

人参叶中微量新皂甙-La 的分离与鉴定

陈英杰 张绍林 王喆星 吕永俊 徐绥绪 姚新生

崔承彬* 手冢康弘* 菊池 徹* 荻原幸夫** 竹田忠彦**

(沈阳药学院植化教研室, 沈阳, 110015; *富山医科药科大学和汉药研究所, 日本;

**名古屋市立大学药学部, 日本)

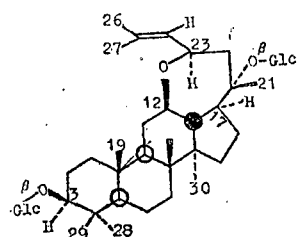
前已报道^(1~3)从人参 (*Panax ginseng* C.A. Meyer) 叶中分到三种微量新皂甙。在继续研究的基础上, 又得到一个微量新皂甙, 命名为人参皂甙-La (ginsenoside-La)。

人参皂甙-La, 无色针晶 (MeOH), $[\alpha]_D^{20} -18.4$ (Pyridine- d_5)。负离子 FAB-MS 给出 $[M-1]$ 峰 m/z 781, 酸水解只检出葡萄糖。其甙元 Rf 值高于人参二醇和人参三醇。

^{13}C NMR 谱可见原人参二醇的基本特征及两个 β -D 葡萄糖基的信号。50% 醋酸水解可检出葡萄糖, 说明一个葡萄糖连在 C_{20} 位。与人参皂甙-Rh₂ 比较⁽²⁾, 另一个糖应连在 C_3 位。异核远程多量子相干谱 (HMBC) 中, 两个糖的端基质子 δ 5.13 ppm 和 δ 4.94 分别与 C_3 和 C_{20} 有远程偶合; ^{13}C NMR 谱中 C_3 和 C_{20} 分别向低场位移 (与原人参二醇比较) 10.0 ppm 和 9.1 ppm, 确证了两个糖分别连在 C_3 和 C_{20} 位。

La 的甙元部分与原人参二醇的主要差别在于 C_{24} 及 C_{25} 两个烯碳信号分别向低场位移 4.0 ppm 和 1.5 ppm, 且比原人参二醇在侧链上多一个含氧碳信号, 根据取代基对烯碳化学位移影响规则, 推测该氧原子应连在 C_{23} 位。由于 C_{12} 信号向低场位移至 80.3 ppm, 又 C_{28} 含氧碳的化学位移与类似含羟基化合物比较, 其信号出现在低场, 很可能 C_{12} 和 C_{28} 通过醚键连接成一个七元环。在 HMBC_C 谱中, 于 H_{12} (δ 3.64, 1 H, td, $J=11$ Hz, 5 Hz) 和 C_{23} (δ 72.4, d) 之间及 H_{23} (δ 4.81, 1 H, t, $J=9$ Hz) 和 C_{12} (δ 80.3, d) 之间观测到远程偶合现象。进一步证明了 C_{12} 与 C_{28} 通过氧原子连接形成环醚状结构 (HMBC 见图 1)。

La 的立体构型是根据质子间偶合常数及 NOE 实验确定的。照射 H-12, 则 H_{28} 信号强度下降, H_{27} 强度增加, 表明 C_{20} 和 C_{28} 立体构型如结构式图所示。



Ginsenoside-La

实 验 部 分

熔点用显微熔点测定仪测定, 未校正。 1H NMR 和 ^{13}C NMR 谱用 JEOL-FX 100 核磁共振仪测定。红外光谱用日本岛津 IR-27 G 型仪测定。原料采自桓仁中药厂附属参场。

一. 总甙的提取

取鲜人参叶 100 kg 投入沸水中, 煎煮二次。滤液用 n -BuOH 萃取, 萃取液通过 Al_2O_3 柱和活性炭柱, 得人参叶总甙 (1.5 kg)。

二. 单体皂甙的分离

取上述总甙 100 g, 上硅胶柱, 用 $CHCl_3$ -MeOH (30:1, 20:1, 10:1, 10:2, 10:3, 10:4, 10:6, 10:8) 梯度洗脱。每流份为 500 ml, 共得 279 份, 149~151 流份 (10:2) 浓缩后用 MeOH

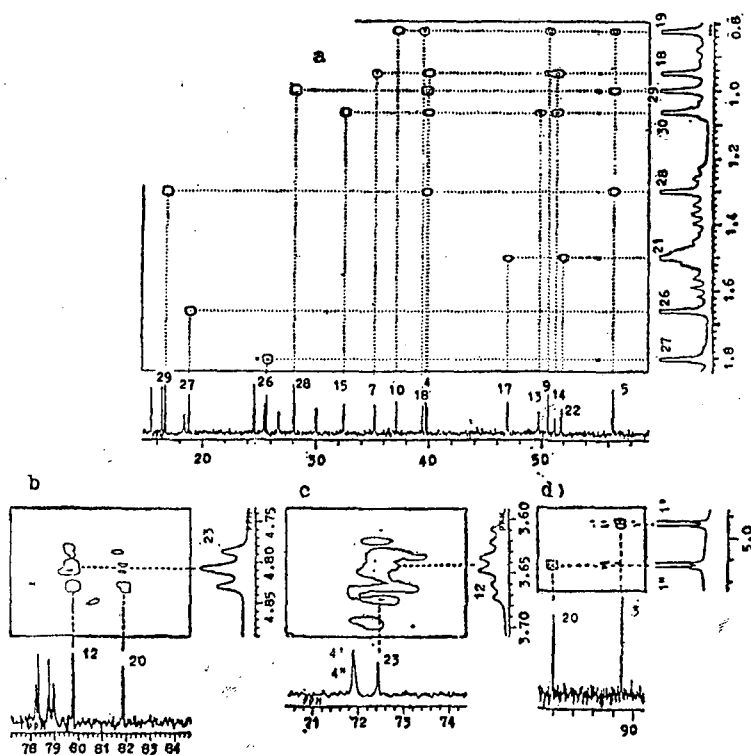


Fig 1. HMBC Spectrum of ginsenoside La in C_6D_6N .

a High-field region, b, c cross peaks of 23-H and 12-H, respectively, d cross peaks of 1'-H and 1''-H (sample 12mg, 36 h run)

重结晶得人参皂甙 La (13 mg)。

三. 鉴定

La 白色粉末, mp 179~180°C. IR(KBr) cm^{-1} : 3500(OH), 1380(CH_3), 1070(C-O), 1H NMR (Pyridine- d_5) δ ppm: 0.81, 1.00, 1.07, 1.33, 1.52, 1.67, 1.82(各 3 H, 单峰), 4.94 (1 H, $J=7.5$ Hz, C_{20} -glc- H^1); 5.13 (1 H, d, $J=7.5$ Hz, C_3 -glc- H^1), 5.60 (1 H, d, $H-24$). ^{13}C NMR δ ppm: 39.4(C-1), 26.8(C-2), 88.7(C-3), 39.7(C-4), 56.4(C-5), 18.5(C-6), 35.2(C-7), 39.9(C-8), 50.6(C-9), 37.1(C-10), 30.1(C-11), 80.3(C-12), 49.7(C-13), 51.3(C-14), 30.1(C-15), 26.7(C-16), 51.9(C-17), 16.5(C-18), 15.6(C-19), 81.8(C-20), 24.6(C-21), 57.4(C-22), 72.4(C-23), 129.2(C-24), 131.4(C-25), 25.7(C-26), 19.2(C-27), 28.1(C-28), 16.7(C-29), 16.8(C-30).

关键词 人参; 人参皂甙-La.

参 考 文 献

1. 陈英杰, 等. 抗肿瘤活性成分人参皂甙-Rh₁的分离与鉴定. 中药通报 1988; 13:40.
2. 陈英杰, 等. 人参叶微量新成分的研究. 药学报 1988; 4:201.
3. 何桂霞, 等. 人参叶微量新成分的研究. 沈阳药学院学报 1989; (1):68.

ISOLATION AND ELUCIDATION OF A NEW MINOR SAPONIN FROM THE LEAVES OF *PANAX GINSENG* C. A. MEYER

YJ Chen, SL Zhang, ZX Wang, YJ Lu, SX Xu, XS Yao, CB Cui*,
Y Tezuka*, T Kikuchi*, Y Ogihara** and T Tadahiro**

(Shenyang College of Pharmacy, Shenyang 110015; *Research Institute for Wakan-Yaku, Toyama
Medicinal and Pharmaceutical University, Sugitani 2630, Japan, **Nagoya City University,
Nagoya 467, Japan)

ABSTRACT The structure of a new minor saponin isolated from the leaves of *Panax ginseng* C. A. Meyer was elucidated on the basis of chemical evidences and spectral data. The saponin was named as ginsenoside-La.

Key words *Panax ginseng*; Ginsenoside-La