

人参果梗的化学成分研究

韩文敬¹, 陆仕坤^{2,3}, 文海丽¹, 许丽¹, 金建明^{1*}, 唐双焱²

1. 北京工商大学 植物资源研究开发北京市重点实验室, 北京 100048

2. 中国科学院微生物研究所 中国科学院微生物生理与代谢工程重点实验室, 北京 100101

3. 中国科学院大学, 北京 100049

摘要: 目的 对人参 *Panax ginseng* 果梗的化学成分进行研究。方法 采用硅胶柱色谱和反相硅胶制备液相方法进行分离纯化, 通过 ¹H-NMR 和 ¹³C-NMR 波谱方法分析鉴定化合物结构。结果 从人参果梗的乙醇提取物中分离纯化得到 28 个化合物, 分别鉴定为 20(*S*)-原人参三醇 (1)、20(*S*)-原人参二醇 (2)、20(*S*)-达玛-24-烯-3-酮-6 α ,12 β ,20-三醇 (3)、(20*S*,23*E*)-达玛-23-烯-3 β ,6 α ,12 β ,20,25-五醇 (4)、(20*S*,24*R*)-达玛-26-烯-3 β ,6 α ,12 β ,20,24-五醇 (5)、20(*R*)-达玛烷-3-酮-6 α ,12 β ,20,25-四醇 (6)、人参皂苷 Rk₂ (7)、20(*R*)-达玛烷-24(25)-环氧-3 β ,6 α ,12 β ,20-四醇 (8)、人参皂苷 CK (9)、20(*S*)-达玛烷-3 β ,6 α ,12 β ,20,25-五醇 (10)、人参皂苷 Rh₄ (11)、20(*S*)-达玛烷-3 β ,12 β ,20,25-四醇 (12)、20(*S*)-达玛烷-3 β ,6 α ,12 β ,20,24-五醇 (13)、20(*R*)-达玛烷-3 β ,6 α ,12 β ,20,25-五醇 (14)、拟人参皂苷 RT₅ (15)、人参皂苷 Rh₁ (16)、人参皂苷 Rh₃ (17)、20(*S*)-达玛烷-3 β ,12 β ,20,25-四醇-3-*O*- β -D-吡喃葡萄糖苷 (18)、20(*S*)-异人参皂苷 Rh₃ (19)、人参皂苷 Rg₁ (20)、人参皂苷 Y (21)、人参皂苷 Rd (22)、人参皂苷 Ia (23)、20(*S*)-达玛烷-3 β ,12 β ,20,25-四醇-3-*O*- β -D-吡喃葡萄糖基-(1 $\rightarrow$ 2)-*O*- β -D-吡喃葡萄糖苷 (24)、人参皂苷 Rg₂ (25)、三七皂苷 Fe (26)、人参皂苷 Re (27) 和人参皂苷 Rb₁ (28)。结论 化合物 4~6、8、10、12、13 和 21 是首次从人参中分离得到。

关键词: 人参; 果梗; 人参皂苷; (20*S*,23*E*)-达玛-23-烯-3 β ,6 α ,12 β ,20,25-五醇; 20(*R*)-达玛烷-3-酮-6 α ,12 β ,20,25-四醇; 人参皂苷 Y

中图分类号: R284.1 文献标志码: A 文章编号: 0253-2670(2018)08-1751-10

DOI: 10.7501/j.issn.0253-2670.2018.08.003

Chemical constituents from fruit pedicels of *Panax ginseng*

HAN Wen-jing¹, LU Shi-kun^{2,3}, WEN Hai-li¹, XU Li¹, JIN Jian-ming¹, TANG Shuang-yan²

1. Beijing Key Laboratory of Plant Resources Research and Development, Beijing Technology and Business University, Beijing 100048, China

2. CAS Key Laboratory of Microbial Physiological and Metabolic Engineering, Institute of Microbiology, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100101, China

3. University of Chinese Academy of Science, Beijing 100049, China

Abstract: Objective To investigate the chemical constituents of the fruit pedicels of *Panax ginseng*. **Methods** The compounds were purified by silica gel column chromatography and preparative reverse-phase high performance liquid chromatography. Their structures were elucidated on the basis of spectroscopic analyses. **Results** Twenty-eight compounds were isolated from the total extract of the fruit pedicels of *P. ginseng*. They were identified as 20(*S*)-protopanaxatriol (1), 20(*S*)-protopanaxadiol (2), 20(*S*)-dammar-24-ene-3-one-6 α ,12 β ,20-triol (3), (20*S*,23*E*)-dammar-23-ene-3 β ,6 α ,12 β ,20,25-pentol (4), (20*S*,24*R*)-dammar-26-ene-3 β ,6 α ,12 β ,20,24-tetrol (5), 20(*R*)-dammar-3-one-6 α ,12 β ,20,25-tetrol (6), ginsenoside Rk₂ (7), 20(*R*)-dammar-24(25)-epoxy-3 β ,6 α ,12 β ,20-tetrol (8), ginsenoside CK (9), 20(*S*)-dammar-3 β ,6 α ,12 β ,20,25-pentol (10), ginsenoside Rh₄ (11), 20(*S*)-dammar-3 β ,12 β ,20,25-tetrol (12), 20(*S*)-dammar-3 β ,6 α ,12 β ,20,24-pentol (13), 20(*R*)-dammar-3 β ,6 α ,12 β ,20,25-pentol (14), pseudoginsenoside RT₅ (15), ginsenoside Rh₁ (16), ginsenoside Rh₃ (17), 20(*S*)-dammar-3 β ,12 β ,20,25-tetrol-3-*O*- β -D-glucopyranoside (18), 20(*S*)-isoginsenoside Rh₃ (19), ginsenoside Rg₁ (20), ginsenoside Y (21), ginsenoside Rd (22), ginsenoside Ia (23), 20(*S*)-dammar-3 β ,12 β ,20,25-tetrol-3-*O*- β -D-

收稿日期: 2017-12-01

基金项目: 国家自然科学基金资助项目 (31160017); 北京市自然科学基金资助项目 (2142012); 大学生科研与创业行动计划 (201710011115)

作者简介: 韩文敬, 男, 硕士研究生, 主要从事天然产物化学和生物合成研究。

*通信作者 金建明, 男, 博士, 教授。E-mail: jinjianming@btbu.edu.cn

glucopyranosyl-(1→2)-*O*-β-*D*-glucopyranoside (**24**), ginsenoside Rg₂ (**25**), notoginsenoside Fe (**26**), ginsenoside Re (**27**), and ginsenoside Rb₁ (**28**), respectively. **Conclusion** Among them, compounds **4**—**6**, **8**, **10**, **12**, **13**, and **21** are isolated from *P. ginseng* for the first time.

Key words: *Panax ginseng* C. A. Meyer; fruit pedicels; ginsenosides; (2*S*,23*E*)-dammar-23-ene-3β,6α,12β,20,25-pentol; 20(*R*)-dammar-3-one-6α,12β,20,25-tetrol; ginsenoside Y

人参 *Panax ginseng* C. A. Meyer 为五加科人参属多年生草本植物。人参被用作名贵的传统中药已经超过 2 000 多年^[1-2], 具有降低血糖、控制肝指数和肝功能、调节荷尔蒙和调节血压等功能。人参的主要药用效果是补充能量、增强身体抵抗力、增强免疫反应等^[3]。人参广泛的生物活性和独特的药理作用使其受到广泛深入的研究, 包括人参各个部位的化学成分组成、人参皂苷的药理作用、高生物活性稀有人参皂苷的高效转化等。迄今, 已从人参中分离鉴定了 200 多个三萜类化合物^[4-6]。研究表明人参的不同部位含有不同的人参皂苷, 不同部位的药理作用也不一样^[7]。

人参在我国的东北三省已经被广泛人工栽培。人参果梗是人参种子加工后的副产品, 在东北地区具有丰富的资源。早期, 人参果梗被大量丢弃。近年来发现人参果梗富含人参皂苷, 因此一些企业大规模收购人参果梗, 并对其总皂苷进行提取。提取的总皂苷作为人参果苷进行销售。而对人参果梗中的人参皂苷成分研究却不多^[8], 因此本研究采用硅胶柱色谱、制备液相等方法对人参果梗总皂苷进行分离, 从人参果梗的乙醇提取物中分离纯化得到 28 个化合物, 分别鉴定为 20(*S*)-原人参三醇 [20(*S*)-protopanaxatriol, **1**]、20(*S*)-原人参二醇 [20(*S*)-protopanaxadiol, **2**]、20(*S*)-达玛-24-烯-3-酮-6α,12β,20-三醇 [20(*S*)-dammar-24-ene-3-one-6α,12β,20-triol, **3**]、(2*S*,23*E*)-达玛-23-烯-3β,6α,12β,20,25-五醇 [(2*S*,23*E*)-dammar-23-ene-3β,6α,12β,20,25-pentol, **4**]、(2*S*,24*R*)-达玛-26-烯-3β,6α,12β,20,24-五醇 [(2*S*,24*R*)-dammar-26-ene-3β,6α,12β,20,24-tetrol, **5**]、20(*R*)-达玛烷-3-酮-6α,12β,20,25-四醇 [20(*R*)-dammar-3-one-6α,12β,20,25-tetrol, **6**]、人参皂苷 Rk₂ (ginsenoside Rk₂, **7**)、20(*R*)-达玛烷-24(25)-环氧-3β,6α,12β,20-四醇 [20(*R*)-dammar-24(25)-epoxy-3β,6α,12β,20-tetrol, **8**]、人参皂苷 CK (ginsenoside CK, **9**)、20(*S*)-达玛烷-3β,6α,12β,20,25-五醇 [20(*S*)-dammar-3β,6α,12β,20,25-pentol, **10**]、人参皂苷 Rh₄ (ginsenoside Rh₄, **11**)、20(*S*)-达玛烷-3β,12β,20,25-

四醇 [20(*S*)-dammar-3β,12β,20,25-tetrol **12**]、20(*S*)-达玛烷-3β,6α,12β,20,24-五醇 [20(*S*)-dammar-3β,6α,12β,20,24-pentol, **13**]、20(*R*)-达玛烷-3β,6α,12β,20,25-五醇 [20(*R*)-dammar-3β,6α,12β,20,25-pentol, **14**]、拟人参皂苷 RT₅ (pseudoginsenoside RT₅, **15**)、人参皂苷 Rh₁ (ginsenoside Rh₁, **16**)、人参皂苷 Rh₃ (ginsenoside Rh₃, **17**)、20(*S*)-达玛烷-3β,12β,20,25-四醇-3-*O*-β-*D*-吡喃葡萄糖苷 [20(*S*)-dammar-3β,12β,20,25-tetrol-3-*O*-β-*D*-glucopyranoside, **18**]、20(*S*)-异人参皂苷 Rh₃ [20(*S*)-isoginsenoside Rh₃, **19**]、人参皂苷 Rg₁ (ginsenoside Rg₁, **20**)、人参皂苷 Y (ginsenoside Y, **21**)、人参皂苷 Rd (ginsenoside Rd, **22**)、人参皂苷 Ia (ginsenoside Ia, **23**)、20(*S*)-达玛烷-3β,12β,20,25-四醇-3-*O*-β-*D*-吡喃葡萄糖基-(1→2)-*O*-β-*D*-吡喃葡萄糖苷 [20(*S*)-dammar-3β,12β,20,25-tetrol-3-*O*-β-*D*-glucopyranosyl-(1→2)-*O*-β-*D*-glucopyranoside, **24**]、人参皂苷 Rg₂ (ginsenoside Rg₂, **25**)、三七皂苷 Fe (notoginsenoside Fe, **26**)、人参皂苷 Re (ginsenoside Re, **27**) 和人参皂苷 Rb₁ (ginsenoside Rb₁, **28**)。化合物 **4**~**6**、**8**、**10**、**12**、**13** 和 **21** 是首次从人参中分离得到。

1 仪器与材料

Bruker Avance III 400 MHz 型核磁共振波谱仪 (瑞士); LC3000 型高效液相色谱仪 (北京创新通恒科技有限公司); 柱色谱硅胶 (60~100 目) 和薄层色谱硅胶板 H (青岛海洋化工有限公司); RP-C₁₈ 反相硅胶和 RP-C₁₈ 反相薄层色谱硅胶板 (德国默克公司)。

乙醇为工业级, 二氯甲烷和甲醇为分析纯 (天津致远化学试剂有限公司)。人参果梗于 2014 年 9 月购自吉林省白山市抚松万良人参交易市场。经中央民族大学民族植物学实验室龙春林教授鉴定, 确定为五加科植物人参 *Panax ginseng* C. A. Meyer 的果梗。

2 提取与分离

人参果梗 (20 kg) 粉碎后用 75% 乙醇浸泡提取, 真空浓缩后的溶液倒入大孔吸附树脂 D101, 水洗后

再用80%乙醇洗脱,乙醇洗脱液真空浓缩干燥后得约400 g人参果梗总皂苷。

人参果梗总皂苷400 g拌样后经硅胶柱色谱,二氯甲烷-甲醇梯度洗脱分为6个部分(Fr. 1~6)。各个部分再经过反复硅胶柱色谱和RP-C₁₈柱色谱分离纯化得到各化合物。Fr. 1(61.7 g)经硅胶柱色谱分离,以二氯甲烷-甲醇溶液(100:1→20:1)梯度洗脱得到Fr. 11(5.5 g)、Fr. 12(9.0 g)、Fr. 13(5.0 g)、Fr. 14(3.6 g)、Fr. 15(6.5 g)。Fr. 11(5.5 g)经反相制备液相色谱,以55%甲醇水溶液等度洗脱得到化合物**1**(3.530 g)。Fr. 12(9.0 g)经反相制备液相色谱,以70%~80%甲醇水溶液梯度洗脱纯化得到化合物**2**(0.305 g)和**3**(0.075 g)。Fr. 13(5.0 g)先经反相制备液相色谱,以55%~60%甲醇水溶液梯度洗脱,再经硅胶柱色谱以二氯甲烷-甲醇(50:3)洗脱纯化得到化合物**4**(0.085 g)。Fr. 14(3.6 g)经反相制备液相以35%~75%甲醇水溶液梯度洗脱纯化得到化合物**5**(0.040 g)、**6**(0.215 g)和**7**(0.015 g)。Fr. 15(6.5 g)经反相制备液相色谱以40%和75%甲醇水溶液等度洗脱纯化分别得到化合物**8**(0.098 g)和**9**(0.105 g)。Fr. 2(28.9 g)经硅胶柱色谱,以二氯甲烷-甲醇(100:1→10:1)梯度洗脱得到Fr. 21(1.8 g)和Fr. 22(12.7 g)。Fr. 21再经反相制备液相色谱,以50%、55%、75%甲醇水溶液等度洗脱纯化分别得到化合物**10**(0.109 g)、**11**(0.109 g)和**12**(0.096 g)。Fr. 22经反相制备液相色谱,以30%、35%、50%、55%、60%、75%和85%甲醇水溶液等度洗脱纯化分别得到化合物**13**(0.017 g)、**14**(0.015 g)、**15**(0.037 g)、**16**(0.570 g)、**17**(0.126 g)、**18**(0.028 g)和**19**(0.050 g)。Fr. 3部分经反相制备液相色谱,以35%、65%甲醇水溶液等度洗脱分别得到Fr. 31(2.35 g)和Fr. 32(3.23 g);Fr. 31再经硅胶柱色谱,以二氯甲烷-甲醇(10:1→8:1)梯度洗脱得到化合物**20**(0.112 g);Fr. 32部分经反相制备液相色谱,以二氯甲烷-甲醇(14:1→12:1)梯度洗脱纯化得到化合物**21**(0.030 g)和**22**(0.520 g)。Fr. 4(25.0 g)经反相制备液相色谱,以35%、55%甲醇水溶液等度洗脱得到Fr. 41(1.89 g)和Fr. 42(1.06 g);Fr. 41经硅胶柱色谱,以二氯甲烷-甲醇(10:1)等度洗脱纯化得到化合物**23**(0.095 g);Fr. 42经硅胶柱色谱,以二氯甲烷-甲醇(12:1)等度洗脱,得到化合物**24**(0.341 g)。Fr. 5(7.0 g)经反相制备液相色谱,经50%~

70%甲醇水梯度洗脱得到Fr. 51(1.18 g)和Fr. 52(2.62 g);Fr. 51经硅胶柱色谱,以二氯甲烷-甲醇(10:1.5)等度洗脱,得到化合物**25**(0.400 g);Fr. 52(2.65 g)经硅胶柱色谱,以二氯甲烷-甲醇(8:1)洗脱纯化得到化合物**26**(0.148 g)。Fr. 6(19.0 g)经反相制备液相色谱,经30%、50%甲醇水等度洗脱得到Fr. 61(12.60 g)和Fr. 62(1.04 g);Fr. 61再经硅胶柱色谱,分别以二氯甲烷-甲醇溶液(7:1、5:1)等度洗脱,得到化合物**27**(3.600 g)和**28**(0.126 g)。

3 结构鉴定

化合物**1**: 白色粉末。¹H-NMR(400 MHz, pyridine-*d*₅) δ: 5.30(1H, t, *J* = 6.4 Hz, H-24), 2.16(3H, s, H-28), 1.66(3H, s, H-26), 1.63(3H, s, H-27), 1.46(3H, s, H-29), 1.43(3H, s, H-21), 1.11(3H, s, H-19), 1.00(3H, s, H-30), 0.97(3H, s, H-18); ¹³C-NMR(100 MHz, pyridine-*d*₅) 数据见表1。以上数据与文献报道一致^[9],故鉴定化合物**1**为20(*S*)-原人参三醇。

化合物**2**: 白色粉末。¹H-NMR(400 MHz, pyridine-*d*₅) δ: 1.99(3H, s, H-28), 1.54(3H, s, H-26), 1.51(3H, s, H-29), 1.44(3H, s, H-27), 1.44(3H, s, H-21), 1.24(3H, s, H-18), 0.98(3H, s, H-30), 0.95(3H, s, H-19), 5.33(1H, t, *J* = 6.0 Hz, H-24); ¹³C-NMR(100 MHz, pyridine-*d*₅) 数据见表1。以上数据与文献报道一致^[9],故鉴定化合物**2**为20(*S*)-原人参二醇。

化合物**3**: 白色粉末。¹H-NMR(400 MHz, pyridine-*d*₅) δ: 5.27(1H, t, *J* = 6.4 Hz, H-24), 1.68(3H, s, H-29), 1.64(3H, s, H-28), 1.64(3H, s, H-26), 1.61(3H, s, H-27), 1.40(3H, s, H-21), 1.00(3H, s, H-18), 0.94(3H, s, H-30), 0.78(3H, s, H-19); ¹³C-NMR(100 MHz, pyridine-*d*₅) 数据见表1。以上数据与文献报道一致^[10],故鉴定化合物**3**为20(*S*)-达玛-24-烯-3-酮-6 α ,12 β ,20-三醇。

化合物**4**: 白色粉末。¹H-NMR(400 MHz, pyridine-*d*₅) δ: 6.02(1H, s, H-24), 5.97(1H, t, *J* = 6.4 Hz, H-23), 2.04(3H, s, H-28), 1.56(3H, s, H-27), 1.55(3H, s, H-26), 1.49(3H, s, H-29), 1.43(3H, s, H-21), 1.19(3H, s, H-18), 1.05(3H, s, H-19), 0.97(3H, s, H-30); ¹³C-NMR(100 MHz, pyridine-*d*₅) 数据见表1。以上数据与文献报道一致^[11],故鉴定化合物**4**为(20*S*,23*E*)-达玛-23-烯-3 β ,6 α ,12 β ,20,25-五醇。

表 1 化合物 1~6、8 和 10 的 ^{13}C -NMR 数据
Table 1 ^{13}C -NMR data of compounds 1—6, 8, and 10

碳位	1	2	3	4	5	6	8	10
1	39.7 (t)	39.7 (t)	40.1 (t)	39.7 (t)	39.7 (t)	39.7 (t)	39.6 (t)	39.7 (t)
2	28.5 (t)	28.6 (t)	33.6 (t)	28.5 (t)	28.5 (t)	28.6 (t)	28.4 (t)	28.5 (t)
3	78.8 (d)	78.3 (d)	219.0 (s)	78.7 (d)	78.8 (d)	78.4 (d)	78.7 (d)	78.8 (d)
4	40.7 (s)	40.0 (s)	47.9 (s)	40.7 (s)	40.8 (s)	40.0 (s)	40.6 (s)	40.7 (s)
5	62.1 (d)	56.7 (d)	59.1 (d)	62.1 (d)	62.2 (d)	56.8 (d)	62.0 (d)	62.2 (d)
6	68.1 (d)	19.1 (t)	67.1 (d)	68.1 (d)	68.1 (d)	19.2 (t)	68.0 (d)	68.1 (d)
7	47.9 (t)	35.6 (t)	45.6 (t)	47.8 (t)	47.9 (t)	35.6 (t)	47.7 (t)	47.9 (t)
8	41.5 (s)	40.4 (s)	40.7 (s)	41.6 (s)	41.4 (s)	40.4 (s)	41.4 (s)	41.6 (s)
9	50.5 (d)	50.9 (d)	48.5 (d)	50.4 (d)	50.5 (d)	50.9 (d)	50.4 (d)	50.5 (d)
10	39.7 (s)	37.7 (s)	38.3 (s)	39.7 (s)	39.7 (s)	37.8 (s)	39.6 (s)	39.7 (s)
11	32.4 (t)	32.5 (t)	32.9 (t)	32.5 (t)	32.4 (t)	32.5 (t)	32.2 (t)	32.4 (t)
12	71.4 (d)	71.4 (d)	71.0 (d)	71.4 (d)	71.4 (d)	71.4 (d)	71.3 (d)	71.4 (d)
13	48.6 (d)	49.0 (d)	49.1 (d)	48.9 (d)	48.6 (d)	49.0 (d)	49.1 (d)	48.6 (d)
14	52.0 (s)	52.1 (s)	51.9 (s)	52.0 (s)	52.1 (s)	52.1 (s)	51.9 (s)	52.0 (s)
15	31.7 (t)	31.7 (t)	31.6 (t)	31.6 (t)	31.8 (t)	31.8 (t)	31.7 (t)	31.8 (t)
16	27.2 (t)	27.2 (t)	27.1 (t)	27.1 (t)	27.3 (t)	27.3 (t)	27.2 (t)	27.2 (t)
17	55.1 (d)	55.2 (d)	54.9 (d)	54.5 (d)	55.0 (d)	55.1 (d)	51.9 (d)	55.1 (d)
18	17.9 (q)	16.2 (q)	16.3 (q)	17.8 (q)	17.8 (q)	16.3 (q)	16.8 (q)	18.0 (q)
19	17.8 (q)	16.7 (q)	18.1 (q)	18.0 (q)	18.0 (q)	16.7 (q)	17.7 (q)	17.8 (q)
20	73.3 (s)	73.3 (s)	73.3 (s)	73.6 (s)	73.4 (s)	73.7 (s)	73.6 (s)	73.7 (s)
21	27.4 (q)	27.5 (q)	27.3 (q)	27.9 (q)	27.8 (q)	27.6 (q)	26.1 (q)	27.6 (q)
22	36.2 (t)	36.3 (t)	36.1 (t)	40.4 (t)	32.8 (t)	36.9 (t)	27.0 (t)	36.8 (t)
23	23.3 (t)	23.4 (t)	23.2 (t)	123.6 (d)	31.1 (t)	19.5 (t)	32.2 (t)	19.5 (t)
24	126.7 (d)	126.7 (t)	126.5 (d)	142.4 (d)	76.4 (d)	46.1 (t)	80.3 (d)	46.1 (t)
25	131.1 (s)	131.2 (s)	131.1 (s)	70.2 (s)	150.6 (s)	70.0 (s)	73.1 (s)	70.0 (s)
26	26.2 (q)	26.2 (q)	26.2 (q)	31.1 (q)	110.5 (t)	30.6 (q)	26.6 (q)	30.3 (q)
27	18.1 (q)	18.1 (q)	18.0 (q)	31.1 (q)	18.6 (q)	30.3 (q)	27.7 (q)	30.6 (q)
28	32.3 (q)	29.1 (q)	32.4 (q)	32.3 (q)	32.2 (q)	29.1 (q)	32.2 (q)	32.3 (q)
29	16.9 (q)	16.8 (q)	20.2 (q)	16.9 (q)	16.9 (q)	16.9 (q)	17.9 (q)	17.4 (q)
30	17.4 (q)	17.4 (q)	17.1 (q)	17.4 (q)	17.4 (q)	17.4 (q)	17.3 (q)	16.9 (q)

化合物 **5**: 白色粉末。 ^1H -NMR (400 MHz, pyridine- d_5) δ : 5.27 (3H, s, H-26), 4.95 (3H, s, H-26), 2.03 (3H, s, H-28), 1.55 (3H, s, H-27), 1.46 (3H, s, H-21), 1.13 (3H, s, H-29), 1.05 (3H, s, H-18), 0.97 (3H, s, H-30), 0.97 (3H, s, H-19); ^{13}C -NMR (100 MHz, pyridine- d_5) 数据见表 1。化合物 **5** 鉴定为 (20*S*,24*R*)-达玛-25-烯-3 β ,6 α ,12 β ,20,24-五醇^[12]。

化合物 **6**: 白色粉末。 ^1H -NMR (400 MHz, pyridine- d_5) δ : 1.71 (3H, s, H-29), 1.69 (3H, s, H-26), 1.45 (3H, s, H-28), 1.41 (3H, s, H-21), 1.11 (3H, s, H-27), 1.04 (3H, s, H-30), 0.99 (3H, s, H-18), 0.86 (3H, s, H-19); ^{13}C -NMR (100 MHz, pyridine- d_5) 数据

见表 1。以上数据与生物转化产物 20(*R*)-达玛烷-3-酮-6 α ,12 β ,20,25-四醇的 NMR 数据一致^[13], 故鉴定化合物 **6** 为 20(*R*)-达玛烷-3-酮-6 α ,12 β ,20,25-四醇。

化合物 **7**: 白色粉末。 ^1H -NMR (400 MHz, pyridine- d_5) δ : 5.17 (1H, d, J = 8.8 Hz, 3-Glc-H-1), 5.30 (1H, t, J = 6.0 Hz, H-24), 5.16 (1H, s, H-21), 4.92 (1H, s, H-21), 1.67 (3H, s, H-26), 1.60 (3H, s, H-27), 1.425 (3H, s, H-28), 1.02 (3H, s, H-29), 1.00 (3H, s, H-18), 0.99 (3H, s, H-30), 0.81 (3H, s, H-19); ^{13}C -NMR (100 MHz, pyridine- d_5) 数据见表 2。以上数据与文献报道一致^[14], 故鉴定化合物 **7** 为人参皂苷 Rk₂。

化合物 **8**: 白色粉末。 ^1H -NMR (400 MHz,

表 2 化合物 7、9 和 11~16 的 ^{13}C -NMR 数据
Table 2 ^{13}C -NMR data of compounds 7, 9, and 11—16

碳位	7	9	11	12	13	14	15	16
1	39.6 (t)	39.6 (t)	39.3 (t)	39.7 (t)	39.7 (t)	39.7 (t)	39.6 (t)	39.7 (t)
2	27.4 (t)	28.4 (t)	28.2 (t)	28.6 (t)	28.5 (t)	28.5 (t)	28.4 (t)	28.2 (t)
3	89.2 (d)	78.3 (d)	78.9 (d)	78.4 (d)	78.7 (d)	78.7 (d)	78.7 (d)	78.9 (d)
4	40.6 (s)	39.8 (s)	40.7 (s)	40.0 (s)	40.7 (s)	40.7 (s)	40.6 (s)	40.7 (s)
5	56.7 (d)	56.6 (d)	61.7 (d)	56.8 (d)	62.1 (d)	62.1 (d)	62.0 (d)	61.7 (d)
6	18.8 (t)	19.0 (t)	80.4 (d)	19.2 (t)	68.1 (d)	68.1 (d)	68.0 (d)	80.4 (d)
7	35.7 (t)	35.4 (d)	45.6 (t)	35.6 (t)	47.8 (t)	47.9 (t)	47.7 (t)	45.5 (t)
8	40.6 (s)	40.3 (s)	41.6 (s)	40.4 (s)	41.5 (s)	41.5 (s)	41.4 (s)	41.4 (s)
9	51.3 (d)	50.5 (d)	50.9 (d)	50.9 (d)	50.5 (d)	50.5 (d)	50.4 (d)	50.5 (d)
10	37.4 (s)	37.6 (s)	40.0 (s)	37.8 (s)	39.7 (s)	39.7 (s)	39.6 (s)	40.0 (s)
11	33.0 (t)	31.0 (t)	32.8 (t)	32.5 (t)	32.3 (t)	32.5 (t)	32.2 (t)	32.4 (t)
12	72.2 (d)	70.5 (d)	72.9 (d)	71.4 (d)	71.4 (d)	71.2 (d)	71.3 (d)	71.2 (d)
13	52.8 (t)	49.6 (d)	50.0 (d)	49.0 (d)	48.5 (d)	49.3 (d)	49.1 (d)	48.5 (d)
14	51.6 (s)	51.7 (s)	51.1 (s)	52.1 (s)	52.0 (s)	52.1 (s)	51.9 (s)	51.9 (s)
15	33.1 (t)	31.1 (t)	29.1 (t)	31.8 (t)	31.8 (t)	31.8 (t)	31.7 (t)	31.5 (t)
16	30.4 (t)	26.9 (t)	27.7 (t)	27.3 (t)	27.1 (t)	27.0 (t)	27.2 (t)	27.1 (t)
17	48.7 (d)	51.9 (d)	50.7 (d)	55.1 (d)	54.9 (t)	51.1 (t)	51.9 (d)	55.1 (d)
18	16.2 (q)	16.6 (q)	17.7 (q)	16.3 (q)	17.7 (q)	17.8 (q)	16.8 (q)	17.7 (q)
19	16.9 (q)	16.2 (q)	18.0 (q)	16.7 (q)	17.9 (q)	18.0 (q)	17.7 (q)	18.0 (q)
20	155.9 (s)	83.5 (s)	140.4 (s)	73.7 (s)	73.6 (s)	73.7 (s)	73.6 (s)	73.4 (s)
21	108.5 (t)	22.6 (q)	13.4 (q)	27.6 (q)	27.8 (q)	23.2 (q)	26.1 (q)	27.3 (q)
22	34.2 (t)	36.3 (t)	123.4 (d)	36.9 (t)	34.1 (t)	44.4 (t)	27.0 (t)	36.1 (t)
23	27.1 (t)	23.5 (t)	32.6 (t)	19.5 (t)	27.3 (t)	19.1 (t)	32.2 (t)	23.3 (t)
24	125.7 (d)	126.2 (d)	123.8 (d)	46.1 (t)	80.4 (d)	46.0 (d)	80.3 (d)	126.6 (d)
25	131.6 (s)	131.2 (s)	131.5 (s)	70.0 (s)	73.1 (s)	70.1 (s)	73.1 (s)	131.1 (s)
26	26.1 (q)	26.0 (q)	25.7 (q)	30.6 (q)	26.6 (q)	30.6 (q)	26.6 (q)	26.2 (q)
27	18.1 (q)	18.0 (q)	18.1 (q)	30.3 (q)	26.2 (q)	30.3 (q)	27.7 (q)	18.0 (q)
28	28.5 (q)	28.9 (q)	32.0 (q)	29.1 (q)	32.3 (q)	32.3 (q)	32.2 (q)	32.0 (q)
29	16.2 (q)	16.6 (q)	16.6 (q)	16.9 (q)	16.9 (q)	16.9 (q)	17.9 (q)	16.7 (q)
30	17.2 (q)	17.6 (q)	17.1 (q)	17.4 (q)	17.4 (q)	17.7 (q)	17.3 (q)	17.1 (q)
Glc ₆ -1	107.4 (d)		106.3 (d)				107.4 (d)	106.3 (d)
2	76.1 (d)		75.7 (d)				76.1 (d)	75.8 (d)
3	79.1 (d)		79.9 (d)				79.1 (d)	78.9 (d)
4	72.2 (d)		72.1 (d)				72.2 (d)	72.1 (d)
5	78.8 (d)		78.4 (d)				78.8 (d)	78.5 (d)
6	63.4 (t)		63.3 (t)				63.4 (t)	63.4 (t)
Glc ₂₀ -1		98.5 (d)						
2		75.3 (d)						
3		79.4 (d)						
4		71.7 (d)						
5		78.5 (d)						
6		63.0 (t)						

pyridine- d_5) δ : 1.99 (3H, s, H-28), 1.54 (3H, s, H-26), 1.51 (3H, s, H-29), 1.44 (3H, s, H-27), 1.44 (3H, s, H-21), 1.24 (3H, s, H-18), 0.98 (3H, s, H-30), 0.95 (3H, s, H-19); ^{13}C -NMR (100 MHz, pyridine- d_5) 数据见表 1。以上数据与三七的代谢产物 20(*R*)-达玛烷-4(25)-环氧-3 β ,6 α ,12 β ,20-四醇的 NMR 数据一致^[15]。

化合物 9: 白色粉末。 ^1H -NMR (400 MHz, pyridine- d_5) δ : 5.17 (1H, d, $J = 7.6$ Hz, 20-Glc-H-1), 5.26 (1H, t, $J = 6.8$ Hz, H-24), 1.60 (3H, s, H-21), 1.58 (3H, s, H-26), 1.58 (3H, s, H-27), 1.21 (3H, s, H-28), 1.02 (3H, s, H-29), 0.95 (3H, s, H-18), 0.91 (3H, s, H-30), 0.85 (3H, s, H-19); ^{13}C -NMR (100 MHz, pyridine- d_5) 数据见表 2。以上数据与文献报道一致^[16], 故鉴定化合物 9 为人参皂苷 CK。

化合物 10: 白色粉末。 ^1H -NMR (400 MHz, pyridine- d_5) δ : 2.01 (3H, s, H-28), 1.46 (3H, s, H-29), 1.43 (3H, s, H-21), 1.40 (3H, s, H-26), 1.40 (3H, s, H-26), 1.18 (3H, s, H-19), 1.03 (3H, s, H-18), 0.97 (3H, s, H-30); ^{13}C -NMR (100 MHz, pyridine- d_5) 数据见表 1。以上数据与文献报道一致^[17], 故鉴定化合物 10 为 20(*S*)-达玛烷-3 β ,6 α ,12 β ,20,25-五醇。

化合物 11: 白色粉末。 ^1H -NMR (400 MHz, pyridine- d_5) δ : 5.03 (1H, d, $J = 7.4$ Hz, 6-Glc-H-1), 5.30 (1H, t, $J = 6.8$ Hz, H-24), 2.06 (3H, s, H-28), 1.80 (3H, s, H-21), 1.61 (3H, s, H-29), 1.60 (3H, s, H-26), 1.57 (3H, s, H-27), 1.22 (3H, s, H-18), 1.03 (3H, s, H-19), 0.81 (3H, s, H-30); ^{13}C -NMR (100 MHz, pyridine- d_5) 数据见表 2。以上数据与文献报道一致^[18], 故鉴定化合物 11 为人参皂苷 Rh₄。

化合物 12: 白色粉末。 ^1H -NMR (400 MHz, pyridine- d_5) δ : 1.99 (3H, s, H-28), 1.54 (3H, s, H-26), 1.51 (3H, s, H-29), 1.44 (3H, s, H-27), 1.44 (3H, s, H-21), 1.24 (3H, s, H-18), 0.98 (3H, s, H-30), 0.95 (3H, s, H-19); ^{13}C -NMR (100 MHz, pyridine- d_5) 数据见表 2。以上数据与三七茎叶皂苷的水解产物 20(*S*)-达玛烷-3 β ,12 β ,20,25-四醇的 NMR 数据一致^[19], 故鉴定化合物 12 为 20(*S*)-达玛烷-3 β ,12 β ,20,25-四醇。

化合物 13: 白色粉末。 ^1H -NMR (400 MHz, pyridine- d_5) δ : 2.01 (3H, s, H-28), 1.55 (3H, s, H-27), 1.52 (3H, s, H-26), 1.46 (3H, s, H-21), 1.46 (3H, s, H-29), 1.09 (3H, s, H-18), 1.00 (3H, s, H-19), 0.97 (3H, s, H-30); ^{13}C -NMR (100 MHz, pyridine- d_5) 数据见表 2。以上数据与越南人参中的 20(*S*)-达玛烷-

3 β ,6 α ,12 β ,20,24-五醇的 NMR 数据一致^[20], 故鉴定化合物 13 为 20(*S*)-达玛烷-3 β ,6 α ,12 β ,20,24-五醇。

化合物 14: 白色粉末。 ^1H -NMR (400 MHz, pyridine- d_5) δ : 2.02 (3H, s, H-28), 1.46 (3H, s, H-29), 1.43 (3H, s, H-27), 1.43 (3H, s, H-26), 1.43 (3H, s, H-21), 1.17 (3H, s, H-18), 1.04 (3H, s, H-19), 0.97 (3H, s, H-30); ^{13}C -NMR (100 MHz, pyridine- d_5) 数据见表 2。以上数据与文献报道一致^[21], 故鉴定化合物 14 为 20(*R*)-达玛烷-3 β ,6 α ,12 β ,20,25-五醇。

化合物 15: 白色粉末。 ^1H -NMR (400 MHz, pyridine- d_5) δ : 5.28 (1H, d, $J = 7.4$ Hz, 6-Glc-H-1), 2.14 (3H, s, H-28), 1.41 (3H, s, H-26), 1.41 (3H, s, H-27), 1.37 (3H, s, H-29), 1.26 (3H, s, H-18), 0.98 (3H, s, H-21), 0.95 (3H, s, H-19), 0.94 (3H, s, H-30); ^{13}C -NMR (100 MHz, pyridine- d_5) 数据见表 2。以上数据与文献报道一致^[22], 故鉴定化合物 15 为拟人参皂苷 RT₅。

化合物 16: 白色粉末。 ^1H -NMR (400 MHz, pyridine- d_5) δ : 5.21 (1H, t, $J = 6.8$ Hz, H-24), 5.04 (1H, d, $J = 7.6$ Hz, 6-Glc-H-1), 2.07 (3H, s, H-28), 1.66 (3H, s, H-26), 1.62 (3H, s, H-27), 1.60 (3H, s, H-29), 1.39 (3H, s, H-21), 1.17 (3H, s, H-18), 1.01 (3H, s, H-19), 0.80 (3H, s, H-30); ^{13}C -NMR (100 MHz, pyridine- d_5) 数据见表 2。以上数据与文献报道一致^[23], 故鉴定化合物 16 为人参皂苷 Rh₁。

化合物 17: 白色粉末。 ^1H -NMR (400 MHz, pyridine- d_5) δ : 5.20 (1H, d, $J = 8.9$ Hz, 20-Glc-H-1), 6.04 (1H, s, H-24), 5.99 (1H, t, $J = 6.8$ Hz, H-23), 1.60 (3H, s, H-21), 1.59 (3H, s, H-27), 1.55 (3H, s, H-26), 1.05 (3H, s, H-28), 1.04 (3H, s, H-29), 0.97 (3H, s, H-30), 0.91 (3H, s, H-19), 0.87 (3H, s, H-18); ^{13}C -NMR (100 MHz, pyridine- d_5) 数据见表 3。以上数据与文献报道一致^[24], 故鉴定化合物 17 为人参皂苷 Rh₃。

化合物 18: 白色粉末。 ^1H -NMR (400 MHz, pyridine- d_5) δ : 4.98 (1H, d, $J = 8.4$ Hz, 3-Glc-H-1), 1.44 (3H, s, H-21), 1.41 (3H, s, H-26), 1.41 (3H, s, H-27), 1.34 (3H, s, H-28), 1.04 (3H, s, H-29), 0.99 (3H, s, H-30), 0.99 (3H, s, H-18), 0.83 (3H, s, H-19); ^{13}C -NMR (100 MHz, pyridine- d_5) 数据见表 3。以上数据与文献报道一致^[25], 故鉴定化合物 18 为 20(*S*)-达玛烷-3 β ,12 β ,20,25-四醇-3-*O*- β -*D*-吡喃葡萄糖苷。

化合物 19: 白色粉末。 ^1H -NMR (400 MHz,

Table 3 ¹³C-NMR data of compounds 17–19, 21–24, 26, and 28

碳位	17	18	19	21	22	23	24	26	28
1	39.7 (t)	39.5 (t)	39.4 (t)	39.7 (t)	39.4 (t)	39.4 (t)	39.3 (t)	39.4 (t)	39.4 (t)
2	28.6 (t)	27.4 (t)	27.0 (t)	28.5 (t)	26.9 (t)	26.9 (t)	26.9 (t)	26.9 (t)	26.8 (t)
3	79.4 (d)	89.2 (d)	89.1 (d)	78.3 (f)	89.2 (d)	89.7 (d)	89.2 (d)	89.1 (d)	89.3 (d)
4	40.0 (s)	40.4 (s)	40.3 (s)	39.9 (d)	40.0 (s)	40.7 (s)	39.9 (s)	39.9 (s)	40.0 (s)
5	56.7 (d)	56.8 (d)	56.7 (d)	56.6 (f)	56.6 (d)	62.0 (d)	56.6 (d)	56.6 (d)	56.6 (d)
6	19.2 (t)	18.9 (t)	18.8 (t)	19.0 (t)	18.7 (t)	67.8 (d)	18.7 (t)	18.7 (t)	18.7 (t)
7	35.5 (d)	36.9 (t)	36.2 (t)	35.4 (t)	35.4 (t)	47.7 (t)	35.4 (t)	35.3 (t)	35.4 (t)
8	40.4 (s)	37.4 (s)	37.3 (s)	40.3 (s)	40.3 (s)	41.4 (s)	40.2 (s)	40.3 (s)	40.3 (s)
9	50.5 (d)	50.8 (d)	50.7 (d)	50.6 (d)	50.5 (d)	50.0 (d)	50.6 (d)	50.4 (d)	50.5 (d)
10	37.7 (s)	40.1 (s)	40.0 (s)	37.6 (s)	37.2 (s)	39.1 (s)	37.1 (s)	37.2 (s)	37.2 (s)
11	31.0 (t)	32.5 (t)	32.3 (t)	31.0 (t)	31.1 (t)	30.2 (t)	32.2 (t)	30.9 (t)	30.9 (t)
12	70.8 (d)	71.4 (d)	71.3 (d)	70.5 (d)	70.5 (d)	70.5 (d)	71.2 (d)	70.5 (d)	70.4 (d)
13	49.8 (d)	49.0 (d)	48.8 (d)	49.8 (d)	49.8 (d)	49.3 (d)	48.8 (d)	49.7 (d)	49.6 (d)
14	51.8 (s)	52.1 (s)	52.0 (s)	51.7 (s)	51.7 (s)	51.6 (s)	51.9 (s)	51.7 (s)	51.7 (s)
15	31.2 (t)	31.8 (t)	31.7 (t)	31.1 (t)	31.2 (t)	31.7 (t)	31.6 (t)	30.9 (t)	31.0 (t)
16	26.8 (t)	27.1 (t)	27.0 (t)	26.9 (t)	27.1 (t)	26.1 (t)	27.1 (t)	27.0 (t)	26.9 (t)
17	52.8 (d)	55.1 (d)	55.1 (d)	51.9 (d)	51.9 (d)	51.9 (d)	55.0 (d)	51.9 (d)	51.9 (d)
18	16.7 (q)	17.2 (q)	17.1 (q)	16.7 (q)	16.3 (q)	17.6 (q)	16.0 (q)	16.2 (q)	16.3 (q)
19	16.5 (q)	16.8 (q)	16.7 (q)	16.2 (q)	16.6 (q)	17.3 (q)	16.6 (q)	16.5 (q)	16.5 (q)
20	83.6 (s)	73.7 (s)	73.3 (s)	83.7 (s)	83.6 (s)	83.5 (s)	73.6 (s)	83.7 (s)	83.7 (s)
21	23.4 (q)	27.7 (q)	27.4 (q)	22.6 (q)	22.7 (q)	22.7 (q)	27.4 (q)	22.6 (q)	22.7 (q)
22	39.8 (t)	35.6 (t)	35.5 (t)	36.5 (t)	36.4 (t)	36.3 (t)	36.7 (t)	36.4 (t)	36.5 (t)
23	123.1 (d)	19.5 (t)	23.3 (t)	23.5 (t)	23.5 (t)	23.5 (t)	19.4 (t)	23.4 (t)	23.5 (t)
24	142.4 (d)	46.1 (t)	126.6 (d)	126.2 (d)	126.2 (d)	126.2 (d)	45.9 (t)	126.3 (d)	126.2 (d)
25	70.3 (s)	70.1 (s)	131.1 (s)	131.4 (s)	131.2 (s)	131.2 (s)	69.9 (s)	131.3 (s)	131.3 (s)
26	31.0 (q)	30.6 (q)	26.2 (q)	26.1 (q)	26.1 (q)	26.1 (q)	30.1 (q)	26.1 (q)	26.1 (q)
27	31.2 (q)	30.3 (q)	18.0 (q)	18.2 (q)	18.1 (q)	18.0 (q)	30.4 (q)	18.1 (q)	18.2 (q)
28	29.1 (q)	28.6 (q)	28.5 (q)	29.0 (q)	28.4 (q)	32.3 (q)	28.3 (q)	28.4 (q)	28.4 (q)
29	16.7 (q)	16.2 (q)	16.1 (q)	16.7 (q)	16.9 (q)	16.8 (q)	16.8 (q)	17.1 (q)	16.8 (q)
30	17.5 (q)	17.4 (q)	17.3 (q)	17.7 (q)	17.7 (q)	17.8 (q)	17.2 (q)	17.6 (q)	17.7 (q)
Glc ₃ 1		107.4 (d)	107.3 (d)		105.4 (d)	107.5 (d)	105.3 (d)	107.2 (d)	105.3 (d)
2		76.2 (d)	76.1 (d)		83.7 (d)	75.4 (d)	83.5 (d)	76.0 (d)	83.6 (d)
3		79.2 (d)	79.0 (d)		78.2 (d)	79.5 (d)	78.1 (d)	79.1 (d)	79.5 (d)
4		72.3 (d)	72.1 (d)		71.9 (d)	72.1 (d)	71.8 (d)	72.1 (d)	71.7 (d)
5		78.8 (d)	78.7 (d)		78.6 (d)	78.6 (d)	78.5 (d)	78.6 (d)	78.7 (d)
6		63.5 (t)	63.4 (t)		63.1 (t)	63.4 (t)	63.0 (t)	63.3 (t)	63.0 (t)
2Glc1					106.3 (d)		106.2 (d)		106.4 (d)
2					77.5 (d)		77.3 (d)		7

pyridine- d_5) δ : 4.95 (1H, d, $J = 7.2$ Hz, 3-Glc-H-1), 5.27 (1H, t, $J = 6.4$ Hz, H-24), 1.65 (3H, s, H-26), 1.62 (3H, s, H-27), 1.43 (3H, s, H-21), 1.32 (3H, s, H-28), 1.01 (3H, s, H-29), 0.99 (3H, s, H-30), 0.96 (3H, s, H-18), 0.79 (3H, s, H-19); ^{13}C -NMR (100 MHz, pyridine- d_5) 数据见表 3。以上数据与文献报道一致^[26], 故鉴定化合物 **19** 为 20(*S*)-异人参皂苷 Rh₃。

化合物 **20**: 白色粉末。 ^1H -NMR (400 MHz, pyridine- d_5) δ : 5.03 (1H, d, $J = 7.4$ Hz, 6-Glc-H-1), 5.18 (1H, d, $J = 8.2$ Hz, 20-Glc-H-1), 5.38 (1H, t, $J = 6.4$ Hz, H-24), 2.07 (3H, s, H-28), 1.62 (3H, s, H-29), 1.59 (3H, s, H-27), 1.59 (3H, s, H-26), 1.59 (3H, s, H-21), 1.14 (3H, s, H-18), 1.01 (3H, s, H-19), 0.79 (3H, s, H-30); ^{13}C -NMR (100 MHz, pyridine- d_5) 数据

见表 4。以上数据与文献报道一致^[16], 故鉴定化合物 **20** 为人参皂苷 Rg₁。

化合物 **21**: 白色粉末。 ^1H -NMR (400 MHz, pyridine- d_5) δ : 5.12 (1H, d, $J = 7.4$ Hz, 20-Glc-H-1), 4.99 (1H, d, $J = 5.8$ Hz, 6'-Arap-H-1), 5.35 (1H, t, $J = 6.8$ Hz, H-24), 1.65 (3H, s, H-21), 1.63 (3H, s, H-27), 1.61 (3H, s, H-26), 1.22 (3H, s, H-28), 1.03 (3H, s, H-29), 0.97 (3H, s, H-18), 0.93 (3H, s, H-30), 0.87 (3H, s, H-19); ^{13}C -NMR (100 MHz, pyridine- d_5) 数据见表 3。以上数据与人参皂苷 Ra₁ 的水解产物的 NMR 数据一致^[27], 故鉴定化合物 **21** 为人参皂苷 Y。

化合物 **22**: 白色粉末。 ^1H -NMR (400 MHz, pyridine- d_5) δ : 5.28 (1H, d, $J = 8.2$ Hz, 2'-Glc-H-1), 5.16 (1H, d, $J = 8.9$ Hz, 20-Glc-H-1), 4.90 (1H, d, $J =$

表 4 化合物 20、25 和 27 的 ^{13}C -NMR 数据Table 4 ^{13}C -NMR data of compounds 20, 25, and 27

碳位	20	25	27	碳位	20	25	27
1	39.6 (t)	39.7 (t)	39.7 (t)	Glc ₆ 1	106.2 (d)	102.4 (d)	102.3 (d)
2	28.1 (t)	28.1 (t)	28.1 (t)	2	75.7 (d)	79.8 (d)	79.8 (d)
3	78.9 (d)	78.8 (d)	78.7 (d)	3	79.9 (d)	78.8 (d)	78.8 (d)
4	40.6 (s)	40.4 (s)	40.3 (s)	4	72.0 (d)	72.7 (d)	72.6 (d)
5	61.6 (d)	61.1 (d)	61.1 (d)	5	78.5 (d)	78.7 (d)	78.6 (d)
6	80.4 (d)	74.6 (d)	74.9 (d)	6	63.0 (t)	63.4 (t)	63.3 (t)
7	45.3 (t)	46.4 (t)	46.3 (t)	2-Rha1		102.1 (d)	102.2 (d)
8	41.3 (s)	41.5 (s)	41.5 (s)	2		72.7 (d)	72.8 (d)
9	50.2 (d)	50.1 (d)	49.8 (d)	3		72.5 (d)	72.7 (d)
10	39.9 (s)	39.9 (s)	40.0 (s)	4		74.5 (d)	74.5 (d)
11	31.1 (t)	32.4 (t)	31.2 (t)	5		69.8 (d)	69.8 (d)
12	70.5 (d)	71.4 (d)	70.5 (d)	6		19.1 (q)	19.1 (q)
13	49.3 (d)	48.5 (d)	49.4 (d)	Glc ₂₀ 1	98.5 (d)		98.6 (d)
14	51.6 (s)	52.0 (s)	51.7 (s)	2	75.4 (d)		75.5 (d)
15	30.9 (t)	31.6 (t)	31.0 (t)	3	79.5 (d)		79.5 (d)
16	26.8 (t)	27.2 (t)	26.9 (t)	4	71.8 (d)		71.9 (d)
17	51.8 (d)	55.0 (d)	52.0 (d)	5	78.4 (d)		78.6 (d)
18	17.8 (q)	18.0 (q)	17.5 (q)	6	63.0 (t)		63.1 (t)
19	17.8 (q)	18.0 (q)	17.8 (q)				
20	83.5 (s)	72.9 (s)	83.6 (s)				
21	22.6 (q)	27.4 (q)	22.6 (q)				
22	36.3 (t)	36.1 (t)	36.3 (t)				
23	23.5 (t)	23.3 (t)	23.5 (t)				
24	126.2 (d)	126.7 (d)	126.3 (d)				
25	131.2 (s)	131.1 (s)	131.2 (s)				
26	26.0 (q)	26.2 (q)	26.1 (q)				
27	18.0 (q)	17.5 (q)	18.1 (q)				
28	32.0 (q)	32.6 (q)	32.5 (q)				
29	16.6 (q)	18.0 (q)	18.0 (q)				
30	17.3 (q)	17.2 (q)	17.6 (q)				

7.9 Hz, 3-Glc-H-1), 5.31 (1H, t, $J = 6.4$ Hz, H-24), 1.60 (3H, s, H-21), 1.59 (3H, s, H-27), 1.55 (3H, s, H-26), 1.05 (3H, s, H-28), 1.04 (3H, s, H-29), 0.97 (3H, s, H-30), 0.91 (3H, s, H-19), 0.87 (3H, s, H-18); ^{13}C -NMR (100 MHz, pyridine- d_5) 数据见表 3。以上数据与文献报道一致^[8], 故鉴定化合物 **22** 为人参皂苷 Rd。

化合物 **23**: 白色粉末。 ^1H -NMR (400 MHz, pyridine- d_5) δ : 5.00 (1H, d, $J = 7.6$ Hz, 3-Glc-H-1), 5.18 (1H, d, $J = 7.7$ Hz, 20-Glc-H-1), 5.30 (1H, t, $J = 6.4$ Hz, H-24), 2.06 (3H, s, H-28), 1.61 (3H, s, H-21), 1.58 (3H, s, H-26), 1.58 (3H, s, H-27), 1.41 (3H, s, H-29), 1.03 (3H, s, H-18), 0.98 (3H, s, H-30), 0.90 (3H, s, H-19); ^{13}C -NMR (100 MHz, pyridine- d_5) 数据见表 3。以上数据与文献报道一致^[28], 故鉴定化合物 **23** 为人参皂苷 la。

化合物 **24**: 白色粉末。 ^1H -NMR (400 MHz, pyridine- d_5) δ : 4.91 (1H, d, $J = 7.5$ Hz, 3-Glc-H-1), 5.37 (1H, d, $J = 7.8$ Hz, 2'-Glc-H-1), 1.38 (3H, s, H-26), 1.38 (3H, s, H-27), 1.38 (3H, s, H-21), 1.26 (3H, s, H-28), 1.11 (3H, s, H-29), 1.01 (3H, s, H-18), 0.94 (3H, s, H-30), 0.79 (3H, s, H-19); ^{13}C -NMR (100 MHz, pyridine- d_5) 数据见表 3。以上数据与文献报道一致^[29], 故鉴定化合物 **24** 为 20(*S*)-达玛烷-3 β , 12 β , 20, 25-四醇-3-*O*- β -*D*-吡喃葡萄糖基-(1 $\rightarrow$ 2)-*O*- β -*D*-吡喃葡萄糖苷。

化合物 **25**: 白色粉末。 ^1H -NMR (400 MHz, pyridine- d_5) δ : 5.29 (1H, d, $J = 6.4$ Hz, 6-Glc-H-1), 6.53 (1H, s, $J = 2.4$ Hz, Rha-1), 5.26 (1H, t, $J = 6.4$ Hz, H-24), 2.15 (3H, s, H-28), 1.68 (3H, s, H-26), 1.63 (3H, s, H-27), 1.40 (3H, s, H-21), 1.36 (3H, s, H-29), 1.19 (3H, s, H-18), 0.96 (3H, s, H-19), 0.94 (3H, s, H-30); ^{13}C -NMR (100 MHz, pyridine- d_5) 数据见表 4。以上数据与文献报道一致^[16], 故鉴定化合物 **25** 为人参皂苷 Rg₂。

化合物 **26**: 白色粉末。 ^1H -NMR (400 MHz, pyridine- d_5) δ : 5.15 (1H, d, $J = 7.0$ Hz, 20-Glc-H-1), 4.95 (1H, d, $J = 7.7$ Hz, 6'-Araf-H-1), 4.95 (1H, d, $J = 7.7$ Hz, 3-Glc-H-1), 5.28 (1H, t, $J = 6.4$ Hz, H-24), 1.64 (3H, s, H-27), 1.63 (3H, s, H-21), 1.60 (3H, s, H-26), 1.29 (3H, s, H-28), 0.98 (3H, s, H-29), 0.95 (3H, s, H-18), 0.93 (3H, s, H-30), 0.78 (3H, s, H-30); ^{13}C -NMR (100 MHz, pyridine- d_5) 数据见表 3。以上

数据与文献报道一致^[30], 故鉴定化合物 **26** 为三七皂苷 Fe。

化合物 **27**: 白色粉末。 ^1H -NMR (400 MHz, pyridine- d_5) δ : 5.26 (1H, d, $J = 7.2$ Hz, 6-Glc-H-1), 6.52 (1H, d, $J = 2.8$ Hz, Rha-H-1), 5.13 (1H, d, $J = 7.8$ Hz, 20-Glc-H-1), 5.32 (1H, t, $J = 6.0$ Hz, H-24), 2.13 (3H, s, H-28), 1.59 (3H, s, H-26), 1.59 (3H, s, H-27), 1.59 (3H, s, H-21), 1.36 (3H, s, H-29), 1.17 (3H, s, H-18), 0.96 (3H, s, H-19), 0.96 (3H, s, H-30); ^{13}C -NMR (100 MHz, pyridine- d_5) 数据见表 4。以上数据与文献报道一致^[16], 故鉴定化合物 **27** 为人参皂苷 Re。

化合物 **28**: 白色粉末。 ^1H -NMR (400 MHz, pyridine- d_5) δ : 4.90 (1H, d, $J = 7.0$ Hz, 3-Glc-H-1), 5.36 (1H, d, $J = 7.3$ Hz, 3-Glc-2'-Glc-H-1), 5.12 (1H, d, $J = 9.4$ Hz, 20-Glc-H-1), 5.10 (1H, d, $J = 9.4$ Hz, 20-Glc-2'-Glc-H-1), 5.33 (1H, t, $J = 6.0$ Hz, H-24), 1.64 (3H, s, H-21), 1.64 (3H, s, H-27), 1.59 (3H, s, H-26), 1.26 (3H, s, H-28), 1.09 (3H, s, H-29), 0.95 (3H, s, H-18), 0.94 (3H, s, H-30), 0.79 (3H, s, H-19); ^{13}C -NMR (100 MHz, pyridine- d_5) 数据见表 3。以上数据与文献报道一致^[31], 故鉴定化合物 **28** 为人参皂苷 Rb₁。

4 讨论

本研究详细地研究了人参果梗的化学成分。从人参果梗分离得到 28 个人参皂苷和人参皂苷元, 其中化合物 **1**、**3**~**13**、**15**~**19**、**21**~**24**、**26** 和 **27** 是首次从人参果梗中分离到, 化合物 **4**~**6**、**8**、**12**、**13** 和 **21** 为首次从人参中分离得到。化合物 **7**、**9**、**11**、**16**、**17**、**21** 和 **25** 是稀有人参皂苷。研究结果表明, 人参果梗中的人参皂苷和人参皂苷元成分复杂, 类型多样。对人参果梗的成分研究将为其药理活性研究和进一步开发应用提供理论基础。

参考文献

- [1] Cho I H, Lee H J, Kim Y S. Differences in the volatile compositions of ginseng species (*Panax* sp.) [J]. *J Agric Food Chem*, 2012, 60(31): 7616-7622.
- [2] Lee S M, Seo H K, Oh J S, *et al.* Updating chemical profiling of red ginseng via the elucidation of two geometric isomers of ginsenosides Rg₉ and Rg₁₀ [J]. *Food Chem*, 2013, 141(4): 3920-3924.
- [3] Zhu G Y, Li Y W, Hau D K P, *et al.* Protopanaxatriol-type ginsenosides from the root of *Panax ginseng* [J]. *J Agric*

- Food Chem*, 2011, 59(1): 200-205.
- [4] 杨秀伟. 人参中三萜类化学成分的研究 [J]. 中国现代中药, 2016, 18(1): 7-16.
- [5] 李珂珂, 杨秀伟. 人参茎叶化学成分的研究进展 [J]. 中国现代中药, 2012, 14(1): 47-50.
- [6] 杨鑫宝, 杨秀伟, 刘建勋. 人参中皂苷类化学成分的研究 [J]. 中国现代中药, 2013, 15(5): 349-358.
- [7] Attele A S, Wu J A, Yuan C S. Ginseng pharmacology: Multiple constituents and multiple actions [J]. *Biochem Pharm*, 1999, 58(11): 1685-1693.
- [8] Wang W, Zhao Y Q, Rayburn E R, *et al.* *In vitro* anti-cancer activity and structure-activity relationships of natural products isolated from fruits of *Panax ginseng* [J]. *Cancer Chemoth Pharm*, 2007, 59(5): 589-601.
- [9] Asakawa J, Kasai R, Yamasaki K, *et al.* ^{13}C -NMR study of ginseng sapogenins and their related dammarane type triterpenes [J]. *Tetrahedron*, 1977, 33(15): 1935-1939.
- [10] Liu X, Qiao L R, Xie D, *et al.* Microbial deglycosylation and ketonization of ginsenosides Rg_1 and Rb_1 by *Fusarium oxysporum* [J]. *J Asian Nat Prod Res*, 2011, 13(7): 652-658.
- [11] Yu P, He W, Sun B, *et al.* A new dammarane-type triterpene from the root of *Panax notoginseng* [J]. *Asian J Tradit Med*, 2008(4): 160-162.
- [12] 高璐莎, 李 宁, 李 锐. 西洋参茎叶总皂苷氧化裂解的一侧链环合产物 [J]. 沈阳药科大学学报, 2007, 24(9): 552-555.
- [13] Wang K C, Wang P H, Lee S S. Microbial transformation of protopanaxadiol and protopanaxatriol derivatives with *Mycobacterium* sp. (NRRL B-3805) [J]. *J Nat Prod*, 1997, 60(12): 1236-1241.
- [14] Park H W, In G, Han S T, *et al.* Simultaneous determination of 30 ginsenosides in *Panax ginseng* preparations using ultra performance liquid chromatography [J]. *J Gins Res*, 2013, 37(4): 457-467.
- [15] Hu Z Y, Yang J L, Cheng C, *et al.* Combinatorial metabolism notably affects human systemic exposure to ginsenosides from orally administered extract of *Panax notoginseng* roots (Sanqi) [J]. *Drug Metab Dispos*, 2013, 41(4): 1457-1469.
- [16] 金建明, 李有海, 张海伦, 等. 西洋参总皂苷酶水解产物成分研究 [J]. 天然产物研究与开发, 2014, 26(10): 1552-1556.
- [17] 李有海, 韩文敬, 陆仕坤, 等. 人参茎叶总皂苷酶水解产物成分研究 [J]. 天然产物研究与开发, 2016, 28(5): 655-660.
- [18] Teng R, Li H, Chen J, *et al.* Complete assignment of ^1H and ^{13}C NMR data for nine protopanaxatriol glycosides [J]. *Magn Reson Chem*, 2002, 40(7): 483-488.
- [19] 曹家庆, 符 鹏, 赵余庆. 三七茎叶皂苷酸水解产物中一个新化合物的分离和鉴定 [J]. 中草药, 2013, 44(2): 137-140.
- [20] Duc N M, Kasai R, Ito K A, *et al.* Saponins from Vietnamese ginseng, *Panax vietnamensis* HAet GRUSHV. collected in central Vietnam. III [J]. *Chem Pharm Bull*, 1994, 42(3): 634-640.
- [21] Cui J F. Identification and quantification of ginsenosides in various commercial ginseng preparations [J]. *Eur J Pharm Sci*, 1995, 3(2): 77-85.
- [22] Tanaka O, Morita T, Kasai R, *et al.* Study on saponins of rhizomes of *Panax pseudo-ginseng* subsp. *himalaicus* collected at Tzatogang and Pari-la, Bhutan-Himalaya [J]. *Chem Pharm Bull*, 1985, 33(6): 2323-2330.
- [23] Yoshizaki K, Devkota H P, Fujino H, *et al.* Saponins composition of rhizomes, taproots, and lateral roots of Satsuma-ninjin (*Panax japonicus*) [J]. *Chem Pharm Bull*, 2013, 61(3): 344-350.
- [24] Liu G Y, Li X W, Wang N B, *et al.* Three new dammarane-type triterpene saponins from the leaves of *Panax ginseng* C. A. Meyer [J]. *J Asian Nat Prod Res*, 2010, 12(10): 865-873.
- [25] Yang H J, Yoo G J, Kim H S, *et al.* Implication of the stereoisomers of ginsenoside derivatives in the antiproliferative effect of HSC-T6 Cells [J]. *J Agr Food Chem*, 2012, 60(47): 11759-11764.
- [26] Wang J Y, Li X G, Nan Y, *et al.* Isoginsenoside-Rh₃, a new triterpenoid saponin from the fruits of *Panax ginseng* [J]. *J Asian Nat Prod Res*, 2004, 6(4): 289-293.
- [27] Koizumi H, Sanada S, Ida Y, *et al.* The saponins of ginseng *Panax ginseng* IV. Structure and enzymatic hydrolysis of ginsenoside-Ra₁ [J]. *Chem Pharm Bull*, 1982, 30(7): 2393.
- [28] Dou D Q, Wen Y, Pei Y P, *et al.* Ginsenoside-la: A novel minor saponin from the leaves of *Panax ginseng* [J]. *Planta Med*, 1996, 62(2): 179-181.
- [29] Chen G T, Yang M, Song Y, *et al.* Microbial transformation of ginsenoside Rb_1 : By *Acremonium strictum* [J]. *Appl Microbiol Biotechnol*, 2008, 77(6): 1345-1350.
- [30] Yang T R, Kasai R, Zhou J, *et al.* Dammarane saponins of leaves and seeds of *Panax notoginseng* [J]. *Phytochem*, 1983, 22(6): 1473-1478.
- [31] Samimi R, Xu W Z, Edmund M, *et al.* Charpentier Isolation and immunosuppressive effects of 6-O-acetylginsenoside Rb_1 extracted from North American ginseng [J]. *Planta Med*, 2014, 80(6): 509-516.