

## 珠子参叶的三萜皂甙成分

杨崇仁 伍明珠 周俊

(中国科学院昆明植物研究所)

森田俊信 笠井良次 田中治

(日本广岛大学医学部)

### SAPONINS OF LEAVES OF PANAX JAPONICUS C.A.MEYER VAR. MAJOR (BURK.) WU ET FENG

Yang Tsungren, Wu Mingzhu and Zhou Jun

(Kunming Institute of Botany, Academia Sinica)

Toshinobu Morita, Ryoji Kasai and Osamu Tanaka

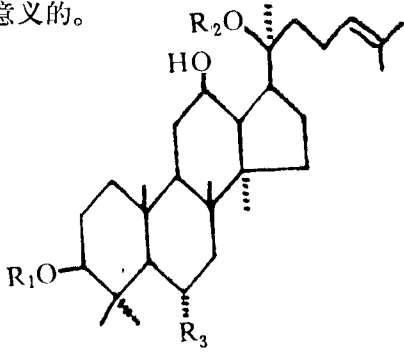
(School of Medicine, Hiroshima University, Japan)

珠子参 (*Panax japonicus* C.A.Meyer var. *major* (Burk.) Wu et Feng) 是五加科人参属植物, 产于东喜马拉雅至我国西部山区。在云南西北部海拔3000—4000米的亚高山针叶林和落叶阔叶林下可呈片生长。民间用其根茎治疗跌打损伤、筋骨疼痛、毒蛇咬伤, 及止咳祛痰、止血等。最近, 我们从珠子参根茎中分离到七个皂甙成分, 经鉴定其中五个为已知化合物, 即: 人参甙 (ginsenoside)  $R_o$  (9)、竹节参甙 (chikusaponin)  $IV_a$  (10)、20-O-葡萄糖基-人参甙  $R_f$  (20-O-gluco-ginsenoside  $R_f$ ) (5)、人参甙 (ginsenoside)  $R_a$  (4) 及三七甙 (notoginsenoside)  $R_2$  (6)。两个为新的皂甙即: 珠子参甙 (majoroside)  $R_1$  (7) 和  $R_2$  (8)。其中, 以齐墩果烷型的人参甙  $R_o$  及竹节参甙  $IV_a$  含量最高<sup>[1]</sup>。作为人参属植物系统研究的一个部分, 本文简报珠子参叶的皂甙成分。

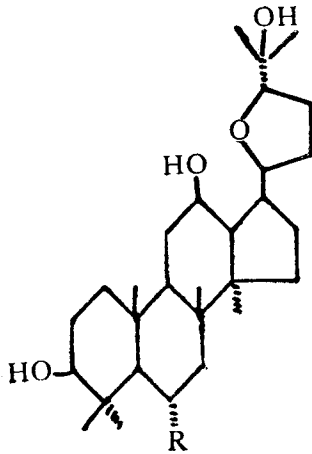
云南丽江产珠子参叶按常法提取粗皂甙, 经正相和反相柱层析分离, 得到四个皂甙成分。经与已知样品对照, 测定<sup>13</sup>C核磁共振谱, 乙酰化物的电子轰击质谱、水解、部分水解以及薄层层析  $R_f$  值等证明为人参甙 (ginsenoside)  $R_a$  (4) (得率为0.70%)、 $R_{b_3}$  (2) (得率为0.30%)、 $R_{b_1}$  (1) (微量) 及  $R_o$  (3) (微量)。

值得注意的是, 珠子参叶中分离到的四个成分均为达马烷型四环三萜皂甙, 其甙元亦均为20(s)-原人参二醇 (20(s)-protopanaxadiol), 这与其根茎中的皂甙成分有显著的差异, 而与三七地上部分 (叶、花、果) 的皂甙成分相似<sup>[2,3]</sup>。同时, 珠子参

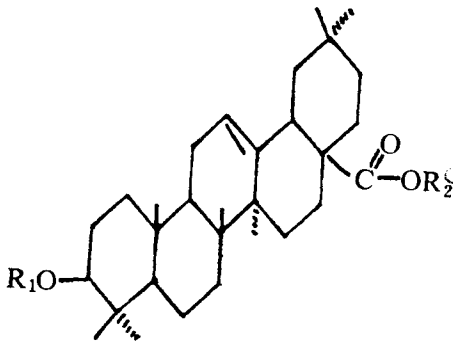
叶中人参甙 $R_a$ 的高含量存在，是迄今研究过的人参属植物中所罕见的。药理实验表明人参甙 $R_a$ 具有蛋白质合成促进作用以及降低胆固醇、促进皮质类固醇的分泌等作用〔4〕。因此，珠子参叶的皂甙成分对于药物资源的合理利用，以及人参属植物的化学分类都是有意义的。



	$R_1$	$R_2$	$R_3$
人参甙 $R_{b1}$ (1)	$-glu^2-^1glu$	$-glu^6-^1glu$	$-H$
人参甙 $R_{b3}$ (2)	$-glu^2-^1glu$	$-glu^6-^1xyl$	$-H$
人参甙 $R_c$ (3)	$-glu^2-^1glu$	$-glu^6-^1ara(f)$	$-H$
人参甙 $R_a$ (4)	$-glu^2-^1glu$	$-glu$	$-H$
20-O-葡萄糖-人参甙 $R_f$ (5)	$-H$	$-glu$	$-O-glu^2-^1glu$
三七甙 $R_2$ (6)	$-H$	$-H$	$-O-glu^2-^1xyl$



珠子参甙 $R_1$ (7)	$R = -O-glu^2-^1glu$
珠子参甙 $R_2$ (8)	$R = -O-glu^2-^1xyl$



	$R_1$	$R_2$
人参甙 $R_o$ (9)	$-gluUA^2-^1glu$	$-glu$
竹节参甙IVa(10)	$-gluUA$	$-glu$

$glu = \beta$ -D-葡萄糖吡喃糖  
 $ara(f) = \alpha$ -L-阿拉伯呋喃糖

$xyl = \beta$ -D-木吡喃糖  
 $gluUA = \beta$ -D-葡萄糖吡喃糖醛酸

## 实 验 部 分

### 一、皂甙的提取和分离

云南丽江产的珠子参叶161克用石油醚加热回流充分脱脂后,以甲醇提取,甲醇提取物蒸干后溶于水中,用水饱和的正丁醇萃取,共得17.9克粗皂甙(得率为11.1%)。取9.2克以硅胶柱层析分离,氯仿:甲醇:水系统洗脱,以薄层层析指导冲洗。各收集部分分别用硅胶柱层析(氯仿:甲醇:水或正丁醇:醋酸乙酯:水系统洗脱)或Lobar-Rp-8反相低压柱层析(E. Merke)(70%甲醇洗脱)纯化,得人参甙Rd(4)、Rb<sub>3</sub>(2)、Rb<sub>1</sub>(1)和Rc(3)

### 二、各皂甙的鉴定

1. 水解:各皂甙约2—5毫克以10%盐酸在二氧六圆:水(1:1)中封管加热水解二小时,产物于室温下氮气吹干,与已知单糖对照薄层层析[氯仿:甲醇(9:1)展开],残余物加入数滴三甲基硅咪唑,于水浴上封管加热二小时,产物加水稀释后,以正己烷提取,提取物在室温下用氮气吹干后按常法用气相色谱检查鉴定单糖(气相色谱条件:JEOL JGC-20K色谱仪,chromsob W填充柱,固定相SE-30,柱温180°C,氢火焰检测器)。

2. <sup>13</sup>C核磁共振谱:各皂甙分别用JEOL PFT-100波谱仪于25.15MHz以重氢吡啶为溶剂测定<sup>13</sup>C核磁共振谱,各碳化学位移值与已知样品的谱图对照完全吻合。

3. 电子轰击质谱:各皂甙约1—2毫克加数滴醋酐和吡啶封管后于水浴上加热二小时,反应物于室温下氮气吹干进行质谱测定,质谱仪为JEOL 01-SG-2型仪。其谱图各碎片离子峰与已知皂甙乙酰化物的质谱相一致。

4. 部分水解:各皂甙用50%醋酸于水浴上加热水解四小时,加水稀释后用正丁醇提取,提取物用硅胶柱层析纯化后薄层检查Rf值均一致,并与已知次甙一致。<sup>13</sup>C核磁共振谱及乙酰化物电子轰击质谱亦与已知次甙相吻合。水层用Amberlite MB-3中和后减压蒸干,按前述方法薄层层析和气相色谱检查单糖。

### 参 考 文 献

- [1] Morita, T. et al., 1982; *Chem. Pharm. Bull.* (Tokyo) 30 (12): 4341.
- [2] Taniyasu, S. et al., 1982; *Planta Medica* 44(2): 124.
- [3] Yang, T. R. et al., 1983; *Phytochem.* 22 (6): 1473.
- [4] 大浦彦吉等, 1982; 药用人参—研究及其进展。日本共立出版株式会社。