

• 化学成分 •

人参中 1 个新的齐墩果酸型皂苷

左甜甜, 李威威, 李 雪, 王洪达, 杨文志*

天津中医药大学 天津市中药化学与分析重点实验室, 天津 301617

摘 要: 目的 研究人参 *Panax ginseng* 根中的皂苷类成分。方法 采用 70%乙醇水温和冷浸提取, 醋酸乙酯与正丁醇萃取, D101 大孔吸附树脂和反相硅胶柱色谱以及半制备 HPLC 等手段分离纯化, 根据高分辨质谱、一维与二维 NMR 数据等鉴定化合物结构。结果 从人参根醇提物中分离鉴定 1 个新的齐墩果酸型四糖皂苷 (1) 与 19 个已知人参皂苷化合物 (2~20)。化合物 1 鉴定为齐墩果酸-3-*O*-[β -D-吡喃葡萄糖基-(1 $\rightarrow$ 2)- β -D-吡喃葡萄糖醛酸基]-28-*O*- β -D-吡喃葡萄糖基-(1 $\rightarrow$ 6)- β -D-吡喃葡萄糖基, 命名为人参皂苷 Ro₁ (1), 19 个已知人参皂苷分别鉴定为三七皂苷 FP₁ (2)、人参皂苷 Re₃ (3)、三七皂苷 Rt (4)、20-*O*-葡萄糖基人参皂苷 Rf (5)、人参皂苷 Re₂ (6)、人参皂苷 Rg₂ (7)、人参皂苷 Ra₂ (8)、人参皂苷 Rb₁ (9)、人参皂苷 Rc (10)、人参皂苷 Ra₁ (11)、丙二酰人参皂苷 Rb₁ (12)、丙二酰人参茎叶皂苷 Rd₅ (13)、丙二酰人参皂苷 Rc (14)、人参皂苷 Ro (15)、人参皂苷 Rd (16)、人参皂苷 F₂ (17)、20(*R*)-人参皂苷 Rh₂ (18)、人参皂苷 F₃ (19)、人参皂苷 F₁ (20)。结论 化合物 1 为 1 个新化合物, 化合物 2 为首次从该植物中分离得到。

关键词: 人参; 人参皂苷; 人参皂苷 Ro₁; 齐墩果酸型皂苷; 三七皂苷 FP₁

中图分类号: R284.1 **文献标志码:** A **文章编号:** 0253-2670(2020)14-3623-10

DOI: 10.7501/j.issn.0253-2670.2020.14.003

A new oleanolic acid-type saponin from roots of *Panax ginseng*

ZUO Tian-tian, LI Wei-wei, LI Xue, WANG Hong-da, YANG Wen-zhi

Tianjin Key Laboratory of TCM Chemistry and Analysis, Tianjin University of Traditional Chinese Medicine, Tianjin 301617, China

Abstract: **Objective** To systematically investigate the chemical constituents of the roots of *Panax ginseng*. **Methods** Mild cold-soaked extraction by 70% aqueous ethanol, successive solvent extraction by ethyl acetate and *n*-butanol, column chromatography by D101 macroporous absorption resin and reversed-phase silica gel, and semi-preparative HPLC, were used for compounds isolation and purification, while high-resolution mass spectrometry, 1D and 2D NMR data were analyzed for compounds identification. **Results** A new oleanolic acid tetraglycoside (1) and 19 known ginsenosides (2—20) were isolated and identified. Compound 1 was identified as oleanolic acid 3-*O*-[β -D-glucopyranosyl-(1 $\rightarrow$ 2)- β -D-glucuronopyranosyl]-28-*O*- β -D-glucopyranosyl-(1 $\rightarrow$ 6)- β -D-glucopyranoside, named ginsenoside Ro₁ (1). The 19 known ginsenosides were notoginsenoside FP₁ (2), ginsenoside Re₃ (3), notoginsenoside Rt (4), 20-*O*-glucosyl ginsenoside Rf (5), ginsenoside Re₂ (6), ginsenoside Rg₂ (7), ginsenoside Ra₂ (8), ginsenoside Rb₁ (9), ginsenoside Rc (10), ginsenoside Ra₁ (11), malonylginsenoside Rb₁ (12), malonylfloralginsenoside Rd₅ (13), malonylginsenoside Rc (14), ginsenoside Ro (15), ginsenoside Rd (16), ginsenoside F₂ (17), 20(*R*)-ginsenoside Rh₂ (18), ginsenoside F₃ (19) and ginsenoside F₁ (20). **Conclusion** Compound 1 is a new compound. Compound 2, notoginsenoside FP₁, is isolated from this plant for the first time.

Key words: *Panax ginseng* C. A. Meyer; ginsenoside; ginsenoside Ro₁; oleanolic acid-type saponin; notoginsenoside FP₁

人参为五加科 (Araliaceae) 人参属植物 *Panax ginseng* C. A. Meyer 的根, 是一种名贵中药材, 具有大补元气、复脉固脱、补脾益肺、生津养血、安

神益智的功效。鲜人参在秋季开始采挖, 清洗干净, 经干燥后得到生晒参, 又名白参^[1]。人参中含有多种植物代谢物, 其中, 人参皂苷是对人体具有补益

收稿日期: 2020-01-06

基金项目: 国家自然科学基金面上项目 (81872996)

作者简介: 左甜甜, 硕士在读, 研究方向为中药与天然药物中新颖活性分子发现。E-mail: 13553170361@163.com

*通信作者 杨文志, 副研究员, 博士生导师, 研究方向为标准导向的中药整体质量控制方法。E-mail: wzyang0504@tjutcm.edu.cn

作用的主要活性成分。目前,从人参属植物中分离得到的人参皂苷主要包括原人参二醇(PPD)型、原人参三醇(PPT)型、齐墩果酸(OA)型与 octillol (OT) 型 4 种亚型,另外还有大量结构新颖的 C-17 侧链变异型以及酰化代谢物如丙二酸酰化人参皂苷等^[2]。人参皂苷已被证明与多种膜蛋白如离子通道、转运体和受体相互作用,从而对机体生理活动产生影响^[3];人参皂苷具有抗肿瘤活性等^[4]。为深入研究人参根的化学组成,对产自长白山的人参根进行了系统的植化分离研究,分离鉴定了 20 个人参皂苷,分别为齐墩果酸-3-*O*-[β -D-吡喃葡萄糖基-(1 $\rightarrow$ 2)- β -D-吡喃葡萄糖醛基]-28-*O*- β -D-吡喃葡萄糖基-(1 $\rightarrow$ 6)- β -D-吡喃葡萄糖苷(oleanolic acid 3-*O*-[β -D-glucopyranosyl-(1 $\rightarrow$ 2)- β -D-glucuronopyranosyl]-28-*O*- β -D-glucopyranosyl-(1 $\rightarrow$ 6)- β -D-glucopyranoside, **1**)、三七皂苷 FP₁ (notoginsenoside FP₁, **2**)、人参皂苷 Re₃ (ginsenoside Re₃, **3**)、三七皂苷 Rt (notoginsenoside Rt, **4**)、20-*O*-葡萄糖基人参皂苷 Rf (20-*O*-glucosyl ginsenoside Rf, **5**)、人参皂苷 Re₂ (ginsenoside Re₂, **6**)、人参皂苷 Rg₂ (ginsenoside Rg₂, **7**)、人参皂苷 Ra₂ (ginsenoside Ra₂, **8**)、人参皂苷 Rb₁ (ginsenoside Rb₁, **9**)、人参皂苷 Rc (ginsenoside Rc, **10**)、人参皂苷 Ra₁ (ginsenoside Ra₁, **11**)、丙二酰人参皂苷 Rb₁ (malonylginsenoside Rb₁, **12**)、丙二酰人参茎叶皂苷 Rd₅ (malonylfloralginsenoside Rd₅, **13**)、丙二酰人参皂苷 Rc (malonylginsenoside Rc, **14**)、人参皂苷 Ro (ginsenoside Ro, **15**)、人参皂苷 Rd (ginsenoside Rd, **16**)、人参皂苷 F₂ (ginsenoside F₂, **17**)、20(*R*)-人参皂苷 Rh₂ [20(*R*)-ginsenoside Rh₂, **18**]、人参皂苷 F₃ (ginsenoside F₃, **19**)、人参皂苷 F₁ (ginsenoside F₁, **20**)。其中化合物 **1** 为新化合物,命名为人参皂苷 Ro₁; 化合物 **2** 为首次从该植物中分离得到。

1 仪器与材料

BRUKER AVANCE III-600 和 AVANCE III-500 型核磁共振波谱仪(瑞士布鲁克公司);离子淌度四级杆飞行时间质谱(美国沃特世科技有限公司);中压制备液相色谱仪(苏州汇通色谱分离纯化有限公司);Agilent 1260 Infinity II 液相色谱仪(美国安捷伦科技有限公司);LC-20AP 高压制备液相色谱仪(日本岛津);Kromasil100-5 C₁₈ 色谱柱(250×50 mm, 5 μ m);分析纯试剂无水乙醇、石油醚、三氯甲烷、甲醇、醋酸乙酯、正丁醇、乙腈、丙酮,以

及葡聚糖凝胶 LH-20, 均购于上海国药集团化学试剂有限公司;柱色谱用硅胶(200~300 目)、硅胶 254 薄层色谱板购于青岛胜海精细硅胶化工有限公司;反相 C₁₈ 硅胶购于日本大曹(Daiso)株式会社;人参根药材于 2017 年 9 月购于白山林村中药开发有限公司(中国吉林),根据《中国植物志》和指纹图谱分析进行鉴定,最后经天津中医药大学中医药研究院吴红华副研究员鉴定为人参 *Panax ginseng* C. A. Meyer 的干燥根。标本(No. PGR-20171001)存放于天津中医药大学中医药研究院实验室。

2 提取与分离

50 kg 人参药材,切断打碎成粗粉,用 10 倍量 70%乙醇水溶液浸泡提取 2 次,每次 3 d,每隔 5 h 搅拌 1 次,滤过,合并滤液,于 60 $^{\circ}$ C 减压浓缩,得提取液 15 L。将提取液依次用醋酸乙酯与正丁醇萃取 3 次,分别合并醋酸乙酯层与正丁醇层,得醋酸乙酯萃取部分(Fr. 1, 0.3 kg)、正丁醇萃取部分(Fr. 2, 2.1 kg)和水层(Fr. 3, 2.4 kg)。

将 Fr. 3 (2.4 kg) 采用 D101 树脂柱色谱分段,分别用水、50%和 95%乙醇水洗脱,收集 50%与 95%乙醇水洗脱部分,浓缩并冻干,分别记为 Fr. 3-1 (735 g) 和 Fr. 3-2 (896 g)。Fr. 3-1 和 Fr. 3-2 分别过中压 C₁₈ 柱色谱再次分段,依次用 20%、30%、40%、50%乙腈水洗脱,各得到 4 个洗脱流分(Fr. 3-1-a~3-1-d 和 Fr. 3-2-a~3-2-d)。Fr. 3-1-a~3-1-d 以及 Fr. 3-2-a~3-2-d, 均分别反复采用高压反相 C₁₈ 制备柱色谱和 Sephadex LH-20 柱色谱,以乙腈水洗脱进行分离和纯化,得到 16 个化合物。从 Fr. 3-1-a 得到化合物 **4** (15 mg) 和 **8** (20 mg);从 Fr. 3-1-b 得到化合物 **1** (30 mg)、**11** (20 mg) 和 **5** (50 mg);从 Fr. 3-1-c 得到化合物 **9** (20 mg)、**10** (20 mg) 和 **16** (20 mg);从 Fr. 3-1-d 得到化合物 **6** (20 mg)、**2** (8 mg)、**3** (10 mg);从 Fr. 3-2-a 得到化合物 **12** (20 mg)、**16** (15 mg) 和 **13** (30 mg);从 Fr. 3-2-b 得到化合物 **14** (30 mg);从 Fr. 3-2-c 得到化合物 **18** (20 mg);从 Fr. 3-2-d 得到化合物 **19** (20 mg)。

将 Fr. 2 (2.1 kg) 采用 D101 树脂柱色谱分段,分别用水、50%和 95%乙醇水洗脱,收集 50%与 95%乙醇水洗脱部分,浓缩并冻干,分别记为 Fr. 2-1 (513 g) 和 Fr. 2-2 (769 g)。Fr. 2-1 和 Fr. 2-2 分别过中压 C₁₈ 柱色谱,依次用 20%、30%、40%、50%乙腈水洗脱,每个梯度洗脱 25 L,各得到 4 个流分(Fr. 2-1-a~2-1-d 以及 Fr. 2-2-a~2-2-d)。Fr. 2-1-a~2-1-d 以及

Fr. 2-2-a~2-2-d, 均分别反复采用反相 C_{18} 制备柱、YMC-Hydrosphere 色谱柱以及 Sephadex LH-20 柱, 用乙腈水洗脱进行分离和纯化, 得到如下 4 个化合物。从 Fr. 2-1-a 得到化合物 **7** (20 mg); 从 Fr. 2-1-c 得到化合物 **20** (20 mg); 从 Fr. 2-1-d 得到化合物 **17** (39 mg) 和 **15** (58 mg)。

3 结构鉴定

化合物 **1**: 白色粉末, $[\alpha]_D^{25} -1.98^\circ$ (c 0.11, MeOH); UV $\lambda_{\max}^{\text{MeOH}}$ (log ϵ): 203.4 (5.6) nm; IR $\nu_{\max}^{\text{KBr}}$ (cm^{-1}): 3 403, 2 936, 2 361, 1 735, 1 376, 1 081; HR-ESI-MS 负离子模式分子离子峰 m/z 1 117.544 9 $[\text{M}-\text{H}]^-$, 推测其分子式为 $\text{C}_{54}\text{H}_{86}\text{O}_{24}$ (计算值为 1 117.543 6); 其母离子裂解生成碎片 m/z 793、613、455, 提示其结构可能是含有 3 个葡萄糖基与 1 个葡萄糖醛酸基的齐墩果酸型人参皂苷。其核磁数据与文献报道的人参皂苷 Ro 基本一致^[5], 但是该化合物多出 1 组糖基信号, 其 ^1H -NMR (600 MHz, $\text{py}-d_5$) 谱显示与人参皂苷 Ro 一致的齐墩果酸型人参皂苷母核特征信号, 包括 1 个烯氢信号 δ_{H} 5.51 (brs, H-12), 7 个单峰甲基信号 δ_{H} 1.28, 1.09, 0.85, 1.10, 1.76, 0.88, 0.89。另外还有 4 个糖端基质子信号 δ_{H} 6.27 (d, $J = 8.4$ Hz, H-1'''), 5.43 (d, $J = 7.2$ Hz, H-1''), 5.01 (d, $J = 7.8$ Hz, H-1'), 5.03 (d, $J = 7.2$ Hz, H-1'''); ^{13}C -NMR (150 MHz, $\text{py}-d_5$) 谱显示 1 个羰基信号 δ_{C} 176.5 (C-28), 1 组双键碳信号 δ_{C} 122.9 (C-12), 144.2 (C-13) 及 4 个糖端基碳信号 δ_{C} 105.3 (C-1'), 106.0 (C-1''), 95.6 (C-1'''), 105.3 (C-1'''), 其中 C-1''' 因受 28-羰基屏蔽影响处在较高场; C_3 -内侧葡萄糖醛酸基数据 δ_{C} 105.3 (C-1'), 82.9 (C-2'), 77.8 (C-3'), 73.3 (C-4'), 77.2 (C-5') 为典型的 2'-取代, HMBC 谱中观察到 δ_{H} 5.43 到 δ_{C} 82.9, δ_{H} 5.01 到 δ_{C} 89.2 的远程相关, COSY 谱中观察到 δ_{H} 5.01 和 δ_{H} 4.37 的相关, HSQC 谱中观察到 δ_{H} 4.37 与 δ_{C} 82.9 相关 (图 1), 可以证实母核 3 位苷化、2'-取代。与人参皂苷 Ro 相比, 化合物 **1** 的 ^{13}C -NMR 数据中多出 1 个 δ_{C} 69.4 信号, 是糖基的 6 位碳因苷化向低场位移; 在 HSQC 谱中观察到 δ_{C} 69.4 与 δ_{H} 4.73 相关, δ_{C} 95.6 与 δ_{H} 6.27 相关; HSQC-TOCSY 谱中 δ_{H} 6.27 与 δ_{C} 73.9、78.7、71.0 相关; 在 HMBC 谱中, δ_{H} 4.73 与 δ_{C} 71.0 相关; 由此可推断葡萄糖基的 6''' 位发生糖基取代。ROESY 谱中显示 H-3 与 H-5、H-5 与 H-9、H-9 与 27- CH_3 (α -构型) 有相关, 25- CH_3 与 26- CH_3 有相关, 表明 3-OH 为 β 构型。综合质谱、一维和二维

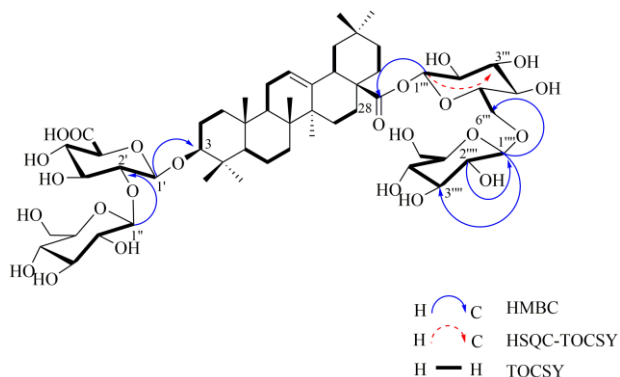


图 1 化合物 **1** 的主要 HMBC、HSQC-TOCSY 和 TOCSY 相关图

Fig. 1 Key HMBC, HSQC-TOCSY, and TOCSY correlations for compound **1**

NMR 数据, 鉴定化合物 **1** 为齐墩果酸-3- O -[β -D-吡喃葡萄糖基-(1→2)- β -D-吡喃葡萄糖醛酸基]-28- O - β -D-吡喃葡萄糖基-(1→6)- β -D-吡喃葡萄糖基], 命名为人参皂苷 Ro₁。化合物 **1** 的 ^1H -NMR 与 ^{13}C -NMR 归属见表 1。

化合物 **2**: 白色粉末; ESI-MS 负离子模式分子离子峰 m/z 931 $[\text{M}-\text{H}]^-$, 推测其分子式为 $\text{C}_{47}\text{H}_{80}\text{O}_{18}$, 其母离子裂解生成离子 m/z 799、637、475, 根据碎片推断化合物 **2** 结构可能为原人参三醇母核连接 2 个葡萄糖基和 1 个五碳糖基。 ^1H -NMR (600 MHz, $\text{py}-d_5$) 谱和 ^{13}C -NMR (150 MHz, $\text{py}-d_5$) 谱在 δ_{H} 5.04 (1H, d, $J = 8.4$ Hz, H-1'), 5.12 (1H, d, $J = 7.8$ Hz, H-1''), δ_{C} 106.0、98.2 显示有 2 个 β -型葡萄糖基。 δ_{H} 4.98 (1H, d, $J = 6.03$ Hz, H'''), δ_{C} 104.8、72.3、74.2、68.7、65.7 为吡喃型阿拉伯糖基信号。此外还有与原人参三醇相一致的 1 个烯氢信号 δ_{H} 5.34 (1H, t, $J = 6.6$ Hz, H-24), 8 个单峰甲基信号 δ_{H} 0.78, 1.04, 1.17, 1.62, 1.63 (6H), 1.67, 2.08。 ^{13}C -NMR 谱低场区显示双键 δ_{C} 126.1 (C-24), 131.5 (C-25), 其他 ^{13}C -NMR 数据见表 2。以上波谱数据与文献报道的一致^[6], 故鉴定化合物 **2** 为三七皂苷 FP₁。

化合物 **3**: 白色粉末; ESI-MS 负离子模式下分子离子峰为 m/z 961 $[\text{M}-\text{H}]^-$, 推测分子式为 $\text{C}_{48}\text{H}_{82}\text{O}_{19}$, 其裂解得到次级碎片 m/z 799、637、475、391, 推测其结构为连有 3 个葡萄糖基的 PPT 型皂苷。 ^1H -NMR (600 MHz, $\text{py}-d_5$) 谱中显示 2 个 β -型糖端基质子 δ_{H} 5.04 (d, $J = 7.8$ Hz, H-1'), 5.08 (d, $J = 7.8$ Hz, H-1''), 1 个 α 型糖端基质子 5.88 (d, $J = 3.6$

表 1 化合物 1 的 ^1H -NMR 与 ^{13}C -NMR 数据
Table 1 ^1H -NMR and ^{13}C -NMR data of compound 1

碳位	δ_{H}	δ_{C}	碳位	δ_{H}	δ_{C}
1	1.37 (2H, m)	38.7	28	—	176.5
2	1.25 (2H, m)	26.1	29	0.88 (3H, s)	23.7
3	3.27 (1H, dd, $J = 11.4, 4.2$ Hz)	89.2	30	0.89 (3H, s)	33.1
4	—	39.5	1'	5.01 (1H, d, $J = 7.8$ Hz)	105.3
5	0.71 (1H, brd, $J = 11.4$ Hz)	55.8	2'	4.37 (1H, overlapped)	82.9
6	1.29 (1H, m), 1.45 (1H, m)	18.5	3'	4.41 (1H, overlapped)	77.8
7	0.88 (2H, m)	33.1	4'	4.58 (1H, m)	73.3
8	—	39.9	5'	4.63 (1H, m)	77.2
9	1.59 (1H, m)	48.0	6'	—	172.8
10	—	36.9	1''	5.43 (1H, d, $J = 7.2$ Hz)	106.0
11	1.88 (2H, m)	23.4	2''	4.14 (1H, m)	77.7
12	5.40 (1H, brs)	122.9	3''	4.28 (1H, t, $J = 9.0$ Hz)	78.0
13	—	144.2	4''	4.37 (1H, overlapped)	71.7
14	—	42.1	5''	3.95 (1H, m)	78.4
15	2.32 (1H, m), 1.28 (1H, m)	28.3	6''	4.50 (2H, overlapped)	62.7
16	1.97 (2H, m)	23.8	1'''	6.27 (1H, d, $J = 8.4$ Hz)	95.6
17	—	47.1	2'''	4.15 (1H, m)	73.9
18	3.19 (1H, dd, $J = 13.2, 4.2$ Hz)	41.7	3'''	4.23 (1H, m)	78.7
19	1.75 (1H, m), 1.24 (1H, m)	46.2	4'''	4.37 (1H, overlapped)	71.0
20	—	30.8	5'''	4.38 (1H, overlapped)	78.0
21	1.14 (2H, m)	34.0	6'''	4.73 (1H, d, $J = 9.6$ Hz)	69.4
22	1.90 (2H, m)	32.6	1''''	5.05 (1H, d, $J = 7.2$ Hz)	105.3
23	1.28 (3H, s)	28.2	2''''	4.02 (1H, t, $J = 8.4$ Hz)	75.2
24	1.09 (3H, s)	16.7	3''''	4.22 (1H, m)	78.4
25	0.85 (3H, s)	15.6	4''''	4.24 (1H, overlapped)	71.5
26	1.10 (3H, s)	17.5	5''''	3.91 (1H, m)	78.5
27	1.76 (3H, s)	26.7	6''''	4.38 (2H, overlapped)	62.6

Hz, H-1'''), 另外还观察到原人参三醇苷元的 24-烯氢信号 δ_{H} 5.23 (t, $J = 6.9$ Hz, H-24), 8 个甲基信号 δ_{H} 0.81, 1.05, 1.17, 1.57, 1.59, 1.60, 1.63, 2.08。 ^{13}C -NMR (150 MHz, py- d_5) 谱显示皂苷元的双键信号 δ_{C} 126.3 (C-24), 131.3 (C-25), 3 个糖端基信号 δ_{C} 106.4 (C-1'), 103.3 (C-1''), 98.3 (C-1'''), 其他 ^{13}C -NMR 数据见表 2。以上波谱数据与文献报道一致^[7], 故鉴定化合物 3 为人参皂苷 Re₃。

化合物 4: 白色粉末; ESI-MS 负离子模式加合离子峰 m/z 887 $[\text{M} + \text{HCOO}]^-$, 推测分子式为 $\text{C}_{44}\text{H}_{74}\text{O}_{15}$, 母离子裂解产生的二级碎片包括 m/z 841、781、637、475。根据碎片推测化合物含有 2

个葡萄糖基和 1 个乙酰基。 ^1H -NMR (500 MHz, py- d_5) 谱中显示 2 个 β -型糖端基质子 δ_{H} 5.21 (1H, d, $J = 7.5$ Hz, H-1''), 5.01 (1H, d, $J = 7.5$ Hz, H-1'), δ_{C} 168.1 (COCH₃), δ_{H} 2.08 (3H, COCH₃) 显示含有 1 个乙酰基, 母核中包括 3 个连氧氢 δ_{H} 3.50 (t, $J = 4.0$ Hz, 11.5 Hz, H-3 α), 3.95 (m, H-12), 4.74 (dd, $J = 6.5, 12.0$ Hz), 1 个烯氢 δ_{H} 5.26 (m, H-24), 8 个特征单峰甲基 δ_{H} 0.98, 1.06, 1.27, 1.57, 1.59 (9H), 1.61, 1.64, 2.08; ^{13}C -NMR (125 MHz) 谱显示低场区 1 双键信号 δ_{C} 126.4 (C-24), 131.2 (C-25), 3 个糖端基碳信号 δ_{C} 106.5 (C-1''), 105.5 (C-1'), 98.7 (C-1'''), 66.0 (C-6'), 其他 ^{13}C -NMR 数据见表 2。以上波谱数据与文献报道

表 2 化合物 2~20 的 ^{13}C -NMR 数据
Table 2 ^{13}C -NMR data of compounds 2—20

碳位	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20
1	40.1	39.5	40.2	40.0	39.5	40.0	39.1	39.7	39.7	39.8	39.7	39.6	39.6	39.8	39.6	39.6	39.5	39.8	39.9
2	28.3	28.0	27.0	28.3	27.9	28.2	26.7	27.2	27.3	27.2	27.1	27.2	27.0	26.5	27.1	27.0	27.2	28.5	28.6
3	79.0	78.7	80.3	79.0	78.7	78.7	89.1	89.5	89.5	89.5	89.8	89.6	89.7	89.6	89.3	89.2	89.2	78.9	78.7
4	40.8	40.4	39.9	40.8	40.3	40.4	39.7	40.6	40.2	40.2	40.5	40.1	40.2	39.8	40.1	40.1	40.5	40.8	40.8
5	61.8	61.4	61.9	61.9	61.4	61.2	56.4	56.9	56.9	56.9	56.9	56.8	56.9	56.2	56.8	56.7	56.8	62.1	62.2
6	80.5	80.2	78.7	80.5	80.4	74.7	18.8	19.0	19.0	19.0	18.9	18.8	18.9	18.9	18.9	18.8	18.9	68.1	68.1
7	45.5	45.2	45.9	45.5	45.1	46.5	35.1	35.7	35.7	35.7	35.6	46.4	35.5	33.5	35.5	35.5	35.6	47.9	47.9
8	41.5	41.2	40.7	41.7	41.2	41.5	40.0	40.2	40.6	40.6	40.2	40.4	40.4	40.2	40.4	40.4	37.4	41.6	41.6
9	50.4	50.1	52.1	50.5	50.0	50.1	50.2	50.8	50.7	50.8	50.7	50.6	50.6	48.3	50.7	50.6	50.8	50.3	50.3
10	39.8	39.7	40.7	40.2	39.7	39.8	36.9	37.4	37.4	37.5	37.4	37.3	37.3	37.2	37.3	37.3	40.1	39.8	39.8
11	31.2	31.0	31.4	31.5	31.0	32.5	30.8	31.3	31.4	31.3	31.1	31.3	31.1	23.5	31.3	31.1	32.6	31.1	31.2
12	70.6	70.2	70.7	70.7	70.3	71.4	30.7	70.7	70.8	70.6	70.7	70.5	70.7	123.4	70.6	70.5	71.3	70.6	70.5
13	49.6	49.2	51.9	49.7	49.2	48.6	49.4	50.0	50.0	50.1	50.0	49.8	49.9	144.5	49.8	49.9	49.6	49.5	49.6
14	51.7	51.4	49.7	52.0	51.4	52.1	51.4	52.1	52.0	51.9	52.1	51.9	51.8	42.3	51.8	51.8	52.2	51.7	51.7
15	31.0	30.7	31.3	31.2	30.7	31.7	30.8	31.3	31.2	31.4	31.3	31.1	31.2	28.6	31.2	31.3	31.8	31.2	30.4
16	27.0	26.6	28.3	27.2	26.7	27.2	26.6	27.2	27.2	27.2	27.1	27.0	27.0	24.0	27.1	27.2	27.0	27.0	27.0
17	52.0	51.5	52.1	51.9	51.6	55.1	51.5	51.9	52.2	52.0	51.8	51.8	52.1	47.4	52.0	52.0	51.1	52.0	51.9
18	17.9	17.6	17.0	18.1	17.6	17.5	16.3	16.6	16.8	16.8	16.5	16.7	16.7	42.1	16.4	16.7	17.2	18.3	17.8
19	18.0	17.6	17.8	18.3	17.6	18.0	16.0	16.9	16.5	16.6	16.8	16.9	16.4	46.6	16.0	16.4	16.8	17.9	17.9
20	83.9	83.5	83.8	83.8	83.4	73.3	83.5	84.0	83.9	84.0	83.9	83.7	83.8	33.5	83.7	83.7	73.4	83.8	83.6
21	22.6	22.2	21.4	22.8	22.4	27.4	22.4	22.9	22.9	22.8	22.9	22.7	22.8	34.3	22.8	22.7	23.2	22.7	22.7
22	36.5	36.1	36.6	36.7	36.2	36.2	36.1	36.8	36.7	36.8	36.6	36.5	36.6	32.7	36.5	36.5	43.7	36.6	36.6
23	23.6	23.2	22.9	23.7	23.3	23.4	23.1	23.7	23.7	23.7	23.7	23.6	23.6	28.6	23.8	23.6	23.03	23.6	23.6
24	126.3	125.9	126.4	126.5	126.0	126.7	125.9	126.5	126.6	126.5	126.4	126.3	126.4	17.1	126.2	126.3	126.5	126.3	126.4
25	131.5	131.0	131.4	131.4	131.0	131.2	130.8	131.6	131.6	131.7	131.5	131.3	131.4	15.9	131.2	131.3	131.2	131.5	131.3
26	26.2	25.8	26.2	26.3	25.8	26.2	25.8	26.4	26.3	26.4	26.3	26.1	26.2	17.8	26.2	26.2	26.3	26.2	26.2
27	18.3	17.8	18.0	17.7	17.8	18.1	17.9	18.5	18.4	18.4	18.4	18.1	18.3	26.5	18.2	18.1	18.1	18.2	18.0
28	32.2	31.8	31.3	32.5	31.8	32.6	28.1	28.6	29.7	28.7	28.5	28.4	28.5	176.8	28.5	28.5	28.6	32.4	32.4
29	16.8	16.4	18.2	18.1	16.4	18.0	16.6	17.1	17.2	17.2	17.0	16.4	17.1	23.5	17.0	17.2	16.3	16.9	16.9
30	17.6	17.2	18.2	17.3	17.2	17.3	17.4	18.0	17.9	18.0	17.9	17.8	17.8	33.5	17.8	17.8	17.7	17.8	18.2
	6-Glc	6-Glc	6-Glc	6-Glc	6-Glc	6-Glc	3-Glc	3-Glc	3-Glc	3-Glc	3-Glc	3-Glc	3-Glc	3-Glc	3-Glc	3-Glc	3-Glc	20-Glc	20-Glc
1'	106.4	106.0	106.3	104.4	106.1	102.2	105.3	105.7	105.7	105.7	105.4	105.3	105.3	105.2	105.4	107.4	107.4	98.5	98.7
2'	75.9	75.5	75.6	80.5	75.5	79.9	83.4	84.0	84.1	84.0	84.9	84.6	84.9	82.9	83.8	76.2	76.2	75.3	75.5
3'	80.1	79.7	79.7	80.5	79.8	78.9	77.2	78.4	78.5	78.5	78.4	79.7	78.4	78.2	78.6	78.8	79.2	79.7	78.9
4'	72.2	71.9	71.9	72.2	71.3	73.0	71.7	72.1	72.7	72.2	71.8	71.7	72.5	71.9	72.0	72.1	72.3	72.5	72.1
5'	78.6	78.2	75.8	78.6	78.0	78.8	78.2	78.7	79.8	78.5	78.6	78.8	79.0	78.3	78.4	78.2	78.8	77.2	78.7
6'	63.5	63.1	65.7	63.4	62.7	63.5	62.9	63.4	63.4	63.4	63.3	63.1	63.3	—	63.2	63.3	63.5	69.6	63.3
	20-Glc	20-Glc	20-Glc	2'-Glc	3'-Glc	2'-Rha	2'-Glc	2'-Glc	2'-Glc	2'-Glc	2'-Glc	2'-Glc	2'-Glc	2'-Glc	2'-Glc	20-Glc	6'-Ara (p)		
1''	98.5	98.4	98.7	104.4	102.6	102.4	106.1	106.5	106.7	106.7	106.7	106.5	106.7	106.4	106.3	98.7	105.0		
2''	75.37	74.9	75.8	76.6	74.7	72.8	76.5	77.7	77.8	77.5	77.2	75.5	77.2	77.5	77.4	75.5	72.3		

续表 2

碳位	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20
3"	79.7	79.0	79.6	79.2	76.0	72.7	79.3	78.8	79.8	78.8	78.8	78.7	79.7	78.4	79.5	79.2		74.5	
4"	72.2	81.6	72.1	72.9	72.1	74.6	71.6	72.2	72.2	72.2	72.0	71.3	71.4	71.9	72.0	72.3		68.9	
5"	77.1	77.0	79.1	78.4	75.1	69.8	78.0	78.8	78.7	78.5	75.9	77.1	75.8	78.6	78.3	78.7		66.0	
6"	69.6	62.5		63.9	62.9	19.2	62.6	63.2	63.2	63.4	65.9	63.3	65.8	63.1	63.2	63.5			
	6"-Ara (p)	4"-Glc		20-Glc	20-Glc		20-Glc	20-Glc	20-Glc	20-Glc	20-Glc	20-Glc	20-Glc	20-Glc	20-Glc				
1'''	105.0	103.4		98.8	98.6		98.1	98.6	98.7	98.6	98.5	98.7	98.5	96.0	98.6				
2'''	72.5	74.8		75.7	75.5		74.9	75.4	75.6	75.4	75.3	75.5	75.5	74.4	75.4				
3'''	74.5	75.9		79.9	79.8		78.3	78.8	78.7	79.9	79.0	78.5	78.6	79.1	78.6				
4'''	69.0	72.2		72.2	72.3		70.2	72.2	72.2	72.2	72.1	72.0	71.8	71.4	72.0				
5'''	66.0	75.7		78.8	78.7		71.9	77.7	77.1	77.8	77.5	78.2	77.0	79.6	78.6				
6'''		63.1		63.5	63.3		68.2	70.4	69.1	70.4	70.6	65.6	68.9	62.5	63.1				
							6'''-Ara (f)	6'''-Glc	6'''-Ara (f)	6'''-Ara (p)	6'''-Glc		6'''-Ara (f)						
1'''							108.1	106.0	110.7	105.7	105.8		110.6						
2'''							90.6	75.6	83.9	73.5	75.7		83.8						
3'''							78.5	78.8	79.4	74.5	78.9		79.3						
4'''							85.6	72.2	86.6	78.7	72.1		86.4						
5'''							62.7	80.0	63.2	66.3	79.7		63.1						
6'''								63.4			63.3								
							2'''-Xyl			4'''-Xyl									
1'''							104.5			107.6									
2'''							75.0			76.0									
3'''							78.4			78.5									
4'''							71.1			71.6									
5'''							67.3			67.9									
COCH ₃			171.4																
COCH ₃			21.4																
O-CO											168.7	169.3	168.7						
CH ₂											43.2	43.8	43.1						
COOH											170.2	—	170.1						

一致^[8], 故鉴定化合物 **4** 为三七皂苷 Rt。

化合物 **5**: 白色粉末; ESI-MS 负离子模式下加合甲酸的离子峰 m/z 1 007 $[M+HCOO]^-$, 根据质荷比推断分子式为 $C_{48}H_{82}O_{19}$ 。二级碎片包括 m/z 961、799、637、475, 根据碎片判断化合物 **5** 为含有 3 个葡萄糖基的人参三醇苷。¹H-NMR (600 MHz, $py-d_5$) 显示 3 个 β 型糖端基质子信号为 δ_H 5.95 (1H, d, $J = 7.7$ Hz, H-1'), 5.19 (1H, d, $J = 7.6$ Hz, H-1), 4.92 (1H, d, $J = 7.5$ Hz, H-1''), 2 个连氧氢、1 个烯氢以及 8 个甲基信号为 5.26 (1H, t, $J = 6.7$ Hz, H-24), 4.12 (3H, m, H-12 α), 3.45 (3H, dd, $J = 4.4$, 11.9 Hz, H-3 α), 2.10 (3H, s, H-28), 1.62 (3H, s, H-26,

H-27, H-29), 1.50 (3H, s, H-21), 1.14 (3H, s, H-18), 0.97 (3H, s, H-19), 0.81 (3H, s, H-30); ¹³C-NMR (150 MHz, $py-d_5$) 数据低场区显示 1 组双键信号 δ_C 125.7 (C-24), 130.6 (C-25), 3 个糖端基信号 δ_C 103.5 (C-1'), 103.6 (C-1''), 97.9 (C-1'''), 其他 ¹³C-NMR 数据见表 2。以上数据与文献报道一致^[9], 故鉴定化合物 **5** 为 20-*O*-葡萄糖基人参皂苷 Rf。

化合物 **6**: 白色粉末; ESI-MS 负离子模式下分子离子峰 m/z 961 $[M-H]^-$, 二级碎片包括 m/z 799、637、475、391, 提示化合物 **6** 为含 3 个葡萄糖基的人参三醇苷。¹H-NMR 谱 (600 MHz, $py-d_5$) 包括 δ_H 5.91 (1H, d, $J = 3.3$ Hz, H-1''), 5.25 (1H, t, $J = 6.3$

Hz, H-24), 5.18 (1H, d, $J = 7.9$ Hz, H-1'''), 4.95 (1H, d, $J = 7.8$ Hz, H-1'), 4.13 (1H, m, H-12 α), 3.48 (1H, dd, $J = 4.7, 11.9$ Hz, H-3 α), 1.98 (3H, s, H-28), 1.59 (3H, s, H-21), 1.60 (3H, s, H-26, 27), 1.52 (3H, s, H-29), 1.38 (3H, d, $J = 10.4$ Hz, H-5 α), 1.15 (3H, s, H-18), 1.02 (3H, s, H-19), 0.80 (3H, s, H-30), 其他 $^{13}\text{C-NMR}$ (150 MHz, py-d_5) 数据见表 2。以上数据与文献报道一致^[7], 故鉴定化合物 **6** 为人参皂苷 Re_2 。

化合物 **7**: 白色粉末; ESI-MS 负离子模式下分子离子峰 m/z 783 $[\text{M} - \text{H}]^-$, 推测分子式为 $\text{C}_{42}\text{H}_{72}\text{O}_{13}$ 。产生的碎片包括 m/z 637、475、391。根据碎片推断化合物 **7** 是含有 1 个鼠李糖基、1 个葡萄糖基的原人参三醇苷。 $^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, py-d_5) 谱中显示 2 个糖端基质子 δ_{H} 6.44 (brs, $J = 6.5$ Hz, H-1'), 5.29 (d, $J = 7.2$ Hz, H-1''); 另外还观察到原人参三醇苷元的 24-烯氢信号 δ_{H} 5.35 (t, $J = 7.1$ Hz), 8 个甲基信号 δ_{H} 0.96, 0.97, 1.21, 1.37, 1.40, 1.64, 1.69, 2.14; $^{13}\text{C-NMR}$ (150 MHz, py-d_5) 谱显示皂苷元的双键信号 δ_{C} 126.7 (C-24), 131.2 (C-25), 2 个糖端基信号 δ_{C} 102.2 (C-1'), 102.4 (C-1''), δ_{C} 102.4, 72.8, 72.7, 74.6, 69.8, 19.2 为 1 组鼠李糖基的碳信号, 其他 $^{13}\text{C-NMR}$ 数据见表 2。以上波谱数据与文献报道一致^[10], 故鉴定化合物 **7** 为人参皂苷 Rg_2 。

化合物 **8**: 白色粉末; ESI-MS 负离子模式分子离子峰 m/z 1 209 $[\text{M} - \text{H}]^-$, 推测分子式为 $\text{C}_{58}\text{H}_{98}\text{O}_{26}$, 裂解生成碎片 m/z 1 077、945、783、621、459, 表明其为连有 3 个葡萄糖基、2 个五碳糖基的原人参二醇苷。 $^1\text{H-NMR}$ 谱 (500 MHz, py-d_5) 中 δ_{H} 4.93 (1H, d, $J = 7.8$ Hz, H-1'), 5.13 (1H, d, $J = 7.6$ Hz, H-1'''), 5.16 (1H, d, $J = 7.6$ Hz, H-1'''), 5.39 (1H, d, $J = 7.5$ Hz, H-1'') 为 4 个 β -型糖端基质子, 5.58 (1H, brs, H-1''') 为 1 个五碳糖端基信号。其 $^{13}\text{C-NMR}$ (125 MHz, py-d_5) 数据见表 2。以上波谱数据与文献报道一致^[11], 故鉴定化合物 **8** 为人参皂苷 Ra_2 。

化合物 **9**: 白色粉末; ESI-MS 负离子模式分子离子峰 m/z 1 107 $[\text{M} - \text{H}]^-$, 推测其分子式为 $\text{C}_{54}\text{H}_{92}\text{O}_{23}$, 其产生的二级碎片包括 m/z 945、783、621、459、375。根据碎片信息可以推断出该化合物结构为 PPD 型的母核连接 4 个葡萄糖基的人参二醇苷。 $^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, py-d_5) 的糖端基质子信号 δ_{H} 5.39 (1H, d, $J = 7.4$ Hz, H-1''), 5.15 (1H, d, $J = 7.8$ Hz, H-1'''), 5.11 (1H, d, $J = 7.7$ Hz, H-1'''), 4.93 (1H,

d, $J = 7.4$ Hz, H-1') 提示有 4 个 β 型的葡萄糖基; 其它氢谱数据包括 δ_{H} 4.36 (1H, m, H-12 α), 3.27 (1H, dd, $J = 11.6, 4.2$ Hz, H-3 α), 8 个甲基信号为 δ_{H} 1.70 (3H, s, H-26, 27), 1.60 (3H, s, H-21), 1.30 (3H, s, H-28), 1.11 (3H, s, H-29), 0.97 (3H, s, H-18, 30), 0.82 (3H, s, H-19), 0.66 (3H, brd, $J = 11.4$ Hz, H-5 α)。其他 $^{13}\text{C-NMR}$ (150 MHz) 数据见表 2。以上数据与文献报道一致^[12], 故鉴定化合物 **9** 为人参皂苷 Rb_1 。

化合物 **10**: 白色粉末; ESI-MS 负离子模式加合离子峰为 m/z 1 123 $[\text{M} + \text{HCOO}]^-$, 推测其分子式为 $\text{C}_{53}\text{H}_{90}\text{O}_{22}$, 其裂解生成 m/z 945、915、783、621、459 的二级碎片, 提示该化合物为含有 3 个葡萄糖基、1 个五碳糖基的原人参二醇苷。 $^1\text{H-NMR}$ (py-d_5 , 600 MHz) 谱中显示 3 个 β -型糖端基质子 δ_{H} 4.94 (d, $J = 7.8$ Hz, H-1'), 5.16 (d, $J = 7.6$ Hz, H-1'''), 5.39 (d, $J = 7.7$ Hz, H-1''), 及 1 个五碳糖端基信号 δ_{H} 5.68 (d, $J = 1.5$ Hz, H-1'''); δ_{H} 3.27 (dd, $J = 4.3, 11.7$ Hz, H-3), 4.32 (m, H-12), 5.30 (t, $J = 46.1$ Hz, H-24), δ_{H} 0.82, 0.95, 0.96, 1.11, 1.29, 1.62, 1.65, 1.67 为与原人参二醇皂苷元相一致的 2 个连氧氢、1 个烯氢以及 8 个甲基信号; $^{13}\text{C-NMR}$ (150 MHz) 谱显示低场区双键信号 δ_{C} 125.7 (C-24), 130.7 (C-25), 4 个糖端基信号 δ_{C} 109.8 (C-1'''), 105.8 (C-1''), 104.8 (C-1'), 97.8 (C-1''), 其中 δ_{C} 109.8, 83.2, 78.9, 85.7, 62.6 为 1 组典型的呋喃型阿拉伯糖基信号。其它 $^{13}\text{C-NMR}$ 数据见表 2。以上波谱数据与文献报道一致^[12], 故鉴定化合物 **10** 为人参皂苷 Rc 。

化合物 **11**: 白色粉末; ESI-MS 负离子模式显示加合离子峰 m/z 1 255 $[\text{M} + \text{HCOO}]^-$, 其裂解生成碎片离子 m/z 1 077、945、783、621、459 碎片, 以此推断化合物为连有 2 个五碳糖基和 3 个葡萄糖基的原人参二醇苷。 $^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, py-d_5) 谱显示 5 个糖端基质子为 δ_{H} 5.39 (d, $J = 7.6$ Hz, H-1''), 5.31 (t, $J = 6.8$ Hz, H-24), 5.13 (d, $J = 7.6$ Hz, H-1'''), 4.89 (d, $J = 7.6$ Hz, H-1') 和 5.12 (d, $J = 7.7$ Hz, H-1'''); 8 个单峰甲基氢信号为 δ_{H} 1.66 (H-27), 1.65 (H-26), 1.62 (H-21), 1.29 (H-28), 1.12 (H-29), 0.98 (H-30), 0.96 (H-18) 和 0.82 (H-19); $^{13}\text{C-NMR}$ (150 MHz) 谱显示低场区 1 双键信号 δ_{C} 125.3 (C-24) 和 130.4 (C-25), 5 个糖端基信号 δ_{C} 106.3 (C-1'''), 105.5 (C-1''), 104.5 (C-1'), 104.5 (C-1''') 和 97.4 (C-1'')。其他 $^{13}\text{C-NMR}$ 数据见表 2。以上数据与文献报道一致^[11], 故鉴定化合物 **11** 为人参皂苷

Ra₁。

化合物 **12**: 白色粉末; ESI-MS 负离子模式下分子离子峰 m/z 1 193 $[M-H]^-$, 推测分子式为 $C_{57}H_{94}O_{26}$ 。进一步裂解得到碎片离子 m/z 1 149、1 107、945、783、637 和 459, 提示其可能为含有 4 个葡萄糖基的丙二酰原人参二醇型皂苷。¹H-NMR (600 MHz, py-*d*₅) 谱显示与人参皂苷 Rb₁ 一致的 24-烯氢信号 δ_H 5.33 (1H, 水峰掩盖裂分情况), 4 个葡萄糖端基质子 δ_H 4.92 (1H, d, $J = 7.8$ Hz, H-1'), 5.02 (1H, d, $J = 6.2$ Hz, H-1'''), 5.15 (1H, d, $J = 7.8$ Hz, H-1'''), 另外 1 个水峰信号被掩盖; 相对于人参皂苷 Rb₁, 化合物 **12** 的 ¹³C-NMR (150 MHz) 谱上新增了 3 个丙二酰基的碳信号: δ_C 168.7 (mal-C-1), 43.1 (mal-C-2) 和 170.0 (mal-C-3)。其他 ¹³C-NMR 数据见表 2。以上数据与文献报道基本一致^[13], 故鉴定化合物 **12** 为丙二酰人参皂苷 Rb₁。

化合物 **13**: 白色粉末; ESI-MS 负离子模式下分子离子峰 m/z 1 031 $[M-H]^-$, 推测分子式为 $C_{51}H_{84}O_{21}$, 其裂解得到次级碎片 m/z 945、927、783、621、459 和 375, 表明其为连有 2 个葡萄糖基以及 1 个丙二酰基的 PPD 型人参皂苷。¹H-NMR (500 MHz, py-*d*₅) 谱中显示 3 个糖端基质子 δ_H 4.92 (d, $J = 7.4$ Hz, H-1'), 5.21 (d, $J = 7.6$ Hz, H-1'''), 5.32 (d, $J = 7.8$ Hz, H-1''), 提示 3 个糖苷键均为 β -型, 表征原人参二醇的 2 个连氧氢 δ_H 3.27 (t, $J = 4.1, 11.6$ Hz, H-3 α), 3.93 (m, H-12), 1 个烯氢 δ_H 5.24 (m, H-24), 8 个特征单峰甲基 δ_H 0.84, 0.94, 0.97, 1.17, 1.36, 1.59 (6H), 1.63。化合物 **13** 的 ¹³C-NMR (125 MHz) 谱上新增了 2 个丙二酰基的碳信号 δ_C 169.2 (mal-C-1), 43.8 (mal-C-2), δ_C 65.6 为被丙酰基取代的葡萄糖 6 位碳的信号, HSQC 谱中能够看到与 δ_H 5.04 相关, HMBC 谱中可以看到 δ_H 5.04 与 98.7 (C-1''') 相关, 由此可以推断出丙二酰基取代发生在 C-20 位葡萄糖的 6 位, 其他 ¹³C-NMR 数据见表 2。以上数据与文献报道一致^[14], 故鉴定化合物 **13** 为丙二酰人参茎叶皂苷 Rd₅。

化合物 **14**: 白色粉末; ESI-MS 负离子模式下分子离子峰为 m/z 1 163 $[M-H]^-$, 推测其分子式为 $C_{56}H_{92}O_{25}$, 其裂解生成 m/z 1 077、945、783、621、459 和 375 的二级碎片, 提示该化合物为含有 3 个葡萄糖基、1 个五碳糖基、1 个丙二酰基的原人参二醇苷。与人参皂苷 Rc 一致, 在 ¹H-NMR (600 MHz, py-*d*₅) 谱中显示 3 个 β -型糖端基质子 δ_H 4.92 (d, $J =$

7.6 Hz, H-1'), 5.15 (d, $J = 7.6$ Hz, H-1'''), 5.33 (d, $J = 7.8$ Hz, H-1'') 及 1 个五碳糖端基信号 5.67 (s, H-1''')。 δ_H 3.27 (dd, $J = 4.2, 11.9$ Hz, H-3), 4.32 (m, H-12), 5.31 (m, H-24), δ_H 0.83, 0.94, 0.95, 1.19, 1.37, 1.62, 1.64, 1.66 为与原人参二醇皂苷元相一致的 2 个连氧氢、1 个烯氢以及 8 个甲基信号。¹³C-NMR (150 MHz, py-*d*₅) 谱显示比人参皂苷 Rc 新增了 3 个丙二酰基的碳信号, δ_C 168.7 (mal-C-1), 43.1 (mal-C-2), 170.1 (mal-C-3), 其他 ¹³C-NMR 数据见表 2。以上数据与文献报道一致^[13], 故鉴定化合物 **14** 为丙二酰人参皂苷 Rc。

化合物 **15**: 白色粉末; ESI-MS 负离子模式下分子离子峰 m/z 955 $[M-H]^-$, 推测分子式为 $C_{48}H_{76}O_{19}$ 。产生的二级碎片包括 m/z 793, 613, 569, 455。根据碎片推断结构可能的结构为含有 2 个葡萄糖基、1 个葡萄糖醛酸基的齐墩果酸型人参皂苷。在 ¹H-NMR (500 MHz, py-*d*₅) 谱中显示 3 个 β -型糖端基质子 δ_H 6.32 (1H, d, $J = 8.0$ Hz, H-1'''), 5.40 (d, $J = 8.0$ Hz, H-1''), 4.86 (d, $J = 6.5$ Hz, H-1'); δ_H 5.33 (brs, H-12), 1.26 (s, H-27), 1.25 (s, H-23), 1.09 (s, H-26), 1.08 (s, H-24), 0.92 (s, H-29), 0.89 (s, H-30), 0.83 (s, H-25) 为与齐墩果酸母核相对应的 1 个烯氢以及 8 个甲基信号。其 ¹³C-NMR (125 MHz) 数据见表 2。以上数据与文献报道一致^[15], 故鉴定化合物 **15** 为人参皂苷 Ro。

化合物 **16**: 白色粉末; ESI-MS 负离子模式下分子离子峰 m/z 945 $[M-H]^-$, 推测分子式为 $C_{48}H_{82}O_{18}$, 母离子裂解产生的二级碎片包括 m/z 783、621、459。根据碎片推测化合物是含有 3 个葡萄糖基的原人参二醇苷。¹H-NMR (600 MHz, py-*d*₅) 谱中显示 3 个糖端基质子 δ_H 4.94 (d, $J = 7.7$ Hz, H-1'), 5.22 (d, $J = 7.6$ Hz, H-1'''), 5.39 (d, $J = 7.5$ Hz, H-1''), 提示 3 个糖苷键均为 β -型; 表征原人参二醇的 2 个连氧氢 δ_H 3.24 (t, $J = 4.3, 11.3$ Hz, H-3 α) 和 3.95 (m, H-12), 1 个烯氢 δ_H 5.24 (m, H-24), 8 个特征单峰甲基 δ_H 0.82, 0.96, 0.97, 1.12, 1.30, 1.59 (6H), 1.64; 其 ¹³C-NMR (150 MHz) 数据见表 2。以上数据与文献报道一致^[12], 故鉴定化合物 **16** 为人参皂苷 Rd。

化合物 **17**: 白色粉末; ESI-MS 负离子模式下分子离子峰 m/z 783 $[M-H]^-$, 推测分子式为 $C_{42}H_{72}O_{13}$ 。产生的碎片包括 m/z 621、459、375。根据碎片推断化合物 **17** 为含有 2 个葡萄糖基的原

人参三醇苷。在 $^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, py-d_5) 谱中显示 2 个 β -型糖端基质子 δ_{H} 4.96 (d, $J = 8.0$ Hz, H-1') 和 δ_{H} 5.22 (d, $J = 8.0$ Hz, H-1''); δ_{H} 5.24 (m, H-24), 0.82, 0.95, 0.98, 1.01, 1.32, 1.59 (6H), 1.64 为与原人参二醇皂苷相对应的 1 个烯氢以及 8 个甲基信号; 其 $^{13}\text{C-NMR}$ (125 MHz) 数据见表 2。以上数据与文献报道一致^[16], 故鉴定化合物 **17** 为人参皂苷 F_2 。

化合物 **18**: 白色粉末; ESI-MS 负离子模式下加合离子峰为 m/z 667 $[\text{M} + \text{HCOO}]^-$, 推测其分子式为 $\text{C}_{36}\text{H}_{62}\text{O}_8$, 其裂解生成 m/z 621、459 和 375 的二级碎片, 提示该化合物为含有 1 个葡萄糖基的原人参二醇苷。在 $^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, py-d_5) 谱中显示 1 个 β -型糖端基质子 δ_{H} 4.96 (d, $J = 7.7$ Hz, H-1'), 在 $^{13}\text{C-NMR}$ (150 MHz) 谱中于 δ_{C} 107.40 处观察到 1 个葡萄糖端基碳信号, 在 δ_{C} 63.4~79.2 处观察到葡萄糖基的 5 个碳信号, 20-OH 苷化后 C-20 向低场位移约 δ 10 至 δ 83.0, 22 位的化学位移值为 δ_{C} 43.7, 证明该化合物的 20 位为 R 构型。其它 $^{13}\text{C-NMR}$ 数据见表 2。以上数据与文献报道一致^[17], 故鉴定化合物 **18** 为 20(R)-人参皂苷 Rh_2 。

化合物 **19**: 白色粉末; ESI-MS 负离子模式下分子离子峰 m/z 769 $[\text{M} - \text{H}]^-$, 推测分子式为 $\text{C}_{41}\text{H}_{70}\text{O}_{13}$ 。母离子产生的碎片包括 m/z 475 和 391, 提示化合物 **19** 为含有 1 个葡萄糖基和 1 个五碳糖基的原人参三醇苷。 $^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, py-d_5) 谱中显示 2 个 β -型糖端基质子 δ_{H} 5.01 (d, $J = 6.1$ Hz, H-1'), 5.94 (d, $J = 7.9$ Hz, H-1'); 5.34 (t, $J = 7.0$ Hz, H-24), δ_{H} 0.97, 1.02, 1.10, 1.46, 1.63, 1.64, 1.67, 2.00 为与原人参三醇皂苷相对应的 1 个烯氢以及 8 个甲基信号; 在 $^{13}\text{C-NMR}$ (150 MHz) 谱中于 δ_{C} 105.1、98.5 处观察到 1 个五碳糖基和 1 个葡萄糖基的端基碳信号, δ_{C} 98.5 表明在 20 位有糖基的取代, 在 δ_{C} 62.1 和 66.0 的碳信号表明糖基取代为 6'取代。其它 $^{13}\text{C-NMR}$ 数据见表 2。以上数据与文献报道基本一致^[18], 故鉴定化合物 **19** 为人参皂苷 F_3 。

化合物 **20**: 白色粉末; ESI-MS 负离子模式下分子离子峰 m/z 637 $[\text{M} - \text{H}]^-$, 推测分子式为 $\text{C}_{36}\text{H}_{62}\text{O}_9$ 。产生的碎片包括 m/z 475 和 391。根据碎片推断化合物 **20** 为含有 1 个葡萄糖基的原人参三醇苷。在 $^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, py-d_5) 谱中显示 1 个 β -型糖端基质子 δ_{H} 5.21 (1H, d, $J = 7.5$ Hz, H-1'); δ_{H} 5.25 (1H, m, H-24), 0.99 (3H, s, H-19), 1.03 (3H, s, H-18), 1.10 (3H, s, H-30), 1.47 (3H, s, H-29), 1.60

(3H, s, H-28), 1.60 (3H, s, H-21), 1.64 (3H, s, H-26), 2.01 (3H, s, H-27) 为与原人参二醇皂苷相对应的 1 个烯氢以及 8 个甲基信号; 其 $^{13}\text{C-NMR}$ (125 MHz) 数据见表 2。以上数据与文献报道基本一致^[19], 故鉴定化合物 **20** 为人参皂苷 F_1 。

参考文献

- [1] 刘校妃, 张志强, 邹志琴, 等. 白参及红参中五种人参皂苷含量的 HPLC-MS/MS 法快速测定 [J]. 时珍国医国药, 2015, 26(8): 1801-1804.
- [2] 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: 7-24.
- [3] 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.
- [4] 牛泱平, 高瑞兰, Helen T, 等. 人参皂甙诱导 HL-60 细胞凋亡的研究 [J]. 中国中西医结合杂志, 2002, 22(6): 450-452.
- [5] Sanada S, Kondo N, Shoji J, *et al.* Studies on the saponins of *ginseng*. I. Structure of ginsenoside-Ro, Rb₁, Rb₂, Rc, Rd [J]. *Chem Pharm Bull*, 1974, 22(2): 421-428.
- [6] Wang X Y, Wang D, Maa X X, *et al.* Two new dammarane-type bisdesmosides from the fruit pedicels of *Panax notoginseng* [J]. *Helv Chim Acta*, 2008, 91(6): 60-66.
- [7] Zhu G Y, Li Y W, Hau D K, *et al.* Protopanaxatriol-type ginsenosides from the root of *Panax ginseng* [J]. *J Agric Food Chem*, 2011, 59(1): 200-205.
- [8] Lee D G, Lee J M, Yang S H, *et al.* Identification of dammarane-type triterpenoid saponins from the root of *Panax ginseng* [J]. *Nat Prod Sci*, 2015, 21(2): 111-121.
- [9] Sanada S, Shoji J. Studies on the saponins of *ginseng*. III. Structures of ginsenoside-Rb₃ and 20-glucoginsenoside-Rf [J]. *Chem Pharm Bull*, 1978, 26(6): 1694-1697.
- [10] 杨秀伟. 20(R)和 20(S)-人参皂甙-Rg₂ 碳氢 NMR 信号全指定 [J]. 波谱学杂志, 2000, 17(1): 8-14.
- [11] Besso H, Kasai R, Saruwatari Y, *et al.* Ginsenoside-Ra₁ and ginsenoside Ra₂, new dammarane-saponins of *ginseng* roots [J]. *Chem Pharm Bull*, 1982, 30(7): 2380-2385.
- [12] Cho J, Lee M, Lee J, *et al.* Physicochemical characterization and NMR assignments of ginsenosides Rb₁, Rb₂, Rc, and Rd isolated from *Panax ginseng* [J]. *J Ginseng Res*, 2010, 34(2): 113-121.
- [13] Kitagawa I, Taniyama T, Hayashi T, *et al.* Malonyl ginsenosides Rb₁, Rb₂, and Rd, four new malonylated

- dammarane-type triterpene oligoglycosides from *ginseng* radix [J]. *Chem Pharm Bull*, 1983, 31(9): 3353-3356.
- [14] Qiu S, Yang W Z, Yao C L, *et al*. Malonylginsenosides with potential antidiabetic activities from the flower buds of *Panax ginseng* [J]. *J Nat Prod*, 2017, 80(4): 899-908.
- [15] 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.
- [16] Cheng L Q, Kim M K, Lee J W. Conversion of major ginsenoside Rb₁ to ginsenoside F₂ by *Caulobacter leidyia* [J]. *Biotechnol Lett*, 2006, 28(14): 1121-1127.
- [17] 窦德强, 文 晔, 裴玉萍, 等. 人参叶中微量成分的研究 [J]. 中国中药杂志, 1997, 22(1): 36-38.
- [18] Li K K, Xu F, Gong X J. Isolation, purification and quantification of ginsenoside F₅ and F₃ isomeric compounds from crude extracts of flower buds of *Panax ginseng* [J]. *Molecules*, 2016, doi: 10.3390/molecules 21030315.
- [19] Ko S R, Choi K J, Suzvki K, *et al*. Enzymatic preparation of ginsenosides Rg₂, Rh₁, and F₁ [J]. *Chem Pharm Bull*, 2003, 51(4): 404-408.