

• 化学成分 •

三七根中 2 个新成分

邱子健^{1,3}, 黄金莲², 保梅芬¹, 魏 洋¹, 高慧媛³, 肖 蕾^{2*}, 蔡祥海^{1*}

1. 中国科学院昆明植物研究所 植物化学与西部植物资源持续利用国家重点实验室, 云南 昆明 650201

2. 无限极(中国)有限公司, 广东 广州 510623

3. 沈阳药科大学中药学院, 辽宁 沈阳 110016

摘 要: 目的 进一步研究三七 *Panax notoginseng* 干燥根的化学成分。方法 采用大孔吸附树脂、硅胶柱、C₁₈ 反相硅胶柱、Sephadex LH-20 凝胶等方法进行成分分离, 再依据理化性质和波谱数据对化合物进行结构鉴定。结果 从三七干燥根 70% 乙醇提取物中分离得到 11 个化合物, 包括萜类 5 个、吡喃酮类 3 个、呋喃酮类 1 个、酚苷类 1 个、其他类 1 个, 分别鉴定为 (*S*)-2-乙基-6-羟基-7-甲氧基苯酞-6- α -L-鼠李糖基-(1 $\rightarrow$ 6)- β -D-吡喃葡萄糖苷 (**1**)、 $\Delta^{8(9)}$ -(*Z*)-(R)-6-(1-羟基己基)-4-甲氧基-2(*5H*)-吡喃酮 (**2**)、6-(1-羟基戊基)-4-甲氧基-2(*5H*)-吡喃酮 (**3**)、6-(1-羟基己基)-5-羟基-3-甲氧基-2(*5H*)-吡喃酮 (**4**)、4 β ,10 α -香木兰烷-2-醇 (**5**)、异胡萝卜-6-烯-10 β ,14-二醇 (**6**)、4(15)-桉叶烯-1 β ,6 α -二醇 (**7**)、两面针碱 D (**8**)、两面针碱 C (**9**)、5-(1-羟基庚基)-3-甲氧基-2(*5H*)-呋喃酮 (**10**)、3*E*-5-甲氧基-6-羟基-6-甲基-3-庚烯-2-酮 (**11**)。结论 化合物 **1**、**2** 为新化合物, 分别命名为三七酚酞苷和三七己烯吡喃酮。化合物 **6**、**8**、**9**、**11** 为首次从该植物中分离。

关键词: 三七; 酚苷类; 吡喃酮类; 萜类; 三七酚酞苷; 三七己烯吡喃酮; 异胡萝卜-6-烯-10 β ,14-二醇; 两面针碱 D

中图分类号: R284.1 **文献标志码:** A **文章编号:** 0253 - 2670(2024)08 - 2503 - 07

DOI: 10.7501/j.issn.0253-2670.2024.08.001

Two new components from root of *Panax notoginseng*

QIU Zijian^{1,3}, HUANG Jinlian², BAO Meifen¹, WEI Feng¹, GAO Huiyuan³, XIAO Lei², CAI Xianghai¹

1. State Key Laboratory of Phytochemistry and Plant Resources in West China, Kunming Institute of Botany, Chinese Academy of Sciences, Kunming 650201, China

2. Infinitus Co., Ltd., Guangzhou 510623, China

3. School of Traditional Chinese Medicine, Shenyang Pharmaceutical University, Shenyang 110016, China

Abstract: Objective To study the chemical constituents of the dried roots of Sanqi [*Panax notoginseng* (Burk.) F. H. Chen]. **Methods** The separation of the components was carried out using macroporous adsorbent resin, silica gel column, C₁₈ reversed-phase silica gel column, and Sephadex LH-20 gel. The structures were identified by physicochemical properties and spectroscopic data. **Results** Eleven compounds were isolated from 70% ethanol extract of dried roots of *P. notoginseng*, including five terpenoids, three pyranones, one furanone, one phenolic glycoside and one other. Their structures were identified as (*S*)-2-ethyl-6-hydroxy-7-methoxyphthalide-6- α -L-rhamnosyl-(1 $\rightarrow$ 6)- β -D-glucopyranoside (**1**), $\Delta^{8(9)}$ -(*Z*)-(R)-6-(1-hydroxyhexyl)-4-methoxy-2(*5H*)-pyranone (**2**), 6-(1-hydroxypentyl)-4-methoxy-2(*5H*)-pyranone (**3**), 6-(1-hydroxyhexyl)-5-hydroxy-3-methoxy-2(*5H*)-pyranone (**4**), aromadendrane-4 β ,10 α -diol (**5**), isodauc-6-ene-10 β ,14-diol (**6**), 1 β ,6 α -dihydroxyeudesma-4(15)-ene (**7**), nitidumine D (**8**), nitidumine C (**9**), 5-(1-hydroxyheptyl)-3-methoxy-2(*5H*)-furanone (**10**), 3*E*-5-methoxy-6-hydroxy-6-methyl-3-hepten-2-one (**11**), respectively. **Conclusion** Compounds **1** and **2** are new compounds and named as panaphthaloside and panapyranone, respectively. Compounds **6**, **8**, **9** and **11** were isolated from *P. notoginseng* for the first time.

收稿日期: 2024-01-24

基金项目: 云南省产业创新人才项目; 中国科学院青年创新促进会项目 (2021390); Bualuang ASEAN Chair Professor Research Grand, 泰国

作者简介: 邱子健 (1998—), 男, 在读硕士研究生, 主要研究中药的化学成分。E-mail: qiuzijian@mail.kib.ac.cn

*通信作者: 蔡祥海 (1976—), 男, 研究员, 主要研究生物碱及其生物活性探索、植物化学成分应用。E-mail: xhcai@mail.kib.ac.cn

肖 蕾 (1979—), 女, 博士, 主要从事日化用品开发研究。E-mail: Lei.Xiao@infinitus-int.com

Key words: *Panax notoginseng* (Burk.) F. H. Chen; phenolic glycoside; pyranones; terpenoids; panaphthaloside; panapyranone; isodauc-6-ene-10 β ,14-diol; nitidumine D

三七 *Panax notoginseng* (Burk.) F. H. Chen 为五加科人参属药用植物,药用部位为其干燥根及根茎,主要分布于云南文山、靖西等地。三七味甘、微苦,性温,归肝、胃经,主要功效有活血化瘀、消肿止痛,为治疗跌打损伤之要药^[1]。此外,三七属于药食同源,有保健功能,常用于茶饮和菜肴等^[2]。三七中含有皂苷、多糖、黄酮、炔、醇、有机酸、氨基酸及蛋白质等类化学成分,可分为皂苷和非皂苷 2 大类^[3]。目前,有关三七化学成分的研究大多为皂苷类成分,对三七中其他类化学成分的报道相对较少。为丰富三七化学成分的认识,对其物质基础做深入研究。本实验采用多种色谱分离方法对三七干燥根中的非皂苷类成分进行系统研究,分离得到 11 个化合物,包括萜类 5 个、吡喃酮类 3 个、呋喃酮类 1 个、酚苷类 1 个、其他类 1 个。分别为三七酚酞苷 (panaphthaloside, **1**)、三七己烯吡喃酮

(panapyranone, **2**)、6-(1-羟基戊基)-4-甲氧基-2(5H)-吡喃酮 [6-(1-hydroxypentyl)-4-methoxy-2(5H)-pyranone, **3**]、6-(1-羟基己基)-5-羟基-3-甲氧基-2(5H)-吡喃酮 [6-(1-hydroxyhexyl)-5-hydroxy-3-methoxy-2(5H)-pyranone, **4**]、4 β ,10 α -香木兰烷二醇 (aromadendrane-4 β ,10 α -diol, **5**)、异胡萝卜-6-烯-10 β ,14-二醇 (isodauc-6-ene-10 β ,14-diol, **6**)、4(15)-桉叶烯-1 β ,6 α -二醇 [1 β ,6 α -dihydroxyeudesma-4(15)-ene, **7**]、两面针碱 D (nitidumine D, **8**)、两面针碱 C (nitidumine C, **9**)、5-(1-羟基庚基)-3-甲氧基-2(5H)-呋喃酮 [5-(1-hydroxyheptyl)-3-methoxy-2(5H)-furanone, **10**]、3E-5-甲氧基-6-羟基-6-甲基-3-庚烯-2-酮 (3E-5-methoxy-6-hydroxy-6-methyl-3-hepten-2-one, **11**)。其中化合物 **1**、**2** 为新化合物,分别命名为三七酚酞苷和三七己烯吡喃酮。化合物 **6**、**8**、**9**、**11** 为首次从该植物中分离得到。结构见图 1。

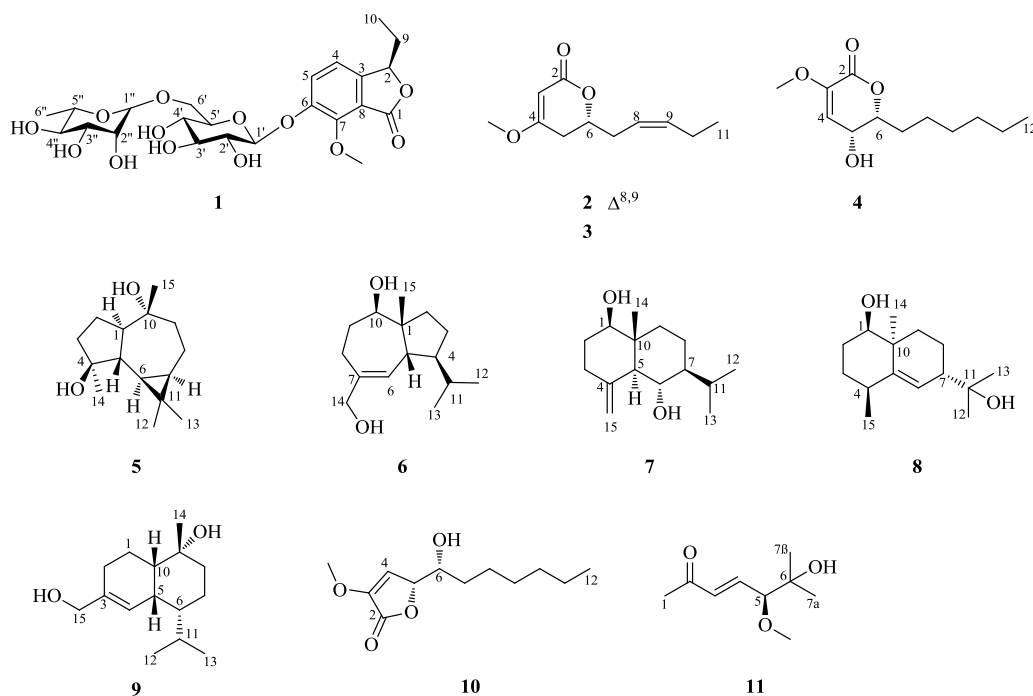


图 1 化合物 1~11 的化学结构

Fig. 1 Chemical structures of compounds 1—11

1 仪器与材料

AVANCE III 400 MHz、500 MHz 核磁共振波谱仪 (TMS 为内标,德国 Bruker 公司), UPLC-IT-TOF 液相-离子阱飞行时间质谱联用仪 (日本岛津公司), Agilent G6230 飞行时间质谱仪 (美国 Agilent

公司), Shimadzu UV2401PC 型紫外可见分光光度仪 (日本岛津公司), Autopol VI 型旋光仪 (德国鲁道夫公司), Waters 1525-2998 型高效液相色谱仪 (美国 Waters 公司), Waters Xbridge 系列分析用或半制备色谱柱 (美国 Waters 公司), 200~300 目柱色

谱用硅胶(青岛谱科分离材料有限公司),薄层色谱硅胶板(青岛谱科分离材料有限公司),ODS 柱色谱填料(日本 YMC 公司),Sephadex LH-20 柱色谱填料(美国 GE 公司),工业纯甲醇(经重蒸后使用,云南杨林工业开发区汕滇药业有限公司),工业纯三氯甲烷(经重蒸后使用,重庆川东化工有限公司),工业纯丙酮(经重蒸后使用,昆明仟程翔商贸有限公司),分析纯甲酸(成都市科隆化学品有限公司),色谱纯甲醇和色谱纯乙腈(上海星可高纯溶剂有限公司),氘代试剂(上海泰坦科技股份有限公司)。

三七药材于 2022 年 10 月由无限极(中国)有限公司提供,经广州中医药大学彭光天教授鉴定为五加科人参属植物三七 *P. notoginseng* (Burk.) F. H. Chen 的干燥根。鉴定标本(SQ20201012)存于无限极(中国)有限公司。

2 方法

取三七干燥根粉 6.0 kg,用 4 倍量体积分数为 70%乙醇水浸泡,提取 10 次,减压回收乙醇,浸膏经大孔吸附树脂洗脱,得水洗脱物 270 g、体积分数 80%乙醇洗脱物 932 g、加入盐酸乙醇洗脱物 21 g。将 80%乙醇洗脱物进一步采用硅胶柱色谱,以三氯甲烷-甲醇(4:1、3:1、2:1、1:1)为流动相梯度洗脱得到流分 Fr. A~O。流分 Fr. B(3 g)经 ODS 柱色谱分离,以甲醇-水梯度洗脱(30:100→100:0)得到流分 Fr. B-1~B-13。流分 Fr. B-3 经 Sephadex LH-20 柱色谱(甲醇)分离后,通过半制备型高效液相色谱,30%~45%乙腈-水(0.05%甲酸)溶液(8.0 mL/min)梯度洗脱得到化合物 2(9.9 mg, t_R =49.4 min)、3(2.3 mg, t_R =26.2 min)、5(17.6 mg, t_R =36.4 min)、10(7.0 mg, t_R =53.0 min)。流分 Fr. B-4 经 Sephadex LH-20 柱色谱(甲醇)分离后,通过半制备型高效液相色谱,35%~50%乙腈-水(0.05%甲酸)溶液(8.0 mL/min)梯度洗脱得到化合物 6(4.1 mg, t_R =19.4 min)、7(2.8 mg, t_R =21.8 min)、8(27 mg, t_R =38.6 min)、9(11.2 mg, t_R =24.3 min)。流分 Fr. B-5 经 Sephadex LH-20 柱色谱(甲醇)分离后,通过半制备型高效液相色谱,45%~60%的乙腈-水(0.05%的甲酸)溶液(8.0 mL/min)梯度洗脱得到化合物 4(3.9 mg, t_R =23.7 min)。流分 Fr. H(20 g)经 ODS 柱色谱分离,以甲醇-水梯度洗脱(10:100→100:0)得到流分 Fr. H-1~H-10。流分 Fr. H-4 经 Sephadex LH-20 柱色谱(甲醇)分离后,通过半制备型高效液相色谱,10%~25%的乙腈-水

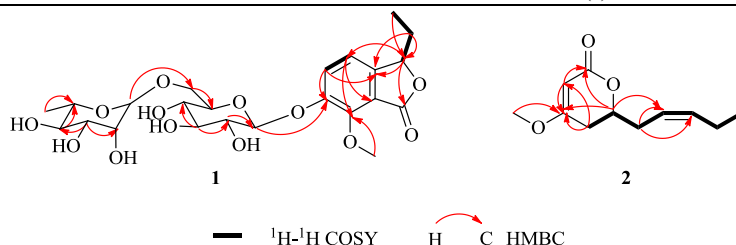
(0.05%的甲酸)溶液(8.0 mL/min)梯度洗脱得到化合物 1(3.4 mg, t_R =36.9 min)。流分 Fr. K(40 g)经 ODS 柱色谱分离,以甲醇-水梯度洗脱(35:100→100:0)得到流分 Fr. K-1~K-10。流分 Fr. K-7 经 Sephadex LH-20 柱色谱(甲醇)分离后,通过半制备型高效液相色谱,15%~25%乙腈-水(0.05%甲酸)溶液(8.0 mL/min)梯度洗脱得到化合物 11(2.7 mg, t_R =21.3 min)。

3 结构鉴定

化合物 1:黄色无定型粉末; $[\alpha]_D^{20}$ -95.4° (c 0.10, CH₃OH); UV λ_{max}^{MeOH} (nm): 208.5 (5.35), 232.0 (4.73), 300.0 (4.32); 根据高分辨质谱 (HR-ESI-MS) m/z 561.182 7 [M+HCOO]⁻ (计算值 561.181 9), 确定其分子式为 C₂₃H₃₂O₁₃。根据 ¹³C-NMR (125 MHz, CD₃OD) 和 DEPT 谱判断化合物有 3 个甲基,其中 1 个为甲氧基; 2 个亚甲基; 13 个次甲基,其中 2 个为双键上的次甲基; 另外还含有 5 个季碳,含有 1 个酯羰基碳 (δ_C 170.3)。根据 ¹H-NMR (500 MHz, CD₃OD) 谱中可以判断该化合物有 2 个甲基 (0.94, t, J = 7.4 Hz)、(1.17, d, J = 6.2 Hz) 信号和 1 个甲氧基 (4.06, s) 信号(表 1)。结合 ¹H 和 ¹³C-NMR 谱中的 δ_H 4.91 (1H, d, J = 7.6 Hz, H-1'), 4.66 (1H, d, J = 1.5 Hz, H-1'') 和 δ_C 103.3 (C-1'), 102.2 (C-1'') 信号,提示该化合物有 2 个单糖基存在。¹³C-NMR 谱中 δ_C 103.3 (C-1', d)、75.0 (C-2', d)、78.1 (C-3', d)、71.5 (C-4', d)、77.1 (C-5', d)、67.9 (C-6', t) 信号与葡萄糖基的碳化学位移相一致^[4],而 δ_C 102.2 (C-1'', d)、72.4 (C-2'', d)、72.2 (C-3'', d)、73.9 (C-4'', d)、69.8 (C-5'', d)、18.0 (C-6'', q) 信号与鼠李糖基的碳化学位移相一致^[4]。根据 ¹H-¹H COSY 谱(图 2)的相关 δ_H 0.94 (3H, H-10)/ δ_H 1.76 和 2.11 (各 1H, H-9)/ δ_H 5.42 (1H, H-2) 相关,可以确定 C₁₀H₃-C₉H₂-C₂H-片段; δ_H 7.20 (1H, H-4) 和 δ_H 7.58 (1H, H-5) 相关,可以确定-C₄H-C₃H-片段。根据 HMBC 谱(图 2)中 δ_H 4.06 (3H, OMe) 与 δ_C 150.1 (C-7) 相关,可以确定 OMe (δ_C 63.0) 连在 C-7 上; δ_H 4.91 (1H, H-1') 与 δ_C 151.2 (C-6) 相关,可以确定葡萄糖基位于苷元 C-6 位; 同理, δ_H 4.66 (1H, H-1'') 与 δ_C 67.9 (C-6') 相关,可以确定鼠李糖基的端基碳 C-1'' 与葡萄糖基的 C-6' 相连。根据葡萄糖基的端基碳 δ_H 4.91 (J = 7.6 Hz) 偶合常数和文献数据的比较,确定为 β -葡萄糖; 鼠李糖基的端基碳 δ_H 4.66 (J = 1.5 Hz) 偶合常数和文献数据的比较,确定为 α -鼠李糖^[5]。根据化合物 1 的关键二维相关可以确定其平面结构(图 2),其核磁数据得到归属。为

表 1 化合物 1 和 2 的 ^1H -NMR (500 MHz, CD_3OD) 和 ^{13}C -NMR (125 MHz, CD_3OD) 数据Table 1 ^1H -NMR (500 MHz, CD_3OD) and ^{13}C -NMR (125 MHz, CD_3OD) spectral data for compounds 1 and 2

碳位	1		2	
	δ_{H}	δ_{C}	δ_{H}	δ_{C}
1		170.3, C		
2	5.42 (dd, $J = 7.0, 4.1$ Hz)	82.9, CH		170.4, C
3		147.0, C	5.17 (s)	90.3, CH
4	7.20 (d, $J = 8.3$ Hz)	118.2, CH		176.0, C
5	7.58 (d, $J = 8.3$ Hz)	126.5, CH	2.51 (overlapped)	33.1, CH_2
6		151.2, C	4.46 (m)	77.5, CH
7		150.1, C	2.43 (overlapped)	33.0, CH_2
8		119.6, C	5.40 (ddt, $J = 10.7, 7.5, 1.5$ Hz)	123.5, CH
9	1.76 (m), 2.11 (m)	28.7, CH_2	5.58 (ddt, $J = 10.7, 7.5, 1.4$ Hz)	136.3, CH
10	0.94 (t, $J = 7.4$ Hz)	8.9, CH_3	2.09 (pd, $J = 7.5, 1.4$ Hz)	21.6, CH_2
11			0.98 (t, $J = 7.5$ Hz)	14.4, CH_3
1'	4.91 (d, $J = 7.6$ Hz)	103.3, CH		
2'	3.50 (overlapped)	75.0, CH		
3'	3.45 (overlapped)	78.1, CH		
4'	3.36 (overlapped)	71.5, CH		
5'	3.52 (overlapped)	77.1, CH		
6'	3.60 (overlapped), 3.99 (dd, $J = 10.9, 1.7$ Hz)	67.9, CH_2		
1''	4.66 (d, $J = 1.5$ Hz)	102.2, CH		
2''	3.63 (overlapped)	72.4, CH		
3''	3.76 (dd, $J = 3.3, 1.6$ Hz)	72.2, CH		
4''	3.34 (overlapped)	73.9, CH		
5''	3.58 (overlapped)	69.8, CH		
6''	1.17 (d, $J = 6.2$ Hz)	18.0, CH_3		
OMe	4.06 (s)	63.0, CH_3	3.79 (s)	57.0, CH_3

图 2 化合物 1 和 2 的主要 HMBC 和 ^1H - ^1H COSY 相关Fig. 2 Key HMBC and ^1H - ^1H COSY correlations for compounds 1 and 2

了进一步确定化合物 1 的绝对构型, 采取量子化学计算的方法 [B3LYP/6-31G(d,p), MeOH] 计算了 2 种可能的绝对构型的理论 CD 谱, 并分别与实测的 CD 谱进行比较 (图 3), 证实该化合物 C-2 的绝对构型为 *S* 构型。经数据库检索发现化合物 1 为未报道过的新化合物, 命名为三七酚酞苷。

化合物 2: 黄色油状物; $[\alpha]_{\text{D}}^{20} -74.5^\circ$ (c 0.08, CH_3OH); $\text{UV } \lambda_{\text{max}}^{\text{MeOH}}$ (nm): 230.0 (4.85), 203.0 (4.72);

根据高分辨质谱(HR-ESI-MS) m/z 219.099 6 $[\text{M} + \text{Na}]^+$ (计算值 219.099 7), 确定其分子式为 $\text{C}_{11}\text{H}_{16}\text{O}_3$ 。根据 ^{13}C -NMR (125 MHz, CD_3OD) 和 DEPT 谱可以判断化合物有 2 个甲基, 其中 1 个为甲氧基、3 个亚甲基、4 个次甲基, 其中 2 个为双键上的次甲基, 另外还含有 2 个季碳 (表 1)。根据 ^1H -NMR (500 MHz, CD_3OD) 谱中可以判断该化合物有 1 个甲基 δ_{H} 0.98 (3H, t, $J = 7.5$ Hz) 信号和 1 个甲氧基 δ_{H} 3.79

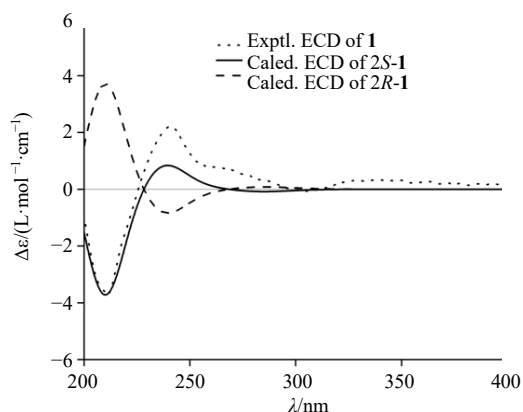


图 3 化合物 1 的计算和实验 ECD 图谱

Fig. 3 Calculated and experimental ECD spectra of compound 1

(3H, s) 信号。根据 ^1H - ^1H COSY 谱 (图 2) 的相关性判断 δ_{H} 0.98 (H-11, 3H)/ δ_{H} 2.09 (H-10, 2H)/ δ_{H} 5.58 (H-9, 1H)/ δ_{H} 5.40 (H-8, 1H)/ δ_{H} 2.43 (H-7, 2H)/ δ_{H} 4.46 (H-6, 1H)/ δ_{H} 2.51 (H-5, 2H) 相关, 可以确定 C_{11}H_3 - C_{10}H_2 - C_9H - C_8H - C_7H_2 - C_6H - C_5H_2 片段。根据 HMBC 谱 (图 2) 的相关性可以判断 δ_{H} 3.79 (3H, OMe) 与 δ_{C} 176.0 (C-4) 相关, 可以确定 C-4 有甲氧基; δ_{H} 5.17 (1H, H-3) 与 δ_{C} 170.4 (C-2)、 δ_{C} 176.0 (C-4) 相关, 推测 C_2 - C_3 - C_4 相连。化合物 2 的关键二维相关如图 2 所示, 通过一维和二维核磁数据可以确定其平面结构。双键上 2 个氢的偶合常数 ($J=10.7$ Hz) 确定其为顺式构型。此外, 该化合物的比旋光度值 ($[\alpha]_{\text{D}}^{20}-74.5^\circ$) 与基本骨架一样的化合物 (*R*)-6-(1-hydroxyhexyl)-4-methoxy-2(5*H*)-pyranone ($[\alpha]_{\text{D}}^{25}-97.4^\circ$) 一致^[6], 所以确定该化合物 C-6 为 *R* 构型。经数据库检索, 化合物 2 也为新化合物, 命名为三七己烯吡喃酮。

化合物 3: 无色油状物; ESI-MS m/z : 221 $[\text{M}+\text{Na}]^+$, 419 $[2\text{M}+\text{Na}]^+$, 确定其分子式为 $\text{C}_{11}\text{H}_{18}\text{O}_3$; ^1H -NMR (400 MHz, CD_3OD) δ : 5.17 (1H, s, H-3), 4.42 (1H, m, H-6), 3.78 (3H, s, 4-OCH₃), 2.52 (1H, m, H-5a), 2.42 (1H, dd, $J=17.2, 4.2$ Hz, H-5b), 1.74 (1H, m, H-7a), 1.67 (1H, m, H-7b), 1.52 (1H, overlapped, H-8a), 1.42 (1H, overlapped, H-8b), 1.34 (2H, overlapped, H-9), 1.35 (2H, overlapped, H-10), 0.92 (3H, t, $J=6.9$ Hz, H-11); ^{13}C -NMR (125 MHz, CD_3OD) δ : 176.2 (C-4), 170.6 (C-2), 90.3 (C-3), 77.9 (C-6), 57.0 (4-OCH₃), 35.6 (C-7), 33.8 (C-5), 32.7 (C-9), 25.7 (C-8), 23.6 (C-10), 14.4 (C-11)。上述数据与文献报道基本一致^[6],

确定化合物 3 为 6-(1-羟基戊基)-4-甲氧基-2(5*H*)-吡喃酮。

化合物 4: 黄色无定型粉末; ESI-MS m/z : 251 $[\text{M}+\text{Na}]^+$, 479 $[2\text{M}+\text{Na}]^+$, 确定其分子式为 $\text{C}_{12}\text{H}_{20}\text{O}_4$; ^1H -NMR (400 MHz, CD_3OD) δ : 5.78 (1H, d, $J=3.8$ Hz, H-4), 4.24 (1H, m, H-6), 4.22 (1H, dd, $J=6.7, 3.9$ Hz, H-5), 3.67 (3H, s, 3-OCH₃), 1.66 (2H, m, H-7), 1.43 (2H, overlapped, H-9), 1.37 (2H, overlapped, H-11), 1.33 (2H, overlapped, H-8), 1.31 (2H, overlapped, H-10), 0.91 (3H, t, $J=6.5$ Hz, H-12); ^{13}C -NMR (125 MHz, CD_3OD) δ : 162.5 (C-2), 145.7 (C-3), 113.7 (C-4), 85.3 (C-6), 66.7 (C-5), 56.1 (3-OCH₃), 33.1 (C-7), 32.8 (C-10), 30.1 (C-9), 26.2 (C-8), 23.6 (C-11), 14.4 (C-12)。上述数据与文献报道基本一致^[6], 确定化合物 4 为 6-(1-羟基己基)-5-羟基-3-甲氧基-2(5*H*)-吡喃酮。

化合物 5: 无色针状结晶 (甲醇); EI-MS m/z : 238 $[\text{M}]^+$, 确定其分子式为 $\text{C}_{15}\text{H}_{26}\text{O}_2$; ^1H -NMR (500 MHz, CD_3OD) δ : 1.86 (1H, m, H-1), 1.79 (1H, m, H-8a), 1.76 (1H, m, H-9a), 1.73 (1H, m, H-2a), 1.67 (1H, m, H-3a), 1.65 (1H, m, H-2b), 1.60 (1H, m, H-9b), 1.55 (1H, m, H-3b), 1.21 (3H, s, H-14), 1.14 (1H, s, H-15), 1.04 (3H, s, H-12), 1.03 (3H, s, H-13), 1.00 (1H, overlapped, H-8b), 0.61 (3H, ddd, $J=11.2, 9.5, 6.1$ Hz, H-7), 0.44 (1H, dd, $J=10.9, 9.5$ Hz, H-6); ^{13}C -NMR (125 MHz, CD_3OD) δ : 81.1 (C-4), 75.7 (C-10), 57.7 (C-1), 49.0 (C-5), 45.4 (C-9), 42.0 (C-3), 30.1 (C-6), 29.1 (C-12), 27.8 (C-7), 24.9 (C-2), 24.3 (C-14), 21.1 (C-8), 20.6 (C-11), 20.1 (C-15), 16.7 (C-13)。上述数据与文献报道基本一致^[7], 确定化合物 5 为 4 β ,10 α -香木兰烷二醇。

化合物 6: 无色油状物; EI-MS m/z : 238 $[\text{M}]^+$, 确定其分子式为 $\text{C}_{15}\text{H}_{26}\text{O}_2$; ^1H -NMR (500 MHz, CD_3OD) δ : 5.35 (1H, d, $J=4.5$ Hz, H-6), 3.95 (2H, s, H-14), 3.41 (1H, dd, $J=10.6, 5.8$ Hz, H-10), 2.14 (1H, m, H-9a), 2.03 (1H, m, H-8a), 1.74 (1H, m, H-9b), 1.68 (1H, m, H-8b), 1.54 (1H, m, H-5), 1.46 (1H, m, H-2a), 1.37 (1H, m, H-3a), 1.32 (1H, m, H-4), 1.20 (1H, m, H-11), 1.14 (1H, m, H-2b), 1.03 (1H, m, H-3b), 0.96 (3H, s, H-15), 0.91 (3H, d, $J=2.3$ Hz, H-12), 0.90 (3H, d, $J=2.2$ Hz, H-13); ^{13}C -NMR (125 MHz, CD_3OD) δ : 139.5 (C-7), 131.8 (C-6), 77.2 (C-10), 67.2 (C-14), 57.3 (C-4), 52.9 (C-5), 47.5 (C-1), 41.0 (C-2), 34.6 (C-11),

28.8 (C-9), 28.4 (C-8), 26.1 (C-3), 22.6 (C-12), 20.5 (C-13), 20.3 (C-15)。上述数据与文献报道基本一致^[8], 确定化合物 **6** 为异胡萝卜-6-烯-10 β ,14-二醇。

化合物 **7**: 白色无定型粉末; EI-MS m/z : 238 $[M]^+$, 确定其分子式为 $C_{15}H_{26}O_2$; 1H -NMR (500 MHz, CD_3OD) δ : 4.94 (1H, d, $J = 1.2$ Hz, H-15a), 4.73 (1H, d, $J = 1.0$ Hz, H-15b), 3.63 (1H, m, H-6), 3.44 (1H, dd, $J = 11.5, 4.8$ Hz, H-1), 2.25 (1H, dd, $J = 7.0, 1.5$ Hz, H-8a), 2.05 (1H, td, $J = 13.4, 5.1$ Hz, H-3a), 1.94 (1H, dd, $J = 12.6, 2.9$ Hz, H-9a), 1.78 (1H, m, H-7), 1.72 (1H, d, $J = 10.1$ Hz, H-5), 1.23 (1H, m, H-11), 1.11 (1H, td, $J = 12.8, 3.4$ Hz, H-8b), 0.95 (3H, d, $J = 7.1$ Hz, H-13), 0.85 (3H, d, $J = 7.0$ Hz, H-12), 0.68 (3H, s, H-14); ^{13}C -NMR (125 MHz, CD_3OD) δ : 146.7 (C-4), 108.8 (C-15), 79.8 (C-1), 68.0 (C-6), 56.5 (C-5), 51.7 (C-7), 43.0 (C-10), 37.5 (C-9), 36.4 (C-3), 32.9 (C-2), 26.9 (C-11), 21.7 (C-12), 19.3 (C-8), 16.3 (C-13), 12.2 (C-14)。上述数据与文献报道基本一致^[9], 确定化合物 **7** 为 4(15)-桉叶烯-1 β ,6 α -二醇。

化合物 **8**: 无色油状物; EI-MS m/z : 238 $[M]^+$, 确定其分子式为 $C_{15}H_{26}O_2$; 1H -NMR (400 MHz, CD_3OD) δ : 5.60 (1H, m, $J = 2.6$ Hz, H-7), 3.27 (1H, dd, $J = 11.6, 3.7$ Hz, H-2), 2.43 (1H, m, H-5), 2.04 (1H, m, H-8), 1.68 (2H, overlapped, H-9), 1.58 (2H, overlapped, H-4), 1.57 (2H, overlapped, H-10), 1.15 (3H, s, H-13), 1.14 (3H, s, H-12), 1.17 (3H, s, H-15), 1.07 (3H, s, H-14); ^{13}C -NMR (125 MHz, CD_3OD) δ : 149.3 (C-5), 125.4 (C-6), 78.7 (C-1), 74.0 (C-11), 47.1 (C-7), 41.3 (C-10), 40.2 (C-4), 36.2 (C-9), 32.1 (C-3), 27.4 (C-13), 27.2 (C-2), 27.1 (C-12), 22.7 (C-15), 21.7 (C-14), 21.2 (C-8)。上述数据与文献报道基本一致^[10], 确定化合物 **8** 为两面针碱 D。

化合物 **9**: 黄色油状物; EI-MS m/z : 238 $[M]^+$, 确定其分子式为 $C_{15}H_{26}O_2$; 1H -NMR (400 MHz, CD_3OD) δ : 5.80 (1H, s, H-5), 3.92 (2H, s, H-15), 2.20 (1H, m, H-11), 1.79 (1H, m, H-6), 1.27 (1H, overlapped, H-1), 1.08 (3H, s, H-14), 1.05 (1H, overlapped, H-7), 0.94 (3H, d, $J = 6.9$ Hz, H-12), 0.80 (3H, d, $J = 6.9$ Hz, H-13); ^{13}C -NMR (125 MHz, CD_3OD) δ : 139.5 (C-3), 124.3 (C-4), 72.9 (C-9), 67.4 (C-15), 51.2 (C-10), 48.1 (C-6), 42.9 (C-8), 40.9 (C-5), 27.5 (C-2), 27.2 (C-11), 23.5 (C-1), 22.9 (C-7), 21.9 (C-12), 20.5 (C-14), 15.5 (C-13)。上述数据与文献报道

基本一致^[10], 确定化合物 **9** 为两面针碱 C。

化合物 **10**: 无色油状物; ESI-MS m/z : 251 $[M+Na]^+$, 确定其分子式为 $C_{12}H_{20}O_4$; 1H -NMR (400 MHz, CD_3OD) δ : 6.40 (1H, d, $J = 3.0$ Hz, H-4), 4.88 (1H, dd, $J = 4.4, 2.0$ Hz, H-5), 3.81 (3H, s, 3-OCH₃), 3.72 (1H, m, H-6), 1.32 (2H, overlapped, H-11), 1.31 (2H, overlapped, H-10), 0.90 (3H, t, $J = 6.9$ Hz, H-12); ^{13}C -NMR (125 MHz, CD_3OD) δ : 169.8 (C-2), 149.0 (C-3), 115.8 (C-4), 83.4 (C-5), 72.5 (C-6), 58.6 (3-OCH₃), 33.9 (C-7), 33.0 (C-10), 30.3 (C-8), 26.8 (C-9), 23.7 (C-11), 14.4 (C-12)。上述数据与文献报道基本一致^[6], 确定化合物 **10** 为 5-(1-羟基庚基)-3-甲氧基-2(5H)-呋喃酮。

化合物 **11**: 无色油状物; ESI-MS m/z : 195 $[M+Na]^+$, 确定其分子式为 $C_9H_{16}O_3$; 1H -NMR (400 MHz, CD_3OD) δ : 6.81 (1H, dd, $J = 16.2, 6.5$ Hz, H-4), 6.25 (1H, d, $J = 17.3$ Hz, H-3), 3.58 (1H, dd, $J = 6.5, 1.2$ Hz, H-5), 3.34 (3H, s, 5-OCH₃), 2.30 (3H, s, H-1), 1.18 (3H, s, H-7 α), 1.14 (3H, s, H-7 β); ^{13}C -NMR (125 MHz, CD_3OD) δ : 200.8 (C-2), 146.1 (C-4), 133.9 (C-3), 89.2 (C-5), 73.3 (C-6), 58.5 (5-OCH₃), 27.0 (C-1), 26.2 (C-7 α), 25.4 (C-7 β)。上述数据与文献报道基本一致^[11], 确定化合物 **11** 为 3E-5-甲氧基-6-羟基-6-甲基-3-庚烯-2-酮。

4 讨论

文献报道三七中含有非皂苷类成分涉及到黄酮、炔、醇、有机酸、多糖等, 本研究从三七干燥根中分离得到 11 个非皂苷化合物, 根据其理化性质和波谱数据并结合文献报道, 鉴定了它们的化学结构, 包括 5 个萜类、3 个吡喃酮类、1 个呋喃酮类、1 个酚苷类和 1 个其他类化合物, 其中化合物 **1** 和 **2** 为新化合物, 化合物 **6**、**8**、**9** 和 **11** 为首次从该植物中分离得到。本研究不仅丰富了该植物的化学结构类型, 也为后续的药理学研究提供了物质基础。

利益冲突 所有作者均声明不存在利益冲突

参考文献

- [1] 张子龙, 王文全. 三七本草研究概述 [J]. 世界科学技术: 中医药现代化, 2010, 12(2): 271-276.
- [2] 杨晓楠, 王洪达, 李威威, 等. 三七花中 1 个新的丙二酸酰化型人参皂苷 [J]. 中草药, 2022, 53(19): 5945-5954.
- [3] 夏鹏国, 张顺仓, 梁宗锁, 等. 三七化学成分的研究历

- 程和概况 [J]. 中草药, 2014, 45(17): 2564-2570.
- [4] Chulia A J, Garcia J, Mariotte A M. Nouveau glycoside de phtalide chez *Gentiana pedicellata* [J]. *J Nat Prod*, 1986, 49(3): 514-516.
- [5] Lacroix D, Prado S, Kamoga D, *et al.* Structure and *in vitro* antiparasitic activity of constituents of *Citropsis articulata* root bark [J]. *J Nat Prod*, 2011, 74(10): 2286-2289.
- [6] Shang J H, Qiao Y J, Zhu H T, *et al.* Discovery of nontriterpenoids from the rot roots of *Panax notoginseng* with cytotoxicity and their molecular docking study and experimental validation [J]. *RSC Adv*, 2023, 13(16): 11037-11043.
- [7] 刘丹, 朱小涛, 向瑾, 等. 神香草倍半萜类化学成分研究 [J]. 中草药, 2019, 50(5): 1049-1054.
- [8] Cao S G, Hou Y P, Brodie P, *et al.* Antiproliferative compounds of *Cyphostemma greveana* from a Madagascar dry forest [J]. *Chem Biodivers*, 2011, 8(4): 643-650.
- [9] 李小辉, 袁名睿, 陆雪萍, 等. 麦冬的化学成分研究 [J]. 中草药, 2021, 52(13): 3804-3809.
- [10] Qin F, Li M S, Li J J, *et al.* Four new sesquiterpenoids from *Zanthoxylum nitidum* [J]. *Chem Biodivers*, 2022, 19(7): e202200449.
- [11] 邓余, 何江波, 管开云, 等. 牛皮消化学成分研究 [J]. 天然产物研究与开发, 2013, 25(6): 729-732.

[责任编辑 王文倩]