

• 化学成分 •

人参根和根茎中新的聚乙炔类化学成分

杨秀伟¹, 王洪平¹, 张友波¹, 徐 崑¹, 王英平², 张连学²

1. 北京大学药学院 天然药物及仿生药物国家重点实验室, 天然药物学系, 北京 100191

2. 吉林农业大学中药材学院, 吉林 长春 130118

摘要: 目的 研究人参 *Panax ginseng* 根和根茎的聚乙炔类化学成分。方法 采用硅胶、反相 HPLC 等柱色谱方法进行分离纯化, 通过红外、紫外、质谱、核磁共振等谱学数据鉴定化合物的结构。结果 从人参根和根茎的 95% 乙醇水提取物中分离得到 17 个聚乙炔类化合物, 分别鉴定为人参炔 K (1)、人参炔醇 (2)、(9Z)-1-甲氧基-9-十七碳烯-4,6-二炔-3-酮 (3)、竹节参炔 A (4)、(3R,9R,10R)-人参炔三醇 (5)、10-甲氧基十七碳-1,16-二烯-4,6-二炔-3,9-二醇 (6)、人参炔 A (7)、10-甲氧基十七碳-1-烯-4,6-二炔-3,9-二醇 (8)、西洋参炔醇 7 (9)、9,10-环氧-16-十七碳烯-4,6-二炔-3-醇 (10)、人参环氧炔醇 (11)、人参炔 D (12)、西洋参炔醇 4 (13)、1-甲氧基-(9R,10S)-环氧十七碳-4,6-二炔-3-酮 (14)、人参炔 E (15)、人参炔二醇 (16) 和人参炔 (17)。结论 化合物 6 和 10 为新化合物, 分别命名为人参炔三醇甲醚 (panaxytriol methyl ether) 和人参环氧炔醇 (panaxenydol); 化合物 4、9 和 13 为首次从人参根和根茎中分离得到。

关键词: 人参; 聚乙炔; 10-甲氧基十七碳-1,16-二烯-4,6-二炔-3,9-二醇; 人参炔三醇甲醚; 9,10-环氧-16-十七碳烯-4,6-二炔-3-醇; 人参环氧炔醇

中图分类号: R284.1

文献标志码: A

文章编号: 0253-2670(2021)01-0014-09

DOI: 10.7501/j.issn.0253-2670.2021.01.003

New polyacetylenes from roots and rhizomes of *Panax ginseng*

YANG Xiu-wei¹, WANG Hong-ping¹, ZHANG You-bo¹, XU Wei¹, WANG Ying-ping², ZHANG Lian-xue²

1. State Key Laboratory of Natural and Biomimetic Drugs, Department of Natural Medicines, School of Pharmaceutical Sciences, Peking University, Beijing 100191, China

2. College of Chinese Medicinal Materials, Jilin Agricultural University, Changchun 130118, China

Abstract: Objective To study polyacetylenes in the roots and rhizomes of *Panax ginseng*. **Methods** Polyacetylenes were separated and purified by repeated column chromatographies on normal and reversed phase silica gels, respectively. Their chemical structures were determined by spectral data analyses of IR, UV, MS and NMR. **Results** Seventeen compounds were isolated from 95% ethanolic alcohol aqueous extract of the roots and rhizomes of *P. ginseng* and identified as ginsenoine K (1), panaxynol (2), (9Z)-1-methoxy-9-heptadecaen-4,6-diyne-3-one (3), panaxjapyne A (4), (3R,9R,10R)-panaxytriol (5), 10-methoxyheptadeca-1,16-diene-4,6-diyne-3,9-diol (6), ginsenoine A (7), 10-methoxyheptadeca-1-ene-4,6-diyne-3,9-diol (8), panaquinquecol 7 (9), 9,10-epoxy-16-heptadecaene-4,6-diyne-3-ol (10), panaxydol (11), ginsenoine D (12), panaquinquecol 4 (13), 1-methoxy-(9R,10S)-epoxyheptadecan-4,6-diyne-3-one (14), ginsenoine E (15), panaxydiol (16) and panaxyne (17), respectively. **Conclusion** Compounds 6 and 10 are the new ones, which were given the trivial name as panaxytriol methyl ether and panaxenydol, respectively. Compounds 4, 9 and 13 are isolated from the roots and rhizomes of *P. ginseng* for the first time.

Key words: *Panax ginseng* C. A. Meyer; polyacetylenes; 10-methoxyheptadeca-1,16-diene-4,6-diyne-3,9-diol; panaxytriol methyl ether; 9,10-epoxy-16-heptadecaene-4,6-diyne-3-ol; panaxenydol

收稿日期: 2020-11-10

基金项目: 国家自然科学基金资助项目 (81973446); 国家自然科学基金资助项目 (81891011)

作者简介: 杨秀伟 (1958—), 男, 博士, 教授, 博士生导师, 主要从事天然药物化学和药物的 ADMET/Act. 研究平台建设。

Tel: (010)82801569 E-mail: xwyang@bjmu.edu.cn

传统中药人参系五加科人参属植物人参 *Panax ginseng* C. A. Meyer 的干燥根和根茎^[1], 系驰名中外的大补中药之一, 始载于我国历史上第一部记载药物的著作《神农本草经》, 列为上品。随着现代分离和分析技术的进步, 发现人参的化学成分除了人参皂苷 (ginsenosides) 外^[2-5], 还有低极性的聚乙炔类 (polyacetylenes) 成分^[6]。由于聚乙炔类化合物在化学上对光和热具有不稳定性, 研究起步较晚, 从 20 世纪 60 年代中期开始逐步受到重视, 中国、日本、韩国等亚洲国家对人参中的聚乙炔醇研究较多。已有生物活性研究证明, 人参中的聚乙炔类化合物有抗肿瘤活性^[7-9]、神经保护和神经营养^[10-12]、抗菌^[13]、抗炎^[14]、抑制前列腺素降解^[15]、预防动脉粥样硬化^[16-17]和抗凝^[18]等作用。为了继续寻找人参根和根茎中具有生物活性的天然产物, 本研究对其聚乙炔类化学成分进行了进一步的研究。从人参根和根茎的 95%乙醇水提取物中分离得到 17 个聚乙炔类化合物, 通过 IR、UV、MS、1D 和 2D NMR 等谱学手段鉴定了其结构, 分别为人参炔 K (ginsenoyne K, **1**)、人参炔醇 (panaxynol, **2**)、(9Z)-1-甲氧基-9-十七碳烯-4,6-二炔-3-酮 [(9Z)-1-methoxy-9-heptadecaen-4,6-diyne-3-one, **3**]、竹节参炔 A (panaxjapyne A, **4**)、(3R,9R,10R)-人参炔三醇

[(3R,9R,10R)-panaxytriol, **5**]、10-甲氧基十七碳-1,16-二烯-4,6-二炔-3,9-二醇 (10-methoxyheptadeca-1,16-diene-4,6-diyne-3,9-diol, **6**)、人参炔 A (ginsenoyne A, **7**)、10-甲氧基十七碳-1-烯-4,6-二炔-3,9-二醇 (10-methoxyheptadeca-1-ene-4,6-diyne-3,9-diol, **8**)、西洋参炔醇 7 (panaquinquecol 7, **9**)、9,10-环氧-16-十七碳烯-4,6-二炔-3-醇 (9,10-epoxy-16-heptadecaene-4,6-diyne-3-ol, **10**)、人参环氧炔醇 (panaxydol, **11**)、人参炔 D (ginsenoyne D, **12**)、西洋参炔醇 4 (panaquinquecol 4, **13**)、1-甲氧基-(9R,10S)-环氧十七碳-4,6-二炔-3-酮 [1-methoxy-(9R,10S)-epoxyheptadecan-4,6-diyne-3-one, **14**]、人参炔 E (ginsenoyne E, **15**)、人参炔二醇 (panaxydiol, **16**) 和人参炔 (panaxyne, **17**)。其中, 化合物 **6** 和 **10** 为新化合物, 分别命名为人参炔三醇甲醚 (panaxytriol methyl ether) 和人参环氧炔醇 (panaxenydol); 化合物 **4**、**9** 和 **13** 为首次从人参根和根茎中分离得到。

1 仪器与材料

Autopol III 旋光仪 (Rudolph Research Analytical, Flanders, NJ, 美国); Thermo Nicolet Nexues-470 FT-IR 红外光谱仪 (Thermo Nicolet, Inc., Madison, WI, 美国), KBr 压片; Varian Cary 300

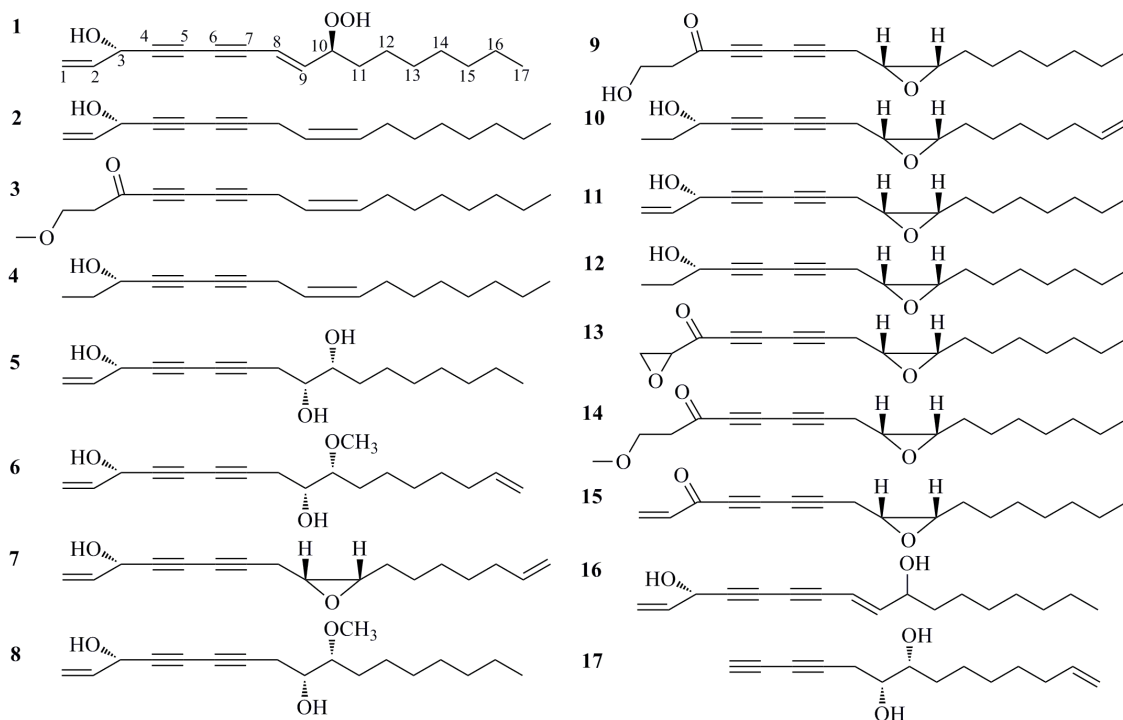


图 1 人参根和根茎中聚乙炔类化合物的结构

Fig. 1 Structures of polyacetylenes in roots and rhizomes of *P. ginseng*

型紫外光谱仪 (Varian Inc., Palo Alto, CA, 美国); Bruker AV III 400 型核磁共振波谱仪 (Bruker BioSpin AG Facilities, Fällanden, 瑞士), TMS 为内标, 氘代三氯甲烷为溶剂; Finnigan TRACE 2000 GC-MS (EI-MS; Thermo Finnigan, San Jose, CA, 美国); MDS SCIEX API QSTAR 型质谱仪 (ESI-TOF-MS; Applied Biosystems/MDS Sciex., Foster, CA, 美国); 创新通恒 LC 3000 型半制备高效液相色谱仪, 配置 P3050 型二元泵, UV3000 型 UV 检测器, CXTH-3000 工作站; Phenomenex Prodigy ODS 柱 (250 mm×21.2 mm, 10 μm; Phenomenex, Torrance, CA, 美国)。

柱色谱硅胶 (200~300 目) 和 GF₂₅₄ 薄层色谱 (TLC) 硅胶为青岛海洋化工厂产品; 分析纯环己烷、醋酸乙酯 (EtOAc)、乙醇 (EtOH) 均为北京化工厂产品; 色谱纯乙腈为天津西华特种试剂厂产品, 水为娃哈哈纯净水, 用时经 Milli-Q Advantage A10 制水机 (Millipore, Billerica, 美国) 处理。

人参药材于 2012 年 9 月采自吉林省长白县“人参规范化种植基地”, 经北京大学药学院杨秀伟教授鉴定为人参 *P. ginseng* C. A. Meyer 的干燥根和根茎, 凭证标本 (No.201209JLRS) 存放在北京大学药学院天然药物及仿生药物国家重点实验室。

2 提取与分离

人参根和根茎粗粉 (3 kg), 用 8 倍量的 95% 乙醇水溶液回流提取 6 次, 第 1 次 2 h, 以后每次 1 h; 合并提取液、浓缩, 得干膏 450 g (收率为 15.0%)。将此干膏混悬于 H₂O (1.5 L), 用环己烷萃取 6 次, 每次环己烷用量为 1.5 L; 合并环己烷萃取液, 减压浓缩, 得环己烷萃取物 32.0 g (收率为 1.07%) 和水溶性部分 412 g (收率为 13.73%)。将上述环己烷萃取物用适量环己烷溶解, 经硅胶柱色谱, 分别以环己烷、环己烷-醋酸乙酯 (20:1→10:1→5:1→2:1→1:1) 梯度洗脱, TLC 检测合并相同组份, 共得到 12 个流分 Fr. 1 (1.0 g)、Fr. 2 (0.8 g)、Fr. 3 (13.0 g)、Fr. 4 (1.6 g)、Fr. 5 (0.9 g)、Fr. 6 (1.6 g)、Fr. 7 (5.8 g)、Fr. 8 (0.5 g)、Fr. 9 (1.4 g)、Fr. 10 (1.8 g)、Fr. 11 (1.6 g) 和 Fr. 12 (0.6 g)。

Fr. 4 (1.6 g) 经制备型高效液相色谱, 乙腈-水 (80:20) 洗脱, 体积流量为 6 mL/min, 得到化合物 **1** ($t_R=23.457$ min, 15.9 mg)、**2** ($t_R=50.499$ min, 500.0 mg)、**3** ($t_R=57.422$ min, 10.3 mg) 和 **4** ($t_R=61.202$ min, 9.5 mg)。

Fr. 7 (5.8 g) 经制备型高效液相色谱, 乙腈-水 (65:35) 洗脱, 体积流量为 6 mL/min, 得到流分 Fr. 7-1 (1.5 g)、Fr. 7-2 (0.9 g) 以及化合物 **5** ($t_R=25.327$ min, 2.2 mg)、**6** ($t_R=32.021$ min, 7.8 mg)、**11** ($t_R=68.040$ min, 980 mg)、**12** ($t_R=87.375$ min, 96.5 mg)、**13** ($t_R=97.091$ min, 12.6 mg)、**14** ($t_R=113.763$ min, 40.9 mg)、**15** ($t_R=142.418$ min, 51.1 mg)。Fr. 7-1 (1.5 g) 经制备型高效液相色谱, 乙腈-水 (55:45) 洗脱, 体积流量为 6 mL/min, 得到化合物 **7** ($t_R=26.210$ min, 24.4 mg) 和 **8** ($t_R=28.332$ min, 43.1 mg)。Fr. 7-2 (0.9 g) 经制备型高效液相色谱, 乙腈-水 (55:45) 洗脱, 体积流量为 6 mL/min, 得到化合物 **9** ($t_R=85.583$ min, 2.3 mg) 和 **10** ($t_R=100.068$ min, 14.4 mg)。

Fr. 8 (0.5 g) 经制备型高效液相色谱, 乙腈-水 (80:20) 洗脱, 体积流量为 6 mL/min, 得到化合物 **16** ($t_R=22.848$ min, 14.0 mg)。

Fr. 12 (0.6 g) 经制备型高效液相色谱, 乙腈-水 (80:20) 洗脱, 体积流量为 6 mL/min, 得到化合物 **17** ($t_R=18.962$ min, 17.9 mg)。

3 结构鉴定

3.1 新化合物的结构鉴定

化合物 **6**: 淡黄色油状物, $[\alpha]_D^{20} -95.0^\circ$ (c 0.30, CHCl₃); IR ν_{\max}^{KBr} (cm⁻¹): 3410 (br OH), 2246 (C≡C), 1640 (C=C); UV $\lambda_{\max}^{\text{MeOH}}$ (nm) (log ε): 200 (3.74), 231 (3.35), 260 (3.29), 275 (3.41), 289 (3.43), 303 (3.48); ESI-MS m/z : 313.1 [M+Na]⁺; HR-ESI-MS 给出准分子离子峰 m/z 313.176 5 [M+Na]⁺, 计算值为 313.178 0, 分子式为 C₁₈H₂₆O₃。将化合物 **6** 与 **8**^[19-21] 进行比较, 在 ¹H-NMR 谱中, 化合物 **6** 比化合物 **8** 在低场区多了 3 个烯质子信号 [δ_H 5.81 (1H, ddd, $J=17.2, 10.4, 6.7$ Hz), 4.99 (1H, d, $J=17.2$ Hz), 4.93 (1H, d, $J=10.4$ Hz)], 而在高场区 δ_H 2.05 (2H, m) 处多出 1 个亚甲基质子信号, δ_H 1.39~1.52 信号区比化合物 **8** 少了 2 个质子信号。因此, 推断化合物 **6** 有 2 个末端双键。这一推断在 ¹³C-NMR 谱和 HSQC 实验中得到证实, 化合物 **6** 比化合物 **8** 在低场区多了 2 个烯碳信号 (δ_C 139.0 d 和 114.3 t)。根据以上分析, 推断化合物 **6** 为化合物 **8** 末端的乙基被氧化为末端双键。在 ¹H-¹H COSY 谱中, 观察到 δ_H 5.94 (H-2) 与 δ_H 5.24 (H-1a)、5.47 (H-1b)、4.91 (H-3) 相关; δ_H 5.81 (H-16) 与 δ_H 4.99 (H-17b)、4.93 (H-17a)、2.05 (H-15) 相关; δ_H 3.23 (H-9) 与 δ_H 2.56 (H-8)、3.70 (H-10) 相

关。在 HMBC 谱中, δ_{H} 5.94 (H-2) 与 δ_{C} 63.5 (C-3) 相关; δ_{H} 5.81 (H-16) 与 δ_{C} 33.7 (C-15) 相关; δ_{H} 3.43 (OCH₃) 与 δ_{C} 82.0 (C-10) 相关 (图 2)。综合以上分析, 推断化合物 **6** 为 10-甲氧基十七碳-1,16-二烯-4,6-二炔-3,9-二醇 (10-methoxyheptadeca-1,16-diene-4,6-diyne-3,9-diol), 与化合物 **8** 的旋光度^[22]、¹H-¹H COSY 和 ¹³C-NMR 谱比较, 化合物 **6** 也应该是 3*S*、9*R* 和 10*R*, 其化学结构见图 1, 命名为人参炔三醇甲醚 (panaxytriol methyl ether)。根据 1D 和 2D NMR 实验对化合物 **6** 的氢和碳信号进行了全归属, 见表 1。

表 1 化合物 **6** 和 **10** 的氢/碳核磁共振波谱数据 (400/100 MHz, CDCl₃)Table 1 Spectral data of ¹H/¹³C-NMR (400/100 MHz, CDCl₃) of compounds **6** and **10**

碳位	6		10	
	δ_{H}	δ_{C}	δ_{H}	δ_{C}
1	5.47 (1H, d, $J = 17.0$ Hz) 5.24 (1H, d, $J = 10.1$ Hz)	117.1 t	1.00 (3H, t, $J = 7.4$ Hz)	9.3 q
2	5.94 (1H, ddd, $J = 17.0, 10.1, 5.5$ Hz)	136.1 d	1.74 (2H, m)	30.7 t
3	4.91 (1H, d, $J = 5.5$ Hz)	63.5 d	4.36 (1H, t, $J = 7.0$ Hz)	64.1 d
4	—	71.1 s	—	77.4 s
5	—	74.5 s	—	66.4 s
6	—	66.1 s	—	69.5 s
7	—	78.4 s	—	76.0 s
8	2.56 (2H, m)	24.7 t	2.71 (1H, dd, $J = 17.6, 5.4$ Hz) 2.37 (1H, dd, $J = 17.6, 7.2$ Hz)	19.4 t
9	3.23 (1H, m)	70.9 d	3.14 (1H, ddd, $J = 7.2, 5.4, 4.3$ Hz)	54.3 d
10	3.70 (1H, m)	82.0 d	2.96 (1H, td, $J = 5.9, 4.2$ Hz)	56.9 d
11	1.28~1.55 (8H, m)	29.8 t	1.39~1.52 (8H, m)	27.5 t
12	—	25.0 t	—	26.3 t
13	—	28.8 t	—	28.9 t
14	—	29.3 t	—	28.8 t
15	2.05 (2H, m)	33.7 t	2.06 (2H, q, $J = 6.6$ Hz)	33.6 t
16	5.81 (1H, ddd, $J = 17.2, 10.4, 6.7$ Hz)	139.0 d	5.81 (1H, ddd, $J = 17.2, 10.2, 6.6$ Hz)	138.9 d
17	4.99 (1H, d, $J = 17.2$ Hz) 4.93 (1H, d, $J = 10.4$ Hz)	114.3 t	5.01 (1H, d, $J = 17.2$ Hz) 4.95 (1H, d, $J = 10.2$ Hz)	114.4 t
OCH ₃	3.43 (3H, s)	58.4 q	—	—

化合物 **10**: 淡黄色油状物, $[\alpha]_{\text{D}}^{20} -24.8^{\circ}$ (c 0.11, CHCl₃); IR $\nu_{\text{max}}^{\text{KBr}}$ (cm⁻¹): 3441 (br OH), 2248 (C=C), 1640 (C=C); UV $\lambda_{\text{max}}^{\text{MeOH}}$ (nm) (log ϵ): 201 (2.96), 226 (2.56), 240 (2.42), 255 (2.22), 272 (2.10), 286 (2.12), 305 (2.03); EI-MS m/z : 260 [M]⁺; HR-ESI-MS m/z : 278.210 7 [M+NH₄]⁺, 计算值为 278.211 5; 543.344 0 [2M+Na]⁺, 计算值为 543.344 5; 分子式为

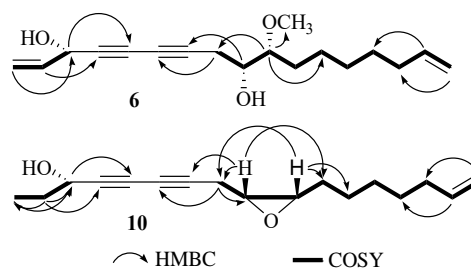


图 2 化合物 **6** 和 **10** 的主要 ¹H-¹H COSY 和 HMBC 相关性
Fig. 2 Key ¹H-¹H COSY and HMBC correlations of compounds **6** and **10**

C₁₇H₂₄O₂。将化合物 **10** 与 **7**^[21,23] 比较, 在 ¹H-NMR 谱, 化合物 **10** 比化合物 **7** 在低场区缺少了 2 个烯质子信号, 而在高场区 δ_{H} 1.74 (2H, m) 观察到两个质子信号, δ_{H} 1.00 (3H, t, $J = 7.4$ Hz) 观察到 1 个甲基的 3 个质子信号, 由此可以推断化合物 **10** 是化合物 **7** 的 1 个末端双键被氢化。在 HMBC 实验中, 可观察到 δ_{H} 4.95 (H-17a) 与 δ_{C} 33.6 (C-15) 相关; δ_{H}

3.14 (H-9) 与 δ_C 19.4 (C-8) 相关; δ_H 2.96 (H-10) 与 δ_C 27.5 (C-11) 相关; δ_H 2.37 (H-8a)、2.71 (H-8b) 与 δ_C 54.3 (C-9) 相关; δ_H 1.74 (H-2) 与 δ_C 9.3 (C-1)、64.1 (C-3)、77.4 (C-4) 相关 (图 2)。综合以上分析推断化合物 **10** 为 9,10-环氧-16-十七碳烯-4,6-二炔-3-醇 (9,10-epoxy-16-heptadecaene-4,6-diyn-3-ol)。与化合物 **7** 的旋光度^[21]、 ^1H - ^1H COSY 和 ^{13}C -NMR 谱比较, 化合物 **10** 也应该是 3*S*、9*R* 和 10*S*, 其化学结构见图 1, 命名为人参环氧烯炔醇 (panaxenydol)。根据 1D 和 2D NMR 实验对化合物 **10** 的质子和碳信号进行了全归属, 见表 1。

3.2 已知化合物的结构鉴定

化合物 **1**: 淡黄色油状物; $[\alpha]_D^{20}$ -26.8° (*c* 0.1, CHCl_3); IR ν_{\max}^{KBr} (cm^{-1}): 3430 (br OH), 2209 ($\text{C}\equiv\text{C}$), 1647 ($\text{C}=\text{C}$); UV $\lambda_{\max}^{\text{MeOH}}$ (nm) (log ϵ): 208 (4.00), 215 (4.06), 231 (3.54), 240 (3.47), 255 (3.50), 269 (3.65), 285 (3.62), 304 (3.28); ESI-MS *m/z*: 299.1 $[\text{M}+\text{Na}]^+$, 分子式 $\text{C}_{17}\text{H}_{24}\text{O}_3$; ^1H -NMR (400 MHz, CDCl_3) δ : 6.24 (1H, dd, *J* = 16.0, 7.6 Hz, H-9), 5.94 (1H, ddd, *J* = 17.0, 10.2, 4.9 Hz, H-2), 5.77 (1H, d, *J* = 16.0 Hz, H-8), 5.48 (1H, d, *J* = 17.0 Hz, H-1b), 5.26 (1H, d, *J* = 10.2 Hz, H-1a), 4.98 (1H, d, *J* = 4.9 Hz, H-3), 4.36 (1H, dt, *J* = 7.1, 6.8 Hz, H-10), 1.50 (2H, m, H-11), 1.26~1.34 (10H, m, H-12~16), 0.88 (3H, t, *J* = 7.0 Hz, H-17); ^{13}C -NMR (100 MHz, CDCl_3) δ : 146.0 (C-9), 135.9 (C-2), 117.3 (C-1), 111.9 (C-8), 85.8 (C-10), 80.8 (C-4), 76.9 (C-7), 74.2 (C-6), 70.8 (C-5), 63.7 (C-3), 32.2 (C-11), 31.7 (C-15), 29.4 (C-13), 29.1 (C-14), 25.1 (C-12), 22.6 (C-16), 14.1 (C-17)。以上数据与文献报道一致^[24-25], 故鉴定化合物 **1** 为人参炔 K。

化合物 **2**: 淡黄色油状物; $[\alpha]_D^{20}$ -34.7° (*c* 1.11, CHCl_3); IR ν_{\max}^{KBr} (cm^{-1}): 3346 (br OH), 2233 ($\text{C}\equiv\text{C}$), 1644 ($\text{C}=\text{C}$); UV $\lambda_{\max}^{\text{MeOH}}$ (nm) (log ϵ): 207 (3.86), 230 (3.09), 242 (2.98), 255 (3.03), 269 (3.19), 285 (3.18) nm; ESI-MS *m/z*: 267.1 $[\text{M}+\text{Na}]^+$, 分子式 $\text{C}_{17}\text{H}_{24}\text{O}$; ^1H -NMR (400 MHz, CDCl_3) δ : 5.92 (1H, ddd, *J* = 17.0, 10.2, 4.8 Hz, H-2), 5.50 (1H, m, H-10), 5.44 (1H, d, *J* = 17.0 Hz, H-1b), 5.36 (1H, m, H-9), 5.21 (1H, d, *J* = 10.2 Hz, H-1a), 4.89 (1H, d, *J* = 4.8 Hz, H-3), 3.01 (2H, d, *J* = 6.9 Hz, H-8), 2.02 (2H, q, *J* = 7.1 Hz, H-11), 1.26~1.36 (10H, m, H-12~16), 0.87 (3H, t, *J* = 7.0 Hz, H-17); ^{13}C -NMR (100 MHz, CDCl_3)

δ : 136.2 (C-2), 133.0 (C-10), 122.0 (C-9), 117.0 (C-1), 80.2 (C-7), 74.3 (C-4), 71.2 (C-5), 64.1 (C-6), 63.4 (C-3), 31.8 (C-15), 29.2 (C-12), 29.2 (C-13), 29.2 (C-14), 27.2 (C-11), 22.6 (C-16), 17.7 (C-8), 14.1 (C-17)。以上数据与文献报道一致^[16,21], 故鉴定化合物 **2** 为人参炔醇。

化合物 **3**: 淡黄色油状物; $[\alpha]_D^{20}$ -96.4° (*c* 0.09, CHCl_3); IR ν_{\max}^{KBr} (cm^{-1}): 3392 (br OH), 2233 ($\text{C}\equiv\text{C}$), 1672 ($\text{C}=\text{C}$); UV $\lambda_{\max}^{\text{MeOH}}$ (nm) (log ϵ): 205 (4.30), 228 (3.66), 256 (3.48), 270 (3.69), 286 (3.67); ESI-MS *m/z*: 297.1 $[\text{M}+\text{Na}]^+$, 分子式 $\text{C}_{18}\text{H}_{26}\text{O}_2$; ^1H -NMR (400 MHz, CDCl_3) δ : 5.57 (1H, dt, *J* = 10.2, 7.5 Hz, H-10), 5.37 (1H, dt, *J* = 10.2, 7.1 Hz, H-9), 3.71 (2H, t, *J* = 6.1 Hz, H-1), 3.34 (3H, s, OCH_3), 3.11 (2H, d, *J* = 6.9 Hz, H-8), 2.81 (2H, t, *J* = 6.1 Hz, H-2), 2.03 (2H, dt, *J* = 7.1, 6.8 Hz, H-11), 1.28~1.53 (10H, m, H-12~16), 0.88 (3H, t, *J* = 6.0 Hz, H-17); ^{13}C -NMR (100 MHz, CDCl_3) δ : 184.7 (C-3), 134.0 (C-10), 120.7 (C-9), 88.8 (C-4), 76.6 (C-7), 72.3 (C-5), 67.0 (C-1), 63.5 (C-6), 58.9 (OCH_3), 45.5 (C-2), 31.8 (C-15), 29.2 (C-12), 29.2 (C-13), 29.1 (C-14), 27.3 (C-11), 22.6 (C-16), 18.1 (C-8), 14.1 (C-17)。以上数据与文献报道一致^[25], 故鉴定化合物 **3** 为 (9*Z*)-1-甲氧基-9-十七碳烯-4,6-二炔-3-酮。

化合物 **4**: 淡黄色油状物; $[\alpha]_D^{20}$ -42.9° (*c* 0.34, CHCl_3); IR ν_{\max}^{KBr} (cm^{-1}): 3433 (br OH), 2233 ($\text{C}\equiv\text{C}$), 1670 ($\text{C}=\text{C}$); UV $\lambda_{\max}^{\text{MeOH}}$ (nm) (log ϵ): 203 (3.76), 230 (3.39), 275 (3.08), 290 (3.04), 304 (2.94); EI-MS *m/z*: 246 $[\text{M}]^+$, 分子式 $\text{C}_{17}\text{H}_{26}\text{O}$; ^1H -NMR (400 MHz, CDCl_3) δ : 5.53 (1H, dt, *J* = 11.5, 7.6 Hz, H-9), 5.39 (1H, dt, *J* = 11.5, 6.4 Hz, H-10), 4.37 (1H, t, *J* = 6.1 Hz, H-3), 3.04 (2H, d, *J* = 6.8 Hz, H-8), 2.04 (2H, m, H-11), 1.75 (2H, m, H-2), 1.03 (3H, t, *J* = 7.4 Hz, H-1), 1.27~1.32 (10H, m, H-12~16), 0.90 (3H, t, *J* = 6.8 Hz, H-17); ^{13}C -NMR (100 MHz, CDCl_3) δ : 133.0 (C-10), 122.0 (C-9), 79.5 (C-6), 76.7 (C-4), 69.9 (C-5), 64.1 (C-3), 64.1 (C-7), 31.8 (C-15), 30.7 (C-2), 29.2 (C-12), 29.2 (C-13), 29.1 (C-14), 27.2 (C-11), 22.6 (C-16), 17.7 (C-8), 14.1 (C-17), 9.3 (C-1)。除比旋光度外 {文献值为 $[\alpha]_D + 50.0$ (*c* 0.02, MeOH)}, 以上数据与文献报道一致^[26], 故鉴定化合物 **4** 为竹节参炔 A。

化合物 **5**: 淡黄色油状物; $[\alpha]_D^{20}$ -52.9° (*c* 0.12,

CHCl₃); IR ν_{\max}^{KBr} (cm⁻¹): 3423 (br OH), 2239 (C≡C), 1584 (C=C); UV $\lambda_{\max}^{\text{MeOH}}$ (nm) (log ε): 200 (3.43), 226 (3.13), 257 (3.02), 276 (3.22), 291 (3.26), 303 (3.33); ESI-MS m/z : 301.1 [M+Na]⁺, 分子式 C₁₇H₂₆O₃; ¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃) δ: 5.94 (1H, ddd, $J = 17.1, 10.0, 5.3$ Hz, H-2), 5.46 (1H, d, $J = 17.1$ Hz, H-1b), 5.25 (1H, d, $J = 10.0$ Hz, H-1a), 4.92 (1H, d, $J = 3.5$ Hz, H-3), 3.65 (1H, m, H-9), 3.60 (1H, m, H-10), 2.59 (2H, m, H-8), 1.28~1.51 (12H, m, H-11~16), 0.88 (3H, t, $J = 6.8$ Hz, H-17); ¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃) δ: 136.0 (C-2), 117.2 (C-1), 78.1 (C-7), 74.8 (C-4), 73.0 (C-10), 72.1 (C-9), 71.0 (C-5), 66.5 (C-6), 63.5 (C-3), 33.6 (C-11), 31.8 (C-15), 29.5 (C-13), 29.2 (C-14), 25.6 (C-8), 25.0 (C-12), 22.6 (C-16), 14.1 (C-17)。以上数据与文献报道一致^[16,21], 故鉴定化合物 **5** 为 (3*R*,9*R*,10*R*)-人参炔三醇。

化合物 **7**: 淡黄色油状物; $[\alpha]_{\text{D}}^{20} -98.2^\circ$ (c 1.20, CHCl₃); IR ν_{\max}^{KBr} (cm⁻¹): 3414 (br OH), 2236 (C≡C), 1641 (C=C); UV $\lambda_{\max}^{\text{MeOH}}$ (nm) (log ε): 206 (3.33), 229 (3.00), 241 (2.88), 256 (2.68), 272 (2.48), 287 (2.40); ESI-MS m/z : 281.1 [M+Na]⁺, 分子式 C₁₇H₂₂O₂; ¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃) δ: 5.89 (1H, ddd, $J = 17.0, 10.1, 5.0$ Hz, H-2), 5.80 (1H, d, $J = 17.2, 10.8, 6.7$ Hz, H-16), 5.45 (1H, d, $J = 17.0$ Hz, H-1b), 5.23 (1H, d, $J = 10.1$ Hz, H-1a), 4.98 (1H, dd, $J = 17.2$ Hz, H-17b), 4.93 (1H, d, $J = 10.8$ Hz, H-17a), 4.90 (1H, d, $J = 5.0$ Hz, H-3), 3.14 (1H, ddd, $J = 7.2, 5.4, 4.2$ Hz, H-9), 2.95 (1H, td, $J = 5.9, 4.2$ Hz, H-10), 2.69 (1H, dd, $J = 17.7, 5.4$ Hz, H-8b), 2.35 (1H, dd, $J = 17.7, 7.2$ Hz, H-8a), 2.05 (2H, q, $J = 6.2$ Hz, H-15), 1.39~1.51 (8H, m, H-11~14); ¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃) δ: 138.9 (C-16), 136.1 (C-2), 117.1 (C-1), 114.4 (C-17), 76.6 (C-7), 75.1 (C-4), 66.3 (C-5), 70.8 (C-6), 63.4 (C-3), 56.9 (C-10), 54.3 (C-9), 33.6 (C-15), 28.9 (C-13), 28.8 (C-14), 27.4 (C-11), 26.3 (C-12), 19.4 (C-8)。以上数据与文献报道一致^[21,23], 故鉴定化合物 **7** 为人参炔 A。

化合物 **8**: 淡黄色油状物; $[\alpha]_{\text{D}}^{20} -18.8^\circ$ (c 2.43, CHCl₃); IR ν_{\max}^{KBr} (cm⁻¹): 3418 (br OH), 2255 (C≡C), 1643 (C=C); UV $\lambda_{\max}^{\text{MeOH}}$ (nm) (log ε): 203 (3.69), 229 (2.89), 305 (2.60); ESI-MS m/z : 315.1 [M+Na]⁺, 分子式 C₁₈H₂₈O₃; ¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃) δ: 5.91 (1H, ddd, $J = 17.0, 10.2, 5.4$ Hz, H-2), 5.43 (1H, d, $J =$

17.0 Hz, H-1b), 5.20 (1H, d, $J = 10.1$ Hz, H-1a), 4.88 (1H, d, $J = 4.9$ Hz, H-3), 3.70 (1H, dd, $J = 6.0, 4.5$ Hz, H-10), 3.41 (3H, s, OCH₃), 3.22 (1H, ddd, $J = 7.2, 5.4, 4.5$ Hz, H-9), 2.55 (1H, dd, $J = 17.4, 6.5$ Hz, H-8a), 2.53 (1H, dd, $J = 17.4, 6.2$ Hz, H-8b), 1.23~1.52 (12H, m, H-11~16), 0.86 (3H, t, $J = 6.9$ Hz, H-17); ¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃) δ: 136.2 (C-2), 116.9 (C-1), 82.1 (C-9), 78.3 (C-7), 74.7 (C-5), 70.9 (C-4), 70.9 (C-10), 66.1 (C-6), 63.3 (C-3), 58.4 (OCH₃), 31.8 (C-15), 29.8 (C-11), 29.8 (C-13), 29.2 (C-14), 25.2 (C-12), 24.6 (C-8), 22.6 (C-16), 14.1 (C-17)。以上数据与文献报道一致^[21-22], 故鉴定化合物 **8** 为 10-甲氧基十七碳-1-烯-4,6-二炔-3,9-二醇。

化合物 **9**: 淡黄色油状物; $[\alpha]_{\text{D}}^{20} -106.15^\circ$ (c 0.09, CHCl₃); IR ν_{\max}^{KBr} (cm⁻¹): 3416 (br OH), 2237 (C≡C), 1642 (C=C); UV $\lambda_{\max}^{\text{MeOH}}$ (nm) (log ε): 204 (4.36), 230 (3.31), 240 (3.32), 254 (3.52), 269 (3.74), 284 (3.73), 305 (3.38); ESI-MS m/z : 299.1 [M+Na]⁺, 分子式 C₁₇H₂₄O₃; ¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃) δ: 3.92 (2H, t, $J = 5.4$ Hz, H-1), 3.17 (1H, ddd, $J = 6.6, 5.7, 4.2$ Hz, H-9), 2.98 (1H, td, $J = 9.6, 4.2$ Hz, H-10), 2.85 (2H, t, $J = 5.4$ Hz, H-2), 2.76 (1H, dd, $J = 18.0, 5.7$ Hz, H-8b), 2.49 (1H, dd, $J = 18.0, 6.6$ Hz, H-8a), 2.04 (1H, s, OH), 1.52 (1H, m, H-11), 1.26~1.34 (10H, m, H-12~16), 0.88 (3H, t, $J = 6.9$ Hz, H-17); ¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃) δ: 186.0 (C-3), 85.7 (C-4), 76.3 (C-7), 72.5 (C-5), 65.6 (C-6), 57.5 (C-1), 56.9 (C-10), 53.8 (C-9), 47.7 (C-2), 31.7 (C-15), 29.4 (C-13), 29.2 (C-14), 27.5 (C-11), 26.4 (C-12), 22.6 (C-16), 19.9 (C-8), 14.1 (C-17)。在 ¹H-¹H COSY 谱中, δ 3.92 (H-1) 与 δ 2.04 (OH) 以及 δ 2.85 (H-2) 相关, 而在 HMBC 谱中, δ 2.85 (H-2) 与 δ 57.5 (C-1), 186.0 (C-3) 有远程相关, δ 3.92 (H-1) 与 186.0 (C-3) 有远程相关。以上数据与文献报道基本一致^[27], 故鉴定化合物 **9** 为西洋参炔醇 7。

化合物 **11**: 淡黄色油状物; $[\alpha]_{\text{D}}^{20} -20.9^\circ$ (c 1.22, CHCl₃); IR ν_{\max}^{KBr} (cm⁻¹): 3439 (br OH), 2237 (C≡C), 1646 (C=C); UV $\lambda_{\max}^{\text{MeOH}}$ (nm) (log ε): 202 (3.68), 230 (3.18), 241 (3.04), 257 (3.02), 274 (3.09), 289 (3.04); ESI-MS m/z : 299.1 [M+K]⁺, 分子式 C₁₇H₂₄O₂; ¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃) δ: 5.90 (1H, ddd, $J = 17.0, 10.1, 5.4$ Hz, H-2), 5.42 (1H, d, $J = 17.0$ Hz, H-1b), 5.20 (1H, d, $J = 10.1$ Hz, H-1a), 4.86 (1H, d,

$J = 5.4$ Hz, H-3), 3.11 (1H, ddd, $J = 7.1, 5.4, 4.3$ Hz, H-9), 2.95 (1H, td, $J = 5.8, 4.3$ Hz, H-10), 2.68 (1H, dd, $J = 17.7, 5.4$ Hz, H-8b), 2.35 (1H, dd, $J = 17.7, 7.1$ Hz, H-8a), 1.26~1.50 (12H, m, H-11~16), 0.86 (3H, t, $J = 7.0$ Hz, H-17); $^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, CDCl_3) δ : 136.0 (C-2), 116.8 (C-1), 76.4 (C-7), 75.1 (C-4), 70.5 (C-5), 66.3 (C-6), 63.2 (C-3), 57.0 (C-10), 54.3 (C-9), 31.6 (C-15), 29.3 (C-13), 29.0 (C-14), 27.3 (C-11), 26.3 (C-12), 22.5 (C-16), 19.3 (C-8), 14.0 (C-17)。以上数据与文献报道一致^[16,21], 故鉴定化合物 **11** 为人参环氧炔醇。

化合物 **12**: 淡黄色油状物; $[\alpha]_{\text{D}}^{20} -56.3^\circ$ (c 4.05, CHCl_3); IR $\nu_{\text{max}}^{\text{KBr}}$ (cm^{-1}): 3442 (br OH), 2236 ($\text{C}\equiv\text{C}$), 1646 ($\text{C}=\text{C}$); UV $\lambda_{\text{max}}^{\text{MeOH}}$ (nm) (log ϵ): 202 (3.33), 227 (2.95), 241 (2.82), 256 (2.77), 273 (2.77), 289 (2.74); ESI-MS m/z : 285.1 $[\text{M}+\text{Na}]^+$, 分子式 $\text{C}_{17}\text{H}_{26}\text{O}_2$; $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3) δ : 4.35 (1H, t, $J = 6.4$ Hz, H-3), 3.13 (1H, ddd, $J = 7.1, 6.1, 4.2$ Hz, H-9), 2.96 (1H, td, $J = 6.0, 4.2$ Hz, H-10), 2.69 (1H, dd, $J = 17.7, 6.1$ Hz, H-8b), 2.37 (1H, dd, $J = 17.7, 7.1$ Hz, H-8a), 1.73 (2H, m, H-2), 1.27~1.51 (12H, m, H-11~16), 1.00 (3H, t, $J = 7.4$ Hz, H-1), 0.88 (3H, t, $J = 6.2$ Hz, H-17); $^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, CDCl_3) δ : 77.4 (C-4), 75.9 (C-7), 69.5 (C-5), 66.4 (C-6), 64.0 (C-3), 57.0 (C-10), 54.4 (C-9), 31.7 (C-15), 30.7 (C-2), 29.4 (C-13), 29.2 (C-14), 27.5 (C-11), 26.4 (C-12), 22.6 (C-16), 19.4 (C-8), 14.1 (C-17), 9.3 (C-1)。以上数据与文献报道一致^[23], 故鉴定化合物 **12** 为人参炔 D。

化合物 **13**: 淡黄色油状物; $[\alpha]_{\text{D}}^{20} -53.5^\circ$ (c 0.54, CHCl_3); IR $\nu_{\text{max}}^{\text{KBr}}$ (cm^{-1}): 2236 ($\text{C}\equiv\text{C}$), 1673 ($\text{C}=\text{C}$); UV $\lambda_{\text{max}}^{\text{MeOH}}$ (nm) (log ϵ): 203 (4.00), 231 (3.18), 244 (3.03), 258 (3.24), 272 (3.46), 288 (3.43); ESI-MS m/z : 297.1 $[\text{M}+\text{Na}]^+$, 分子式 $\text{C}_{17}\text{H}_{22}\text{O}_3$; $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3) δ : 3.54 (1H, dd, $J = 3.9, 2.2$ Hz, H-2), 3.17 (1H, ddd, $J = 6.6, 5.7, 4.1$ Hz, H-9), 3.11 (1H, dd, $J = 5.6, 2.0$ Hz, H-1b), 3.06 (1H, dd, $J = 5.6, 4.4$ Hz, H-1a), 2.98 (1H, td, $J = 6.0, 4.1$ Hz, H-10), 2.75 (1H, dd, $J = 18.0, 5.7$ Hz, H-8b), 2.51 (1H, dd, $J = 18.0, 6.6$ Hz, H-8a), 1.28~1.51 (12H, m, H-11~16), 0.87 (3H, t, $J = 6.8$ Hz, H-17); $^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, CDCl_3) δ : 183.2 (C-3), 86.0 (C-7), 78.2 (C-4), 69.7 (C-5), 65.5 (C-6), 56.9 (C-10), 54.1 (C-2), 53.7

(C-9), 46.7 (C-1), 31.7 (C-15), 29.4 (C-13), 29.1 (C-14), 27.5 (C-11), 26.4 (C-12), 22.6 (C-16), 19.9 (C-8), 14.1 (C-17)。以上数据与文献报道一致^[28], 故鉴定化合物 **13** 为西洋参炔醇 4。

化合物 **14**: 淡黄色油状物; $[\alpha]_{\text{D}}^{20} -68.2^\circ$ (c 0.62, CHCl_3); IR $\nu_{\text{max}}^{\text{KBr}}$ (cm^{-1}): 3450 (br OH), 2236 ($\text{C}\equiv\text{C}$), 1675 ($\text{C}=\text{C}$); UV $\lambda_{\text{max}}^{\text{MeOH}}$ (nm) (log ϵ): 204 (4.05), 229 (3.26), 254 (3.36), 269 (3.52), 284 (3.49), 305 (3.25); ESI-MS m/z : 313.1 $[\text{M}+\text{Na}]^+$, 分子式 $\text{C}_{18}\text{H}_{26}\text{O}_3$; $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3) δ : 3.72 (2H, t, $J = 6.1$ Hz, H-1), 3.34 (3H, s, OCH_3), 3.16 (1H, ddd, $J = 6.7, 5.7, 4.9$ Hz, H-9), 2.98 (1H, td, $J = 9.1, 4.9$ Hz, H-10), 2.81 (2H, t, $J = 6.1$ Hz, H-2), 2.75 (1H, dd, $J = 18.0, 5.7$ Hz, H-8b), 2.49 (1H, dd, $J = 18.0, 6.7$ Hz, H-8a), 1.25~1.52 (12H, m, H-11~16), 0.88 (3H, t, $J = 6.7$ Hz, H-17); $^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, CDCl_3) δ : 184.6 (C-3), 85.2 (C-4), 75.8 (C-7), 72.6 (C-5), 66.9 (C-1), 65.6 (C-6), 58.9 (OCH_3), 56.9 (C-10), 53.8 (C-9), 45.5 (C-2), 31.7 (C-15), 29.4 (C-13), 29.1 (C-14), 27.5 (C-11), 26.4 (C-12), 22.6 (C-16), 19.9 (C-8), 14.1 (C-17)。以上数据与文献报道一致^[29], 故鉴定化合物 **14** 为 1-甲氧基-(9R,10S)-环氧十七碳-4,6-二炔-3-酮。

化合物 **15**: 淡黄色油状物; $[\alpha]_{\text{D}}^{20} -78.5$ (c 0.92, CHCl_3); IR $\nu_{\text{max}}^{\text{KBr}}$ (cm^{-1}): 3480 (br OH), 2237 ($\text{C}\equiv\text{C}$), 1716 ($\text{C}=\text{O}$), 1646 ($\text{C}=\text{C}$); UV $\lambda_{\text{max}}^{\text{MeOH}}$ (nm) (log ϵ): 201 (4.12), 275 (3.63), 290 (3.62); ESI-MS m/z : 281.1 $[\text{M}+\text{Na}]^+$, 分子式 $\text{C}_{17}\text{H}_{22}\text{O}_2$; $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3) δ : 6.54 (1H, d, $J = 17.4$ Hz, H-1b), 6.40 (1H, dd, $J = 17.4, 10.2$ Hz, H-2), 6.21 (1H, d, $J = 10.2$ Hz, H-1a), 3.16 (1H, ddd, $J = 6.7, 5.8, 4.2$ Hz, H-9), 2.98 (1H, td, $J = 5.8, 4.2$ Hz, H-10), 2.76 (1H, dd, $J = 18.0, 5.8$ Hz, H-8b), 2.50 (1H, dd, $J = 18.0, 6.7$ Hz, H-8a), 1.45 (2H, m, H-11), 1.27~1.33 (10H, m, H-12~16), 0.87 (3H, t, $J = 6.7$ Hz, H-17); $^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, CDCl_3) δ : 177.5 (C-3), 137.7 (C-2), 134.3 (C-1), 84.5 (C-4), 76.4 (C-7), 71.0 (C-5), 65.6 (C-6), 56.9 (C-10), 53.8 (C-9), 31.7 (C-15), 29.3 (C-13), 29.1 (C-14), 27.5 (C-11), 26.4 (C-12), 22.6 (C-16), 19.8 (C-8), 14.0 (C-17)。以上数据与文献报道一致^[23], 故鉴定化合物 **15** 为人参炔 E。

化合物 **16**: 淡黄色油状物; $[\alpha]_{\text{D}}^{20} -35.6^\circ$ (c 0.12, CHCl_3); IR $\nu_{\text{max}}^{\text{KBr}}$ (cm^{-1}): 3411 (br OH), 2234 ($\text{C}\equiv\text{C}$), 1640 ($\text{C}=\text{C}$); UV $\lambda_{\text{max}}^{\text{MeOH}}$ (nm) (log ϵ): 215 (4.12), 241

(2.82), 254 (3.39), 268 (3.66), 284 (3.59), 306 (2.72); ESI-MS m/z : 283.1 $[M+Na]^+$, 分子式 $C_{17}H_{24}O_2$; 1H -NMR (400 MHz, $CDCl_3$) δ : 6.32 (1H, dd, $J = 15.9, 5.6$ Hz, H-9), 5.94 (1H, ddd, $J = 17.0, 10.1, 4.7$ Hz, H-2), 5.76 (1H, d, $J = 15.9$ Hz, H-8), 5.47 (1H, d, $J = 17.0$ Hz, H-1b), 5.25 (1H, d, $J = 10.1$ Hz, H-1a), 4.96 (1H, d, $J = 4.7$ Hz, H-3), 4.18 (1H, dt, $J = 6.0, 5.8$ Hz, H-10), 1.52 (2H, m, H-11), 1.27~1.39 (10H, m, H-12~16), 0.87 (3H, t, $J = 6.5$ Hz, H-17); ^{13}C -NMR (100 MHz, $CDCl_3$) δ : 149.9 (C-9), 136.0 (C-2), 117.1 (C-1), 108.1 (C-8), 80.5 (C-4), 77.5 (C-7), 73.6 (C-6), 72.0 (C-10), 70.9 (C-5), 63.6 (C-3), 36.9 (C-11), 31.8 (C-15), 29.4 (C-13), 29.2 (C-14), 25.2 (C-12), 22.6 (C-16), 14.1 (C-17)。以上数据与文献报道一致^[16,30], 故鉴定化合物 **16** 为人参炔二醇。

化合物 **17**: 淡黄色油状物; $[\alpha]_D^{20} -3.65^\circ$ (c 0.49, $CHCl_3$); IR ν_{max}^{KBr} (cm^{-1}): 3363 (br OH), 2226 ($C\equiv C$), 1640 ($C=C$); UV λ_{max}^{MeOH} (nm) ($\log \epsilon$): 225 (3.68), 282 (2.96), 306 (2.99); ESI-MS m/z : 243.1 $[M+Na]^+$, 分子式 $C_{14}H_{20}O_2$; 1H -NMR (400 MHz, $CDCl_3$) δ : 5.80 (1H, ddd, $J = 17.2, 10.2, 7.6$ Hz, H-13), 4.99 (1H, d, $J = 17.2$ Hz, H-14a), 4.93 (1H, d, $J = 10.2$ Hz, H-14b), 3.64 (1H, s, H-6), 3.59 (1H, s, H-7), 2.54 (2H, brs, H-5), 2.04 (2H, m, H-12), 2.00 (1H, s, H-1), 1.50 (2H, m, H-8), 1.36 (6H, m, H-9~11); ^{13}C -NMR (100 MHz, $CDCl_3$) δ : 139.0 (C-13), 114.3 (C-14), 74.5 (C-4), 73.0 (C-7), 72.1 (C-6), 68.1 (C-2), 66.8 (C-3), 65.3 (C-1), 33.7 (C-12), 33.5 (C-8), 29.0 (C-10), 28.8 (C-11), 25.4 (C-9), 24.7 (C-5)。以上数据与文献报道一致^[21], 故鉴定化合物 **17** 为人参炔。

4 讨论

人参中主要生物活性成分为三萜类化合物^[4-5], 包括原人参二醇型达玛烷皂苷、原人参三醇型达玛烷皂苷和齐墩果烷型皂苷。本研究从人参根和根茎中得到 17 个聚乙炔类化合物, 包括 2 个新的化合物 **6** 和 **10**, 以及 3 个首次从人参中分离得到的聚乙炔类化合物 **4**、**9** 和 **13**, 丰富了人参化学成分多样性, 对于人参的合理开发与应用具有一定的指导意义。本研究得到的聚乙炔类化合物绝大多数主链为 17 个碳, 但化合物 **17** 为 14 个碳, 比较特殊。最近, 从人参中分离得到对乙酰胆碱酯酶具有抑制活性的高人参炔醇 (homopanaxynol) 和高人参环炔醇 (homopanaxydol)^[31]; 从野山参中又分离得

到 1 个新的聚炔类化合物, 命名为人参炔氧苷 A (panaxyneoside A)^[32]; 研究了人参中某些聚炔类化合物结构与过氧化物酶体增殖剂激活受体 γ (PPAR γ) 活化的构效关系^[33]。前期本课题组从传统中药白术中得到结构多样性的聚乙炔类化合物, 对脂多糖诱导的巨噬细胞炎症反应具有良好的抑制作用^[32], 人参中这些聚乙炔类化合物的生物活性和构效关系尚需深入研究。

利益冲突 所有作者均声明不存在利益冲突

参考文献

- [1] 中国药典 [S]. 一部. 2020: 8.
- [2] Han L F, Sakah K J, Liu L L, *et al.* Saponins from roots of *Panax notoginseng* [J]. *Chin Herb Med*, 2014, 6(2): 159-163.
- [3] Chen X P, Lin Y P, Hu Y Z, *et al.* Phytochemistry, metabolism, and metabolomics of ginseng [J]. *Chin Herb Med*, 2015, 7(2): 98-108.
- [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): 7-15.
- [5] 杨秀伟, 富力. 人参中三萜类化学成分的生物活性及药理学作用 [J]. 中国现代中药, 2016, 18(1): 36-55.
- [6] 艾铁民. 中国药用植物志 (第七卷) [M]. 北京: 北京大学医学出版社, 2018: 350-355.
- [7] Sohn J, Lee C H, Chung D J, *et al.* Effect of petroleum ether extract of *Panax ginseng* roots on proliferation and cell cycle progression of human renal cell carcinoma cells [J]. *Exp Mol Med*, 1998, 30(1): 47-51.
- [8] Moon J, Yu S J, Kim H S, *et al.* Induction of G(1) cell cycle arrest and p27(KIP1) increase by panaxydol isolated from *Panax ginseng* [J]. *Biochem Pharmacol*, 2000, 59(9):1109-1116.
- [9] Guo L C, Song L, Wang Z J, *et al.* Panaxydol inhibits the proliferation and induces the differentiation of human hepatocarcinoma cell line HepG2 [J]. *Chem Biol Interact*, 2009, 181(1): 138-143.
- [10] 王泽剑, 陆阳, 陈红专. 人参炔醇对大鼠脑片不同类型损伤的影响 [J]. 上海第二医科大学学报, 2003, 23(6): 485-488.
- [11] 段贤春, 夏伦祝, 汪永忠, 等. 人参炔醇对氧糖剥夺神经细胞损伤的保护作用 [J]. 中国实验方剂学杂志, 2011, 17(16): 180-183.
- [12] 王泽剑, 陈红专, 陆阳. 人参炔醇对神经细胞的营养和保护作用 [J]. 中国药理学杂志, 2005, 40(14): 1073-1076.
- [13] 林琦, 赵霞, 刘鹏, 等. 三七脂溶性化学成分的研究 [J]. 中草药, 2002, 33(6): 490-492.
- [14] Ryu J H, Jang S R, Lee S Y, *et al.* Inhibitors of nitric

- oxide synthesis from ginseng in activated macrophages [J]. *J Ginseng Res*, 1998, 22: 181-187.
- [15] Fujimoto Y, Sakuma S, Komatsu S, *et al.* Inhibition of 15-hydroxyprostaglandin dehydrogenase activity in rabbit gastric antral mucosa by panaxynol isolated from oriental medicines [J]. *J Pharm Pharmacol*, 1998, 50(9): 1075-1078.
- [16] Kwon B M, Ro S H, Kim M K, *et al.* Polyacetylene analogs, isolated from hairy roots of *Panax ginseng*, inhibit Acyl-CoA: Cholesterol acyltransferase [J]. *Planta Med*, 1997, 63(6): 552-553.
- [17] Alanko J, Kurahashi Y, Yoshimoto T, *et al.* Panaxynol, a polyacetylene compound isolated from oriental medicines, inhibits mammalian lipoxygenases [J]. *Biochem Pharmacol*, 1994, 48(10): 1979-1981.
- [18] Park H J, Rhee M H, Park K M, *et al.* Effect of non-saponin fraction from *Panax ginseng* on cGMP and thromboxane A₂ in human platelet aggregation [J]. *J Ethnopharmacol*, 1995, 49(3): 157-162.
- [19] Ahn B Z, Kim S I. Relation between structure and cytotoxic activity of panaxydol analogs against L1210 cells [J]. *Arch Pharm (Weinheim)*, 1988, 321(2): 61-63.
- [20] Fujimoto Y, Satoh M, Takeuchi N, *et al.* Cytotoxic acetylenes from *Panax quinquefolium* [J]. *Chem Pharm Bull*, 1991, 39(2): 521-523.
- [21] Yang M C, Seo D S, Choi S U, *et al.* Polyacetylenes from the roots of cultivated-wild ginseng and their cytotoxicity *in vitro* [J]. *Arch Pharm Res*, 2008, 31(2): 154-159.
- [22] Fujimoto Y, Satoh M, Takeuchi N, *et al.* Cytotoxic acetylenes from *Panax quinquefolium* [J]. *Chem Pharm Bull*, 1991, 39(2): 521-523.
- [23] Hirakura K, Morita M, Nakajima K, *et al.* Polyacetylenes from the roots of *Panax ginseng* [J]. *Phytochemistry*, 1991, 30(10): 3327-3333.
- [24] Hirakura K, Morita M, Nakajima K, *et al.* The constituents of *Panax ginseng*. Part 3. Three acetylenic compounds from roots of *Panax ginseng* [J]. *Phytochemistry*, 1992, 31(3): 899-903.
- [25] Xu G H, Choo S J, Ryoo I J, *et al.* Polyacetylenes from the tissue cultured adventitious roots of *Panax ginseng* C. A. Meyer [J]. *Nat Prod Sci*, 2008, 14(3): 177-181.
- [26] Chan H H, Sun H D, Reddy M V, *et al.* Potent alpha-glucosidase inhibitors from the roots of *Panax japonicus* C. A. Meyer var. *major* [J]. *Phytochemistry*, 2010, 71(11/12): 1360-1364.
- [27] Fujimoto Y, Wang H C, Satoh M, *et al.* Polyacetylenes from *Panax quinquefolium* [J]. *Phytochemistry*, 1994, 35(5): 1255-1257.
- [28] Fujimoto Y, Wang H C, Kirisawa M, *et al.* Acetylenes from *Panax quinquefolium* [J]. *Phytochemistry*, 1992, 31(10): 3499-3501.
- [29] Lee S W, Kim K, Rho M C, *et al.* New Polyacetylenes, DGAT inhibitors from the roots of *Panax ginseng* [J]. *Planta Med*, 2004, 70(3): 197-200.
- [30] Shim S C, Chang S K, Hur C W, *et al.* A polyacetylenic compound from *Panax ginseng* roots [J]. *Phytochemistry*, 1987, 26(10): 2849-2850.
- [31] Murata K, Iida D, Ueno Y, *et al.* Novel polyacetylene derivatives and their inhibitory activities on acetylcholinesterase obtained from *Panax ginseng* roots [J]. *J Nat Med*, 2017, 71(1): 114-122.
- [32] 牛雪妮, 罗文, 吕重宁, 等. 野山参中 1 个新的聚炔类化合物 [J]. *中草药*, 2021, 52(1): 23-27.
- [33] Resetar M, Liu X, Herdinger S, *et al.* Polyacetylenes from *Oplopanax horridus* and *Panax ginseng*: relationship between structure and PPAR γ activation [J]. *J Nat Prod*, 2020, 83(4): 918-926.
- [34] Yao C M, Yang X W. Bioactivity-guided isolation of polyacetylenes with inhibitory activity against NO production in LPS-activated RAW264.7 macrophages from the rhizomes of *Atractylodes macrocephala* [J]. *J Ethnopharmacol*, 2014, 151(2): 791-799.

[责任编辑 王文倩]