

三七叶中的新三萜皂苷

刘欣宜, 马洁, 李创军, 陈芳有, 张东明*

(中国医学科学院、北京协和医学院药物研究所, 天然药物活性物质与功能国家重点实验室, 北京 100050)

摘要: 采用 HPD100 大孔树脂、硅藻土、硅胶、ODS 制备色谱等色谱分离方法, 从三七叶中分离得到 5 个化合物, 通过光谱分析和化学方法对其进行结构鉴定, 确定其分别为: 3-*O*- β -*D*-glucopyranosyl-(1 \rightarrow 2)- β -*D*-glucopyranosyl-12 β ,23(*R*)-epoxydammar-24-ene-3 β ,6 α ,20(*S*)-triol 20-*O*- α -*L*-arabinofuranosyl-(1 \rightarrow 6)- β -*D*-glucopyranoside (**1**)、3-*O*- β -*D*-glucopyranosyl-(1 \rightarrow 2)- β -*D*-glucopyranosyl-12 β ,23(*R*)-epoxydammar-24-ene-3 β ,6 α ,20(*S*)-triol 20-*O*- α -*L*-arabinopyranosyl-(1 \rightarrow 6)- β -*D*-glucopyranoside (**2**)、notoginsenoside FP2 (**3**)、gypenoside IX (**4**) 和 ginsenoside Rg1 (**5**)。其中, 化合物 **1**、**2** 为新化合物, 分别命名为 notoginsenoside Fh8、notoginsenoside Fh9。

关键词: 三七; 化学成分; 三萜皂苷

中图分类号: R284

文献标识码: A

文章编号: 0513-4870 (2017) 09-1432-05

New triterpenoid saponins from the leaves of *Panax notoginseng*

LIU Xin-yi, MA Jie, LI Chuang-jun, CHEN Fang-you, ZHANG Dong-ming*

(State Key Laboratory of Bioactive Substance and Function of Natural Medicines, Institute of Materia Medica, Chinese Academy of Medical Sciences and Peking Union Medical College, Beijing 100050, China)

Abstract: Five triterpene saponins were isolated from the aqueous extract of the leaves of *Panax notoginseng* (Burk.) F.H.Chen via various chromatographic approaches, including HPD-100 macroporous resin, silica gel, reverse phase C₁₈ and so on. Spectroscopic and chemical methods were used to elucidated their structures, which were determined to be 3-*O*- β -*D*-glucopyranosyl-(1 \rightarrow 2)- β -*D*-glucopyranosyl-12 β ,23(*R*)-epoxydammar-24-ene-3 β ,6 α ,20(*S*)-triol 20-*O*- α -*L*-arabinofuranosyl-(1 \rightarrow 6)- β -*D*-glucopyranoside (**1**), 3-*O*- β -*D*-glucopyranosyl-(1 \rightarrow 2)- β -*D*-glucopyranosyl-12 β ,23(*R*)-epoxydammar-24-ene-3 β ,6 α ,20(*S*)-triol 20-*O*- α -*L*-arabinopyranosyl-(1 \rightarrow 6)- β -*D*-glucopyranoside (**2**), notoginsenoside FP2 (**3**), gypenoside IX (**4**), ginsenoside Rg1 (**5**). Compounds **1** and **2** are new compounds and named as notoginsenoside Fh8 and notoginsenoside Fh9.

Key words: *Panax notoginseng*; chemical constituent; triterpenoid saponins

三七 [*Panax notoginseng* (Burk.) F.H.Chen] 为五加科 (Araliaceae) 人参属多年生草本植物, 其根部经炮制后即为我国传统名贵中药“三七”, 具有散瘀止血、消肿定痛的功效, 药用历史悠久。近现代

研究表明, 三七中的主要生物活性成分为达玛烷型三萜皂苷, 三七总皂苷在多种体内实验中显示出保护心肌细胞^[1]、降血脂^[2]、抗抑郁^[3]等生物活性。由于三七植物的传统用药部位是根茎, 为了更好地开发我国珍贵中药材资源, 进一步寻找活性成分, 本课题组对采自云南省文山州的三七茎叶进行了化学成分研究, 从中分离得到 5 个化合物, 并鉴定为 3-*O*- β -*D*-glucopyranosyl-(1 \rightarrow 2)- β -*D*-glucopyranosyl-12 β ,23(*R*)-epoxydammar-24-ene-3 β ,6 α ,20(*S*)-triol 20-*O*- α -*L*-arabinofuranosyl-(1 \rightarrow 6)- β -*D*-glucopyranoside (**1**)、3-*O*- β -*D*-glucopyranosyl-(1 \rightarrow 2)- β -*D*-glucopyranosyl-12 β ,

收稿日期: 2017-05-15; 修回日期: 2017-06-18.

基金项目: 国家自然科学基金重大项目 (NNSFC 81630094); 重大协同创新项目-重大前沿研究, 天然药物系统创新与应用研究 (CAMS-I2M-1-010); 中国医学科学院医学与健康科技创新工程, 重大协同创新项目药用资源库 (2016-12M-2-003).

*通讯作者 Tel / Fax: 86-10-63165227, E-mail: zhangdm@imm.ac.cn

DOI: 10.16438/j.0513-4870.2017-0486

23(*R*)-epoxydammar-24-ene-3 β ,6 α ,20(*S*)-triol 20-*O*- α -*L*-arabinopyranosyl-(1 \rightarrow 6)- β -*D*-glucopyranoside (**2**)、notoginsenoside FP2 (**3**)、gypenoside IX (**4**) 和 ginsenoside Rg1 (**5**)。其中化合物 **1**、**2** 为新化合物, 结构见图 1。

化合物 1 白色无定形粉末。HR-ESI-MS m/z : 1 075.571 3 [$M-H$] $^-$ (计算值: 1 075.569 4), 确定分子式为 $C_{53}H_{88}O_{22}$, 不饱和度为 10。红外光谱显示其结构中存在羟基 ($3\ 375\ cm^{-1}$)、双键 ($1\ 648\ cm^{-1}$)、醚键 ($1\ 080\ cm^{-1}$) 等特征信号峰。

1H NMR (600 MHz, C_5D_5N) 的高场区显示 8 个角甲基信号 δ_H 0.93 (3H, s, H-18)、0.82 (3H, s, H-19)、1.48 (3H, s, H-21)、1.66 (3H, s, H-26)、1.83 (3H, s, H-27)、1.28 (3H, s, H-28)、1.11 (3H, s, H-29) 和 1.15 (3H, s, H-30), 低场区显示 4 个糖端基氢信号 δ_H 4.95 (1H, d, $J = 7.7$ Hz, H-1'), 5.39 (1H, d, $J = 7.7$ Hz, H-1''), 5.13 (1H, d, $J = 7.7$ Hz, H-1'''), 5.70 (1H, br s, H-1'''), 提示其为含有 4 个糖的三萜皂苷; 1H NMR 显示 1 个烯氢信号 δ_H 5.53 (1H, d, $J = 7.6$ Hz, H-24), 提示其结构含有一个双键。结合化合物 **1** 的 10 个不饱和度, 说明苷元结构含有 5 个环。

结合 HSQC 谱图, 完成对碳氢信号的归属 (表 1), 可以得知 ^{13}C NMR (150 MHz, C_5D_5N) 显示的 53 个碳信号中, 其中 30 个是苷元碳信号, 包括 8 个甲基信号 δ_C 15.5 (C-18)、16.5 (C-19)、24.9 (C-21)、25.7 (C-26)、19.0 (C-27)、28.1 (C-28)、16.6 (C-29)、17.1 (C-30), 4 个连氧碳 δ_C 88.8 (C-3)、79.8 (C-12)、82.0 (C-20)、72.8 (C-23), 1 对双键碳 δ_C 129.2 (C-24)、131.2 (C-25)。通过与文献^[4]对比, C-1~20 与原人参二醇型的核磁谱数据类似, 可推断苷元是达玛烷型三萜, 但 17 位上的侧链不同。HMBC 谱图显示, H-23 和 C-12 有远程相关, 由于这两个碳都是连氧碳, 可推断它们之间有

醚键相连, 形成一个含氧七元环, 符合不饱和度给出的线索。NOESY 谱图显示 H-23 与 H-12 有相关, 确定 H-23 与 H-12 顺式。通过与文献^[5, 6]数据对比, 化合物 **1** 的苷元与人参皂苷 La、人参皂苷 Rh18 相同, 为 12 β ,23(*R*)-epoxydammar-24-ene-3 β ,6 α ,20(*S*)-triol。

通过 1H - 1H COSY 和 TOCSY 谱图分析, 完成对 4 个糖的核磁信号的准确归属 (表 1), 表明结构中含有 3 个六碳糖和 1 个五碳糖。化合物 **1** 用盐酸水解, 得到糖部分, 制备三甲基硅烷化衍生物, 进行气相色谱检测, 与 *D*-葡萄糖、*L*-阿拉伯糖的三甲基硅烷化衍生物的气相色谱保留时间一致, 确定糖为 *D*-葡萄糖、*L*-阿拉伯糖。H-1'、H-1'' 和 H-1''' 的氢谱偶合常数提示它们为 β 构型, H-1'''' 是宽单峰, 说明为 α 构型。

HMBC 谱显示 H-1' 和 C-3、H-1'' 和 C-2'、H-1''' 和 C-20、H-1'''' 和 C-6''' 之间有远程相关, 说明 C-1' 连在苷元的 3 位上, C-1'' 连在 Glc' 的 2 位上, C-1''' 连在苷元的 20 位上, C-1'''' 连在 Glc''' 的 6 位上。通过以上分析最终可确定化合物 **1** 的结构是 3-*O*- β -*D*-glucopyranosyl-(1 \rightarrow 2)- β -*D*-glucopyranosyl-12 β ,23(*R*)-epoxydammar-24-ene-3 β ,6 α ,20(*S*)-triol 20-*O*- α -*L*-arabinofuranosyl-(1 \rightarrow 6)- β -*D*-glucopyranoside (图 1), 命名为 notoginsenoside Fh8。

化合物 2 白色无定形粉末。HR-ESI-MS m/z : 1 075.571 6 [$M-H$] $^-$ (计算值: 1 075.569 4), 确定分子式为 $C_{53}H_{88}O_{22}$, 不饱和度为 10。红外光谱显示其结构中存在羟基 ($3\ 392\ cm^{-1}$)、双键 ($1\ 647\ cm^{-1}$)、醚键 ($1\ 081\ cm^{-1}$) 等特征信号峰。 ^{13}C NMR (150 MHz, C_5D_5N) 显示 53 个碳信号, 由 HSQC 谱图, 完成对碳氢信号的归属 (表 1), 结合核磁数据和高分辨质谱可推断, 化合物 **2** 的苷元和化合物 **1** 的苷元相同, 且同样含有 4 个糖, 其中 3 个葡萄糖的核磁数据非常相似, 仅连接在 C-6' 上的五碳糖不同。通过与文献^[7]数据的

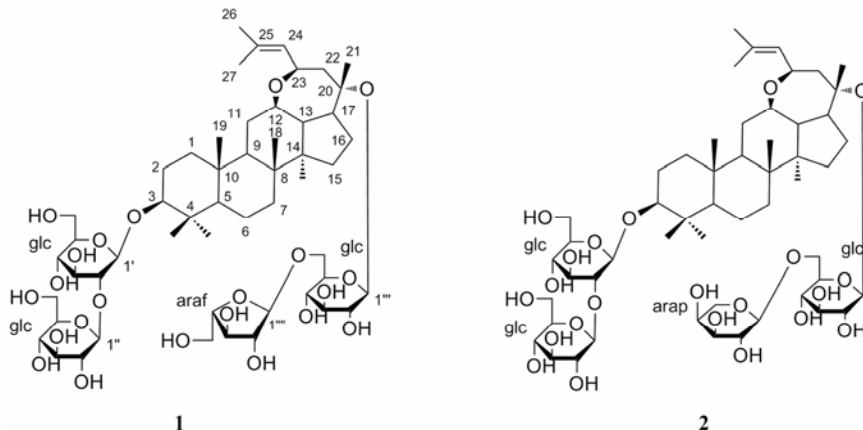


Figure 1 Structures of compounds **1** and **2**

Table 1 ^1H NMR (600 MHz) and ^{13}C NMR (150 MHz) data in pyridine- d_5 for compounds **1** and **2**. *Overlapped

Position	1		2		Position	1		2	
	δ_{H}	δ_{C}	δ_{H}	δ_{C}		δ_{H}	δ_{C}	δ_{H}	δ_{C}
1	1.49*	39.4	1.49*	39.4	26	1.66, s	25.7	1.68, s	25.7
	0.78, m		0.81*		27	1.83, s	19.0	1.83, s	19.0
2	2.21, m	26.8	2.21, m	26.8	28	1.28, s	28.1	1.29, s	28.1
	1.82, m		1.85, m		29	1.11, s	16.6	1.08, s	16.9
3	3.27, dd (11.7, 4.3)	88.8	3.26, dd (11.8, 4.4)	88.9	30	1.15, s	17.1	1.12, s	16.7
4	–	39.7	–	39.7	1'	4.95, d (7.7)	105.1	4.92, d (7.7)	105.1
5	0.62, d (9.8)	56.4	0.67, d (11.5)	56.3	2'	4.26 ^s	83.5	4.26 ^s	83.5
6	1.43*	18.4	1.47*	18.5	3'	4.34 ^s	78.3	4.34 ^s	78.4
	1.34*		1.38*		4'	4.04 ^s	72.3	4.11 ^s	71.7
7	1.34*	35.2	1.40*	35.2	5'	3.96 ^s	78.2	3.95 ^s	78.1
	1.16*		1.20*		6'	4.59 ^s	62.7	4.58, m	62.7
8	–	39.8	–	39.8		4.51, m		4.50 ^s	
9	1.45*	50.6	1.48*	50.6	1''	5.39, d (7.7)	106.1	5.39, d (7.7)	106.1
10	–	37.1	–	37.1	2''	4.16 ^s	77.2	4.15 ^s	77.2
11	1.91, m	30.1	1.92, m	30.1	3''	4.27 ^s	78.0	4.27 ^s	78.0
	1.36 ^s		1.39 ^s		4''	4.17 ^s	71.7	4.18 ^s	72.0
12	3.67, td (10.3, 4.7)	79.8	3.70, td (10.4, 4.9)	79.6	5''	3.94 ^s	78.4	3.95 ^s	78.3
13	1.59, t (10.9)	49.8	1.58, t (10.7)	49.8	6''	4.49 ^s	62.9	4.49 ^s	62.9
14	–	51.4	–	51.3		4.37 ^s		4.37 ^s	
15	1.49*	32.5	1.48*	32.6	1'''	5.13, d (7.7)	99.3	5.11, d (7.7)	99.3
	1.14*		1.09*		2'''	3.97 ^s	75.3	3.94 ^s	75.3
16	2.38, m	25.6	2.28, m	25.6	3'''	4.21 ^s	78.8	4.22 ^s	78.9
	2.13, m		2.13, m		4'''	4.38 ^s	71.7	4.38 ^s	71.7
17	3.20, td (10.8, 4.2)	46.5	3.20, td (10.9, 4.3)	46.7	5'''	4.13 ^s	76.6	4.12 ^s	76.7
18	0.93, s	15.5	0.95, s	15.5	6'''	4.82 ^s	69.2	4.75, dd (11.1, 2.2)	70.3
19	0.82, s	16.5	0.82, s	16.5		4.12 ^s		4.33 ^s	
20	–	82.0	–	82.1	1''''	5.70, s (br.)	110.4	4.94 ^s	105.7
21	1.48, s	24.9	1.50, s	24.5	2''''	4.98 ^s	83.6	4.49 ^s	72.2
22	2.86, br d (16.0)	52.0	2.82, br d (15.7)	52.0	3''''	4.87 ^s	79.0	4.20 ^s	74.4
	2.25, m		2.26, m		4''''	4.78, m	85.9	4.33 ^s	69.0
23	4.84, m	72.8	4.86, t (8.6)	72.5	5''''	4.36 ^s	62.6	4.33 ^s	66.4
24	5.53, d (7.6)	129.2	5.54, d (7.7)	129.3		4.24 ^s		3.78, d (10.1)	
25	–	131.2	–	131.1					

对比, C-20 上的糖链与 Floraginsenoside Tc 的 C-20 糖链相同, 可确定末端的五碳糖是 α -L-阿拉伯吡喃糖。由以上的分析最终可确定化合物 **2** 的结构是 3-O- β -D-glucopyranosyl-(1 \rightarrow 2)- β -D-glucopyranosyl-12 β , 23(R)-epoxydammar-24-ene-3 β ,6 α ,20(S)-triol 20-O- α -L-arabinopyranosyl-(1 \rightarrow 6)- β -D-glucopyranoside (图 1), 命名为 notoginsenoside Fh9。

实验部分

紫外可见分光光度仪 (JASCO V-650 型); 旋光测定仪 (JASCO P-2000 型, 日本); 红外光谱仪 (Nicolet impact 5700 型傅里叶变换红外光谱仪); 核磁共振仪 (VNS-600 核磁共振仪, 以 TMS 信号作为

参照); 质谱仪 (Agilent 1100 series LC/MSD 型); 高效液相色谱仪 (Agilent 1100 型高效液相色谱仪; Shimadzu LC-6AD 高效液相色谱仪); 中压液相色谱仪 (Büchi Gradient Former B-687, Rp C₁₈); 制备/半制备色谱柱 (YMC-pack, ODS-A, 250 mm \times 20 mm, 250 mm \times 10 mm); 100~200 目硅胶 (青岛海洋化工厂); 薄层硅胶板 GF254 (青岛海洋化工厂); 分析纯试剂 (北京化工厂); 色谱纯试剂 (Dikma 为美国 Tedia 公司生产; Fisher 为美国 Fisher 公司生产)。

药材于 2015 年 5 月采自云南省文山州。经中国医学科学院药物研究所马林研究员鉴定为五加科 (Araliaceae) 人参属植物三七 *Panax notoginseng* (Burk) F.H.Chen 的地上部分。

1 提取分离

干燥的三七叶 25 kg, 粉碎后用 95% 乙醇 (100 L) 回流提取 2 次, 每次 2 h; 乙醇提取后的茎叶再用水 (100 L) 提取 2 次, 每次 2 h。得到的水溶液通过 HPD100 大孔树脂色谱分离, 依次用水、25% 乙醇、50% 乙醇、95% 乙醇洗脱, 弃去水部分, 另外三个部分减压浓缩, 得 25% 乙醇部分 (298.5 g)、50% 乙醇部分 (365.4 g) 和 95% 乙醇部分 (93.4 g)。50% 乙醇部分 (365.4 g) 用硅藻土柱色谱分离, 依次用乙酸乙酯、丙酮、乙醇-丙酮 (1:1)、70% 乙醇、50% 乙醇洗脱, 得到 5 个部分: 乙酸乙酯部分 (Fr1, 3 g)、丙酮部分 (Fr2, 2 g)、乙醇-丙酮 (1:1) 部分 (Fr3, 146.7g)、70% 乙醇部分 (Fr4, 130.6 g)、50% 乙醇部分 (Fr5, 9.1 g)。Fr3 经硅胶柱色谱分离, 氯仿-甲醇-水 (6:4:0.5, 28 L) 等度洗脱, 1 L 为一份, 得到 27 个组分 (Fr3.1~Fr3.27)。经薄层色谱法检测分析, 合并 Fr3.6~Fr3.8 (命名为 FrA, 12.73 g), FrA 用中压液相色谱 (ODS 柱) 分离, 以甲醇-水 (40:60→75:25) 梯度洗脱, 分为 23 个部分 (FrA.1~FrA.23)。FrA.15 通过制备液相色谱 (ODS 柱) 分离, 以甲醇-水 (22:78) 溶液制备, 得化合物 1 (15 mg, $t_R=13.6$ min)、2 (10 mg, $t_R=15.1$ min)、3 (15 mg, $t_R=23.2$ min)、5 (25 mg, $t_R=12.6$ min); 以甲醇-水 (30:70) 为流动相制备, 得化合物 4 (25 mg, $t_R=22.7$ min)。

2 结构鉴定

化合物 1 白色无定形粉末 (MeOH)。[α]_D²⁰ -2.6 (*c* 0.28, MeOH); UV λ_{\max} (log ϵ): 201.8 (2.37) nm; IR (microscope) ν_{\max} : 3 375, 1 648, 1 378, 1 080 cm⁻¹; ¹H NMR (600 MHz, C₅D₅N) 和 ¹³C NMR (150 MHz, C₅D₅N) 数据见表 1; HR-ESI-MS m/z : 1 076.578 8 [M+Na]⁺ (Calcd. for C₅₃H₈₈O₂₂Na, 1 076.576 7)。

化合物 2 白色无定形粉末 (MeOH)。[α]_D²⁰ -1.2 (*c* 0.10, MeOH); UV λ_{\max} (log ϵ): 201.8 (2.37) nm; IR (microscope) ν_{\max} : 3 392, 1 647, 1 468, 1 081 cm⁻¹; ¹H NMR (600 MHz, C₅D₅N) 和 ¹³C NMR (150 MHz, C₅D₅N) NMR 数据见表 1; HR-ESI-MS m/z : 1 076.578 4 [M+Na]⁺ (Calcd. for C₅₃H₈₈O₂₂Na, 1 076.576 7)。

化合物 3 白色粉末。ESI-MS m/z : 1 209 [M-H]⁻, 推测其分子量为 1 210, 分子式 C₅₈H₉₈O₂₆, 不饱和度为 10。¹³C NMR (150 MHz, C₅D₅N) δ : 38.9 (C-1), 26.3 (C-2), 88.6 (C-3), 39.4 (C-4), 56.1 (C-5), 18.1 (C-6), 34.8 (C-7), 39.7 (C-8), 49.9 (C-9), 36.6 (C-10), 30.5 (C-11), 70.4 (C-12), 49.1 (C-13), 51.1 (C-14), 30.4 (C-15), 26.5 (C-16), 51.3 (C-17), 15.7 (C-18), 16.0

(C-19), 83.1 (C-20), 22.1 (C-21), 35.9 (C-22), 22.9 (C-23), 125.7 (C-24), 130.7 (C-25), 25.5 (C-26), 17.6 (C-27), 27.8 (C-28), 16.4 (C-29), 17.1 (C-30), 104.5 (C-1'), 82.8 (C-2'), 77.5 (C-3'), 70.9 (C-4'), 78.0 (C-5'), 62.3 (C-6'), 102.9 (C-1''), 84.2 (C-2''), 77.7 (C-3''), 71.5 (C-4''), 79.0 (C-5''), 62.7 (C-6''), 106.1 (C-1'''), 75.7 (C-2'''), 78.4 (C-3'''), 69.9 (C-4'''), 67.1 (C-5'''), 97.8 (C-1'''), 74.8 (C-2'''), 76.3 (C-3'''), 71.8 (C-4'''), 77.4 (C-5'''), 68.2 (C-6'''), 109.8 (C-1'''), 83.1 (C-2'''), 78.5 (C-3'''), 85.7 (C-4'''), 62.5 (C-5''')。以上数据与文献^[8]报道基本一致, 故鉴定化合物 3 为 notoginsenoside FP2。

化合物 4 白色粉末。ESI-MS m/z : 914 [M-H]⁻, 推测其分子量为 915, 分子式为 C₄₇H₈₀O₁₇, 不饱和度为 8。¹³C NMR (150 MHz, C₅D₅N) δ : 39.5 (C-1), 27.1 (C-2), 89.1 (C-3), 40.0 (C-4), 56.7 (C-5), 18.7 (C-6), 35.4 (C-7), 40.3 (C-8), 50.5 (C-9), 36.9 (C-10), 31.2 (C-11), 70.4 (C-12), 49.8 (C-13), 51.7 (C-14), 31.0 (C-15), 26.9 (C-16), 51.9 (C-17), 16.3 (C-18), 16.6 (C-19), 83.8 (C-20), 22.6 (C-21), 36.5 (C-22), 23.4 (C-23), 126.3 (C-24), 131.3 (C-25), 26.1 (C-26), 18.2 (C-27), 17.7 (C-28), 17.1 (C-29), 28.4 (C-30), 107.3 (C-1'), 76.1 (C-2'), 79.6 (C-3'), 71.9 (C-4'), 78.7 (C-5'), 63.4 (C-6'), 98.4 (C-1''), 75.1 (C-2''), 79.0 (C-3''), 72.2 (C-4''), 77.2 (C-5''), 70.3 (C-6''), 106.1 (C-1'''), 75.1 (C-2'''), 78.3 (C-3'''), 71.4 (C-4'''), 67.3 (C-5''')。以上数据与文献^[9]报道基本一致, 故鉴定化合物 4 为 gypenoside IX。

化合物 5 白色粉末。ESI-MS m/z : 784 [M-H]⁻, 推测其分子量为 785, 分子式为 C₄₂H₇₂O₁₃, 不饱和度为 7。¹³C NMR (150 MHz, C₅D₅N) δ : 39.4 (C-1), 28.0 (C-2), 78.6 (C-3), 40.4 (C-4), 61.4 (C-5), 80.2 (C-6), 45.1 (C-7), 41.1 (C-8), 50.0 (C-9), 39.7 (C-10), 30.7 (C-11), 70.2 (C-12), 49.2 (C-13), 51.4 (C-14), 31.0 (C-15), 26.6 (C-16), 51.5 (C-17), 17.6 (C-18), 17.8 (C-19), 83.3 (C-20), 22.3 (C-21), 36.2 (C-22), 23.2 (C-23), 126.0 (C-24), 130.9 (C-25), 25.8 (C-26), 17.6 (C-27), 31.8 (C-28), 16.4 (C-29), 17.2 (C-30), 106.0 (C-1'), 75.5 (C-2'), 79.7 (C-3'), 71.9 (C-4'), 79.4 (C-5'), 63.1 (C-6'), 98.3 (C-1''), 75.1 (C-2''), 78.2 (C-3''), 71.69 (C-4''), 78.3 (C-5''), 62.9 (C-6'')。以上数据与文献^[10]对照基本一致, 故鉴定化合物 5 为 ginsenoside Rg1。

3 酸水解和糖的绝对构型的确定

将新化合物 1、2 (各 3 mg) 溶于 2.5 mol·L⁻¹ HCl-H₂O (2 mL) 溶液中, 90 °C 加热搅拌 12 h, 反应液用乙酸乙酯萃取 3 次。水层减压蒸干, 加水反复蒸至中性 (无盐酸味), 得化合物 1、2 的糖部分。于其中

加入 *L*-半胱氨酸甲酯盐酸盐 (2 mg) 和无水吡啶 (2 mL), 60 °C 搅拌反应 2 h, 反应产物回收至干燥, 再加入 0.2 mL 三甲基硅烷咪唑, 60 °C 搅拌反应 2 h 后, 将反应液加至 2 mL 冰水中淬灭, 用等体积的正己烷萃取 3 次, 合并萃取液回收至干燥, 即制成糖噻唑三甲基硅醚化衍生物, 加入 1 mL 正己烷溶解, 即可用于气相分析。*D*-葡萄糖、*L*-阿拉伯糖 (各 3 mg) 的单糖对照品按照以上步骤进行衍生化反应, 得到可用于气相分析的对照品。*D*-葡萄糖的衍生物保留时间 29.8 min, *L*-阿拉伯糖保留时间 19.6 min, *D*-阿拉伯糖保留时间 20.5 min [气相条件: 初始温度 200 °C, 然后升温至 260 °C (升温速度: 10 °C·min⁻¹), 260 °C 保持 24 min, 载气为氮气]。化合物 1、2 的糖部分衍生物都观察到保留时间为 29 min、19 min 的两个峰, 由此判定糖的绝对构型。

References

- [1] Han SY, Li HX, Ma X, et al. Evaluation of the anti-myocardial ischemia effect of individual and combined extracts of *Panax notoginseng* and *Carthamus tinctorius* in rats [J]. *J Ethnopharmacol*, 2013, 145: 722.
- [2] Li LZ, Lv GY, Chen SH, et al. Effect of the total saponins of *Panax notoginseng* leaves on blood lipid levels, liver function and lipid peroxidation in hyperlipidemia rats by fat emulsion [J]. *Chin J Mod Appl Pharm (中国现代应用药理学)*, 2014, 31: 662–666.
- [3] Xiang H, Liu Y, Zhang B, et al. The antidepressant effects and mechanism of action of total saponins from the caudexes and leaves of *Panax notoginseng* in animal models of depression [J]. *Phytomed Int J Phytother Phytopharmacol*, 2011, 18: 731.
- [4] 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: 2380–2385.
- [5] Zhang S, Yao X, Chen Y, et al. Ginsenoside La, a novel saponin from the leaves of *Panax ginseng* [J]. *Chem Pharm Bull*, 1989, 37: 1966–1968.
- [6] Li KK, Yang XB, Yang XW, et al. New triterpenoids from the stems and leaves of *Panax ginseng* [J]. *Fitoterapia*, 2012, 83: 1030.
- [7] Nguyen HT, Song GY, Kim JA, et al. Dammarane-type saponins from the flower buds of *Panax ginseng* and their effects on human leukemia cells [J]. *Bioorg Med Chem Lett*, 2010, 20: 309–314.
- [8] Wang XY, Wang D, Ma XX, et al. Two new dammarane-type bisdesmosides from the fruit pedicels of *Panax notoginseng* [J]. *Helv Chim Acta*, 2008, 91: 60–66.
- [9] Takemoto T, Arihara S, Nakajima T, et al. Studies on the constituents of *Gynostemma pentaphyllum* MAKINO. I. Structures of gypenoside I–XIV [J]. *J Pharm Soc Jpn*, 1983, 103: 173–185.
- [10] Kim DS, Chang YU, Zhao P, et al. Dammarane saponins from *Panax ginseng* [J]. *Phytochemistry*, 1995, 40: 1493–1497.