

人参茎叶中 1 个新三萜类天然产物

李珂珂^{1,2}, 杨秀伟^{1*}

1. 北京大学 天然药物及仿生药物国家重点实验室, 药学院天然药物学系, 北京 100191

2. 大连大学医学院, 辽宁 大连 116622

摘要: **目的** 研究人参 *Panax ginseng* 茎叶总皂苷中的化学成分。**方法** 采用硅胶柱色谱及半制备高效液相色谱等方法进行分离、纯化, 通过 NMR、MS 等谱学方法进行结构鉴定。**结果** 从人参茎叶的总皂苷提取物中分离鉴定了 9 个化合物, 分别为 3 β ,6 α ,12 β ,25-四羟基-达玛-*E*-20(22)-烯-6-*O*- α -L-吡喃鼠李糖基-(1 $\rightarrow$ 2)- β -D-吡喃葡萄糖苷(1)、三七皂苷 B₁(2)、3 β ,6 α ,12 β -达玛-*E*-20(22)-烯-3,6,12,25-四醇(3)、人参皂苷 Rk₃(4)、人参皂苷 Rh₄(5)、三七皂苷 T₂(6)、3 β ,6 α ,12 β -达玛-20(21),24-二烯-3,6,12-三醇(7)、人参皂苷 Rk₁(8) 和人参皂苷 Rg₅(9)。**结论** 化合物 1 为 1 个新的天然产物, 并首次全面报道了其 ¹H-NMR 谱数据; 其余化合物均为从人参茎叶中首次分离得到。

关键词: 人参茎叶; 人参皂苷; 3 β ,6 α ,12 β ,25-四羟基-达玛-*E*-20(22)-烯-6-*O*- α -L-吡喃鼠李糖基-(1 $\rightarrow$ 2)- β -D-吡喃葡萄糖苷; 人参皂苷 Rk₁; 人参皂苷 Rg₅

中图分类号: R284.1

文献标志码: A

文章编号: 0253-2670(2015)02-0169-05

DOI: 10.7501/j.issn.0253-2670.2015.02.003

A new triterpene natural product from stems and leaves of *Panax ginseng*

LI Ke-ke^{1,2}, YANG Xiu-wei¹

1. State Key Laboratory of Natural and Biomimetic Drugs, Department of Natural Medicines, School of Pharmaceutical Sciences, Peking University, Beijing 100191, China

2. Medical College, Dalian University, Dalian 116622, China

Abstract: **Objective** To study the chemical constituents of saponins in the stems and leaves of *Panax ginseng*. **Methods** The chemical constituents were isolated and purified by various chromatographic methods, and their structures were identified by NMR and MS data analysis. **Results** Nine compounds were isolated and identified as 3 β ,6 α ,12 β ,25-tetrahydroxy-dammar-*E*-20(22)-ene-6-*O*- α -L-rhamnopyranosyl-(1 $\rightarrow$ 2)- β -D-glucopyranoside (1), sanchinoside B₁ (2), 3 β ,6 α ,12 β -dammar-*E*-20(22)-ene-3,6,12,25-tetraol (3), ginsenoside Rk₃ (4), ginsenoside Rh₄ (5), notoginsenoside T₂ (6), 3 β ,6 α ,12 β -dammar-20(21),24-diene-3,6,12-triol (7), ginsenoside Rk₁ (8), and ginsenoside Rg₅ (9). **Conclusion** Compound 1 is a new natural product and the other eight compounds are all isolated from the stems and leaves of *P. ginseng* for the first time.

Key words: stems and leaves of *Panax ginseng*; ginsenoside; 3 β ,6 α ,12 β ,25-tetrahydroxy-dammar-*E*-20(22)-ene-6-*O*- α -L-rhamnopyranosyl-(1 $\rightarrow$ 2)- β -D-glucopyranoside; ginsenoside Rk₁; ginsenoside Rg₅

《中国药典》2010 年版一部在植物提取物项下记载了人参茎叶总皂苷提取物^[1], 作为人参皂苷的主要来源之一。由于人参茎叶中比人参根中总皂苷的量明显高, 且人参茎叶还是一种短期的可再生资源, 因此从人参茎叶中获得人参皂苷类化合物比从人参的其他部位相对比较容易。本课题组在前期研究中发现^[2-3], 人参茎叶中的皂苷类成分类型具有多

样性, 含有许多 C-17 侧链发生改变的皂苷类化合物, 这些成分有别于人参根中的皂苷成分, 为稀有四环三萜或人参皂苷。本实验从人参茎叶水提取物中分得的 9 个化合物皆属于此类, 分别鉴定为 3 β ,6 α ,12 β ,25-四羟基-达玛-*E*-20(22)-烯-6-*O*- α -L-吡喃鼠李糖基-(1 $\rightarrow$ 2)- β -D-吡喃葡萄糖苷 [3 β ,6 α ,12 β ,25-tetrahydroxy-dammar-*E*-20(22)-ene-6-*O*- α -L-rhamno-

收稿日期: 2014-10-27

基金项目: “十二五” 国家科技支撑计划项目 (2011BAI07B08); 辽宁省教育厅科学技术研究一般项目 (L2012439)

作者简介: 李珂珂 (1982—), 男, 博士研究生。

*通信作者 杨秀伟, 博士生导师。Tel: (010)82805106 E-mail: xwyang@bjmu.edu.cn

pyranosyl-(1→2)-β-*D*-glucopyranoside, **1**)、三七皂苷 B₁ (sanchinoside B₁, **2**)、3β,6α,12β-达玛-*E*-20(22)-烯-3,6,12,25-四醇 [3β,6α,12β-dammar-*E*-20(22)-ene-3,6,12,25-tetraol, **3**]、人参皂苷 Rk₃ (ginsenoside Rk₃, **4**)、人参皂苷 Rh₄ (ginsenoside Rh₄, **5**)、三七皂苷 T₂ (notoginsenoside T₂, **6**)、3β,6α,12β-达玛-20(21),24-二烯-3,6,12-三醇 [3β,6α,12β-dammar-20(21),24-diene-3,6,12-triol, **7**]、人参皂苷 Rk₁ (ginsenoside Rk₁, **8**) 和人参皂苷 Rg₅ (ginsenoside Rg₅, **9**)。化合物 **1** 为新天然产物,并首次全面报道了其 ¹H-NMR 谱数据;其他化合物均为首次从人参茎叶中分离得到。

1 仪器与材料

NMR 用 Bruker AV 400 型核磁共振波谱仪 (Bruker BioSpin AG Facilities, Fällanden, 瑞士) 测定;高分辨质谱 (HR-ESI-MS) 用 Bruker APEX IV FT-MS (7.0T) 仪 (Bruker Daltonics, Inc., Bremen, 德国) 测定,低分辨质谱 (ESI-TOF-MS) 用 MDS SCIEX API QSTAR 仪 (Applied Biosystems/MDS Sciex, Foster City, CA, 美国) 测定;红外光谱用 Nicolet NEXUES-470 FT-IR 仪 (Thermo Nicolet, Inc., Madison, WI, 美国) 测定, KBr 压片;旋光用 Autopol III 旋光计 (Rudolph Research Analytical, Flanders, NJ, 美国) 测定。半制备型高效液相色谱 (SP-HPLC) 仪为 CXTH 3000 型 (北京创新通恒科技发展有限公司), 配置 UV3000 检测器、P3050 二元泵、Daisogel C₁₈ 色谱柱 (250 mm×30 mm, 10 μm), 紫外检测波长为 203 nm, 体积流量为 15 mL/min。大孔吸附树脂用 Amberlite XAD-4 (20~60 目; Sigma 公司); 柱色谱硅胶 (200~300 目) 和薄层色谱硅胶板 GF₂₅₄ (0.20~0.25 mm) 均为青岛海洋化工厂产品;所用试剂为分析纯或色谱纯。

人参茎叶样品于 2008 年 8 月采自吉林省集安县,经北京大学杨秀伟教授鉴定为五加科 (Araliaceae) 人参属 *Panax* Linn. 植物人参 *Panax ginseng* C. A. Mey. 的茎和叶。凭证标本 (2008001) 存放于北京大学药学院天然药物及仿生药物国家重点实验室。

2 提取与分离

将干燥粉碎的人参茎叶粗粉 5 kg, 水加热回流提取 3 次, 加水量依次为原料的 20、15、10 倍量, 依次提取 3、2、1.5 h。合并提取液, 减压浓缩, 得浸膏 875 g, 然后用饱和的氯化钠溶液进行盐析^[4], 得到沉淀物 70 g, 即人参茎叶总皂苷。将其用水溶解后通过 Amberlite XAD-4 大孔吸附树脂柱, 用水

及 20%、40%、60%、80%、95% 乙醇水溶液梯度洗脱, 得到 6 个流分 Fr. 1~6。Fr. 3 (27 g) 经反复硅胶柱色谱, 三氯甲烷-甲醇-水 (6:1:0.1→3:1:0.1) 梯度洗脱, 再经 SP-HPLC 纯化, 从乙腈-水 (25:75) 洗脱部分得到化合物 **1** (15 mg); 从甲醇-水 (70:30) 洗脱部分得到化合物 **2** (10 mg)。Fr. 4 (18.5 g) 经反复硅胶柱色谱, 三氯甲烷-甲醇-水 (8:1:0.05→3:1:0.1) 梯度洗脱, 再经 SP-HPLC 纯化, 从乙腈-水 (30:70) 洗脱部分得到化合物 **3** (12 mg); 从乙腈-水 (45:55) 洗脱部分得到化合物 **4** (18 mg) 和 **5** (25 mg); 从乙腈-水 (35:65) 洗脱部分得到化合物 **6** (10 mg)。Fr. 5 (7.5 g) 经反复硅胶柱色谱, 三氯甲烷-甲醇 (15:1→5:1) 梯度洗脱, 再经 SP-HPLC 纯化, 从甲醇-水 (80:20) 洗脱部分得到化合物 **7** (25 mg)、**8** (18 mg) 和 **9** (12 mg)。

3 结构鉴定

3.1 新天然产物的结构解析

化合物 **1**: 白色粉末, 在薄层色谱 (TLC) 板上展开后喷雾 10% 硫酸乙醇试液显紫色斑点; Libermann-Burchard 反应阳性, Molish 反应阳性, 提示化合物 **1** 为三萜皂苷类化合物。 $[\alpha]_D^{20}$ -21.4° (c 0.1, MeOH); HR-ESI-MS 正离子模式给出准分子离子峰 m/z 785.504 6 $[M+H]^+$ (理论值 785.504 5, C₄₂H₇₃O₁₃), 结合 **1** 的 ¹³C-NMR (100 MHz, C₅D₅N) 谱, 确定分子式为 C₄₂H₇₂O₁₃。红外光谱在 3 417, 1 636, 1 078 cm⁻¹ 处有强吸收, 分别为羟基、双键和醚键特征吸收。¹H-NMR (400 MHz, C₅D₅N) 谱中, 双键区 δ_H 5.55 (1H, t, *J* = 6.9 Hz) 处出现 1 质子信号, 结合其 ¹³C-NMR 谱中 δ_C 139.5 和 125.5 处的信号, 提示双键不在 C-24 (25) 位^[5]。此外, 将化合物 **1** 与三七皂苷 B₁ (**2**) 的碳谱数据进行比较, 两者的苷元部分基本一致, 即说明双键位于 C-20 (22) 位。两者的差别在糖链部分, 化合物 **1** 比 **2** 多了 6 个碳信号, 且相对分子质量比化合物 **2** 大 146。经过与吡喃鼠李糖甲苷的数据对比, 确认化合物 **1** 的糖链多了一个吡喃鼠李糖基。化合物 **1** 的 ¹³C-NMR 谱中, 吡喃葡萄糖基的 C-2' 向低场位移至 δ_C 79.4, 且在远程相关 (HMBC) 谱中吡喃鼠李糖基的端基质子 δ_H 6.60 (1H, brs) 与 δ_C 79.4 相关, 说明吡喃鼠李糖基连接在吡喃葡萄糖基的 C-2 位上。由于 C-21 的化学位移值为 δ_C 13.0^[2,6], 证明 C-20 (22) 的双键为 *E* 构型 (如果为 *Z* 构型, C-21 的化学位移值出现在 δ_C 27 左右)。综上分析, 化合物 **1** 鉴定为 3β,6α,12β,25-

四羟基-达玛-*E*-20(22)-烯-6-*O*- α -*L*-吡喃鼠李糖基-(1 $\rightarrow$ 2)- β -*D*-吡喃葡萄糖苷, 结构见图 1。通过 2D NMR 谱, 进行了化合物 1 的碳氢波谱数据全归属, 并首次全面报道了其 ^1H -NMR 谱数据(表 1)。经文献查阅, 化合物 1 的首次发现是从人参皂苷 Re 的兰色犁头霉 *Absidia coerulea* (AS 3.3389) 转化产物中分离得到^[7]。因此, 鉴定其为新的天然产物。

3.2 已知化合物的结构鉴定

化合物 2~9 在 TLC 板上展开后喷雾 10%硫酸乙醇试液皆显紫色斑点; Libermann-Burchard 反应皆呈阳性。

化合物 2: 白色无定形粉末, 分子式为 $\text{C}_{36}\text{H}_{62}\text{O}_9$ 。ESI-TOF-MS m/z : 661.6 $[\text{M}+\text{Na}]^+$, 637.7 $[\text{M}-\text{H}]^-$ 。 ^1H -NMR (400 MHz, $\text{C}_5\text{D}_5\text{N}$) δ : 5.68 (1H, t, $J = 7.4$ Hz, H-22), 5.02 (1H, d, $J = 7.0$ Hz, Glc-H-1), 2.07 (3H, s, H-28), 1.86 (3H, s, H-21), 1.81 (3H, s, H-29), 1.61 (3H, s, H-27), 1.34 (3H, s, H-26), 1.23 (3H, s, H-18), 1.04 (3H, s, H-19), 0.83 (3H, s, H-30); ^{13}C -NMR (100 MHz, $\text{C}_5\text{D}_5\text{N}$) 数据见表 2、3。参考

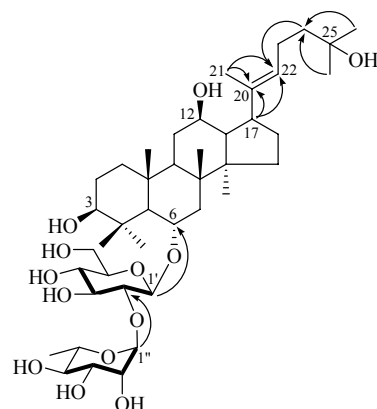


图 1 化合物 1 的结构式和主要的 HMBC 相关 ($\text{H} \rightarrow \text{C}$)

Fig. 1 Structure and key HMBC correlations ($\text{H} \rightarrow \text{C}$) of compound 1

文献报道^[8], 鉴定化合物 2 为三七皂苷 B_1 。

化合物 3: 白色无定形粉末, 分子式为 $\text{C}_{30}\text{H}_{52}\text{O}_4$ 。ESI-TOF-MS m/z : 499.5 $[\text{M}+\text{Na}]^+$ 。 ^1H -NMR (400 MHz, $\text{C}_5\text{D}_5\text{N}$) δ : 5.60 (1H, t, $J = 7.1$ Hz, H-22), 1.99 (3H, s, H-28), 1.82 (3H, s, H-21), 1.45 (3H, s, H-27), 1.35 (3H, s, H-29), 1.35 (3H, s, H-26),

表 1 化合物 1 的 NMR 数据

Table 1 NMR data of compound 1

碳位	δ_{H}	δ_{C}	碳位	δ_{H}	δ_{C}
1	0.92 (1H, m), 1.59 (1H, brd, $J = 12.0$ Hz)	39.5	23	2.26 (1H, m), 2.42 (1H, m)	23.7
2	1.76 (1H, m), 1.85 (1H, m)	28.7	24	1.65 (1H, m), 1.84 (1H, m)	44.3
3	3.47 (1H, dd, $J = 10.2, 5.3$ Hz)	78.3	25	—	69.5
4	—	40.0	26	1.36 (3H, s)	29.7
5	1.19 (1H, d, $J = 9.6$ Hz)	60.8	27	1.39 (3H, s)	29.9
6	4.56 (1H, dd, $J = 9.6, 2.5$ Hz)	74.4	28	2.11 (3H, s)	32.1
7	1.96 (1H, m), 2.24 (1H, brd, $J = 9.6$ Hz)	46.2	29	1.36 (3H, s)	17.6
8	—	41.4	30	0.96 (3H, s)	16.9
9	1.54 (1H, m)	50.1	Glc		
10	—	39.7	1'	5.25 (1H, d, $J = 7.2$ Hz)	101.8
11	1.32 (1H, m), 2.03 (1H, m)	32.2	2'	4.35 (1H, m)	79.4
12	3.76 (1H, m)	72.6	3'	4.26 (1H, m)	78.6
13	2.03 (1H, m)	50.6	4'	4.17 (1H, m)	72.4
14	—	50.8	5'	3.91 (1H, m)	78.3
15	1.02 (1H, m), 1.44 (1H, m)	32.6	6'	4.51 (1H, brd, $J = 11.2$ Hz), 4.63 (1H, m)	63.1
16	1.23 (1H, m), 1.74 (1H, m)	27.7	Rha		
17	2.75 (1H, m)	50.4	1''	6.60 (1H, brs)	101.9
18	1.25 (3H, s)	17.1	2''	4.80 (1H, brs)	72.3
19	0.97 (3H, s)	17.7	3''	4.66 (1H, m)	72.6
20	—	139.5	4''	4.34 (1H, m)	74.1
21	1.80 (3H, s)	13.0	5''	4.95 (1H, m)	69.4
22	5.55 (1H, t, $J = 13.6, 6.9$ Hz)	125.5	6''	1.77 (3H, d, $J = 6.2$ Hz)	18.7

1.16 (3H, s, H-18), 1.02 (3H, s, H-19), 0.97 (3H, s, H-30); ^{13}C -NMR (100 MHz, $\text{C}_5\text{D}_5\text{N}$) 数据见表 2。参照文献报道^[7-8], 鉴定化合物 **3** 为 3 β ,6 α ,12 β -达玛-*E*-20(22)-烯-3,6,12,25-四醇, 即化合物 **1** 和 **2** 的苷元。

化合物 **4**: 白色无定形粉末, 分子式为 $\text{C}_{36}\text{H}_{60}\text{O}_8$ 。ESI-TOF-MS m/z : 1 258.9 $[\text{2M}+\text{NH}_4]^+$, 1 263.8 $[\text{2M}+\text{Na}]^+$ 。 ^1H -NMR (400 MHz, $\text{C}_5\text{D}_5\text{N}$) δ : 5.28 (1H, t, $J=6.8$ Hz, H-24), 5.11 (1H, brs, H-21a), 4.88 (1H, brs, H-21b), 5.04 (1H, d, $J=7.7$ Hz, Glc-H-1), 2.07 (3H, s, H-28), 1.65 (3H, s, H-26), 1.60 (3H, s, H-27), 1.58 (3H, s, H-29), 1.22 (3H, s, H-18), 1.03 (3H, s, H-19), 0.82 (3H, s, H-30); ^{13}C -NMR (100 MHz, $\text{C}_5\text{D}_5\text{N}$) 数据见表 2、3。参考文献报道^[9], 鉴定化合物 **4** 为人参皂苷 Rk₃。

化合物 **5**: 白色无定形粉末, 分子式为

$\text{C}_{36}\text{H}_{60}\text{O}_8$ 。ESI-TOF-MS m/z : 1 263.8 $[\text{2M}+\text{Na}]^+$ 。 ^1H -NMR (400 MHz, $\text{C}_5\text{D}_5\text{N}$) δ : 5.47 (1H, t, $J=6.9$ Hz, H-22), 5.21 (1H, t, $J=7.2$ Hz, H-24), 5.02 (1H, d, $J=7.7$ Hz, Glc-H-1), 2.07 (3H, s, H-28), 1.79 (3H, s, H-21), 1.60 (3H, s, H-26), 1.60 (3H, s, H-27), 1.56 (3H, s, H-29), 1.22 (3H, s, H-18), 1.03 (3H, s, H-19), 0.81 (3H, s, H-30); ^{13}C -NMR (100 MHz, $\text{C}_5\text{D}_5\text{N}$) 数据见表 2、3。参照文献报道^[10], 鉴定化合物 **5** 为人参皂苷 Rh₄。

化合物 **6**: 白色无定形粉末, 分子式为 $\text{C}_{37}\text{H}_{62}\text{O}_{10}$ 。ESI-TOF-MS m/z : 689.6 $[\text{M}+\text{Na}]^+$, 665.6 $[\text{M}-\text{H}]^-$ 。 ^1H -NMR (400 MHz, $\text{C}_5\text{D}_5\text{N}$) δ : 5.72 (1H, m, H-22), 5.04 (1H, d, $J=7.7$ Hz, Glc-H-1), 3.46 (3H, s, -OCH₃), 2.08 (3H, s, H-28), 1.91 (3H, s, H-21), 1.61

表 2 化合物 2~9 苷元部分的 ^{13}C -NMR 数据
Table 2 ^{13}C -NMR data of aglycone of compounds 2—9

碳位	2	3	4	5	6	7	8	9
1	39.5	39.4	39.5	39.5	39.5	39.4	39.3	39.3
2	28.7	28.2	28.0	28.8	28.0	28.2	26.8	26.8
3	78.5	78.4	78.6	78.6	78.6	78.4	89.0	89.0
4	40.3	40.4	40.4	40.4	40.4	40.4	39.8	39.8
5	61.4	61.9	61.5	61.5	61.5	61.9	56.5	56.5
6	80.0	67.7	80.1	80.1	80.1	67.7	18.5	18.5
7	45.3	47.7	45.4	45.4	45.4	47.7	35.4	35.4
8	41.3	41.5	41.3	41.4	41.4	41.4	40.2	40.3
9	50.1	50.5	50.7	50.6	50.9	50.6	48.3	50.9
10	39.7	39.5	39.8	39.8	39.8	39.5	37.1	37.1
11	32.2	32.7	32.8	32.6	32.9	32.8	32.6	32.3
12	71.8	72.6	72.5	72.6	72.2	72.5	72.5	72.6
13	50.6	50.7	52.1	50.4	50.7	52.2	52.5	50.5
14	50.8	50.9	51.2	50.7	50.9	51.2	51.3	51.1
15	32.5	32.3	32.5	32.3	32.6	32.7	32.7	32.7
16	27.8	32.0	30.7	27.5	29.1	30.8	30.8	28.0
17	50.4	50.5	48.3	50.9	51.2	48.3	50.9	50.8
18	16.8	16.5	17.4	17.4	17.4	17.5	15.8	16.5
19	17.6	17.1	17.8	17.8	17.8	17.7	16.5	16.6
20	139.5	139.5	155.5	140.2	146.8	155.5	155.6	140.2
21	13.0	13.1	108.2	13.1	14.0	108.2	108.2	13.2
22	125.5	125.7	33.8	123.2	123.6	33.9	33.9	123.2
23	23.6	23.7	27.1	28.0	78.0	27.1	27.1	27.5
24	44.2	44.3	125.4	123.5	65.7	125.4	125.4	123.5
25	69.5	69.5	131.2	131.5	58.7	131.3	131.2	131.3
26	29.7	29.8	25.8	25.7	24.7	25.8	25.8	25.7
27	29.9	30.0	17.4	17.8	19.3	17.8	17.8	17.8
28	31.6	28.8	31.7	31.7	31.8	31.9	28.2	28.2
29	17.3	17.7	16.4	16.4	16.4	16.5	16.6	15.9
30	16.3	17.5	16.8	16.8	16.8	17.1	17.0	17.1
23-OCH ₃					55.7			

表3 化合物2、4~6、8和9糖链部分的¹³C-NMR数据
Table 3 ¹³C-NMR of sugar of compounds 2, 4—6, 8, and 9

碳位	2	4	5	6	碳位	8	9
6-Glc					3-Glc		
1'	105.9	106.0	106.0	106.1	1'	105.2	105.2
2'	75.4	75.5	75.5	75.5	2'	83.6	83.6
3'	79.5	79.7	79.7	79.7	3'	78.3	78.3
4'	72.5	71.9	71.9	71.9	4'	71.7	71.7
5'	78.0	78.1	78.2	78.2	5'	78.0	78.0
6'	63.0	63.1	63.1	63.1	6'	62.8	62.8
					1''	106.1	106.1
					2''	77.2	77.2
					3''	78.4	78.4
					4''	71.7	71.7
					5''	78.1	78.2
					6''	62.9	62.9

(3H, s, H-29), 1.43 (3H, s, H-27), 1.33 (3H, s, H-26), 1.26 (3H, s, H-18), 1.05 (3H, s, H-19), 0.84 (3H, s, H-30); ¹³C-NMR (100 MHz, C₅D₅N) 数据见表2、3。参照文献报道^[11], 鉴定化合物6为三七皂苷T₂。

化合物7: 白色无定形粉末, 分子式为C₃₀H₅₀O₃。ESI-TOF-MS *m/z*: 497.5 [M+K]⁺。¹H-NMR (400 MHz, C₅D₅N) δ: 5.29 (1H, m, H-24), 5.14 (1H, brs, H-21a), 4.90 (1H, brs, H-21b), 1.99 (3H, s, H-28), 1.66 (3H, s, H-26), 1.59 (3H, s, H-27), 1.44 (3H, s, H-29), 1.16 (3H, s, H-18), 1.01 (3H, s, H-19), 0.97 (3H, s, H-30); ¹³C-NMR (100 MHz, C₅D₅N) 数据见表2。参照文献报道^[12], 鉴定化合物7为3β,6α,12β-达玛-20(21),24-二烯-3,6,12-三醇, 即化合物4的苷元。

化合物8: 白色无定形粉末, 分子式为C₄₂H₇₀O₁₂。ESI-TOF-MS *m/z*: 784.5 [M+NH₄]⁺, 1533.9 [2M+H]⁺, 1551.0 [2M+NH₄]⁺。¹H-NMR (400 MHz, C₅D₅N) δ: 5.28 (1H, m, H-24), 5.14 (1H, brs, H-21a), 4.90 (1H, brs, H-21b), 5.36 (1H, d, *J* = 8.0 Hz, Glc-H-1''), 4.90 (1H, d, *J* = 7.5 Hz, Glc-H-1'), 1.65 (3H, s, H-18), 1.56 (3H, s, H-26), 1.29 (3H, s, H-27), 1.10 (3H, s, H-28), 1.01 (3H, s, H-29), 0.95 (3H, s, H-30), 0.81 (3H, s, H-19); ¹³C-NMR (100 MHz, C₅D₅N) 数据见表2、3。参照文献报道^[9], 鉴定化合物8为人参皂苷Rk₁。

化合物9: 白色无定形粉末, 分子式为C₄₂H₇₀O₁₂。ESI-TOF-MS *m/z*: 767.5 [M+H]⁺, 784.5 [M+NH₄]⁺, 789.5 [M+Na]⁺。¹H-NMR (400 MHz,

C₅D₅N) δ: 5.49 (1H, t, *J* = 6.4 Hz, H-22), 5.21 (1H, t, *J* = 6.9 Hz, H-24), 5.36 (1H, d, *J* = 7.8 Hz, Glc-H-1''), 4.91 (1H, d, *J* = 7.6 Hz, Glc-H-1'), 1.81 (3H, s, H-21), 1.61 (3H, s, H-26), 1.57 (3H, s, H-27), 1.28 (3H, s, H-28), 1.10 (3H, s, H-18), 1.01 (3H, s, H-19), 0.95 (3H, s, H-30), 0.81 (3H, s, H-19); ¹³C-NMR (100 MHz, C₅D₅N) 数据见表2、3。参照文献报道^[13], 鉴定化合物9为人参皂苷Rg₅。

参考文献

- [1] 中国药典 [S]. 一部. 2010.
- [2] Li K K, Yao C M, Yang X W. Four new dammarane-type triterpene saponins from the stems and leaves of *Panax ginseng* and their cytotoxicity on HL-60 cells [J]. *Planta Med*, 2012, 78(2): 189-192.
- [3] Li K K, Yang X W. Minor triterpene compounds from the stems and leaves of *Panax ginseng* [J]. *Fitoterapia*, 2012, 83(6): 1030-1035.
- [4] 李龙云, 田建明, 金毅. 人参皂苷Rg₂的制备方法, 其药物组合物及在制药中的应用: 中国, 100378119. [P]. 2006-04-26.
- [5] 杨秀伟. 20(R)和20(S)-人参皂苷-Rg₂碳氢NMR信号全指定 [J]. 波谱学杂志, 2000, 17(1): 9-15.
- [6] Dou D Q, Chen Y J, Liang L H, et al. Six new dammarane-type triterpene saponins from the leaves of *Panax ginseng* [J]. *Chem Pharm Bull*, 2001, 49(4): 442-446.
- [7] Chen G T, Yang M, Lu Z Q, et al. Microbial transformation of 20(S)-protopanaxatriol-type saponins by *Absidia coerulea* [J]. *J Nat Prod*, 2007, 70(7): 1203-1206.
- [8] 贾继明, 王宗权. 西洋参总皂苷乙酸水解产物的化学成分研究 (I) [J]. 中草药, 2009, 40(8): 1204-1207.
- [9] Park I H, Kim N Y, Han S B, et al. Three new dammarane glycosides from heat processed ginseng [J]. *Arch Pharm Res*, 2002, 25(4): 428-432.
- [10] Baek N I, Kim D S, Lee Y H, et al. Ginsenoside Rh₄, A genuine dammarane glycoside from Korean red ginseng [J]. *Planta Med*, 1996, 62(1): 86-87.
- [11] Teng R W, Li H Z, Zhang X M, et al. Two new dammarane glycosides from the acid hydrolysis product of *Panax notoginseng* [J]. *Chin Chem Lett*, 2001, 12(3): 239-242.
- [12] 马双刚, 姜永涛, 宋少江, 等. 西洋参茎叶总皂苷碱降解成分 [J]. 药学报, 2005, 40(10): 924-930.
- [13] Kim S I, Park J H, Ryu J H, et al. Ginsenoside Rg₅, a genuine dammarane glycoside from Korean red ginseng [J]. *Arch Pharm Res*, 1996, 19(6): 551-553.