

## • 化学成分 •

人参花蕾中的 1 个新皂苷 5,6-二脱氢-20(S)-人参皂苷 Rg<sub>3</sub>

李珂珂, 弓晓杰\*

大连民族大学生命科学学院 生物工程系, 辽宁 大连 116600

**摘要:** 目的 研究人参 *Panax ginseng* 花蕾中的人参皂苷类化学成分。方法 采用 Diaion HP-20、MCI gel、硅胶及半制备高效液相等柱色谱方法进行分离、纯化, 根据 NMR、MS 等谱学数据进行结构鉴定。结果 从人参花蕾中分离得到了 4 个化合物, 分别鉴定为 6'-乙酰人参皂苷 F<sub>1</sub> (**1**)、12 $\alpha$ -羟基人参皂苷 Rd (**2**)、20(S)-人参皂苷 Rg<sub>3</sub> (**3**) 及 5,6-二脱氢-20(S)-人参皂苷 Rg<sub>3</sub> (**4**)。结论 化合物 **4** 为 1 个新的化合物, 化合物 **1** 和 **2** 为新的天然产物。

**关键词:** 人参花蕾; 人参皂苷; 5,6-二脱氢-20(S)-人参皂苷 Rg<sub>3</sub>; 6'-乙酰人参皂苷 F<sub>1</sub>; 12 $\alpha$ -羟基人参皂苷 Rd

**中图分类号:** R284.1      **文献标志码:** A      **文章编号:** 0253 - 2670(2019)16 - 3747 - 06

**DOI:** 10.7501/j.issn.0253-2670.2019.16.002

## 5,6-Didehydro-20(S)-ginsenoside Rg<sub>3</sub>, a novel triterpenoid saponin from flower buds of *Panax ginseng*

LI Ke-ke, GONG Xiao-jie

Department of Biological Engineering, Life Science College of Dalian Minzu University, Dalian 116600, China

**Abstract: Objective** To study the chemical constituents of ginsenosides from the flower buds of *Panax ginseng*. **Methods** The compounds were isolated and purified by Diaion HP-20, MCI gel, silica gel, and semi-preparative HPLC. The structures were elucidated based on NMR and MS data. **Results** Four compounds were isolated from the extract of *P. ginseng* flower buds, and identified as 6'-acetyl-ginsenoside F<sub>1</sub> (**1**), 12 $\alpha$ -hydroxyl-ginsenoside Rd (**2**), 20(S)-ginsenoside Rg<sub>3</sub> (**3**), and 5,6-didehydro-20(S)-ginsenoside Rg<sub>3</sub> (**4**). **Conclusion** Compound **4** is a novel ginsenoside, compounds **1** and **2** are new natural products.

**Key words:** flower buds of *Panax ginseng* C. A. Mey.; ginsenoside; 5,6-didehydro-20(S)-ginsenoside Rg<sub>3</sub>; 6'-acetyl-ginsenoside F<sub>1</sub>; 12 $\alpha$ -hydroxyl-ginsenoside Rd

人参 *Panax ginseng* C. A. Mey. 为五加科 (Araliaceae) 人参属 *Panax* L. 植物, 被誉为“百草之王”, 是一种非常名贵的中药材。传统上以其根和根茎入药, 具有大补元气、补脾益肺、生津止渴等功效。药用人参根和根茎为生长 5~6 年的生人参。人参皂苷是其主要活性成分<sup>[1-3]</sup>, 研究表明, 人参的副产物如茎叶<sup>[4-8]</sup>、花<sup>[9-11]</sup>、果实<sup>[12-14]</sup>中均含有人参皂苷类成分。由于供药用的根和根茎的生长周期较长, 而科学、高效的充分利用人参这些副产物, 可以延长人参产业链, 为人参茎叶、花、果实等的药用或食用提供科学依据。为深入研究人参副产物的物质基础, 循证人参副产物药物开发的理论依据, 本课题组前期已对人参茎叶、果实中的皂苷类成分

进行了系统研究<sup>[5-8,14]</sup>, 并报道了人参花蕾中的 2 个新三萜皂苷<sup>[10]</sup>、4 个首次分到的三萜皂苷<sup>[11]</sup>及 1 个新的黄酮苷<sup>[15]</sup>。本实验从人参花蕾中分离得到的 1 个新的三萜皂苷、2 个新的三萜皂苷天然产物及 1 个已知的三萜皂苷。

### 1 仪器与材料

Bruker AVANCE DRX-500 型核磁共振波谱仪 (Bruker 公司, <sup>1</sup>H-NMR 500 MHz/<sup>13</sup>C-NMR 125 MHz); CXTH 3000 型半制备型高效液相色谱仪 (北京创新通恒科技发展有限公司)[配置 UV 3000 检测器、P3050 二元泵、Daisogel C<sub>18</sub> 色谱柱 (250 mm × 20 mm, 5  $\mu$ m), 紫外检测波长设定为 203 nm, 体积流量 5 mL/min]; LC-MS-2010EV 电喷雾离子阱

收稿日期: 2019-01-09

基金项目: 国家自然科学基金资助项目 (81603272); 大连市高层次人才创新支持计划 (2017RQ152); 辽宁省高等学校创新团队支持计划 (LT2016017); 大连市科技创新基金 (2018J12SN062)

作者简介: 李珂珂, 博士, 副教授, 主要从事天然活性物质的发现及应用研究。E-mail: like905219@163.com

\*通信作者 弓晓杰, 教授, 博导, 主要从事中药新药开发研究。E-mail: gxjclr@163.com

质谱仪(日本 Shimadzu 公司); BC MCI gel 反相色谱(F型, 75~150 μm, 成都科谱生物有限公司); 大孔吸附树脂 Diaion HP-20(日本三菱化学); 柱色谱硅胶(200~300 目)和薄层色谱(TLC)硅胶板 GF<sub>254</sub>(0.20~0.25 mm)均为青岛海洋化工厂产品; 甲醇、乙醇、三氯甲烷、醋酸乙酯、环己烷(分析纯, 天津科密欧化学试剂有限公司), 甲醇、乙腈(色谱纯, 美国 TEDIA 公司), 水为超纯水。

人参花样品于 2014 年 7 月采自吉林省通化县, 经大连民族大学弓晓杰教授鉴定为五加科人参属植物人参 *Panax ginseng* C. A. Mey. 的花蕾。凭证标本(2014003)存放于大连民族大学生命科学学院天然产物研究室。

## 2 提取与分离

取干燥的人参花蕾 4.1 kg, 用 70% 乙醇水回流提取 3 次(3×16 L), 每次 2 h, 合并提取液, 减压浓缩, 回收乙醇, 得浸膏 892 g。浸膏用少量水混悬后分别用环己烷和醋酸乙酯萃取, 减压回收溶剂后得环己烷部位 200 g、醋酸乙酯部位 31 g 和水溶性部位 645 g。

取醋酸乙酯部位 31 g, 采用硅胶柱色谱分离, 以三氯甲烷-甲醇-水(100:10:1→10:10:1)梯度洗脱, 薄层色谱检识各个流分, 减压回收浓缩溶剂后得到 9 个流分(Fr. E1~E9)。Fr. E6(900 mg)通过 MCI gel 柱色谱, 80% EtOH 水洗脱, 得到 5 份洗脱物(Fr. E6A~E6E)。Fr. E6D(41 mg)经过半制备 HPLC 分离纯化, 以甲醇-水(75:25)为流动相, 得到化合物 1(10.6 mg)。

取水溶性部位 200 g, 通过 Diaion HP-20 大孔吸附树脂柱色谱, 以乙醇-水(0:100→100:0)梯度洗脱, 得到 5 个流分(Fr. W1~W5)。Fr. W4(21 g)通过 MCI gel 柱色谱, 80% EtOH 水洗脱, 得到 6 份洗脱物(Fr. W4A~W4F)。Fr. W4A(78 mg)经过半制备 HPLC 分离纯化, 以(MeOH-H<sub>2</sub>O, 68:32)为流动相, 得到化合物 2(9.7 mg)和 3(27.8 mg)。Fr. W4B(116 mg)经过半制备 HPLC 分离纯化, 以甲醇-水(75:25)为流动相, 得到化合物 4(4.6 mg)。

## 3 结构鉴定

### 3.1 新化合物及新天然产物的结构解析

化合物 4: 白色粉末。在 TLC 板上展开后喷雾 10% 硫酸乙醇试液显紫色斑点; Libermann-Burchard 和 Molish 反应均为阳性, 提示化合物 4 为三萜皂苷类化合物。

ESI-MS 负离子模式给出准分子离子峰  $m/z$  781.473 2 [M-H]<sup>-</sup>(理论值 781.473 8, C<sub>42</sub>H<sub>69</sub>O<sub>13</sub>), 比化合物 3 20(S)-人参皂苷 Rg<sub>3</sub>的分子量小 2。化合物 4 的 <sup>1</sup>H-NMR 中有 8 个甲基质子信号  $\delta_H$  0.92(3H, s), 1.00(3H, s), 1.08(3H, s), 1.43(6H, s, 2×CH<sub>3</sub>), 1.50(3H, s), 1.62(3H, s) 和 1.64(3H, s); 2 组烯氢信号  $\delta_H$  5.60(1H, m) 和 5.32(1H, t,  $J$ =7.0 Hz)。化合物 4 的 <sup>1</sup>H- 和 <sup>13</sup>C-NMR 谱(表 1)中显示有 2 个  $\beta$ -D-吡喃葡萄糖基信号:  $\delta_H$  4.90(1H, d,  $J$ =7.2 Hz, H-1') 和 5.38(1H, d,  $J$ =7.6 Hz, H-1")。通过对上述数据的综合分析并结合本课题组对人参皂苷类化合物 NMR 信号的研究<sup>[5-11]</sup>, 化合物 4 应为 1 个四环三萜母核被取代的原人参二醇型人参皂苷衍生物<sup>[16]</sup>。化合物 4 的 <sup>1</sup>H- 和 <sup>13</sup>C-NMR 数据除了 C-4、C-8、C-9、C-18、C-19、C-29 及增加的 1 组信号( $\delta_H$  5.60 及  $\delta_C$  119.9 和 147.2)以外, 与 20(S)-人参皂苷 Rg<sub>3</sub>(化合物 3)非常相似, 表明化合物 4 为 1 个母核上脱氢的原人参二醇型皂苷。通过 HSQC 和 HMBC 图谱分析(图 1), 观察到 H-6( $\delta_H$  5.60)与 C-5( $\delta_C$  147.2), C-4( $\delta_C$  43.1)与 C-10( $\delta_C$  37.4)有远程相关, C-5( $\delta_C$  147.2)与 19-H<sub>3</sub>( $\delta_H$  1.08), 28-H<sub>3</sub>( $\delta_H$  1.50)与 29-H<sub>3</sub>( $\delta_H$  1.62)有远程相关, 表明增加的双键位于 C-5 和 C-6。化合物 4 的 <sup>13</sup>C-NMR 数据与 20(S)-人参皂苷 Rg<sub>3</sub>具有相同的糖链及连接位置<sup>[8,17]</sup>。综上, 化合物 4 的结构鉴定为 3 $\beta$ ,12 $\beta$ ,20(S)-三羟基-达玛-5(6),24-二烯-3-O- $\beta$ -D-吡喃葡萄糖基-(1→2)- $\beta$ -D-吡喃葡萄糖苷, 即 5,6-二脱氢-20(S)-人参皂苷 Rg<sub>3</sub>, 文献检索未见报道, 为 1 个新的化合物。

化合物 1: 白色粉末。在 TLC 板上展开后喷雾 10% 硫酸乙醇试液显紫色斑点; Libermann-Burchard 和 Molish 反应均为阳性, 提示化合物 1 为三萜皂苷类化合物。ESI-MS 正离子模式给出准离子分子峰  $m/z$  703.434 3 [M+Na]<sup>+</sup>(理论值 703.439 1, C<sub>38</sub>H<sub>64</sub>O<sub>10</sub>Na)。在化合物 1 的 <sup>1</sup>H-NMR 中显示有 9 个甲基质子信号:  $\delta_H$  1.00(3H, s), 1.03(3H, s), 1.12(3H, s), 1.47(3H, s), 1.61(3H, s), 1.65(3H, s), 1.68(3H, s), 2.00(3H, s), 2.06(3H, s); 3 个连氧的质子信号:  $\delta_H$  3.51(1H, m), 4.18(1H, m), 4.40(1H, m); 1 个烯质子信号:  $\delta_H$  5.30(1H, m); 此外还有 1 个糖端基的质子信号  $\delta_H$  5.12(1H, d,  $J$ =7.5 Hz), 由偶合常数的大小可知为  $\beta$  构型。在 <sup>13</sup>C-NMR 谱中(表 2), 共出现了 38 个碳信号, 包括 9 个甲基碳信号:  $\delta_C$  16.5, 17.4, 17.5, 17.6, 17.8, 20.8, 22.0, 25.8, 32.0; 4

表 1 化合物 4 和 3 的  $^1\text{H-NMR}$  (500 MHz) 及  $^{13}\text{C-NMR}$  (125 MHz) 数据 ( $\text{C}_5\text{D}_5\text{N}$ )  
Table 1  $^1\text{H-NMR}$  (500 MHz) and  $^{13}\text{C-NMR}$  (125 MHz) data of compounds 4 and 3 ( $\text{C}_5\text{D}_5\text{N}$ )

碳位	4		3	
	$\delta_{\text{H}}$	$\delta_{\text{C}}$	$\delta_{\text{H}}$	$\delta_{\text{C}}$
1	0.87 (m), 1.70 (m)	39.8	0.86 (m), 1.58 (m)	39.2
2	1.26 (m), 1.88 (m)	27.3	1.25 (m), 1.90 (m)	26.8
3	3.35 (dd, $J = 12.0, 3.5$ Hz)	88.0	3.31 (dd, $J = 10.0, 5.5$ Hz)	89.0
4	—	43.1	—	39.8
5	—	147.2	0.70 (brd, $J = 11.5$ Hz)	56.4
6	5.60 (m)	119.9	1.40 (m), 1.51 (m)	18.5
7	1.88 (m), 1.94 (m)	34.9	1.22 (m), 1.48 (m)	35.2
8	—	37.4	—	40.1
9	1.67 (m)	47.5	1.44 (m)	50.5
10	—	37.4	—	37.0
11	1.36 (m), 2.00 (m)	32.1	1.50 (m), 2.02 (m)	32.1
12	3.92 (m)	70.7	3.94 (m)	71.1
13	2.05 (t, $J = 10.5$ Hz)	48.7	1.83 (m)	48.7
14	—	51.3	—	51.8
15	1.03 (m), 1.55 (m)	31.3	1.06 (t, $J = 12.0$ Hz), 1.59 (m)	31.4
16	1.74 (m), 2.20 (m)	27.0	1.73 (m), 2.18 (m)	26.9
17	2.48 (q, $J = 10.0$ Hz)	54.8	2.37 (m)	54.9
18	0.92 (s)	17.7	1.13 (s)	15.9
19	1.08 (s)	20.4	0.98 (s)	16.4
20	—	73.0	—	73.0
21	1.64 (s)	27.0	1.65 (s)	27.1
22	1.73 (m), 2.00 (m)	36.2	1.69 (m), 2.02 (m)	35.9
23	2.00 (m), 2.18 (m)	23.1	2.07 (m), 2.21 (m)	23.1
24	5.32 (t, $J = 7.0$ Hz)	126.4	5.33 (t, $J = 7.0$ Hz)	126.4
25	—	130.8	—	130.8
26	1.43 (s)	25.8	1.45 (s)	25.8
27	1.43 (s)	17.7	1.32 (s)	17.1
28	1.50 (s)	28.2	1.68 (s)	28.2
29	1.62 (s)	24.2	1.00 (s)	16.7
30	1.00 (s)	16.8	0.83 (s)	17.7
1'	4.90 (d, $J = 7.2$ Hz)	105.0	4.94 (d, $J = 7.5$ Hz)	105.2
2'	4.25 (m)	83.7	4.24 (m)	83.6
3'	4.28 (m)	78.0	4.26 (m)	78.0
4'	4.16 (t, $J = 10.5$ Hz)	71.8	4.16 (t, $J = 9.5$ Hz)	71.7
5'	3.94 (m)	78.3	3.94 (m)	78.1
6'	4.50 (m), 4.38 (brd, $J = 11.5$ Hz)	62.8	4.56 (brd, $J = 13.5$ Hz), 4.48 (brd, $J = 10.5$ Hz)	62.9
1''	5.38 (d, $J = 7.6$ Hz)	106.2	5.38 (d, $J = 8.0$ Hz)	106.1
2''	4.15 (m)	77.2	4.12 (t, $J = 9.5$ Hz)	77.2
3''	4.32 (m)	78.0	4.32 (m)	78.4
4''	4.36 (m)	71.7	4.36 (m)	71.6
5''	3.92 (m)	78.1	3.92 (m)	78.3
6''	4.52 (m), 4.38 (brd, $J = 11.5$ Hz)	62.8	4.48 (brd, $J = 10.5$ Hz), 4.33 (m)	62.8

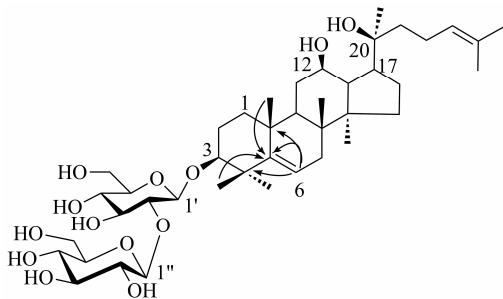


图 1 化合物 4 的结构及主要 HMBC 相关 (H→C)

Fig. 1 Structure and key HMBC correlations (H→C) of compound 4

表 2 化合物 1 和 2 的  $^{13}\text{C}$ -NMR 数据 (125 MHz,  $\text{C}_5\text{D}_5\text{N}$ )  
Table 2  $^{13}\text{C}$ -NMR data of compounds 1 and 2 (125 MHz,  $\text{C}_5\text{D}_5\text{N}$ )

碳位	1	2	碳位	1	2
1	39.4	39.3	28	32.0	28.2
2	28.2	26.8	29	16.5	16.7
3	78.5	89.1	30	17.4	20.1
4	40.4	39.8	3-Glu		
5	61.8	56.7	1'		105.1
6	67.8	18.6	2'		83.5
7	47.5	36.0	3'		77.8
8	41.2	40.9	4'		71.7
9	49.9	46.0	5'		78.4
10	39.4	36.8	6'		63.3
11	30.8	30.6	Glu		
12	70.2	67.7		106.1	
13	49.2	46.2		77.2	
14	51.4	49.5		78.3	
15	31.0	32.0		71.7	
16	26.7	25.3		78.0	
17	51.6	46.8		63.0	
18	17.6	15.6	20-Glu		
19	17.5	16.6	1''	98.1	98.5
20	83.4	83.1	2''	75.0	75.4
21	22.0	21.9	3''	79.2	79.1
22	36.1	37.2	4''	71.6	72.1
23	23.0	23.0	5''	74.8	78.4
24	126.1	126.3	6''	64.8	62.8
25	131.0	130.8	-COO-	170.7	
26	25.8	25.8	-CH <sub>3</sub>	20.8	
27	17.8	17.8			

个连氧碳信号  $\delta_{\text{C}}$  67.8, 78.5, 70.2, 83.4; 1 个酰基碳信号 ( $\delta_{\text{C}}$  170.7); 1 组双键碳信号 ( $\delta_{\text{C}}$  126.1 和 131.0); 1 组葡萄糖基信号碳信号 ( $\delta_{\text{C}}$  98.1, 79.2, 75.0, 74.8, 71.6, 64.8)。通过对上述数据分析并根据本课题组对人

参皂苷类化合物 NMR 信号的研究<sup>[5-11]</sup>, 结合化合物 1 中出现的  $\delta_{\text{C}}$  67.8、83.4 及 98.1, 表明化合物 1 为 1 个 C-20 位成苷的原人参三醇型人参皂苷衍生物。进一步分析发现化合物 1 与人参皂苷 F<sub>1</sub><sup>[11,18]</sup> 的  $^{13}\text{C}$ -NMR 数据基本一致, 两者相比, 化合物 1 多了 1 组特征性乙酰基 NMR 信号 ( $\delta_{\text{H}}$  2.06 及  $\delta_{\text{C}}$  170.7 和 20.8), 同时葡萄糖基的 C-6'化学位移向低场移至  $\delta_{\text{C}}$  64.8。HMBC 图谱中(图 2), 葡萄糖基的 H-6' [4.98 (1H, brd,  $J = 13.5$  Hz), 4.65 (1H, dd,  $J = 6.6, 11.5$  Hz)] 与  $\delta_{\text{C}}$  170.7 有远程相关, 说明增加的乙酰基基团连接在葡萄糖基的 C-6'位。综上, 化合物 1 被鉴定为 6'-乙酰基人参皂苷 F<sub>1</sub>, 文献检索发现为 1 个新的天然产物。该化合物最早是由酶催化人参皂苷后得到的转化产物<sup>[19]</sup>, 此后在蒸制的人参花蕾中也曾分离得到过<sup>[20]</sup>。

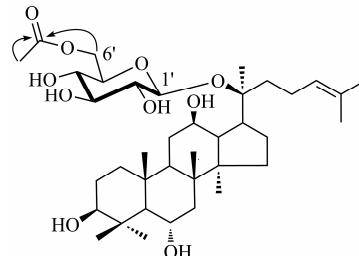


图 2 化合物 1 的结构及主要 HMBC 相关 (H→C)

Fig. 2 Structure and key HMBC correlations (H→C) of compound 1

化合物 2: 白色粉末。在 TLC 板上展开后喷雾 10% 硫酸乙醇试液显紫色斑点; Libermann-Burchard 和 Molish 反应均为阳性, 提示化合物 2 为三萜皂苷类化合物。ESI-MS 正离子模式给出准离子分子峰  $m/z$  947.557 9 [ $\text{M} + \text{H}$ ]<sup>+</sup> (理论值 947.557 9,  $\text{C}_{48}\text{H}_{83}\text{O}_{18}$ )。化合物 2 的  $^1\text{H}$ -NMR 谱中有 8 个甲基质子信号  $\delta_{\text{H}}$  0.87 (3H, s), 0.98 (3H, s), 1.16 (3H, s), 1.32 (3H, s), 1.44 (3H, s), 1.61 (3H, s), 1.65 (3H, s) 及 1.67 (3H, s); 1 个烯质子信号  $\delta_{\text{H}}$  5.29 (1H, t,  $J = 7.0$  Hz); 此外还含有 3 个糖基的端基质子信号:  $\delta_{\text{H}}$  5.40 (1H, d,  $J = 7.5$  Hz), 5.10 (1H, d,  $J = 7.5$  Hz), 4.92 (1H, m)。 $^{13}\text{C}$ -NMR 谱中共出现 48 个碳信号, 其中有 8 个甲基碳信号  $\delta_{\text{C}}$  15.6, 16.6, 16.7, 17.8, 20.1, 21.9, 25.3 及 28.2;  $\delta_{\text{C}}$  126.3 和 130.8 为 1 组双键碳信号;  $\delta_{\text{C}}$  106.1、105.1 及 98.5 为 3 个糖基的端基碳信号。通过上述分析并结合  $\delta_{\text{C}}$  56.7 及 18.6 的碳谱数据, 提示化合物 2 应为原人参二醇型三糖链皂苷<sup>[5-6,11]</sup>。通过 HSQC 以及 HMBC 实验, 将化合物 2 的碳谱

数据进行了归属, 见表 2, 将此数据与 C-12 差向异构体-人参皂苷 Rd 碳谱数据<sup>[21]</sup>进行对比, 数据一致。综上, 化合物 2 被鉴定为 12 $\alpha$ -羟基人参皂苷 Rd(图 3)。该化合物首次是通过化学合成得到的<sup>[21]</sup>, 因此, 本实验从人参花蕾中分离得到的为 1 个新的天然产物。

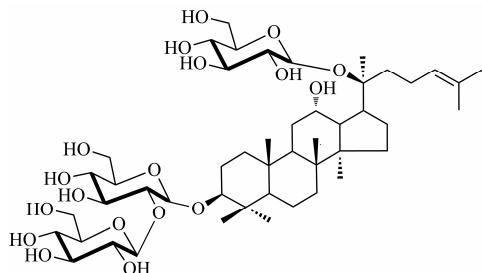


图 3 化合物 2 的结构

Fig. 3 Structure of compound 2

### 3.2 已知化合物的结构解析

**化合物 3:** 白色粉末。TLC 板上展开后喷雾 10% 硫酸乙醇试液显紫色斑点, Libermann-Burchard 和 Molish 反应均为阳性, 提示其为三萜皂苷类化合物。ESI-MS  $m/z$ : 783.5 [M-H]<sup>-</sup>。<sup>1</sup>H- 及 <sup>13</sup>C-NMR 谱数据见表 1。参照文献报道<sup>[17]</sup>, 鉴定化合物 3 为 20(S)-人参皂苷 Rg<sub>3</sub>。

### 4 讨论

人参皂苷类化合物具有丰富的化学结构多样性, 本实验报道的新化合物 4 为 5,6-位脱氢或 6-位脱水后形成的人参皂苷衍生物, 在迄今为止已经分离鉴定的人参皂苷中比较少见, 已知的仅有 2 个: 5,6-二脱氢人参皂苷 Rd 和 5,6-二脱氢人参皂苷 Rb<sub>1</sub><sup>[16,22]</sup>, 均为从与人参同属的药用植物三七的根中分离得到。这种结构类型的人参皂苷化合物在植物人参中尚属首次发现。

化合物 2 为 12 $\alpha$ -羟基人参皂苷 Rd, 与本课题组此前报道的从人参花蕾中得到的人参皂苷 Rd<sup>[11]</sup>互为差向异构体, 但 12 $\alpha$ -羟基人参皂苷 Rd 仅是人参花蕾中的微量皂苷, 大量的是以人参皂苷 Rd (12 $\beta$ -羟基) 的形式存在。作为同时存在于植物体内的构型不同的 2 种化合物, 在生物合成途径上可能存在某一种酶的竞争性抑制, 从而导致合成较大量的  $\beta$ -羟基构型, 这对进一步研究人参皂苷差向异构体的生物合成途径具有重要的指导意义。另有报道表明, 这 2 种不同构型的人参皂苷 Rd 化合物对由苯肾上腺素引起的大鼠主动脉环的收缩作用上无显著性差异<sup>[21]</sup>。深入的药理活性还有待进一步研究。

### 参考文献

- Shin B K, Kwon S W, Park J H. Chemical diversity of ginseng saponins from *Panax ginseng* [J]. *J Ginseng Res*, 2015, 39(4): 287-298.
- Li K K, Gong X J. A review on the medicinal potentials of *Panax ginseng* saponins in diabetes mellitus [J]. *RSC Adv*, 2015, 5(59): 47353-47366.
- Lee C H, Kim J H. A review on the medicinal potentials of ginseng and ginsenosides on cardiovascular diseases [J]. *J Ginseng Res*, 2014, 38(3): 161-166.
- Tran T L, Kim Y R, Yang J L. Dammarane triterpenes from the leaves of *Panax ginseng* enhance cellular immunity [J]. *Bioorg Med Chem*, 2014, 22(1): 499-504.
- 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.
- Li K K, Yang X W. Minor triterpene compounds from the stems and leaves of *Panax ginseng* [J]. *Fitoterapia*, 2012, 83(6): 1030-1035.
- 李珂珂, 杨秀伟. 人参茎叶中 1 个新三萜类天然产物 [J]. 中草药, 2015, 46(2): 169-173.
- 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 Rf<sub>2</sub> [J]. 中草药, 2015, 46(21): 3137-3145.
- Li K K, Xu F, Gong X J. Isolation, purification and quantification of ginsenoside F<sub>5</sub> and F<sub>3</sub> isomeric compounds from crude extracts of flower buds of *Panax ginseng* [J]. *Molecules*, 2016, doi: org/10.3390/molecules 21030315.
- Li S S, Li K K, Xu F, et al. A strategy for simultaneous isolation of less polar ginsenosides, including a pair of new 20-methoxyl isomers, from flower buds of *Panax ginseng* [J]. *Molecules*, 2017, doi: org/10.3390/molecules 22030442.
- 徐斐, 李珂珂, 陈丽荣, 等. 人参花醇提物中的皂苷类化学成分 [J]. 中国现代中药, 2016, 18(1): 67-71.
- 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.
- Zhao J M, Li N, Zhang H, et al. Novel dammarane-type sapogenins from *Panax ginseng* berry and their biological activities [J]. *Bioorg Med Chem Lett*, 2011, 21(3): 1027-1031.
- 陶丽, 李珂珂, 李东霞, 等. 人参果中的皂苷类化学成分研究 [J]. 中国现代中药, 2018, 20(8): 928-935.
- Li K K, Li S S, Xu F, et al. A novel acylated quercetin glycoside and compounds of inhibitory effects on  $\alpha$ -glucosidase from *Panax ginseng* flower buds [J]. *Nat Prod Res*, 2018, doi: org/10.1080/14786419.2018.

- 1543685.
- [16] Wan J B, Zhang Q W, Hong S J, et al. 5, 6-Didehydroginsenosides from the roots of *Panax notoginseng* [J]. *Molecules*, 2010, 15(11): 8169-8176.
- [17] 滕荣伟, 李海舟, 王德祖, 等. 三个原人参二醇型单糖链配糖体的 NMR 信号全指定 [J]. 波谱学杂志, 2000, 17(6): 461-468.
- [18] Ko S R, Choi K J, Suzuki K, et al. Enzymatic preparation of ginsenosides Rg<sub>2</sub>, Rh<sub>1</sub>, and F<sub>1</sub> [J]. *Chem Pharm Bull*, 2003, 51(4): 404-408.
- [19] Danieli B, Luisetti M, Riva S, et al. Regioselective enzyme-mediated acylation of polyhydroxy natural compounds. A remarkable, highly efficient preparation of 6'-acetyl and 6'-O-carboxyacetyl ginsenoside Rg<sub>1</sub> [J]. *J Org Chem*, 1995, 60(12): 3637-3642.
- [20] Tung N H, Cho K, Kim J A, et al. Dammarane-type glycosides from the steamed flower-buds of *Panax ginseng* [J]. *Bull Korean Chem Soc*, 2010, 31(5): 1381-1384.
- [21] 曾飒, 关永源, 刘德育, 等. 人参皂苷 Rd C<sub>12</sub>差向异构体的合成及其对大鼠主动脉环收缩反应的影响 [J]. 中国药理学通报, 2003, 19(3): 282-286.
- [22] Yang W Z, Hu Y, Wu W Y, et al. Saponins in the genus *Panax* L. (Araliaceae): A systematic review of their chemical diversity [J]. *Phytochemistry*, 2014, 106(10): 7-24.