

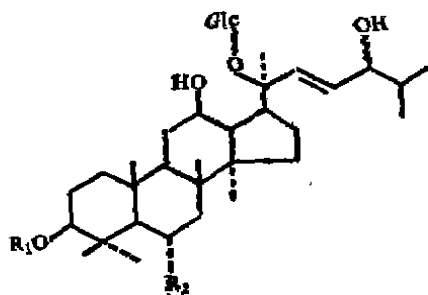
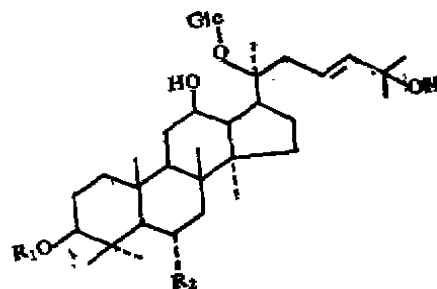
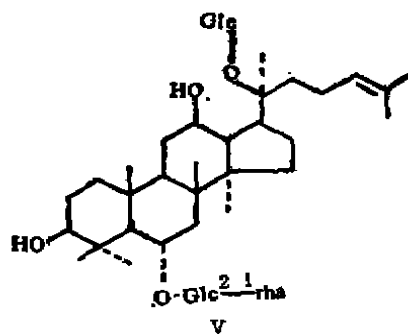
## 秦岭珠子参叶的达玛烷型皂甙的进一步研究

王答祺 冯宝树 汪夕彬 杨崇仁 周俊\*

(西安植物园, 西安710061; \*中国科学院昆明植物所, 昆明650204)

前已报道<sup>(1)</sup>秦岭产珠子参 (*Panax japonicus* var. *major* (Burk.) Wu et Feng) 叶的九个达玛烷型皂甙成分。本文继续报告得自珠子参叶的另外两个新的同类皂甙成分。

珠子参甙 F<sub>6</sub> (I) 由甲醇中得白色粉末, 分子式: C<sub>48</sub>H<sub>82</sub>O<sub>10</sub>; 正、反相薄层层析示为单一斑点; PPC 检查 I 的酸水解物中有葡萄糖和鼠李糖存在; FAB-MS 给出分子离子峰 m/z 935 (M+Na)<sup>+</sup> 及碎片峰 716 (M-162-2H<sub>2</sub>O+2H)<sup>+</sup>, 619 (M-162-146-2H<sub>2</sub>O+H)<sup>+</sup>, 439 (M-2×162-146-3H<sub>2</sub>O+2H)<sup>+</sup>, 说明 I 中含有二个葡萄糖和一个鼠李糖。I 的 <sup>13</sup>CNMR 谱 (表 I) 化学位移在 δ60.7(C-5), 74.5(C-6) 和 45.7(C-7) 等处表达出达玛烷型人参三醇的母核特征信号<sup>(2)</sup>, 与人参甙 Re (V)<sup>(3)</sup> 相比较, 二者甙元母核及其糖的连接方式一致, 只是支链有了变化。I 的 <sup>13</sup>CNMR 谱双键化学位移为 δ 126.0 和 δ 138.1, 同时出现一个与羟基相连的碳信号峰 δ 81.1, 这样 I 的支链化学位移与羽叶三七甙 F<sub>2</sub> (III)<sup>(4)</sup> 的支链一致, 双键在 C<sub>22</sub>(<sub>23</sub>) 位, 与双键相邻的羟基在 C<sub>24</sub> 位, 故 (I) 的化学结构确定为达玛-22(23)-烯-3β, 6α, 12β, 20(S), 24ξ-五羟基-(20-O-β-D-吡喃葡萄糖

I. R<sub>1</sub>=H, R<sub>2</sub>=o-Glc<sup>2</sup><sub>1</sub>-rhaIII. R<sub>1</sub>=Glc<sup>2</sup><sub>1</sub>-glc, R<sub>2</sub>=HII. R<sub>1</sub>=H, R<sub>2</sub>=o-Glc<sup>2</sup><sub>1</sub>-rhaIV. R<sub>1</sub>=Glc, R<sub>2</sub>=H

-Glc: -β-D-glucopyranosyl

-Rha: -α-L-rhamnopyranosyl

本文于1988年7月18日收到。

基)- $\epsilon$ -O- $\alpha$ -L-吡喃鼠李糖基 (1-2)- $\beta$ -D-吡喃葡萄糖甙 (dammar-22(32)-ene-3 $\beta$ ,6 $\alpha$ , 12 $\beta$ ,20(S),24 $\delta$ -pentaol-(20-O- $\beta$ -D-glucopyranosyl)-6-O- $\alpha$ -L-rhamnopyranosyl(1-2)- $\beta$ -D-glucopyranoside)。

珠子参甙 F<sub>2</sub> (II)：由甲醇中得白色粉末，分子式：C<sub>41</sub>H<sub>82</sub>O<sub>19</sub>；正、反相薄层层析证明为单一成分，PPC 检查 II 的酸水解物中存在葡萄糖和鼠李糖；FAB-MS 给出分子离子峰 m/z 985(M+Na)<sup>+</sup>, 969(M+Li)<sup>+</sup>, 804M(-162+4H)<sup>+</sup>, 765(M-162-2H<sub>2</sub>O+H)<sup>+</sup>, 638(M-162-146-H<sub>2</sub>O+2H)<sup>+</sup>, 439(M-2×162-146-3H<sub>2</sub>O+2H)<sup>+</sup>, 421 (439-H<sub>2</sub>O)<sup>+</sup>，等，说明 II 的糖部分由二个葡萄糖和一个鼠李糖组成。II 的<sup>13</sup>CNMR 谱 (表 1) 化学位移同 I 比较，母核及糖的连接方式一致，II 的支链双键化学位移为  $\delta$  122.5 和

Tab 1. <sup>13</sup>CNMR chemical shifts of I and II (in C<sub>5</sub>D<sub>5</sub>N)

Carbon	V	II	I		III	IV
1	39.4	39.6	39.5		39.7	39.1
2	27.4	27.5	27.5		26.6	26.5
3	78.7	78.5	78.4		89.1	88.8
4	39.8	39.8	39.9		39.7	39.6
5	60.7	60.7	60.7		56.4	56.4
6	74.6	74.6	74.5		18.4	18.4
7	45.7	46.0	45.7		35.2	35.2
8	41.0	41.1	41.1		40.0	40.0
9	49.4	49.5	49.5		50.1	50.0
10	39.4	39.5	39.5		36.9	36.9
11	30.6	30.8	30.6		30.7	30.7
12	70.4	70.4	70.4		70.5	70.6
13	48.8	48.9	48.8		49.3	49.3
14	51.3	51.4	51.4		51.5	51.4
15	30.6	30.8	30.8		30.8	30.7
16	26.5	26.8	26.6		26.6	26.5
17	51.8	52.2	52.3		52.2	52.3
18	17.5 <sup>a</sup>	17.4 <sup>a</sup>	17.4 <sup>a</sup>		16.2 <sup>a</sup>	16.2 <sup>a</sup>
19	17.2 <sup>a</sup>	17.1 <sup>a</sup>	17.1 <sup>a</sup>		15.9 <sup>a</sup>	15.9 <sup>a</sup>
20	83.2	83.2	83.0		83.2	83.2
21	22.4	22.8	23.3		23.2	23.2
22	35.8	39.6	138.5		138.0	39.6
23	23.3	122.5	126.0		126.3	122.6
24	125.3	142.0	81.1		81.1	141.9
25	130.9	69.3	39.5		39.5	69.9
26	25.7	30.8	25.3 <sup>b</sup>		25.4 <sup>b</sup>	30.5
27	17.5 <sup>a</sup>	30.8	25.1		25.1 <sup>b</sup>	30.5
28	32.0	32.0	32.0		28.1	28.1
29	17.2 <sup>a</sup>	17.1 <sup>a</sup>	17.1 <sup>a</sup>		16.6 <sup>a</sup>	17.1 <sup>a</sup>
30	17.5 <sup>a</sup>	17.4 <sup>a</sup>	17.4 <sup>a</sup>		17.2 <sup>a</sup>	17.5 <sup>a</sup>
6-glc 1	101.6	101.7	101.7	3-glc 1	105.1	106.7
2	79.1	79.1	79.0	2	83.1	75.5
3	78.0 <sup>b</sup>	78.2 <sup>b</sup>	78.2 <sup>a</sup>	3	78.3 <sup>a</sup>	78.5 <sup>b</sup>
4	72.1	72.2	72.2	4	71.6	71.7
5	78.0 <sup>b</sup>	78.2 <sup>b</sup>	78.1 <sup>a</sup>	5	78.3 <sup>a</sup>	78.1 <sup>b</sup>
6	62.7	63.0	63.0	6	62.7	62.9
-rha 1	101.6	101.7	101.7	-glc 1	105.8	
2	72.1	72.2	72.2	2	77.0	
3	72.1	72.2	72.2	3	78.8 <sup>a</sup>	
4	73.8	74.0	73.9	4	71.6	
5	69.3	69.3	69.3	5	78.2 <sup>a</sup>	
6	18.6	18.6	18.5	6	62.7	
20-glc 1	98.1	98.1	98.1	20-glc 1	98.3	98.0
2	75.0	75.2	75.1	2	75.2	75.0
3	79.1	79.1	79.0	3	78.2 <sup>a</sup>	78.5 <sup>b</sup>
4	71.1	71.4	71.3	4	71.6	71.3
5	78.5 <sup>b</sup>	78.5 <sup>b</sup>	78.4 <sup>a</sup>	5	78.2 <sup>a</sup>	78.1 <sup>b</sup>
6	62.4	63.0	63.0	6	62.7	62.9

a, b, c: Assignments in any column may be interchanged though those given here are preferred

-glc: - $\beta$ -D-Glucopyranosyl; -rha: - $\alpha$ -L-Rhamnopyranosyl.

8142.0, 同时还有含羟基碳的信号峰  $\delta$ 69.3, 这与珠子参甙  $F_4$ (IV)<sup>(1)</sup>的支链化学位移相一致, 即双键为  $C_{23}(24)$ , 羟基在  $C_{25}$  位, 故断定 II 的化学结构为达玛-23(24)-烯 $3\beta$ ,  $6\alpha$ ,  $12\beta$ ,  $20(S)$ , 25-五羟基-(20-O- $\beta$ -D-吡喃葡萄糖基)-6-O- $\alpha$ -L-吡喃鼠李糖基(1-2)- $\beta$ -D-吡喃葡萄糖甙[dammar-23(24)-ene- $3\beta$ ,  $6\alpha$ ,  $12\beta$ ,  $20(S)$ , 25-penta-ol-(20-O- $\beta$ -D-glucopyranosyl)-6-O- $\alpha$ -L-rhamnopyranosyl(1-2)- $\beta$ -D-glucopyranoside].

## 实 验 部 分

FAB-MS 用 ZAB-HS 仪测定,  $^{13}C$ NMR 谱用 WH-90 仪测定,  $C_6D_6N$  为溶剂, TMS 为内标。

### 一. 提取分离

陕西秦岭产珠子参叶 550g, 用 70% EtOH 温热提取 5 次, 水层继用  $H_2O$  饱和的  $n$ -BuOH 萃取 4 次,  $n$ -BuOH 萃取液减压浓缩至干, 得 70g 提取物。  $n$ -BuOH 提取物用硅胶柱层析分离,  $CHCl_3$ -MeOH- $H_2O$  (50:10:1~30:10:1) 梯度洗脱, 硅胶 G 薄层层析检查, 展开剂为  $CHCl_3$ -MeOH- $H_2O$  (7:3:0.5), 合并相同流分, 得 10 个洗脱部分 (1~10)。

洗脱部分 7, 用硅胶柱层析洗脱剂为  $CHCl_3$ -MeOH- $H_2O$  (40:10:1), 吸附树脂柱层析洗脱剂为 (50% MeOH) 分离, 继用 Lobar Rp-8 柱层析纯化, 40% MeOH 洗脱, 得 I 和 II。

### 二. 鉴定

珠子参甙  $F_5$ (I) 用 MeOH 结晶得白色粉末, mp 192~194°C。分子式:  $C_{48}H_{82}O_{10} \cdot 5H_2O$ , 元素分析: 实验值 % C 54.54, H 8.53; 计算值 % C 54.75, H 8.74。FAB-MS 加 Na 得分子离子峰和碎片峰  $m/z$  985, 766, 619, 439。  $^{13}C$ NMR 谱见表 1。

珠子参甙  $F_6$ (II) 用 MeOH 结晶得白色粉末, mp 182.5~184°C; 分子式:  $C_{48}H_{82}O_{10} \cdot 3H_2O$ , 元素分析: 实验值 % C 57.23, H 8.84; 计算值 % C 56.67, H 8.72。FAB-MS 加 Na, Li 得分子离子峰和碎片峰为  $m/z$  985, 969, 804, 765, 638, 439, 421,  $^{13}C$ NMR 谱见表 1。

致谢 西安植物园标本室邢吉庆鉴定植物学名。FAB-MS 由兰州大学分析测试中心代测。

关键词 珠子参; 珠子参甙  $F_5$ ; 珠子参甙  $F_6$

## 参 考 文 献

1. 冯宝树, 等. 秦岭产珠子参叶的达玛烷型皂甙研究(1). 云南植物研究 1987; 9:477.
2. Asakawa J, et al.  $^{13}C$ NMR study of ginseng saponins and their related dammarane type triterpenes. *Tetrahedron* 1977; 33:1935.
3. Tanaka O and Yahara S. Dammarane saponins of leaves of *panax pseudo-ginseng* subsp *himalaicus*. *phytochemistry* 1978; 17:1353.
4. 王答祺, 等. 羽叶三七叶中甙类成份的研究. 药学报 1989; 24:593.

## FURTHER STUDY ON DAMMARANE SAPONINS OF LEAVES OF PANAX JAPONICUS VAR. MAJOR COLLECTED IN QINLING MOUNTAINS CHINA

DQ Wang, BS Feng, XB Wang, CR Yang\* and J Zhou\*

(Xian Botanical Garden, Xian 710061; \*Kunming Institute of Botany, Academia Sinica, Kunming 650204)

**ABSTRACT.** In continuation of our studies on the leaves of *Panax japonicus* var. *major* (Burk.) Wu et Feng, two new dammarane saponins are isolated. By means of FAB-MS and  $^{13}\text{C}$ NMR, their structures were elucidated as dammar-22(23)-ene-3 $\beta$ ,6 $\alpha$ ,12 $\beta$ ,20(S),24 $\delta$ -pentaol-(20-O- $\beta$ -D-glucopyranosyl)-6-O- $\alpha$ -L-rhamnopyranosyl(1-2)- $\beta$ -D-glucopyranoside (majoroside F<sub>8</sub>) and dammar-23(24)-ene-3 $\beta$ ,6 $\alpha$ ,12 $\beta$ ,20(S),25-pentaol-(20-O- $\beta$ -D-glucopyranosyl)-6-O- $\alpha$ -L-rhamnopyranosyl(1-2)- $\beta$ -D-glucopyranoside (majoroside F<sub>9</sub>).

**Key words** *Panax japonicus* var. *major* (Burk.) Wu et Feng; Majoroside F<sub>8</sub>; Majoroside F<sub>9</sub>.