

珠子参叶中 1 个新的三萜皂苷

张化为^{1,2}, 姜 祎¹, 黄文丽¹, 杨新杰¹, 邓 翀¹, 王 薇¹, 宋小妹^{1*}

1. 陕西中医药大学药学院, 陕西 咸阳 712046

2. 成都中医药大学, 四川 成都 611137

摘要: 目的 研究珠子参 *Panax japonicus* var. *major* 叶的化学成分。方法 采用硅胶、Sephadex LH-20、ODS 柱色谱和半制备型高效液相色谱等方法进行分离纯化, 根据理化性质和波谱数据分析鉴定化合物的结构。结果 从珠子参中分离并鉴定了 3 个化合物, 分别鉴定为 20(21),24-达玛二烯-3 β ,6 α ,12 β -三醇 (1)、20(22)Z,24-达玛二烯-3 β ,6 α ,12 β -三醇 (2)、3-O-[β -D-吡喃葡萄糖-(1 \rightarrow 2)- β -D-吡喃葡萄糖]-20-O-[β -D-吡喃木糖-(1 \rightarrow 6)- β -D-吡喃葡萄糖]-23E,25-二烯-20 (S)-原人参二醇 (3)。结论 化合物 1 和 2 为首次从该植物中分离得到, 化合物 3 为新化合物, 命名为珠子参苷 Z。

关键词: 珠子参叶; 三萜; 珠子参苷 Z; 20(21),24-达玛二烯-3 β ,6 α ,12 β -三醇; 20(22)Z,24-达玛二烯-3 β ,6 α ,12 β -三醇

中图分类号: R284.1 文献标志码: A 文章编号: 0253-2670(2020)01-0026-05

DOI: 10.7501/j.issn.0253-2670.2020.01.005

A new triterpenoid saponin from leaves of *Panax japonicus* var. *major*

ZHANG Hua-wei^{1,2}, JIANG Yi¹, HUANG Wen-li¹, YANG Xin-jie¹, DENG Chong¹, WANG Wei¹, SONG Xiao-mei¹

1. College of Pharmacy, Shaanxi University of Chinese Medicine, Xianyang 712046, China

2. Chengdu University of Chinese Medicine, Chengdu 611135, China

Abstract: Objective To study the chemical composition from the leaves of *Panax japonicus* var. *major*. **Methods** Column chromatographies (including macroporous resin, silica gel, Sephadex LH-20 and ODS) and semi-preparative HPLC were used to separate the constituents. The structures were elucidated by the analysis of spectral data and chemical properties. **Results** Three compounds were isolated and elucidated as dammar-20(21),24-diene-3 β ,6 α ,12 β -triol (1), dammar-20(22) Z,24-diene-3 β ,6 α ,12 β -triol (2), and 3-O-[β -D-glucopyranosyl-(1 \rightarrow 2)- β -D-glucopyranosyl]-20-O-[β -D-xylopyranosyl-(1 \rightarrow 6)- β -D-glucopyranosyl]-23E,25-diene-20(S)-protopanaxadiol (3). **Conclusion** Compound 1 and 2 was obtained from the plant for the first time. And compound 3 named as majoroside Z is a new triterpenoid saponin.

Key words: leaves of *Panax japonicus* var. *major*; triterpene; majoroside Z; dammar-20(21),24-diene-3 β ,6 α ,12 β -triol; dammar-20(22) Z,24-diene-3 β ,6 α ,12 β -triol

珠子参叶为五加科植物珠子参 *Panax japonicus* C. A. Mey. var. *major* (Burk) C. Y. Wu et K. M. Feng^[1]的干燥带茎叶。珠子参原植物分布在中国四川、云南、陕西、湖北等省, 是秦巴山区特色中药“太白七药”中的一种。珠子参又名扣子七、钮子七、珠儿参, 珠子参叶作为民间药, 具有清肺止咳、生津、润喉、防暑、滋补强壮等功效。在民间多用

其泡茶饮, 以保护嗓音^[2]。秦巴山区有着丰富的珠子参叶资源, 为了更合理地开发利用珠子参叶, 本课题组陆续从珠子参叶中分离出一系列达玛烷型三萜皂苷^[3-4], 为珠子参叶的进一步开发利用奠定化学基础。本课题组从珠子参叶的乙醇提取物中再次分离得到 3 个化合物, 分别鉴定为 20(21),24-达玛二烯-3 β ,6 α ,12 β -三醇 [dammar-20(21),24-diene-3 β ,6 α ,

收稿日期: 2019-06-28

基金项目: 陕西省教育厅服务地方专项计划项目 (14JF005); 陕西省科技厅项目 (2017JM8087); 陕西省科技厅项目 (2018ZCXM-SF-007); 陕西中医药大学学科创新团队项目 (2019-YL12)

作者简介: 张化为, 男, 硕士, 讲师, 成都中医药大学在读博士, 研究方向为中草药药效物质基础。

Tel: 15592020861 E-mail: hwzhangpower@163.com

*通信作者 宋小妹, 教授, 博士, 硕士研究生导师, 研究方向为中草药药效物质基础。Tel: 13636733632 E-mail: 2051087@sntcm.edu.cn

12 β -triol, **1**]、20(22)Z,24-达玛二烯-3 β ,6 α ,12 β -三醇 [dammar-20(22)Z,24-diene-3 β ,6 α ,12 β -triol, **2**]、3-O-[β -D-吡喃葡萄糖-(1 \rightarrow 2)- β -D-吡喃葡萄糖]-20-O-[β -D-吡喃木糖-(1 \rightarrow 6)- β -D-吡喃葡萄糖]-23E,25-二烯-20(S)-原人参二醇 (3-O-[β -D-glucopyranosyl-(1 \rightarrow 2)- β -D-glucopyranosyl]-20-O-[β -D-xylopyranosyl-(1 \rightarrow 6)- β -D-glucopyranosyl]-23E,25-diene-20(S)-protopanaxadiol, **3**)。其中, 化合物 **1** 和 **2** 为首次从该植物中分离得到, 化合物 **3** 为新化合物, 命名为珠子参苷 Z (majoroside Z)。化合物 **1**~**3** 结构见图 1。

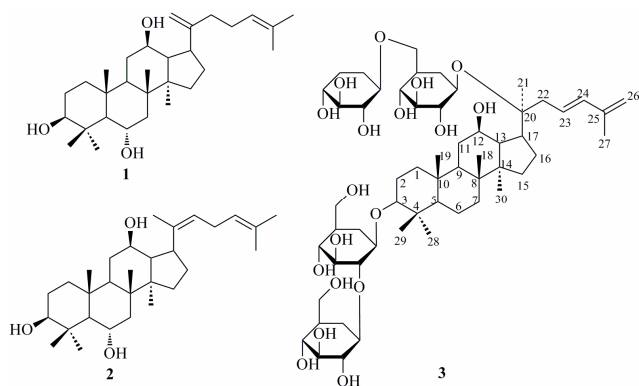


图 1 化合物 1~3 结构

Fig. 1 Structures of compounds 1—3

1 仪器与材料

XT5 显微熔点测定仪 (北京科仪电光仪器厂); WFH-203 三用紫外分析仪 (上海精科实业有限公司); Burker AVANCE 500 型核磁共振波谱仪 (瑞士 Burker 公司); Quattro 质谱仪 (Micromass 公司); LC3000 型高效液相色谱仪 (北京创新通恒有限公司), YMC-Pack Pro C₁₈ 半制备色谱柱 (250 mm \times 10 mm, 5 μ m); D-101 大孔吸附树脂 (南开大学化工厂); 柱色谱硅胶 (100~200、200~300 目) 和薄层色谱用硅胶 G (青岛海浪硅胶干燥剂厂); ODS (日本 YMC 公司)、Sephadex LH-20 柱 (Pharmacia 公司); 预制硅胶板 HSGF₂₅₄ (烟台江友硅胶发展有限公司)。本实验所用试剂均为天津科密欧公司分析纯和色谱纯产品。

药材于 2011 年 8 月采于陕西眉县太白山北坡, 经陕西中医学院生药教研室王继涛高级实验师鉴定为珠子参 *Panax japonicus* C. A. Mey. var. *major* (Burk) C. Y. Wu et K. M. Feng 的叶, 植物标本 (ZZS201108) 现保存于陕西中医学院标本馆。

2 提取与分离

珠子参干燥叶 5 kg, 用 8 倍量 70%乙醇回流提

取 3 次, 每次 1.5 h。合并提取液, 减压浓缩得浸膏 700 g。提取物以适量蒸馏水溶解, 经 D-101 大孔吸附树脂 (2 kg) 柱色谱吸附, 依次用水及 30%、70%、95%乙醇洗脱, 收集 70%乙醇洗脱部分蒸干得浸膏 105 g。取其中 80 g, 采用硅胶柱色谱分离, 以二氯甲烷-甲醇-水 (1:0:0 \rightarrow 0:1:1) 梯度洗脱, 经 TLC 检测合并流分, 共得到 10 个组分 (A~J)。将组分 A (3.12 g) 进行硅胶柱色谱分离, 以石油醚-醋酸乙酯 (1:0 \rightarrow 0:1) 梯度洗脱, 得 Fr. A-1~A-5。采用 Sephadex LH-20 凝胶色谱柱对 Fr. A-3 (1.17 g) 分离纯化, 以二氯甲烷-甲醇 (1:1) 洗脱, 得 Fr. A-3-1~A-3-6。其中, Fr. A-3-3 (235 mg) 经 HPLC 制备 (85% 甲醇), 得到化合物 **1** (17 mg, t_R =85.2 min) 和 **2** (40 mg, t_R =89.5 min)。组分 K (4.54 g) 经 Sephadex LH-20 凝胶色谱柱分离, 以甲醇洗脱得 Fr. K-1~K-6。Fr. K-4 (2.36 g) 经 ODS 开放柱色谱 (甲醇-水 30:70 \rightarrow 75:25) 得 Fr. K-4-1~K-4-5。其中, Fr. K-4-4 (355 mg) 经 SP-HPLC 制备 (57% 甲醇), 得到化合物 **3** (28 mg, t_R =47.3 min)。

3 结构鉴定

化合物 **1**: 白色无定形粉末 (MeOH), mp 223~225 $^{\circ}$ C。Liebermann-Burchard 反应呈阳性, Molish 反应呈阴性, 20%硫酸-乙醇显紫红色。ESI-MS m/z : 481 [M+Na]⁺, 457 [M-H]⁺; 在 ¹³C-NMR 谱上有 30 个碳信号, 结合碳谱、氢谱及质谱可以推出该化合物的分子式为 C₃₀H₅₀O₃。在 ¹H-NMR 谱高场区有 7 个孤立甲基质子特征信号 δ : 0.97 (3H, s, 30-Me), 1.01 (3H, s, 18-Me), 1.15 (3H, s, 27-Me), 1.45 (3H, s, 29-Me), 1.59 (3H, s, 26-Me), 1.65 (3H, s, 19-Me), 2.00 (3H, s, 28-Me); 在低场区有 1 个三取代的双键质子 δ 5.26 (1H, brs, H-24) 和 1 个二取代的双键质子 δ 4.90 (1H, s, H-21)、 δ 5.14 (1H, s, H-21); 在 ¹³C-NMR 谱中相应地有 7 个孤立甲基质子特征信号 δ : 16.5 (C-29), 17.1 (C-30), 17.5 (C-27), 17.7 (C-18), 17.7 (C-19), 25.7 (C-26), 32.0 (C-28)。与文献数据比对, 该化合物为达玛烷型三萜皂苷类化合物。根据 δ 67.7 (C-6) 及在 DEPT 谱中的图谱特征推测该化合物为原人参三醇类达玛烷型三萜皂苷。在 ¹³C-NMR 中有 4 个烯碳信号, 并结合这 4 个烯碳信号在 DEPT 谱中的图谱特征归属为 δ 108.2 (C-21), 125.3 (C-24), 131.2 (C-25), 155.5 (C-20), 并与文献数据比对推测这 2 对双键全部在该化合物的支链上。其波谱学数据 (表 1) 与文献基本一致^[5], 故鉴定化合物 **1** 为 20(21),24-

表 1 化合物 1 和 2 的 $^{13}\text{C-NMR}$ 数据 (125 MHz, pyridine- d_5)Table 1 $^{13}\text{C-NMR}$ (125 MHz, pyridine- d_5) data for compounds 1 and 2

碳位	δ_{C}		碳位	δ_{C}	
	1	2		1	2
1	39.4	39.5	16	30.8	28.4
2	28.2	28.1	17	48.2	51.1
3	78.5	78.4	18	17.7	17.7
4	40.4	40.4	19	17.7	17.1
5	61.9	61.8	20	155.5	139.7
6	67.7	67.7	21	108.2	20.0
7	47.7	47.7	22	33.9	123.8
8	41.4	41.4	23	27.1	27.1
9	50.6	50.5	24	125.3	124.5
10	39.5	40.4	25	131.2	130.8
11	32.7	32.7	26	25.7	25.7
12	72.5	72.5	27	17.5	17.4
13	52.2	51.1	28	32.0	32.0
14	51.2	51.2	29	16.5	16.5
15	32.6	32.6	30	17.6	17.6

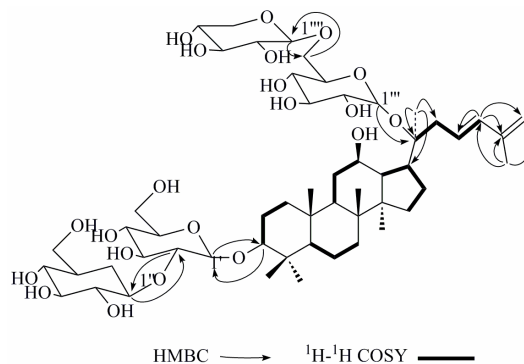
达玛二烯- $3\beta,6\alpha,12\beta$ -三醇。

化合物 2: 白色无定形粉末 (MeOH), mp 226~228 °C。Liebermann-Burchard 反应呈阳性, Molish 反应呈阴性, 20%硫酸-乙醇显紫红色。ESI-MS m/z : 481 $[\text{M}+\text{Na}]^+$, 457 $[\text{M}-\text{H}]^+$; 在 $^{13}\text{C-NMR}$ 谱上有 30 个碳信号, 结合碳谱、氢谱及质谱可以推出该化合物的分子式为 $\text{C}_{30}\text{H}_{50}\text{O}_3$ 。在 $^1\text{H-NMR}$ 谱高场区有 8 个孤立甲基质子特征信号 δ : 1.01 (3H, s, 30-Me), 1.02 (3H, s, 19-Me), 1.16 (3H, s, 18-Me), 1.44 (3H, s, 29-Me), 1.62 (3H, s, 27-Me), 1.65 (3H, s, 26-Me), 1.92 (3H, s, 21-Me), 1.99 (3H, s, 28-Me); 在低场区有 2 个三取代的烯烃质子 δ 5.26 (1H, dd, $J = 7.2, 14.5$ Hz, H-22) 和 5.71 (1H, brs, H-24)。在 $^{13}\text{C-NMR}$ 谱中相应地有 8 个孤立甲基质子特征信号 δ : 16.5 (C-29), 17.1 (C-19), 17.4 (C-27), 17.6 (C-30), 17.7 (C-18), 20.0 (C-21), 25.7 (C-26), 32.0 (C-28)。与文献数据比对, 该化合物为达玛烷型三萜皂苷类化合物。根据 δ 67.7 (C-6) 及在 DEPT 谱中的图谱特征推出该化合物为原人参三醇类达玛烷型三萜皂苷。在 $^{13}\text{C-NMR}$ 中有 4 个烯碳信号, 并结合这 4 个烯碳信号在 DEPT 谱中的图谱特征归属为 δ 124.5 (C-22), 124.5 (C-24), 130.8 (C-25), 139.7 (C-20), 并与文献

数据比对推测这 2 对双键全部在该化合物的支链上。根据 δ 5.26 (1H, dd, $J = 7.2, 14.5$ Hz, H-22) 中 $J = 14.5$ Hz 可以推测出 20(22) 的双键构型为 Z 构型^[6]。其波谱学数据 (表 1) 与文献报道基本一致^[7], 鉴定为 20(22)Z,24-达玛二烯- $3\beta,6\alpha,12\beta$ -三醇。

化合物 3: 白色无定形粉末 (MeOH), mp 234~235 °C, ESI-MS m/z : 1 099 $[\text{M}+\text{Na}]^+$ (正离子模式); HR-ESI-MS 给出准分子离子峰 m/z : 1 099.566 2 $[\text{M}+\text{Na}]^+$ (计算值为 1 099.566 5), 分子式为 $\text{C}_{53}\text{H}_{88}\text{O}_{22}$ 。Liebermann-Burchard 反应呈阳性, Molish 反应呈阳性, 20%硫酸-乙醇显紫红色, 表明该化合物为三萜皂苷类。薄层酸水解检测到葡萄糖和木糖。

在 $^1\text{H-NMR}$ 谱高场区有 7 个孤立甲基质子特征信号 δ : 0.86 (3H, s, Me-19), 0.90 (3H, s, Me-30), 1.00 (3H, s, Me-18), 1.11 (3H, s, Me-29), 1.32 (3H, s, Me-28), 1.60 (3H, s, Me-21), 1.93 (3H, s, Me-27), 在 $^{13}\text{C-NMR}$ 谱中相应地有 7 个孤立甲基质子特征信号 δ : 16.3 (C-18), 16.7 (C-19), 17.0 (C-29), 17.6 (C-30), 19.5 (C-27), 23.8 (C-21), 28.5 (C-28)。在低场区有 2 个三取代的烯烃质子 6.14 (1H, m, H-23) 和 6.46 (1H, d, $J = 15.7$ Hz, H-24) 和 1 个二取代的烯烃质子 δ 4.91, 5.06 (2H, m, H-26)。2 对双键碳信号 δ : 128.0 (C-23)、135.6 (C-24) 和 143.1 (C-25)、115.3 (C-26)。将该化合物的 $^1\text{H-NMR}$ 和 $^{13}\text{C-NMR}$ 数据与人参皂苷 Rb_1 ^[8] 进行对比, 发现在苷元部分中只有侧链的 $^1\text{H-NMR}$ 和 $^{13}\text{C-NMR}$ 数据不同, 其余部分完全相同。在 $^1\text{H}-^1\text{H}$ COSY 谱中 (图 2), H-23 与 H-22 和 H-24 分别出现相关, 而且, 在 HMBC 谱中 (图 2), H-24 与 C-23、C-25 和 C-26 分别出现远程相关, H-27 与 C-24、C-25 和 C-26 分别出现远程相关, H-21 与 C-17、C-20 和 C-22 分别出现远程相关, 从而确定

图 2 化合物 3 的 $^1\text{H}-^1\text{H}$ COSY 和 HMBC 谱Fig. 2 Key $^1\text{H}-^1\text{H}$ COSY and HMBC correlations of compound 3

了侧链的连接顺序。通过 H-24 的偶合常数为 15.7 Hz 可以得到 C-23 与 C-24 之间的双键为反式，在 NOESY 谱 (图 3) 中，H-26 与 H-24 和 H-27 分别出现远程相关，H-23 和 H-27 分别出现远程相关，从而推导出 25(26) 末端双键的取向。

除了糖基信号外，在 $^{13}\text{C-NMR}$ 谱还出现了 2 个与氧相连接的碳信号，通过分析 HSQC、HMBC 谱将这 2 个与氧相连的碳信号分别归属为 δ 89.5 (C-3) 和 83.8 (C-20)。通过对 $^{13}\text{C-NMR}$ 、 $^1\text{H-NMR}$ 、 $^1\text{H-}^1\text{H COSY}$ 、HSQC、HMBC 和 NOESY 谱进行解析将苷元上所有 $^{13}\text{C-NMR}$ 和 $^1\text{H-NMR}$ 的信号进行了归属 (表 2)。在 HMBC 谱中显示 1 个糖基的端

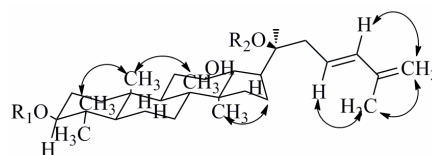


图 3 化合物 3 的 NOESY 相关谱

Fig. 3 Key NOESY correlations of compound 3

基质子信号 δ 4.92 (1H, d, $J = 7.6$ Hz, Glc¹-H-1) 与 δ 89.5 (C-3) 存在远程相关, 1 个糖基的端基质子信号 δ 5.16 (1H, d, $J = 8.5$ Hz, Glc³-H-1) 与 δ 83.8 (C-20) 存在远程相关 (图 2)。以上信息表示有 2 个糖基的端基氢与该化合物 3 位碳和 20 位碳分别存在远程相关, 表明该化合物为 3,20-*O* 双糖链苷。

表 2 化合物 3 的 $^1\text{H-NMR}$ 和 $^{13}\text{C-NMR}$ 数据 (500 MHz/125 MHz, pyridine-*d*₅)
Table 2 $^1\text{H-NMR}$ (500 MHz) and $^{13}\text{C-NMR}$ (125 MHz) data for compound 3 (pyridine-*d*₅)

碳位	δ_{H}	δ_{C}	碳位	δ_{H}	δ_{C}
1	0.79 (m), 1.52 (m)	39.6	3- <i>O</i> -Glc ¹ -1	4.92 (d, $J = 7.6$ Hz)	105.5
2	1.82 (m), 2.21 (m)	27.0	2	4.26 (m)	83.8
3	3.27 (dd, $J = 4.4, 11.7$ Hz)	89.5	3	4.28 (m)	78.5
4	—	40.1	4	4.37 (m)	72.1
5	0.71 (m)	56.8	5	3.96 (m)	78.8
6	1.40 (m), 1.51 (m)	18.9	6	4.48 (m), 4.58 (m)	63.1
7	1.23 (m), 1.51 (m)	35.5	Glc ² -1	5.38 (d, $J = 7.7$ Hz)	106.4
8	—	40.4	2	4.16 (m)	77.6
9	1.37 (m)	50.6	3	4.27 (m)	79.1
10	—	37.3	4	4.18 (m)	72.0
11	2.01 (m)	31.1	5	4.15 (m)	78.6
12	4.04 (m)	70.9	6	4.36 (m), 4.58 (m)	63.3
13	2.07 (m)	50.0	20- <i>O</i> -Glc ³ -1	5.16 (d, $J = 7.7$ Hz)	98.7
14	—	51.9	2	3.96 (m)	75.4
15	1.57 (m), 0.98 (m)	31.0	3	4.18 (m)	79.3
16	1.86 (m), 1.47 (m)	27.2	4	4.20 (m)	71.8
17	2.45 (m)	52.3	5	4.04 (m)	77.2
18	1.00 (s)	16.3	6	4.34 (m), 4.73 (m)	70.3
19	0.86 (s)	16.7	Xyl-1	4.96 (d, $J = 7.2$ Hz)	106.1
20	—	83.8	2	4.03 (m)	75.3
21	1.60 (s)	23.8	3	3.92 (m)	78.4
22	3.18 (m), 2.89 (m)	40.8	4	4.05 (m)	70.9
23	6.14 (m)	128.0	5	3.72 (m), 4.34 (m)	67.4
24	6.46 (d, $J = 15.7$ Hz)	135.6			
25	—	143.1			
26	4.91 (m), 5.06 (m)	115.3			
27	1.93 (s)	19.5			
28	1.32 (s)	28.5			
29	1.11 (s)	17.0			
30	0.90 (s)	17.6			

在 ^{13}C -NMR 谱中显示有 4 个糖基的端基碳信号 δ 98.7、105.5、106.1 和 106.4, 在 ^1H -NMR 谱中显示 4 个糖基的端基氢信号 δ 4.92 (1H, d, $J = 7.6$ Hz, Glc¹-H-1), 4.96 (1H, d, $J = 7.2$ Hz, Xyl-H-1), 5.16 (1H, d, $J = 8.5$ Hz, Glc³-H-1), 5.38 (1H, d, $J = 7.7$ Hz, Glc²-H-1)。

通过对 ^{13}C -NMR、 ^1H -NMR、 ^1H - ^1H COSY、HSQC、HMBC 和 NOESY 谱进行解析将 4 个糖基上所有 ^{13}C -NMR 和 ^1H -NMR 的信号进行了归属(表 2)。结合该化合物薄层酸水解、端基碳的化学位移和端基质子的偶合常数, 推断该化合物只含有 2 种类型的糖: β -D-吡喃葡萄糖和 β -D-吡喃木糖, 即 β -D-吡喃葡萄糖 (1H, d, $J = 7.6$ Hz, Glc¹-H-1)、 β -D-吡喃葡萄糖 (1H, d, $J = 8.5$ Hz, Glc³-H-1)、 β -D-吡喃葡萄糖 (1H, d, $J = 7.7$ Hz, Glc²-H-1) 和 β -D-吡喃木糖 (1H, d, $J = 7.2$ Hz, Xyl-H-1)。

对该化合物进行酸水解及衍生化为糖腈乙酰化产物, GC 分析葡萄糖对照品的糖腈乙酰化产物, 结果证实该化合物含有糖的类型为 D-葡萄糖和 D-木糖, 而且比例为 3:1。再根据本科属植物所含化合物的生源途径, 最终确定该化合物所含糖基的构型如上所述。

HMBC 谱显示:, 3-O 糖链中, β -D-吡喃葡萄糖的端基氢 δ 4.92 (1H, d, $J = 7.6$ Hz, Glc¹-H-1) 与苷元 δ 89.5 (C-3) 存在远程相关, β -D-吡喃葡萄糖的端基氢 δ 5.38 (1H, d, $J = 7.7$ Hz, Glc²-H-1) 与 β -D-吡喃葡萄糖 δ 83.8 (Glc¹-C-2) 存在远程相关; 在 20-O 糖链中, β -D-吡喃葡萄糖的端基氢 δ 5.16 (1H, d, $J = 8.5$ Hz, Glc³-H-1) 与苷元 δ 83.8 (C-20) 存在远程相关, β -D-吡喃木糖的端基氢 δ 4.96 (1H, d, $J = 7.2$ Hz, Xyl-H-1) 与 β -D-吡喃葡萄糖 δ 70.3 (Glc³-C-6) 存在远程相关。同时, 苷元 δ 3.27 (1H, dd,

$J = 4.4, 11.7$ Hz, H-3) 与 β -D-吡喃葡萄糖的端基碳 δ 105.5 (Glc¹-C-1) 存在远程相关, β -D-吡喃葡萄糖 δ 4.26 (1H, m, Glc¹-H-2) 与 β -D-吡喃葡萄糖的端基碳 δ 106.4 (Glc²-C-1) 存在远程相关; β -D-吡喃葡萄糖 δ 4.34、 δ 4.73 (2H, m, Glc³-H-6) 与 β -D-吡喃木糖的端基碳 δ 106.1 (Xyl-C-1) 存在远程相关(图 3)。从而确定糖基在苷元上的连接位置、糖链上糖基的连接位置和顺序。

综上所述, 化合物 **3** 鉴定为 3-O-[β -D-吡喃葡萄糖-(1 \rightarrow 2)- β -D-吡喃葡萄糖]-20-O-[β -D-吡喃葡萄糖-(1 \rightarrow 6)- β -D-吡喃木糖]-23E,25-二烯-20(S)-原人参二醇, 是 1 个新的达玛烷型三萜皂苷类化合物, 命名为珠子参苷 Z (majoroside Z)。

参考文献

- [1] 中国药典 [S]. 一部. 2015.
- [2] 宋小妹, 刘海静, 王 薇, 等. 太白七药研究与应用 [M]. 北京: 人民卫生出版社, 2010.
- [3] 赵东东, 宋小妹, 汤海峰, 等. 珠子参叶的皂苷成分研究 [J]. 中南药学, 2013, 11(2): 85-88.
- [4] 何 瑞, 刘 琦, 刘银环, 等. 珠子参叶化学成分研究 [J]. 中国中药杂志, 2014, 39(9): 1635-1638.
- [5] Kang K S, Kim H Y, Yoo H H, *et al.* Protective effect of ginseng saponins against 2,2'-azobis (1-aminopropane) dihydrochloride (AAPH)-induced LLC-PK₁ cell damage [J]. *Bioorg Med Chem Lett*, 2012, 22(1): 634-637.
- [6] 姚新生, 徐绥绪, 侯志安, 等. 有机化合物波谱解析 [M]. 北京: 中国医药科技出版社, 1996.
- [7] Park J D, Kim D S, Son H Y, *et al.* Effects of ginseng saponin on modulation of multidrug resistance [J]. *Arch Pharm Res*, 1996, 19(3): 213-218.
- [8] Hiromichi B, Ryoji K, Junxian W, *et al.* Further studies on dammarane-saponins of *American ginseng*, roots of *Panax quinquefolium* L. [J]. *Chem Pharm Bull*, 1982, 30(12): 4534-4538.