

115.4(C-5), 129.5(C-6)。以上数据与文献 [3] 一致, 故确定为山柰酚。

化合物 3 黄色粉末 (甲醇), mp > 300。三氯化铁反应绿色, 三氯化铝反应亮黄色, Molish 反应阴性。EIMS m/z : 302 $[M]^+$, 286, 274, 153, 137, 109。IR (KBr) cm^{-1} : 3 450, 1 662, 1 617, 1 169, 825。 $^1\text{H-NMR}$ (DMSO- d_6 , 300 MHz) δ : 12.5 (1H, s, 5-OH), 9.4 (3H, br, 7, 3', 4'-OH), 7.67 (1H, d, $J = 2.0$ Hz, 2'-H), 7.58 (1H, dd, $J = 9.0, 2.0$ Hz, H-6), 6.90 (1H, d, $J = 9.0$ Hz, H-5), 6.41 (1H, d, $J = 2.0$ Hz, H-8), 6.18 (1H, d, $J = 2.0$ Hz, H-6)。 $^{13}\text{C-NMR}$ (DMSO- d_6 , 75 MHz) δ : 146.9 (C-2), 135.8 (C-3), 175.9 (C-4), 160.8 (C-5), 98.3 (C-6), 163.9 (C-7), 93.4 (C-8), 156.2 (C-9), 103.1 (C-10), 122.1 (C-1), 115.2 (C-2), 145.1 (C-3), 147.7 (C-4), 115.7 (C-5), 120.1 (C-6)。以上数据与文献 [4] 一致, 故确定为槲皮素。

化合物 4 黄色粉末 (甲醇), mp > 300。三氯化铁反应蓝色, 三氯化铝反应亮黄色, Molish 反应

阴性。EIMS m/z : 318 $[M]^+$, 302, 286, 153。 $^1\text{H-NMR}$ (DMSO- d_6 , 300 MHz) δ : 7.20 (2H, s, H-2', 6), 6.36 (1H, d, $J = 2.0$ Hz, H-8), 6.19 (1H, d, $J = 2.0$ Hz, H-6)。以上数据与文献 [5] 一致, 故确定为杨梅素。

化合物 5 浅黄色针状结晶 (吡啶), mp > 300。三氯化铁反应深蓝色, Molish 反应阴性。FAB-MS m/z : 302 $[M]^+$, 246。IR (KBr) cm^{-1} : 3 450, 1 725, 1 670, 1 587, 1 445, 1 053。经与鞣花酸共薄层, 比移值相同, 故确定为鞣花酸。

[参考文献]

- [1] 中国药典 [S]. 一部. 2005: 80, 429.
- [2] 雷海民, 魏璐雪, 林文翰. 粗根老鹳草化学成分研究 [J]. 药学学报, 2000, 35 (1): 67.
- [3] 中国科学院上海药物所. 黄酮化合物鉴定手册 [M]. 北京: 科学出版社, 1981: 472, 639.
- [4] 于德泉, 杨峻山. 分析化学手册 [M]. 第 5 分册. 北京: 化学工业出版社, 1989: 734.
- [5] 丛浦珠. 质谱学在天然有机化学中的应用 [M]. 北京: 北京科学出版社, 1987: 754.

[责任编辑 戴 畅]

三七根茎的化学成分研究

周家明^{1,3}, 曾 江^{1,3}, 崔秀明^{1,3*}, 陈纪军², 张雪梅², 江志勇²

(1. 云南文山三七研究院 药物研究所, 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, 云南 文山 663000)

三七 *Panax notoginseng* (Burk.) F. H. Chen 是五加科人参属植物, 主产云南、广西, 具有止血、散瘀、消肿、止痛等功效。本研究选择三七根茎进行皂苷成分的化学研究, 从中分离到 8 个单体化合物: 人参皂苷 R_g (1), 20-O-葡萄糖人参皂苷 R_f (2), 三七皂苷 R₂ (3), 韩国人参皂苷 R₁ (4), 人参皂苷 R_g (5), 20(S)-人参皂苷 R_g (6), 20(R)-人参皂苷 R_g (7), 三七皂苷 Fa (8)。其中化合物 4, 6, 7 为首次从

三七根茎中分离得到。

1 仪器与试剂

XRC-I 显微熔点测定 (未校正)。JASCO 20 旋光测定仪。VG Auto Spec 3000 型质谱仪。Bruker AM 400 和 Bruker DRX 500 超导核磁共振仪, TMS 内标。正相色谱硅胶 (200 ~ 300 目), 青岛化工厂, C-8, C-18 (Merck, FUJII 公司)。三七根茎由文山州三七科学技术研究所提供, 由云南文山州三七科学技术研究所崔秀明研究员鉴定为三七 *P. notoginseng*, 储存于云南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%

[收稿日期] 2005-08-23

[基金项目] 云南省科技攻关项目 (2005NG07)

[通讯作者] * 崔秀明, Tel: (0876) 8883737, E-mail: Sanq37@

vip.sina.com

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。乙醇提取物用少量水溶解后, 通过 D101 大孔吸附树脂柱, 先用水洗脱至无色, 再用 80%乙醇洗脱得到三七总皂苷 (PNS) 8.6 kg。该部分用甲醇溶解, 吸附于硅胶上, 室温挥发至干, 用氯仿-甲醇-水溶剂系统梯度洗脱, 根据 TLC 合并得 5 个组分。各组分再经反复硅胶、反相柱色谱, 得到化合物 1 (200 mg), 2 (580 mg), 3 (5 g), 4 (25 mg), 5 (30 mg), 6 (4.5 g), 7 (150 mg), 8 (40 mg)。

3 结构鉴定

化合物 1 白色粉末 (甲醇), mp 185 ~ 187 °。¹H 和 ¹³C-NMR 数据与文献 [1] 报道的基本一致, 故推断为人参皂苷 R_g (ginsenoside R_g)。

化合物 2 白色粉末 (甲醇), mp 182 ~ 184 °。¹H 和 ¹³C-NMR 数据与文献 [1] 报道的基本一致, 故推断为人参皂苷 R_f [20(O)-glc-ginsenoside R_f]。

化合物 3 白色粉末 (甲醇), mp 193 ~ 196 °。¹H 和 ¹³C-NMR 数据与文献 [2] 报道的基本一致, 故推为三七皂苷 R₂ (notoginsenoside R₂)。

化合物 4 白色粉末 (甲醇), mp 235 ~ 240 °, $[\alpha]_D^{27} = -2.0$ (c 1.00, MeOH); FAB-MS m/z : 867 [M-H]⁻ (100), 800 [M-H-68]⁻ (10), 707 [M-H-161]⁻ (2), 637 [M-H-68-162]⁻ (5), 475 [M-H-68-2×162]⁻ (4); ¹H-NMR (Pyridine-*d*₅, 400 MHz) δ: 7.10 (1H, br s, H-3-Bu), 6.04 (1H, br s, H-2-Bu), 5.24 (1H, br s, H-24), 5.15 (1H, d, *J* = 7.8 Hz, H-1), 5.04 (1H, d, *J* = 7.7 Hz, H-1), 2.03 (3H, s, H-28), 1.71 (3H, s, H-4-Bu), 1.62 (3H, s, H-19), 1.58 (6H, s, H-26, 27), 1.56 (3H, s, H-29), 1.38 (3H, s, H-18), 1.03 (3H, s, H-19, 27), 0.90 (3H, s, H-30), 提示在 C-6, C-20 位上各接有 1 个葡萄糖, 通过 HMQC, HMBC, H-H COSY 等二维核磁共振技术, 对化合物进行归属, 在 C-6 位上的葡萄糖 6 位上的羟基与 2-丁烯醇 (简称: Bu) 发生亲核取代, 得到 6-O-[2-Butenoyl-(→6) β-D-glucopyranosyl]-20-O-[β-D-glucopyranosyl]-3β, 6α, 12β, 20 (S)-tetrahydroxydammar-24-ene; 以上数据及 ¹³C-NMR 数据与文献 [2] 报道基本一致, 故推断为韩国人参皂苷 R₁ (koryoginsenoside R₁)。

化合物 5 白色粉末 (正丁醇 醋酸乙酯), mp

191 ~ 194 °。¹H 和 ¹³C-NMR 数据与文献 [3] 报道的基本一致, 故推断为人参皂苷 R_g。

化合物 6 白色粉末 (甲醇), mp 175 ~ 177 °, $[\alpha]_D^{24} = -5.3$ (c 0.47, C₅H₅N); FAB-MS m/z : 783 [M-H]⁻ (100), 621 [M-H-162]⁻ (20); ¹H-NMR (Pyridine-*d*₅, 400 MHz) δ: 5.37 (1H, d, *J* = 7.5 Hz, H-1), 5.30 (1H, br s, H-24), 4.92 (1H, d, *J* = 7.4 Hz, H-1), (3H, s, H-27), 1.61 (3H, s, H-21), 1.42 (3H, s, H-26), 1.28 (3H, s, H-28), 1.09 (3H, s, H-29), 0.94 (3H, s, H-18), 0.78 (3H, s, H-19), 0.95 (3H, s, H-30)。以上数据及 ¹³C-NMR 数据与文献 [4] 报道的基本一致, 故推断为 20(S)-人参皂苷 R_g。

化合物 7 白色粉末 (甲醇), mp 315 ~ 318 °, $[\alpha]_D^{24} = -10.1$ (c 0.69, C₅H₅N); FAB-MS m/z : 784 [M-H]⁻ (100), 621 [M-H-162]⁻ (4); ¹H-NMR (Pyridine-*d*₅, 400 MHz) δ: 5.36 (1H, d, *J* = 7.6 Hz, H-1), 5.30 (1H, br s, H-24), 4.92 (1H, d, *J* = 7.4 Hz, H-1), 1.71 (3H, s, H-27), 1.66 (3H, s, H-21), 1.36 (3H, s, H-26), 1.28 (3H, s, H-28), 1.10 (3H, s, H-29), 0.98 (3H, s, H-18), 0.82 (3H, s, H-19), 1.01 (3H, s, H-30)。以上数据及 ¹³C-NMR 数据与文献 [4] 报道的基本一致, 故推断为 20(R)-人参皂苷 R_g。

化合物 8 白色粉末 (甲醇), mp 193 ~ 196 °。¹H 和 ¹³C-NMR 数据与文献 [4] 报道的基本一致, 故推断为三七皂苷 Fa (notoginsenoside Fa)。

[参考文献]

- [1] Sanada S, Konda N, Shoji, et al. Studies on the saponins of ginseng, structures of ginsenoside-Re, -Rf, and -R_g [J]. Chem Pharm Bull, 1974, 22(10): 2407.
- [2] Zhou J, Wu M z, Taniyasu S, et al. Dammarane-saponins of san-qi-Ginseng, roots of *Panax notoginseng* (BURK.) F. H. C_{HEN} (Araliaceae): structures of new saponins, notoginsenosides-R₁ and R₂, and identification of ginsenoside-R_g and-R_h [J]. Chem Pharm Bull, 1981, 29(10): 2844.
- [3] Y Nagai, O Tanaka, S Shibata. Chemical studies on the oriental plant drugs- structure of ginsenoside -R_g, a neutral saponin of ginseng root [J]. Tetrahedron, 1971, 27: 881.
- [4] Yang T R, Kasai R, Zhou J, et al. Dammarane saponins of leaves and seeds of *Panax notoginseng* [J]. Phytochemistry, 1983, 22(6): 1473.

[责任编辑 戴 畅]