

- (7): 675-677
- [2] 满 伟. 莪术油药理研究及临床应用进展 [J]. 时珍国医国药, 2000 11(7): 663
- [3] Ali Shama SN. Determination of curcumin by spectrophotometry [J]. *Indian Drugs*, 1990, 28(1): 33-35
- [4] 程 司, 刘智厂, 曹云新, 等. 姜黄素的化学测定新方法 [J]. 第四军医大学学报, 2000 21(2): 241-243
- [5] 刘保启, 张洪香, 张树华, 等. 库仑滴定法测定姜黄素 [J]. 中华国际医学杂志, 2002 2(3): 238-240
- [6] Janssen A, Gole T. Determination of curcumin in flavouring by TLC [J]. *Chromatogr*, 1984 18(10): 546-549
- [7] 吴伟志, 袁翠美. 姜黄素的高效液相色谱分析 [J]. 中国野生植物资源, 1999, 18(3): 56-57
- [8] 孙文基, 张登科, 党治稳. 天然药物万分提取分离与制备 [M]. 北京: 北京医药科技出版社, 1994 99.
- [9] 武汉大学, 吉林大学, 中山大学. 分析化学实验. 第 4 版 [M]. 北京: 高等教育出版社, 2001 91-92
- [10] 孙文基. 天然药物成分提取分离与制备. 第 2 版 [M]. 北京: 中国医药科技出版社, 1999 111-112

三七根茎的微量成分研究

周家明^{1,3}, 崔秀明^{1,3*}, 曾 江^{1,3}, 陈纪军², 赵 爱^{1,3}

(1 云南省文山州三七科学技术研究所, 云南 文山 663000 2 中国科学院昆明植物研究所, 云南 昆明 650204 3 云南文山三七科技创新中心有限公司, 云南 文山 663000)

关键词: 三七根茎; 化学成分; 三萜皂苷

摘要: 目的: 研究五加科人参属植物三七根茎中的化学成分。方法: 利用大孔吸附树脂柱, 硅胶柱、RP-8和 RP-18柱进行化合物的分离纯化, 根据其理化性质和光谱数据进行鉴定结构。结果: 从三七根茎中分到 7 个化合物: 原人参二醇 (1), 原人参三醇 (2), 三七皂苷 Rw-2(3), 人参环氧炔醇 (4), aram adendran-4 β , 10 β -dio(5), β -谷甾醇 (6), 胡萝卜苷 (7)。结论: 为三七药物的综合利用提供试验依据。

中图分类号: R284.1

文献标识码: A

文章编号: 1001-1528(2008)10-1509-03

三七 *Panax notoginseng* (Burk.) F. H. Chen 是五加科人参属植物, 是我国珍贵的特产药材, 为著名的传统中药, 主产云南、广西。其味甘, 微苦, 性温, 归肝、肾经, 具有止血、散瘀、消肿、止痛等功效。本研究选择三七根茎进行微量成分的化学研究, 从中分离到 7 个化合物: 原人参二醇 (1), 原人参三醇 (2), 三七皂苷 Rw-2(3), 人参环氧炔醇 (4), aram adendran-4 β , 10 β -dio(5), β -谷甾醇 (6), 胡萝卜苷 (7)。

1 仪器与试剂

XRC-1 显微熔点测定仪 (未校正)。JASCO 20 旋光仪。VG Auto Spec 3000 型质谱仪; Bruker AM 400 和 Bruker DRX 500 超导核磁共振仪, Nicolet FT-RSD-X 红外光谱测定仪 (KBr 压片), TMS 内标试剂; 正相色谱硅胶: 硅胶 G 200~300 目, 青岛化工厂, RP-8、RP-18 Merck FUJI 公司。三七根茎由云

南省文山州三七科学技术研究所提供, 经该所崔秀明研究员鉴定为三七 *P. notoginseng*, 储存于云南省文山州三七科学技术研究所。

2 提取分离

取三七干燥根茎 48 kg 粉碎后用 6 倍量 80% 乙醇回流提取 3 次, 40% 乙醇回流提取 3 次, 合并乙醇提取液, 得到乙醇提取物 18.6 kg。乙醇提取物减压浓缩后混悬于水中, 用石油醚萃取所得的石油醚提取物为脂溶性部分 (2.0 kg)。用甲醇溶解, 吸附于硅胶上, 室温挥发至干, 以氯仿-甲醇、氯仿-丙酮、石油醚-丙酮、石油醚-醋酸乙酯四个不同系统进行硅胶柱层析, 梯度洗脱, 根据 TLC 合并得 8 个组分。各组分再经反复硅胶柱层析分离, 得到化合物 1(30 mg)、2(43 mg)、3(204 mg)、4(80 mg)、5(40 mg)、6(200 mg)、7(180 mg)。

3 结构鉴定

收稿日期: 2007-11-12

基金项目: 云南省科技攻关项目 (2005NG07)。

作者简介: 周家明 (1970-), 男, 助理研究员, 从事三七化学成分的研究与三七产品开发的研究, 电话: 0876-8881535, 13618763737。

* 通讯作者: 崔秀明, 电话: 0876-8883737, E-mail Sanq37@vip.sina.com。

化合物 1 白色粉末(甲醇), m. p 124~ 129 °C, $[\alpha]_D^{26} = +28.5$ (c 0.7, MeOH); 负离子 FAB-MS m/z (%): 460 ($[M-H]^-$, 100); $^1\text{H NMR}$ (Pyridine- d_5 , 400 MHz): δ_H 5.13 (1H, m, H-24), 1.68 (3H, s, H-27), 1.63 (3H, s, H-21), 1.14 (3H, s, H-26), 0.98 (3H, s, H-28), 0.97 (3H, s, H-29), 0.89 (3H, s, H-30), 0.88 (3H, s, H-18), δ_H 0.78 (3H, s, H-19)。以上数据及 $^{13}\text{C NMR}$ 数据与文献^[1]报道的 protopanaxadiol 基本一致, 故推断化合物 1 为原人参二醇 (protopanaxadiol)。

化合物 2 白色粉末(甲醇), m. p 128~ 133 °C, $[\alpha]_D^{26} = +2.95$ (c 1.35, MeOH); 负离子 FAB-MS m/z (%): 467 ($[M-H]^-$, 100); $^1\text{H NMR}$ (Pyridine- d_5 , 400 MHz): δ_H 5.13 (1H, m, H-24), δ_H 1.68 (3H, s, H-21), 1.63 (3H, s, H-27), 1.31 (3H, s, H-26), 1.13 (3H, s, H-29), 1.06 (3H, s, H-28), 0.97 (3H, s, H-18), 0.92 (3H, s, H-19), 0.90 (3H, s, H-30)。以上数据及 $^{13}\text{C NMR}$ 数据与文献^[1]报道的 protopanaxatriol 基本一致, 故推断化合物 2 为原人参三醇 (protopanaxatriol)。

化合物 3 白色粉末(甲醇), m. p 154~ 158 °C, $[\alpha]_D^{16.8} = +20.6$ R 显示有羟基 (3442 cm^{-1}), 双键 (1636 cm^{-1}), 苷键 (1024 cm^{-1}) 的信号。化合物 3 经 5% H_2SO_4 水解, 通过纸层析与标准品对照, 检查出葡萄糖和木糖的存在。负离子 FAB-MS 给出准分子离子峰 m/z 751 ($[M-H]^-$), 负离子 HR-FAB-MS 给出精确准分子离子峰 m/z 751.4646 ($[M-H]^-$), 推定分子式为 $\text{C}_{41}\text{H}_{67}\text{O}_{12}$ 。在 $^1\text{H NMR}$ 谱中, δ_H 2.06, 1.65, 1.60, 1.45, 1.19, 0.96, 0.81 (各 3H, s) 为 7 个甲基信号, δ_H 5.09 (1H, br d, $J = 13.7\text{ Hz}$), 4.90 (1H, br d, $J = 13.5\text{ Hz}$), 5.11 (1H, m) 示有三个烯氢质子。同时, 还观察到两个糖的端基质子信号 $\text{H}-1'$ δ_H 4.92 (1H, d, $J = 6.6\text{ Hz}$), $\text{H}-1''$ δ_H 5.75 (1H, d, $J = 6.6\text{ Hz}$), 偶合常数表明其都为 β 构型。 $^{13}\text{C NMR}$ (DEPT) 谱给出了 41 个碳原子信号, 显示有 7 个甲基, 10 个亚甲基, 18 个次甲基, 6 个季碳。其中 δ_C 103.6 (d), 104.9 (d) 为两个糖的端基碳原子信号, δ_C 155.5, 103.6, 125.4, 131.3 为两对双键碳原子信号。碳谱数据见下表 1。

分析 2D-NMR (HMOC, HMBC, COSY) (如图 1), H-21 (δ_H 5.09, 4.92) 和 H-22 (δ_H 2.46, 2.28) 与 C-20 (δ_C 155.5) 相关, H-21 (δ_H 5.11, 4.89) 和 H-22

(δ_H 2.46, 2.28) 与 C-17 (δ_C 48.3) 相关, H-26 (δ_H 1.60) 和 H-27 (δ_H 1.65) 与 C-25 (δ_C 131.3) 相关, 说明化合物 2 的两对双键分别位于 C20(21), C24(25) 位。另外, 两个糖的端基质子 $\text{H}-1'$ (δ_H 4.92) 与 C-6 (δ_C 79.5) 相关, $\text{H}-1''$ (δ_H 5.75) 与 C-2' (δ_C 80.2) 相关, 说明 β -D-葡萄糖与苷元的 6 位碳原子的羟基相连, β -D-木糖与 β -D-葡萄糖的 2 位碳原子上的羟基相连。以上数据表明化合物 3 结构为: 6-氧- β -D-木糖吡喃基-(1 \rightarrow 2)- β -D-葡萄糖吡喃基达玛-20, 24-二烯-3 β , 6 α , 12 β -三醇 (6-O- β -D-xylopyranosyl-(1 \rightarrow 2)- β -D-glucopyranosyl dammar-20, 24-diene-3 β , 6 α , 12 β -triol)。

表 1 化合物 Rw-2 的 $^{13}\text{C NMR}$ 数据

	Rw-2	Rw-2	Rw-2	Rw-2			
C-1	39.7	C-12	72.5	C-23	27.1	C-1'	103.6
C-2	28.0	C-13	52.1	C-24	125.4	C-2'	80.2
C-3	79.5	C-14	51.2	C-25	131.3	C-3'	78.1
C-4	40.3	C-15	32.6	C-26	25.8	C-4'	72.4
C-5	61.4	C-16	30.8	C-27	17.8	C-5'	78.8
C-6	80.2	C-17	48.3	C-28	31.8	C-6'	62.9
C-7	45.2	C-18	17.4	C-29	16.8	C-1''	104.9
C-8	41.4	C-19	17.8	C-30	16.8	C-2''	75.9
C-9	50.6	C-20	155.5			C-3''	78.9
C-10	39.7	C-21	108.2			C-4''	71.3
C-11	32.8	C-22	33.8			C-5''	67.3

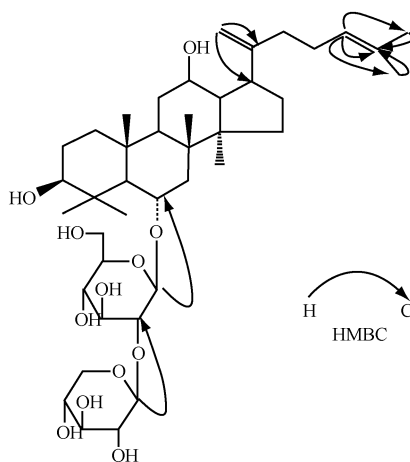


图 1 Notoginsenoside Rw-2 HMBC 相关谱解析结果

化合物 4 淡黄色油状物, m. p 98.3 °C, $[\alpha]_D^{26} = -27.9$ (c 1.23, CHCl_3); EIMS m/z 260 (M^+)。 $^1\text{H NMR}$ (CDCl_3) δ 0.89 (3H, t, $J = 6.9\text{ Hz}$, H-17), 1.25~ 1.37 (8H, m, H-13~ H-16), 1.4~ 1.6 (4H, m, H-11, 12), 2.39 (1H, dd, $J = 7.1, 17.8\text{ Hz}$, H a-8), 2.71 (1H, dd, $J = 5.5, 17.8\text{ Hz}$, H b-8), 2.97 (1H, ddd, $J = 4.2, 5.4, 6.1\text{ Hz}$, H-10), 3.15 (1H,

ddd, $J = 4.1, 5.5, 7.1$ Hz, H-9), 4.93 (3H, brs, H-3), 5.26 (1H, d, $J = 10.2$ Hz, H-1), 5.48 (1H, d, $J = 17.1$ Hz, H-1), 5.95 (1H, ddd, $J = 5.4, 10.2, 17.1$ Hz, H-2)。以上数据及¹CNMR数据与文献^[2,3]报道的十七碳-9,10-环氧-1-烯-4,6-二炔-3-醇 (panaxydol)基本一致,故推断化合物 5 为人参环氧炔醇 (panaxydol)。

化合物 5 白色粉末 (氯仿-甲醇), $[\alpha]_D^{21} -1.1$ (c 1.07, CHCl₃), EMS m/z (%): 238 (M⁺), 220 (20), 162 (100), 205 (40), 202 (24), 187 (31), 177 (35), 147 (67), 121 (81), 107 (89), 95 (74), 93 (93), 79 (62); ¹H-NMR (CDCl₃, 400 MHz) δ 1.50-1.89 (8H, m, H-1, 2, 3, 8b, 9), 1.27 (3H, s, H-14), 1.23 (1H, t, $J = 10.7$ Hz, H-5), 1.20 (3H, s, H-15), 1.05 (6H, s, H-12, H-13), 0.88 (1H, m, H-8a), 0.66 (1H, m, H-7), 0.44 (1H, dd, $J = 9.6, 10.7$ Hz, H-6); ¹³C-NMR (CDCl₃, 100 MHz) δ 52.2 (d, C-1), 23.7 (d, C-2), 41.1 (d, C-3), 80.3 (s, C-4), 48.3 (d, C-5), 28.2 (d, C-6), 26.5 (d, C-7), 20.1 (t, C-8), 44.4 (t, C-9), 75.0 (s, C-10), 19.5 (s, C-11), 28.6 (t, C-12), 16.4 (t, C-13), 24.4 (t, C-14), 20.2 (t, C-15)。以上数据及¹CNMR数据与文献^[4]所报道的 armadendrane-4 β , 10 β -diol一致,故推断化合物 6 为 armadendrane-4 β , 10 β -diol。

化合物 6 白色针状结晶 (丙酮), C₂₉H₅₀O, m.p.: 138-140 °C, MW 414; 对 Lieberman-Burchard 试剂呈阳性甾醇反应。EMS m/z (%): 414 [M]⁺ (100), 396 (27), 381 (18), 367 (3), 354 (5), 329 [M-85]⁺ (20), 303 (34), 289 (5), 273 [M-SC]⁺ (15), 255 (15), 231 [M-SC, 42]⁺ (12), 213 (16), 145 (17), 109 (14), 69 (25)。¹H-NMR (CDCl₃, 500 MHz) δ 5.30 (1H, d, $J = 5.2$ Hz, H-6), 3.50 (1H, m, H-3), 0.98 (3H, s, H-19), 0.91 (3H, d, $J = 6.5$ Hz, H-21), 0.83 (3H, d, $J = 1.8$ Hz, H-29), 0.81 (3H, d, $J = 4.0$ Hz, H-27), 0.80 (3H, s, H-26), 0.67 (3H, s, H-18); ¹³C-NMR (CDCl₃, 500 MHz) δ 19.8q, 19.4q, 19.0q, 18.8q, 12.0q, 11.9q, 21.1t, 23.1t, 24.3t,

26.1t, 28.3t, 31.9t, 34.0t, 37.3t, 39.8t, 42.3t, 42.3t, 121.7d, 71.8d, 56.8d, 56.1d, 50.1d, 45.9d, 36.1d, 29.2d, 140.8s, 36.5s, 31.6s。以上数据及¹CNMR数据与文献^[4]所报道的 β -谷甾醇 (β -sitosterol)基本一致,故推断化合物 7 为 β -谷甾醇 (β -sitosterol)。

化合物 7 白色无定型粉末, C₃₅H₆₀O₆, m.p.: 288-289 °C, $[\alpha]_D^{23} = -40.83^\circ$ (C 0.63, 吡啶); IR (ν_{max}^{KBr} , cm⁻¹): 3400 (OH), 2490, 2930, 2850 (CH₃, CH₂), 1628 (C=C), 1375, 1365 (-CH₃ 及偕二甲基), 1150, 1068, 1015 (C-O)。MW 576 EMS m/z: 414 (苷元, 6), 396 (100), 381 (7), 329 (2), 303 (5), 255 (12), 231 (3), 187 (3), 161 (15), 145 (21), 133 (12), 119 (10), 107 (17), 95 (22); ¹H-NMR (C₅D₅N, 500 MHz) δ 5.33 (2H, d, $J = 2$ Hz, H-1, H-6), 5.05 (1H, d, $J = 7.4$ Hz, H-1), 3.94 (1H, m, H-3); ¹³C-NMR (C₅D₅N, 500 MHz): 苷元部分: δ 140.8, 121.7, 78.4, 56.7, 56.0, 50.1, 45.9, 42.3, 39.8, 39.2, 37.3, 36.7, 36.2, 34.0, 32.0, 31.9, 30.0, 29.3, 28.3, 26.2, 24.3, 23.2, 21.0, 19.8, 19.2, 19.0, 18.8, 11.9, 11.8; 葡萄糖部分: 102.4, 78.3, 77.9, 75.1, 71.5, 62.7。以上数据及¹CNMR数据与文献^[5]所报道的胡萝卜苷 (daucosterol)基本一致,故推断化合物 8 为胡萝卜苷 (daucosterol)。

参考文献:

[1] 魏均娴, 杜元冲. 三七现代科学研究及应用 [M]. 昆明: 云南科技出版社, 1996: 42-43.
[2] Yasuo F, Mitsuru S. A new cytotoxic chlorine containing polyacetylene from the callus of Panax ginseng [J]. *Chem Pharm Bull* 1988, 36(10): 4206-4208.
[3] Kazuhito H, Makoto M, Kaoru N, et al. Polyacetylenes from the roots of Panax ginseng [J]. *Phytochem*, 1991, 30(10): 3327-3333.
[4] 赵鑫, 黄浩, 朱瑞良. 中药胡颓子叶的脂溶性化学成分研究 [J]. *中成药*, 2006, 28(3): 403-405.
[5] 李惠成, 田. 裂距凤仙花化学成分研究 [J]. *河西学院学报*, 2006, 22(2): 56-58.