 (C-19), 140.2 (C-20), 13.2 (C-21), 122.5 (C-22), 27.5 (C-23), 122.7 (C-24), 131.3 (C-25), 25.7 (C-26), 17.8 (C-27), 28.2 (C-28), 16.8 (C-29), 17.1 (C-30), 107.0 (C-1), 75.8 (C-2), 78.8 (C-3), 72.0 (C-4), 78.4 (C-5), 63.1 (C-6)。以上的波谱数据与文献报道的基本一致<sup>[5]</sup>,故鉴定化合物为异人参皂苷-Rh<sub>3</sub>,即 3 $\beta$ ,12 $\beta$ -dihydroxydammar-(E)-20 (22), 24-diene-3-O- $\beta$ -D-glucopyranoside。

化合物:白色无定形粉末, C<sub>42</sub>H<sub>72</sub>O<sub>15</sub>, Liebermann-Burchard 反应呈阳性, FAB-MS (*m/z*): 823.2 [M + Na - O]<sup>+</sup>, 781.2 [M - 2H<sub>2</sub>O + H]<sup>+</sup>。<sup>13</sup>C-NMR (C<sub>5</sub>D<sub>5</sub>N, 150 MHz)  $\delta$ : 39.2 (C-1), 26.8 (C-2), 89.0 (C-3), 39.8 (C-4), 56.4 (C-5), 18.5 (C-6), 35.2 (C-7), 40.1 (C-8), 50.4 (C-9), 37.0 (C-10),

32.2 (C-11), 71.1 (C-12), 49.0 (C-13), 51.8 (C-14), 31.4 (C-15), 31.3 (C-16), 54.2 (C-17), 15.9 (C-18), 16.4 (C-19), 73.2 (C-20), 27.8 (C-21), 40.4 (C-22), 127.3 (C-23), 137.5 (C-24), 81.3 (C-25), 25.3 (C-26), 25.2 (C-27), 28.2 (C-28), 16.6 (C-29), 17.0 (C-30), 105.2 (C-1), 83.5 (C-2), 78.4 (C-3), 71.7 (C-4), 78.1 (C-5), 62.9 (C-6), 106.1 (C-1), 77.2 (C-2), 78.0 (C-3), 71.7 (C-4), 78.3 (C-5), 62.8 (C-6)。综合 <sup>1</sup>H-NMR、<sup>13</sup>C-NMR、<sup>1</sup>H-<sup>1</sup>H COSY、HSQC、HMBC 谱,同时将化合物与文献中相关化合物的<sup>13</sup>C-NMR数据相比较<sup>[6,7]</sup>,确定化合物的结构为 3-O- $\beta$ -D-glucopyranosyl (1 $\rightarrow$ 2)-glucopyranosyl-3 $\beta$ ,12 $\beta$ ,20 (S)-trihydroxy-25-hydroperoxydammar-23 (E)-ene。

化合物:白色粉末, C<sub>36</sub>H<sub>62</sub>O<sub>9</sub>, Liebermann-Burchard 反应和 Molish 反应均为阳性, FAB-MS (*m/z*): 639.3 [M + H]<sup>+</sup>, 621.3 [M + H - H<sub>2</sub>O]<sup>+</sup>。<sup>13</sup>C-NMR (C<sub>5</sub>D<sub>5</sub>N, 150 MHz)  $\delta$ : 39.5 (C-1), 28.0 (C-2), 78.6 (C-3), 40.4 (C-4), 61.5 (C-5), 80.1 (C-6), 45.4 (C-7), 41.4 (C-8), 50.6 (C-9), 39.8 (C-10), 32.3 (C-11), 72.6 (C-12), 50.8 (C-13), 50.7 (C-14), 32.6 (C-15), 28.8 (C-16), 50.5 (C-17), 17.4 (C-18), 17.7 (C-19), 139.6 (C-20), 13.0 (C-21), 125.6 (C-22), 23.7 (C-23), 44.3 (C-24), 69.5 (C-25), 29.8 (C-26), 30.0 (C-27), 31.8 (C-28), 16.4 (C-29), 16.8 (C-30), 106.0 (C-1), 75.5 (C-2), 78.2 (C-3), 71.9 (C-4), 79.7 (C-5), 63.1 (C-6)。以上的波谱数据与文献比较鉴定化合物为三七皂苷 B<sub>1</sub><sup>[8]</sup>,即 3 $\beta$ ,12 $\beta$ ,25-trihydroxydammar-20 (22)-ene-6-O- $\beta$ -D-glucopyranoside。

化合物:白色粉末, C<sub>36</sub>H<sub>62</sub>O<sub>9</sub>,可溶于甲醇、乙醇, Liebermann-Burchard 反应阳性,熔点为 192 ~ 194 (甲醇), FAB-MS (*m/z*): 655 [M + NH<sub>3</sub>]<sup>+</sup>, 639 [M + H]<sup>+</sup>。<sup>13</sup>C-NMR (C<sub>5</sub>D<sub>5</sub>N, 150 MHz)  $\delta$ : 39.7 (C-1), 28.0 (C-2), 78.6 (C-3), 40.4 (C-4), 61.4 (C-5), 78.2 (C-6), 45.3 (C-7), 41.1 (C-8), 50.2 (C-9), 39.4 (C-10), 32.1 (C-11), 71.1 (C-12), 48.3 (C-13), 51.7 (C-14), 31.3 (C-15), 26.8 (C-16), 54.8 (C-17), 17.4 (C-18), 17.7 (C-19), 73.0 (C-20), 27.1 (C-21), 35.8 (C-22), 23.0 (C-23), 126.3 (C-24), 130.8 (C-25), 25.8 (C-26), 17.7 (C-27), 31.7 (C-28), 16.4 (C-29), 16.8 (C-30), 106.1 (C-1), 75.5 (C-2), 80.1 (C-3), 71.9 (C-4), 79.7 (C-5), 63.1 (C-6)。以上的波谱数据与文献比较鉴定化合物为 20

(S)-人参皂苷-Rh<sub>1</sub><sup>[9]</sup>, 即 6-O-β-D-glucopyranosyl-24-ene-dammar-3β,6α,12β,20S-tetraol。

化合物 : 白色粉末, C<sub>36</sub>H<sub>62</sub>O<sub>9</sub>, 可溶于甲醇、乙醇, Liebermann-Burchard 反应阳性, 熔点为 200 ~ 202 (甲醇), FAB-MS (*m/z*): 655. 2 [M + NH<sub>3</sub>]<sup>+</sup>, 639. 3 [M + H]<sup>+</sup>。<sup>13</sup>C-NMR (C<sub>5</sub>D<sub>5</sub>N, 150 MHz) δ: 39. 4 (C-1), 28. 0 (C-2), 78. 6 (C-3), 40. 4 (C-4), 61. 5 (C-5), 78. 2 (C-6), 45. 2 (C-7), 41. 2 (C-8), 50. 2 (C-9), 39. 7 (C-10), 32. 3 (C-11), 71. 0 (C-12), 48. 9 (C-13), 51. 8 (C-14), 31. 4 (C-15), 26. 6 (C-16), 50. 6 (C-17), 17. 4 (C-18), 17. 7 (C-19), 73. 0 (C-20), 22. 8 (C-21), 43. 2 (C-22), 22. 6 (C-23), 126. 1 (C-24), 130. 8 (C-25), 25. 8 (C-26), 17. 7 (C-27), 31. 8 (C-28), 16. 4 (C-29), 17. 1 (C-30), 106. 0 (C-1), 75. 5 (C-2), 80. 1 (C-3), 71. 9 (C-4), 79. 7 (C-5), 63. 2 (C-6)。以上的波谱数据与文献比较鉴定化合物为 20(R)-人参皂苷-Rh<sub>1</sub><sup>[3]</sup>, 即 6-O-β-D-glucopyranosyl-24-ene-dammar-3β,6α,12β,20R-tetraol。

化合物 : 白色粉末 (MeOH/H<sub>2</sub>O 冷干), C<sub>42</sub>H<sub>72</sub>O<sub>14</sub>, Liebermann-Burchard 反应阳性, FAB-MS (*m/z*): 801. 3 [M + H]<sup>+</sup>。<sup>13</sup>C-NMR (C<sub>5</sub>D<sub>5</sub>N, 150 MHz) δ: 39. 6 (C-1), 27. 8 (C-2), 78. 4 (C-3), 40. 1 (C-4), 60. 8 (C-5), 74. 2 (C-6), 46. 2 (C-7), 41. 2 (C-8), 50. 1 (C-9), 39. 7 (C-10), 32. 4 (C-11), 71. 2 (C-12), 48. 2 (C-13), 52. 2 (C-14), 31. 7 (C-15), 25. 5 (C-16), 49. 4 (C-17), 17. 8 (C-18), 17. 5 (C-19), 86. 7 (C-20), 27. 0 (C-21), 32. 8 (C-22), 28. 8 (C-23), 85. 6 (C-24), 70. 3 (C-25), 27. 2 (C-26), 27. 6 (C-27), 32. 1 (C-28), 16. 9 (C-29), 18. 1 (C-30), 102. 1 (C-1), 79. 5 (C-2), 78. 6 (C-3), 72. 4 (C-4), 78. 5 (C-5), 63. 0 (C-6), 101. 7 (C-1), 72. 6 (C-2), 72. 3 (C-3), 74. 2 (C-4), 69. 4 (C-5), 18. 7 (C-6)。以上数据与文献报道<sup>[10]</sup>的拟人参皂苷 F-11 的数据基本一致, 故确定化合物为拟人参皂苷 F-11, 即 6-O-α-L-rhamnopyranosyl-(1 → 2)-β-D-glucopyranosyl-dammar-20(24)-epoxy-3β,6α,12β,25-tetraol。

化合物 : 白色粉末, C<sub>38</sub>H<sub>64</sub>O<sub>10</sub>, Liebermann-Burchard 反应阳性, FAB-MS (*m/z*): 681. 3 [M +

H]<sup>+</sup>, 697. 3 [M + NH<sub>3</sub>]<sup>+</sup>。<sup>13</sup>C-NMR (C<sub>5</sub>D<sub>5</sub>N, 150 MHz) δ: 39. 4 (C-1), 27. 9 (C-2), 78. 6 (C-3), 40. 3 (C-4), 61. 4 (C-5), 79. 7 (C-6), 45. 5 (C-7), 41. 2 (C-8), 50. 2 (C-9), 39. 7 (C-10), 32. 4 (C-11), 71. 4 (C-12), 48. 4 (C-13), 51. 7 (C-14), 31. 6 (C-15), 27. 1 (C-16), 54. 8 (C-17), 17. 4 (C-18), 17. 7 (C-19), 73. 0 (C-20), 26. 8 (C-21), 35. 9 (C-22), 23. 0 (C-23), 126. 3 (C-24), 130. 8 (C-25), 25. 8 (C-26), 17. 9 (C-27), 32. 1 (C-28), 16. 5 (C-29), 17. 0 (C-30), 105. 9 (C-1), 75. 4 (C-2), 79. 2 (C-3), 71. 4 (C-4), 75. 1 (C-5), 65. 2 (C-6), 170. 9 (COCH<sub>3</sub>), 21. 0 (COCH<sub>3</sub>)。以上的波谱数据与文献中的 20(S)-人参皂苷 Rh<sub>1</sub>、人参皂苷 Rs<sub>6</sub> 及人参皂苷 Rh<sub>4</sub> 的数据相比较<sup>[4,9]</sup>, 基本确认化合物的结构为 6-O-β-D-(6'-acetyl)-glucopyranosyl-24-ene-dammar-3β,6α,12β,20S-tetraol。

#### 参考文献:

- [1] 中国药典[S]. 一部. 2005.
- [2] Park I H, Kim N Y, Han S B, *et al.* Three new dammarane glycoside from heat processed ginseng [J]. *Arch Pharm Res*, 2002, 25(4): 428-432.
- [3] 徐敏, 占扎君, 章小永. 人参果的化学成分研究[J]. *中草药*, 2007, 38(5): 667-669.
- [4] Park I H, Han S B, Kim J M, *et al.* Four new acetylated ginsenosides from processed ginseng (Sun Ginseng) [J]. *Arch Pharm Res*, 2002, 25(6): 837-841.
- [5] Wang J Y, Li X G, Zheng Y N, *et al.* Isoginsenoside-Rh<sub>3</sub>, a new triterpenoid saponin from the fruits of *Panax ginseng* C. A. Mey. [J]. *J Asian Nat Prod Res*, 2004, 6(4): 289-293.
- [6] Yoshikawa M, Sugimoto S, Nakamura S, *et al.* Medicinal flowers. XVI 1) New dammarane type triterpene tetraglycosides and gastroprotective principles from flower buds of *Panax ginseng* [J]. *Chem Pharm Bull*, 2007, 55: 1034-1038.
- [7] Nakamura S, Sugimoto S, Matsuda H. Medicinal flowers. XVII 1) New dammarane-type triterpene glycosides from flower buds of American Ginseng, *Panax quinquefolium* L. [J]. *Chem Pharm Bull*, 2007, 55: 1342-1348.
- [8] 魏均娴, 王良安, 杜华, 等. 三七绒根中皂苷 B1 及 B2 的分离和鉴定[J]. *药学报*, 1985, 20(4): 288-293.
- [9] 丛登立, 宋长春, 徐景达, 等. 西洋参叶中 20(S)-人参皂苷 Rh<sub>1</sub>、Rh<sub>2</sub> 和人参皂苷 Rh<sub>3</sub> 的分离与鉴定[J]. *中国药学杂志*, 2000, 35(2): 82-84.
- [10] Tanaka O, Morita T, Kasai R, *et al.* Study on saponins of rhizomes of *Panax pseudoginseng* subsp. *himalaicus* collected at Tzatogang and Pari-la, Bhutan Himalaya [J]. *Chem Pharm Bull*, 1985, 33(6): 2323-2330.