

三七根茎中的 1 个新达玛烷型三萜皂苷

倪开岭^{1,2}, 韩立峰³, 赵楠², 何婷婷², 柴军红^{2*}

1. 牡丹江友搏药业有限责任公司, 黑龙江 牡丹江 157013

2. 牡丹江师范学院, 黑龙江 牡丹江 157011

3. 天津中医药大学, 天津 300193

摘要: 目的 研究三七 *Panax notoginseng* 中的微量皂苷成分, 为三七化学成分的系统研究、质量控制及安全性评价提供基础。方法 综合利用 MCI 和 ODS 柱色谱以及制备型高效液相色谱等技术进行分离纯化, 通过谱学数据分析以及文献比对进行化合物结构鉴定。结果 从三七根茎中共分离得到 12 个单体化合物, 分别鉴定为三七皂苷 P₁ (1)、三七皂苷 T₅ (2)、人参皂苷 Rk₃ (3)、人参皂苷 Rh₄ (4)、三七皂苷 T₃ (5)、20(S)-原人参三醇 (6)、达玛-20(21),24-二烯-3 β ,6 α ,12 β -三醇 (7)、人参皂苷 Rg₃ (8)、七叶胆皂苷 XIII (9)、人参皂苷 Rk₁ (10)、人参皂苷 Rg₅ (11)、20(S)-人参皂苷 Rh₂ (12)。结论 化合物 1 为 1 个新的达玛烷型三萜皂苷。

关键词: 三七; 达玛烷; 三萜皂苷; 三七皂苷 P₁; 三七皂苷 T₅; 人参皂苷 Rk₃; 20(S)-原人参三醇

中图分类号: R284.1 文献标志码: A 文章编号: 0253-2670(2019)10-2273-06

DOI: 10.7501/j.issn.0253-2670.2019.10.003

A new dammarane-type triterpenoid saponin from roots of *Panax notoginseng*

NI Kai-ling^{1,2}, HAN Li-feng³, ZHAO Nan², HE Ting-ting², CHAI Jun-hong²

1. Mudanjiang Youbo Pharmaceutical Company, Mudanjiang 157013, China

2. Mudanjiang Normal University, Mudanjiang 157011, China

3. Tianjin University of Traditional Chinese Medicine, Tianjin 300193, China

Abstract: Objective To study the minor triterpenoid saponins from the roots of *Panax notoginseng*, which provided basis for the systematic research, quality control and safety evaluation of *P. notoginseng*. **Methods** The compounds were isolated and purified by MCI resin, ODS, along with Preparative-HPLC, and the structures were identified by spectroscopic analysis, and comparing with the published literature values. **Results** Twelve monomeric compounds isolated from the roots of *P. notoginseng*, were identified as notoginsenoside P₁ (1), notoginsenoside T₅ (2), ginsenoside Rk₃ (3), ginsenoside Rh₄ (4), notoginsenoside T₃ (5), 20(S)-protopanaxatriol (6), dammar 20 (21),24-diene-3 β ,6 α ,12 β -triol (7), ginsenoside Rg₃ (8), gypenoside XIII (9), ginsenoside Rk₁ (10), ginsenoside Rg₅ (11), and 20 (S)-ginsenoside Rh₂ (12). **Conclusion** Compound 1 is a new dammarane-type triterpenoid saponin. **Key words:** *Panax notoginseng* (Burk.) F. H. Chen; dammarane; triterpenoid saponins; notoginsenoside P₁; notoginsenoside T₅; ginsenoside Rk₃; 20(S)-protopanaxatriol

三七是五加科 (Araliaceae) 人参属植物三七 *Panax notoginseng* (Burk.) F. H. Chen 的干燥根或根茎, 主产于云南、广西等地, 为临床常用传统中药, 具有散瘀止血、消肿止痛、补虚、强壮等功效^[1]。三七可作用于血液系统、心血管系统、神经系统、免疫系统、物质代谢系统, 具有抗炎、抗衰老、抗肿瘤等多方面的生理活性, 皂苷类成分是其主要的生理

活性成分^[2-3], 三七同时是很多中成药的重要原料。质量可控和安全性是中药重点关注问题, 本研究重点对三七中含量较小的三萜皂苷类成分进行化学研究, 旨在为三七化学成分的系统研究、质量控制及安全性评价奠定物质基础。综合利用多种色谱分离手段及谱学技术, 从三七提取物中共分离得到了 12 个化合物, 分别鉴定为三七皂苷 P₁ (notoginsenoside P₁,

收稿日期: 2019-01-03

基金项目: 国家自然科学基金青年项目 (81703934); 黑龙江省教育厅项目资助 (1353MSYYB010); 牡丹江师范学院国家级课题培育项目 (GY201307, GP201609)

作者简介: 倪开岭 (1963—), 男, 高级工程师, 从事天然产物检测分析及应用研究。Tel: (0453)36598802 E-mail: ybyynkl@163.com

*通信作者 柴军红 (1982—), 男, 讲师, 研究生, 从事天然产物检测分析及应用研究。Tel: (0453)6511024 E-mail: swxcjh@126.com

1)、三七皂苷 T_5 (ginsenoside T_5 , 2)、人参皂苷 Rk_3 (ginsenoside Rk_3 , 3)、人参皂苷 Rh_4 (ginsenoside Rh_4 , 4)、三七皂苷 T_3 (notoginsenoside T_3 , 5)、20(*S*)-原人参三醇 [20(*S*)-protopanaxatriol, 6]、达玛-20(21),24-二烯-3 β ,6 α ,12 β -三醇 [dammar-20(21),24-diene-3 β ,6 α ,12 β -triol, 7]、人参皂苷 Rg_3 (ginsenoside Rg_3 , 8)、七叶胆皂苷 XIII (gypenoside XIII, 9)、人参皂苷 Rk_1 (ginsenoside Rk_1 , 10)、人参皂苷 Rg_5 (ginsenoside Rg_5 , 11)、20(*S*)-人参皂苷 Rh_2 [20(*S*)-ginsenoside Rh_2 , 12]。其中, 化合物 1 是 1 个新的达玛烷型三萜皂苷。

1 仪器与材料

Q-Exactive 型质谱仪购于 Thermo Scientific 公司; Bruker DRX-500 型核磁共振仪购于德国 Bruker 公司; 分析型 HPLC 用 Agilent 1260 型高效液相色谱仪; 岛津 LC-20AR 型高效液相色谱仪购于日本 Shimadzu 公司 (色谱柱 Agilent ZORBAX Eclipse XDB C_{18} , 250 mm $\times$ 20 mm, 7 μ m); 硅胶 GF₂₅₄ 薄层色谱板购于天津思利达科技有限公司; 日本三菱生产 MCI 树脂; 所有试剂均为分析纯或色谱纯。

三七药材购于安国圣山药业有限公司, 由天津中医药大学张丽娟教授鉴定为人参属植物三七 *Panax notoginseng* (Burk.) F. H. Chen, 样品 (SQ2017-01) 保存于天津市中药化学与分析重点实验室。

2 提取与分离

三七药材 (5 kg) 粉碎后经 70%乙醇加热回流提取 2 次, 每次 2 h, 合并滤液, 减压浓缩得浸膏。浸膏加水混悬, 用等体积的正丁醇萃取 3 次, 收集正丁醇萃取液, 减压浓缩, 得正丁醇萃取物 (750 g)。取 400 g 萃取物进行 MCI 柱色谱分离, 依次用 55%乙醇和 95%乙醇进行洗脱。其中, 95%乙醇洗脱部分再经 ODS 柱色谱分离, 以 85%甲醇溶液洗脱, 得到 7 个流分 (Fr. 1~7), 最后以 100%甲醇进行洗脱得到流分 Fr. 8。Fr. 2 经制备型高效液相色谱分离, 以 68%甲醇-水溶液洗脱, 得到化合物 2 (75.7 mg)、3 (654.3 mg) 和 4 (69.5 mg)。Fr. 4 经制备型高效液相色谱分离 (甲醇-水 74:26), 得到化合物 5 (63.8 mg) 和 6 (53.1 mg)。Fr. 5 经制备型高效液相色谱分离 (甲醇-水 80:20), 得到化合物 1 (15.0 mg) 和 7 (14.2 mg)。Fr. 6 经制备型高效液相色谱分离 (甲醇-水 80:20), 得到化合物 8 (148.9 mg) 和 9 (39.3 mg)。Fr. 8 经制备型高效液相色谱分离 (甲醇-水 80:20), 得到化合物 10 (269.0 mg)、11 (51.8 mg) 和 12 (21.1 mg)。

3 结构鉴定

化合物 1: 白色无定形粉末, 10%硫酸-乙醇溶液显色呈红色。HR-ESI-MS 给出准分子离子峰 m/z 649.430 2 $[M-H]^-$ (计算值 649.430 8), 推测该化合物分子式为 $C_{37}H_{62}O_9$ 。¹H-NMR 谱 (表 1) 中显

表 1 化合物 1 的 ¹H- 和 ¹³C-NMR 数据 (500/125 MHz, C_5D_5N)

Table 1 ¹H- and ¹³C-NMR spectral data of compound 1 (500/125 MHz, C_5D_5N)

碳位	δ_C	δ_H	碳位	δ_C	δ_H
1	39.8	1.72 (m), 1.04 (m)	20	42.1	2.06 (m)
2	28.0	2.04 (m), 1.89 (m)	21	102.5	4.86 (brs)
3	78.5	3.53 (m)	22	25.7	1.55 (m)
4	40.4		23	27.9	2.20 (m), 2.06 (m)
5	61.6	1.46 (d, $J = 10.7$ Hz)	24	125.2	5.25 (t, $J = 7.2$ Hz)
6	79.7	4.24 (m)	25	131.6	
7	46.1	2.55 (dd, $J = 12.7, 3.0$ Hz), 2.01 (overlapped)	26	25.8	1.69 (s)
8	42.4		27	17.8	1.60 (s)
9	51.8	1.56 (m)	28	31.8	2.08 (s)
10	40.2		29	16.4	1.61 (s)
11	28.6	2.00 (m), 1.41 (m)	30	17.2	0.80 (s)
12	70.0	3.83 (m)	-OCH ₃	54.7	3.46 (s)
13	45.4	1.45 (m)	Glu-1'	105.9	5.05 (d, $J = 7.8$ Hz)
14	47.9		2'	75.5	4.09 (m)
15	32.1	1.69 (m), 1.08 (m)	3'	79.7	4.24 (m)
16	24.0	1.59 (m), 1.44 (m)	4'	71.9	4.21 (m)
17	33.3	2.41 (m)	5'	78.1	3.93 (m)
18	18.0	1.22 (s)	6'	63.1	4.52 (m), 4.36 (m)
19	18.0	1.08 (s)			

示该化合物有 7 个甲基信号 δ_{H} 0.80 (3H, s), 1.08 (3H, s), 1.22 (3H, s), 1.60 (3H, s), 1.61 (3H, s), 1.69 (3H, s) 和 2.08 (3H, s); 1 个甲氧基信号 δ_{H} 3.46 (3H, s) 以及 1 个糖端基质子信号 δ_{H} 5.05 (1H, d, $J = 7.8$ Hz)。 ^{13}C -NMR 谱 (表 1) 中给出 37 个碳信号, 包括 7 个甲基信号 δ_{C} 16.4 (C-29), 17.2 (C-30), 17.8 (C-27), 18.0×2 (C-18, 19), 25.8 (C-26), 31.8 (C-28); 2 个双键碳信号 δ_{H} 125.2 (C-24) 和 131.6 (C-25) 以及 1 个糖基的端基碳信号 δ_{C} 105.9 (C-1'), 结合 ^1H -和 ^{13}C -NMR 数据, 推测化合物 **1** 是 1 个连有 1 个葡萄糖基的三萜皂苷。将化合物 **1** 和已知化合物 **5** 的碳谱数据进行对比发现, 二者结构相似, 主要差别是化合物 **1** 中少了乙基信号, 多了甲氧基信号, 并且在 ^{13}C -NMR 中苷元的 C-12、C-13、C-17、C-20 和 C-21 有较大差别。在 HMBC 谱 (图 1) 中可见 δ_{H} 4.86 (1H, brs, H-21) 分别与 δ_{C} 70.0 (C-12)、42.1 (C-20) 和 25.7 (C-22) 相关, δ_{H} 3.46 (3H, s, $-\text{OCH}_3$) 与 δ_{C} 102.5 (C-21) 相关; 糖基的连接位置通过 H-6 与糖基上的 C-1' 得以确定。在 ^1H - ^1H COSY 谱 (图 1) 中, 可见 δ_{H} 1.45 (1H, m, H-13) 与 δ_{H} 3.83 (1H, m,

H-12) 和 2.41 (1H, m, H-17) 相关, δ_{H} 2.06 (1H, m, H-20) 与 δ_{H} 4.86 (1H, brs, H-21)、2.41 (1H, m, H-17) 和 1.55 (2H, m, H-22) 相关, 由此可以推测化合物 **1** 中 C-12、C-13、C-17、C-20 和 C-21 组成吡喃环结构 (图 2)。综合分析化合物 **1** 的 1D- 和 2D-NMR 数据, 确证其结构见图 2。经检索, 化合物 **1** 为 1 个新的达玛烷型三萜皂苷, 命名为三七皂苷 P_1 。

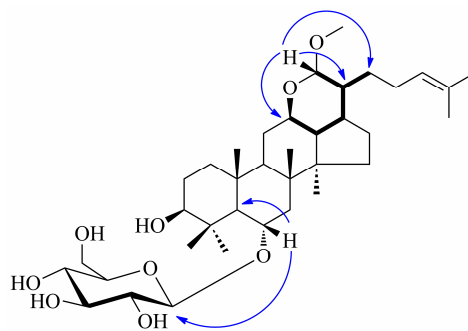


图 1 化合物 **1** 的重要 ^1H - ^1H COSY (—) 和 HMBC (H $\rightarrow$ C) 相关

Fig. 1 Key ^1H - ^1H COSY (—) and HMBC (H $\rightarrow$ C) correlations of compound **1**

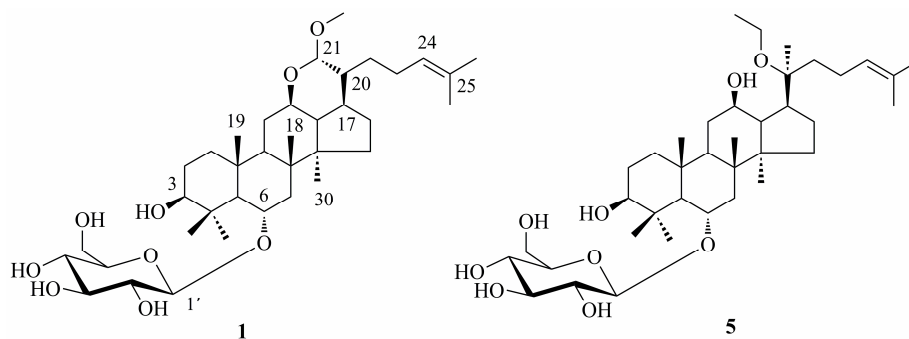


图 2 化合物 **1** 和化合物 **5** 的结构

Fig. 2 Structures of compounds **1** and **5**

化合物 **2**: 白色无定形粉末, 薄层检测 10% 硫酸-乙醇溶液显色呈红色。 ^1H -NMR (500 MHz, $\text{C}_5\text{D}_5\text{N}$) δ : 5.74 (1H, d, $J = 6.7$ Hz, H-1''), 5.25 (1H, t, $J = 6.7$ Hz, H-24), 5.10 (1H, brs, H-21b), 4.94 (1H, d, $J = 6.8$ Hz, H-1'), 4.89 (1H, brs, H-21a), 2.10 (3H, s, H-28), 1.66 (3H, s, H-26), 1.60 (3H, s, H-27), 1.45 (3H, s, H-29), 1.19 (3H, s, H-18), 0.97 (3H, s, H-19), 0.81 (3H, s, H-30); ^{13}C -NMR (125 MHz, $\text{C}_5\text{D}_5\text{N}$) δ : 39.6 (C-1), 27.8 (C-2), 78.8 (C-3), 40.3 (C-4), 61.4 (C-5), 80.3 (C-6), 45.2 (C-7), 41.3 (C-8), 50.6 (C-9), 39.7 (C-10), 32.8 (C-11), 72.5 (C-12), 48.3 (C-13),

51.2 (C-14), 32.6 (C-15), 30.7 (C-16), 52.1 (C-17), 17.4 (C-18), 17.8 (C-19), 155.5 (C-20), 108.1 (C-21), 33.8 (C-22), 27.1 (C-23), 125.4 (C-24), 131.2 (C-25), 25.8 (C-26), 17.8 (C-27), 31.7 (C-28), 16.7 (C-29), 16.8 (C-30), 103.6 (C-1'), 79.5 (C-2'), 79.9 (C-3'), 71.8 (C-4'), 78.1 (C-5'), 63.0 (C-6'), 104.9 (C-1''), 75.9 (C-2''), 78.8 (C-3''), 71.3 (C-4''), 67.3 (C-5'')。以上数据与文献对照基本一致^[4], 故鉴定化合物 **2** 为三七皂苷 T_5 。

化合物 **3**: 白色无定形粉末, 薄层检测 10% 硫酸-乙醇溶液显色呈红色。 ^1H -NMR (500 MHz,

$\text{C}_5\text{D}_5\text{N}$) δ : 5.34 (1H, t, $J = 6.7$ Hz, H-24), 5.20 (1H, brs, H-21b), 5.00 (1H, d, $J = 7.7$ Hz, H-1'), 4.89 (1H, brs, H-21a), 2.08 (3H, s, H-28), 1.74 (3H, s, H-26), 1.65 (3H, s, H-27), 1.61 (3H, s, H-29), 1.29 (3H, s, H-18), 1.05 (3H, s, H-19), 0.91 (3H, s, H-30); ^{13}C -NMR (125 MHz, $\text{C}_5\text{D}_5\text{N}$) δ : 39.6 (C-1), 28.0 (C-2), 78.6 (C-3), 41.3 (C-4), 61.5 (C-5), 80.1 (C-6), 45.4 (C-7), 41.3 (C-8), 50.7 (C-9), 39.8 (C-10), 32.8 (C-11), 72.5 (C-12), 52.1 (C-13), 51.2 (C-14), 32.5 (C-15), 30.7 (C-16), 48.3 (C-17), 17.4 (C-18), 17.8 (C-19), 155.5 (C-20), 108.2 (C-21), 33.8 (C-22), 27.1 (C-23), 125.4 (C-24), 131.2 (C-25), 25.8 (C-26), 17.8 (C-27), 31.7 (C-28), 16.4 (C-29), 16.8 (C-30), 106.0 (C-1'), 75.5 (C-2'), 79.7 (C-3'), 71.9 (C-4'), 78.1 (C-5'), 63.1 (C-6')。以上数据与文献对照基本一致^[5], 故鉴定化合物 **3** 为人参皂苷 Rk_3 。

化合物 **4**: 白色无定形粉末, 薄层检测 10% 的硫酸-乙醇溶液显色呈红色。 ^1H -NMR (500 MHz, $\text{C}_5\text{D}_5\text{N}$) δ : 5.60 (1H, m, H-22), 5.22 (1H, m, H-24), 5.12 (1H, d, $J = 7.7$ Hz, H-1'), 2.03 (3H, s, H-28), 1.80 (3H, s, H-21), 1.66 (3H, s, H-26), 1.65 (3H, s, H-27), 1.59 (3H, s, H-29), 1.23 (3H, s, H-18), 1.05 (3H, s, H-19), 0.85 (3H, s, H-30); ^{13}C -NMR (125 MHz, $\text{C}_5\text{D}_5\text{N}$) δ : 39.5 (C-1, 4), 28.0 (C-2), 78.5 (C-3), 61.5 (C-5), 80.1 (C-6), 45.4 (C-7), 41.4 (C-8), 50.7 (C-9), 39.8 (C-10), 32.6 (C-11), 72.6 (C-12), 50.4 (C-13), 50.9 (C-14), 32.3 (C-15), 28.8 (C-16), 50.6 (C-17), 17.4 (C-18), 17.8 (C-19), 140.1 (C-20), 13.1 (C-21), 123.5 (C-22), 27.5 (C-23), 123.9 (C-24), 131.3 (C-25), 25.7 (C-26), 17.7 (C-27), 31.8 (C-28), 16.4 (C-29), 16.8 (C-30), 106.0 (C-1'), 75.5 (C-2'), 79.7 (C-3'), 71.9 (C-4'), 78.2 (C-5'), 63.1 (C-6')。以上数据与文献数据对照基本一致^[5], 故鉴定化合物 **4** 为人参皂苷 Rh_4 。

化合物 **5**: 白色无定形粉末, 薄层检测 10% 硫酸-乙醇溶液显色呈红色。 ^1H -NMR (500 MHz, $\text{C}_5\text{D}_5\text{N}$) δ : 5.19 (1H, t, $J = 6.9$ Hz, H-24), 5.04 (1H, d, $J = 6.9$ Hz, H-1'), 3.39 (2H, q, $J = 6.8$ Hz, $-\text{OCH}_2\text{CH}_3$), 2.11 (3H, s, H-28), 1.71 (3H, s, H-26), 1.60 (3H, s, H-27), 1.60 (3H, s, H-29), 1.21 (3H, t, $J = 6.8$ Hz, $-\text{OCH}_2\text{CH}_3$), 1.19 (3H, s, H-21), 1.15 (3H, s, H-18), 1.05 (3H, s, H-19), 0.83 (3H, s, H-30); ^{13}C -NMR (125 MHz, $\text{C}_5\text{D}_5\text{N}$) δ : 39.7 (C-1), 28.0

(C-2), 78.6 (C-3), 40.4 (C-4), 61.5 (C-5), 80.1 (C-6), 45.2 (C-7), 41.2 (C-8), 50.0 (C-9), 39.5 (C-10), 31.4 (C-11), 70.5 (C-12), 49.4 (C-13), 51.7 (C-14), 31.2 (C-15), 26.2 (C-16), 47.4 (C-17), 17.4 (C-18), 17.7 (C-19), 80.0 (C-20), 19.1 (C-21), 36.4 (C-22), 21.8 (C-23), 125.0 (C-24), 131.2 (C-25), 25.8 (C-26), 17.7 (C-27), 31.8 (C-28), 16.4 (C-29), 17.2 (C-30), 56.5 ($-\text{OCH}_2\text{CH}_3$), 15.6 ($-\text{OCH}_2\text{CH}_3$), 106.0 (C-1'), 75.5 (C-2'), 79.7 (C-3'), 71.9 (C-4'), 78.2 (C-5'), 63.2 (C-6')。以上数据与文献对照基本一致^[4], 故鉴定化合物 **5** 为三七皂苷 T_3 。

化合物 **6**: 白色无定形粉末, 薄层检测 10% 硫酸-乙醇溶液显色呈红色。 ^1H -NMR (500 MHz, $\text{C}_5\text{D}_5\text{N}$) δ : 5.28 (1H, t, $J = 6.9$ Hz, H-24), 2.01 (3H, s, H-28), 1.69 (3H, s, H-21), 1.61 (3H, s, H-26), 1.41 (3H, s, H-27), 1.10 (3H, s, H-29), 1.45 (3H, s, H-18), 1.00 (3H, s, H-19), 0.93 (3H, s, H-30); ^{13}C -NMR (125 MHz, $\text{C}_5\text{D}_5\text{N}$) δ : 39.4 (C-1), 28.2 (C-2), 78.4 (C-3), 40.4 (C-4), 61.8 (C-5), 67.7 (C-6), 47.6 (C-7), 41.2 (C-8), 50.1 (C-9), 39.7 (C-10), 32.1 (C-11), 71.1 (C-12), 48.3 (C-13), 51.7 (C-14), 31.4 (C-15), 26.9 (C-16), 54.8 (C-17), 17.5 (C-18), 17.6 (C-19), 72.8 (C-20), 27.1 (C-21), 35.9 (C-22), 23.0 (C-23), 126.3 (C-24), 130.8 (C-25), 25.8 (C-26), 17.7 (C-27), 32.0 (C-28), 16.5 (C-29), 17.1 (C-30)。以上数据与文献报道的数据一致^[6], 故鉴定化合物 **6** 为 20(S)-原人参三醇。

化合物 **7**: 白色无定形粉末, 薄层检测 10% 硫酸-乙醇溶液显色呈红色。 ^1H -NMR (500 MHz, $\text{C}_5\text{D}_5\text{N}$) δ : 5.22 (1H, m, H-24), 4.89 (1H, m, H-21), 1.99 (3H, s, H-28), 1.67 (3H, s, H-26), 1.65 (3H, s, H-27), 1.44 (3H, s, H-29), 1.14 (3H, s, H-18), 1.05 (3H, s, H-19), 0.95 (3H, s, H-30); ^{13}C -NMR (125 MHz, $\text{C}_5\text{D}_5\text{N}$) δ : 39.4 (C-1), 28.2 (C-2), 78.4 (C-3), 40.4 (C-4), 61.8 (C-5), 67.7 (C-6), 47.7 (C-7), 41.4 (C-8), 50.6 (C-9), 39.5 (C-10), 32.8 (C-11), 72.5 (C-12), 52.0 (C-13), 51.2 (C-14), 32.6 (C-15), 30.8 (C-16), 48.3 (C-17), 17.5 (C-18), 17.7 (C-19), 155.4 (C-20), 108.2 (C-21), 33.8 (C-22), 27.1 (C-23), 125.4 (C-24), 131.2 (C-25), 25.8 (C-26), 17.8 (C-27), 32.0 (C-28), 16.5 (C-29), 17.1 (C-30)。以上数据与文献对照基本一致^[7], 故鉴定化合物 **7** 为达玛-20(21), 24-二烯-3 β , 6 α , 12 β -三醇。

化合物 **8**: 白色无定形粉末, 薄层检测 10% 硫酸-乙醇溶液显色呈红色。 $^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, $\text{C}_5\text{D}_5\text{N}$) δ : 5.39 (1H, d, $J = 7.7$ Hz, H-1'), 5.29 (1H, t, $J = 6.8$ Hz, H-24), 1.79 (3H, s, H-28), 1.69 (3H, s, H-21), 1.35 (3H, s, H-26), 1.30 (3H, s, H-27), 1.04 (3H, s, H-29), 1.00 (3H, s, H-18), 0.99 (3H, s, H-19), 0.85 (3H, s, H-30); $^{13}\text{C-NMR}$ (125 MHz, $\text{C}_5\text{D}_5\text{N}$) δ : 39.7 (C-1), 26.8 (C-2), 88.9 (C-3), 39.2 (C-4), 56.4 (C-5), 18.5 (C-6), 35.2 (C-7), 40.0 (C-8), 50.4 (C-9), 37.0 (C-10), 32.1 (C-11), 71.0 (C-12), 48.6 (C-13), 51.7 (C-14), 31.4 (C-15), 26.9 (C-16), 54.8 (C-17), 15.9 (C-18), 16.4 (C-19), 73.0 (C-20), 27.1 (C-21), 45.9 (C-22), 23.0 (C-23), 126.3 (C-24), 130.7 (C-25), 25.8 (C-26), 17.7 (C-27), 28.2 (C-28), 16.6 (C-29), 17.0 (C-30), 105.1 (C-1'), 83.5 (C-2'), 78.3 (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''), 78.4 (C-5''), 62.8 (C-6'')。以上数据与文献对照基本一致^[6], 故鉴定化合物 **8** 为人参皂苷 Rg_3 。

化合物 **9**: 白色无定形粉末, 薄层检测 10% 硫酸-乙醇溶液显色呈红色。 $^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, $\text{C}_5\text{D}_5\text{N}$) δ : 5.24 (1H, t, $J = 6.6$ Hz, H-24), 5.14 (1H, d, $J = 7.7$ Hz, H-1'), 1.90 (3H, s, H-28), 1.59 (3H, s, H-21), 1.56 (3H, s, H-26), 1.50 (3H, s, H-27), 1.04 (3H, s, H-29), 1.30 (3H, s, H-18), 1.02 (3H, s, H-19), 0.80 (3H, s, H-30); $^{13}\text{C-NMR}$ (125 MHz, $\text{C}_5\text{D}_5\text{N}$) δ : 39.6 (C-1), 28.7 (C-2), 78.1 (C-3), 37.4 (C-4), 56.4 (C-5), 18.8 (C-6), 35.2 (C-7), 40.1 (C-8), 50.4 (C-9), 36.3 (C-10), 30.8 (C-11), 70.2 (C-12), 49.6 (C-13), 51.4 (C-14), 30.0 (C-15), 26.7 (C-16), 51.7 (C-17), 16.1 (C-18), 16.3 (C-19), 83.5 (C-20), 22.4 (C-21), 30.9 (C-22), 23.2 (C-23), 126.0 (C-24), 131.1 (C-25), 25.8 (C-26), 18.0 (C-27), 28.3 (C-28), 16.4 (C-29), 17.5 (C-30), 98.1 (C-1'), 74.9 (C-2'), 79.3 (C-3'), 71.8 (C-4'), 77.1 (C-5'), 70.3 (C-6'), 105.4 (C-1''), 75.3 (C-2''), 78.4 (C-3''), 71.7 (C-4''), 67.1 (C-5'')。以上数据与文献报道的数据一致^[8], 故鉴定化合物 **9** 为七叶胆皂苷 XIII。

化合物 **10**: 白色无定形粉末, 薄层检测 10% 硫酸-乙醇溶液显色呈红色。 $^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, $\text{C}_5\text{D}_5\text{N}$) δ : 5.33 (1H, d, $J = 7.8$ Hz, H-1'), 5.25 (1H, t, $J = 6.8$ Hz, H-24), 5.13 (1H, brs, H-21a), 4.89 (1H, brs, H-21b), 4.80 (1H, t, $J = 7.4$ Hz, H-1''), 1.94 (3H,

s, H-18), 1.60 (3H, s, H-26), 1.50 (3H, s, H-27), 1.35 (3H, s, H-28), 1.04 (3H, s, H-29), 0.93 (3H, s, H-30), 0.75 (3H, s, H-19); $^{13}\text{C-NMR}$ (125 MHz, $\text{C}_5\text{D}_5\text{N}$) δ : 39.7 (C-1), 26.8 (C-2), 88.9 (C-3), 39.3 (C-4), 56.5 (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), 72.5 (C-12), 52.5 (C-13), 51.2 (C-14), 32.6 (C-15), 30.8 (C-16), 48.3 (C-17), 15.8 (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), 16.6 (C-29), 17.0 (C-30), 105.1 (C-1'), 83.6 (C-2'), 78.2 (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''), 78.4 (C-5''), 62.8 (C-6'')。以上数据与文献对照基本一致^[5], 故鉴定化合物 **10** 为人参皂苷 Rk_1 。

化合物 **11**: 白色无定形粉末, 薄层检测 10% 硫酸-乙醇溶液显色呈红色。 $^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, $\text{C}_5\text{D}_5\text{N}$) δ : 5.45 (1H, m, H-22), 5.20 (1H, m, H-24), 5.35 (1H, d, $J = 7.7$ Hz, H-1''), 4.90 (1H, d, $J = 7.7$ Hz, H-1'), 1.99 (3H, s, H-28), 1.81 (3H, s, H-21), 1.66 (3H, s, H-26), 1.64 (3H, s, H-27), 1.59 (3H, s, H-29), 1.23 (3H, s, H-18), 1.00 (3H, s, H-19), 0.85 (3H, s, H-30); $^{13}\text{C-NMR}$ (125 MHz, $\text{C}_5\text{D}_5\text{N}$) δ : 39.7 (C-1), 26.8 (C-2), 88.9 (C-3), 39.3 (C-4), 56.4 (C-5), 18.5 (C-6), 35.4 (C-7), 40.3 (C-8), 50.9 (C-9), 37.1 (C-10), 32.7 (C-11), 72.6 (C-12), 50.5 (C-13), 51.1 (C-14), 32.3 (C-15), 28.9 (C-16), 50.8 (C-17), 15.9 (C-18), 16.5 (C-19), 140.2 (C-20), 13.2 (C-21), 123.3 (C-22), 27.5 (C-23), 123.6 (C-24), 131.3 (C-25), 25.7 (C-26), 17.7 (C-27), 28.2 (C-28), 16.6 (C-29), 17.1 (C-30), 105.1 (C-1'), 83.6 (C-2'), 78.3 (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''), 78.4 (C-5''), 62.8 (C-6'')。以上数据与文献报道的数据一致^[5], 故鉴定化合物 **11** 为人参皂苷 Rg_5 。

化合物 **12**: 白色无定形粉末, 薄层检测 10% 硫酸乙醇溶液显色呈红色。 $^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, $\text{C}_5\text{D}_5\text{N}$) δ : 5.31 (1H, m, H-24), 5.01 (1H, d, $J = 7.7$ Hz, H-1'), 1.79 (3H, s, H-28), 1.71 (3H, s, H-21), 1.34 (3H, s, H-27), 1.46 (3H, s, H-26), 1.09 (3H, s, H-29), 1.03 (6H, s, H-18, 19), 0.85 (3H, s, H-30); $^{13}\text{C-NMR}$ (125 MHz, $\text{C}_5\text{D}_5\text{N}$) δ : 39.7 (C-1), 26.9 (C-2), 88.8 (C-3), 39.2 (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), 32.1 (C-11), 71.0 (C-12), 48.6 (C-13), 51.7 (C-14), 31.4 (C-15), 26.8 (C-16), 54.8 (C-17), 15.9 (C-18), 16.4 (C-19), 73.0 (C-20), 27.1 (C-21), 35.9 (C-22), 23.0 (C-23), 126.4 (C-24), 130.7 (C-25), 25.8 (C-26), 17.7 (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'), 71.9 (C-4'), 78.4 (C-5'), 63.1 (C-6')。以上数据与文献报道的数据一致^[6], 故鉴定化合物 **12** 为 20(S)-人参皂苷 Rh₂。

参考文献

- [1] 中国药典 [S]. 一部. 2015.
- [2] 王莹, 褚扬, 李伟, 等. 三七中皂苷成分及其药理作用的研究进展 [J]. 中草药, 2015, 46(9): 1381-1392.
- [3] 田会东, 郭丽娜, 王单单, 等. 三七主要活性成分作用机制的网络药理学研究 [J]. 药物评价研究, 2019, 42(1): 72-77.
- [4] Teng R W, Li H Z, Wang D Z, *et al.* Hydrolytic reaction of plant extracts to generate molecular diversity: New dammarane glycosides from the mild acid hydrolysate of root saponins of *Panax notoginseng* [J]. *Helv Chim Acta*, 2004, 87(5): 1270-1278.
- [5] 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.
- [6] 杨秀伟, 李珂珂, 周琪乐. 人参茎叶中 1 个新皂苷 20(S)-人参皂苷 Rf₂ [J]. 中草药, 2015, 46(21): 3137-3145.
- [7] Ma S G, Jiang Y T, Song S J, *et al.* Alkaline-degradation products of ginsenosides from leaves and stems of *Panax quinquefolium* [J]. *Acta Pharm Sin*, 2005, 40(10): 924-930.
- [8] 李海舟, 张颖君, 杨崇仁. 三七叶化学成分的进一步研究 [J]. 天然产物研究与开发, 2006, 18(4): 549-554.