

## 罗汉果根化学成分的研究( I )<sup>△</sup>

广西中医药研究所(南宁 530022) 王雪芬\* 卢文杰 陈家源 龚敏阳\*\* 李宇红  
中国医学科学院药物研究所 卢多 吕杨 郑启泰

**摘 要** 从葫芦科植物罗汉果 *Siraitia grosvenori* 根的脂溶性部位,分离并鉴定了 2 个三萜酸:罗汉果酸甲(siraitic acid A)和罗汉果酸乙(siraitic acid B),为葫芦烷型新化合物。

**关键词** 罗汉果根 三萜酸 罗汉果酸甲 罗汉果酸乙

中药罗汉果系葫芦科罗汉果属植物 *Siraitia grosvenori* (Swingle) C. Jeffery 的成熟果实,是我国名贵特产和传统的出口药材,文献报道含有三萜皂甙和黄酮甙,其甜味成分是理想的天然甜味剂<sup>[1~4]</sup>,同属植物翅子罗汉果 *S. siamensis* (Craib) C. Jeffery 的果实也含三萜皂甙<sup>[5]</sup>。罗汉果块根肥大,味苦,性微寒,具有清热祛湿、通络止痛之功效,是广西民间一种习用药材。经药理实验表明,罗汉果根的提取物具有抗炎、镇痛、解痉、降酶等多种作用,临床试验证明其对风湿性关节炎疗效显著,但罗汉果根的化学成分迄今未见报道。

将罗汉果根的乙醇提取物加水稀释,用醋酸乙酯萃取得脂溶性部位,经硅胶柱层分离得到 2 个三萜成分(结晶 III、IV)和 2 个已知成分  $\alpha$ -蒎烯醇、硬脂酸(结晶 I、II)。

结晶 III 为白色柱状结晶,HRMS  $m/z$  472. 3205( $M^+$ ),分子式为  $C_{29}H_{44}O_5$ 。红外光谱显示羟基、羧基、羰基、烯键、甲基、亚甲基的特征吸收。<sup>1</sup>H 核磁共振谱给出 3 个叔甲基信号  $\delta$ 0. 74(s)、1. 21(s)、1. 84(s)和 2 个仲甲基信号  $\delta$ 0. 92(d,  $J=5. 1$ Hz)、1. 17(d,  $J=6. 4$ Hz);此外, $\delta$ 1. 00~2. 30 为山峰状的多重峰,3 个特征的质子信号  $\delta$ 6. 96(t,  $J=3.$

4Hz)、3. 72(br t,  $J=2. 9$ Hz)、2. 61(d,  $J=7. 0$ Hz)。<sup>13</sup>C 核磁共振谱表明结晶 III 系 5 个伯碳、10 个仲碳、7 个叔碳和 7 个季碳(见表),其中 1 个叔羟基  $\delta$ 70. 7、1 个羰基( $\delta$ 209. 8)、1 个羧基( $\delta$ 172. 4)、1 个烯键( $\delta$ 144. 4、126. 9)。由此推测结晶 III 应为葫芦烷型三萜酸,但比葫芦烷型基本骨架少 2 个甲基,<sup>1</sup>H 谱出现 1 个  $CH_2$  的 AB 系统信号  $\delta$ 3. 55(d,  $J=8. 8$ Hz)、4. 65(d,  $J=8. 8$ Hz),提示此化合物 1 甲基被氧化成醛基再与氢键形成环氧结构<sup>[6]</sup>。

为了确证结晶 III 的化学结构,用 X-衍射晶体结构分析。结晶 III 无色透明,属正交晶系,空间群为 P212121。晶胞参数: $a=7. 273$  (3)、 $b=18. 299$ (11)、 $c=19. 365$ (13) Å,晶胞内分子数  $Z=4$ ,晶胞体积  $V=2577. 5$ (4. 3) Å<sup>3</sup>,计算晶体密度  $D_X=1. 215g \cdot cm^{-3}$ 。用 Enraf-Nonius CAD<sub>4</sub> 四圆衍射仪收集衍射强度数据,MoK $\alpha$  辐射,石墨单色器, $\omega/2\theta$  扫描, $2\theta$  范围 2~50°。独立衍射点 2058 个,可观察点为  $[I \geq 1. 5\sigma(I)]1193$  个。在微机上用直接法(SHELXS-86)解析分子结构,从 E 图上获得全部非氢原子位置,交迭使用最小二乘法与差值 Fourier 法,确定原子种类。对全部非氢原子坐标及其各向异性温度因子进

\* Address: Wang Xuefen, Guangxi Institute of Traditional Chinese Medicine and Materia Medica, Nanning

<sup>△</sup> 国家自然科学基金资助项目

\*\* 广西中医学院毕业实习生

行最小二乘法修正,用差值 Fourier 综合法及几何计算法得到除羧基上氢以外的全部氢原子坐标,最后经最小二乘法修正结构参数,可靠因子 R 值为 0.1046。图 1 所示为其分子立体结构投影图,分子骨架由 3 个六员环 A、B、C(A、C 环呈椅式,B 环呈扭椅式)和 2 个五员环 D、E(呈信封式)构成。A/B、C/D 环为反式联结,B/C 环为顺式联结。C<sub>5</sub> 与 C<sub>9</sub> 上的 C<sub>19</sub> 之间由 O<sub>2</sub> 连接成为氧桥。C<sub>24</sub>=C<sub>25</sub> 为双键。O<sub>1</sub> 与 O<sub>5</sub> 之间可以形成分子间氢键,O<sub>1</sub>~O<sub>5</sub> 之间距离为 2.675 Å。其相对构型如图 2 所示。以上结果表明,结晶 III 的结构特征是 C<sub>4</sub> 失去 1 个甲基和 C<sub>19</sub>-甲基被氧化成醛基并与 5β 键形成氧桥<sup>(7)</sup>,为首次发现的失碳四环三萜酸,命名为罗汉果酸甲(siraitic acid A)。

结晶 IV 为白色柱状结晶,HRMS m/z 470.2976(M<sup>+</sup>),分子式 C<sub>29</sub>O<sub>4</sub>O<sub>5</sub>。红外光谱显示羧基、羰基、烯键、甲基、亚甲基的特征吸收。<sup>1</sup>H 核磁共振谱给出 3 个叔甲基信号

75(s),1.26(s),1.85(s)和 2 个仲甲基信号 80.93(d,J=5.4Hz)、1.14(d,J=6.8Hz);此外,一组 AB 系统信号 83.55(d,J=8.6Hz)、4.51(d,J=8.6Hz),2 个质子信号 86.89(t,J=3.4Hz)、2.63(d,J=6.8Hz);和 80.80~2.50 的多重峰区。与结晶 III 的图谱比较,两者<sup>1</sup>H 谱图形非常相似,但结晶 IV 的红外光谱未见羟基吸收,<sup>1</sup>H 谱未见 C<sub>3</sub>-H 信号。<sup>13</sup>C 核磁共振谱表明结晶 IV 系 5 个伯碳、10 个仲碳、6 个叔碳和 8 个季碳(见表),即比结晶 III 少 1 个叔碳和多 1 个季碳,而伯碳和仲碳数相同,其中 1 个羧基(δ173.1)、2 个羰基(δ209.9、209.8)、1 个烯键(δ145.1、126.9),即比结晶 III 多一羰基。综上光谱数据分析,结晶 IV 与结晶 III 化学结构之不同仅是 C<sub>3</sub> 与羰基相连,两者旋光数据相近表明构型相同,化学结构如图 2,此化合物亦属首次发现,命名为罗汉果酸乙(siraitic acid B)。

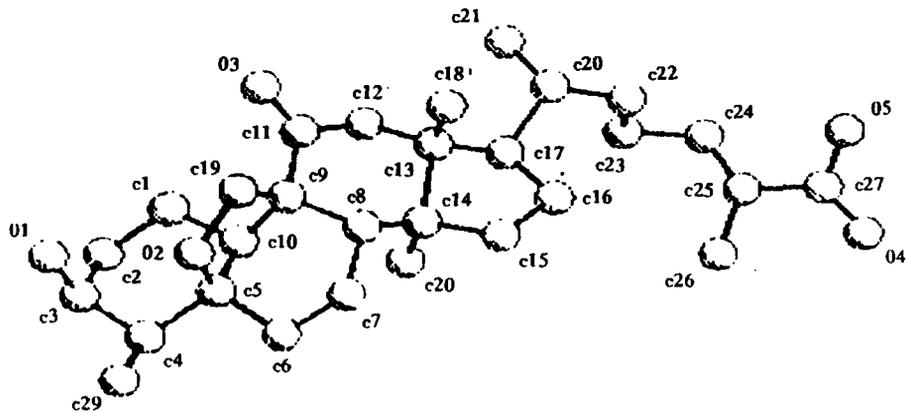


图 1 罗汉果酸甲分子立体结构投影图

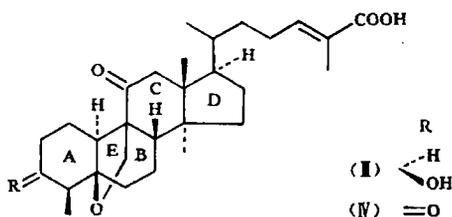


图 2 罗汉果酸甲、乙的化学结构式

## 1 仪器和材料

熔点用显微熔点仪测定(未经校正),红外光谱用日本岛津 IR420 型仪测定,核磁共振谱用 JEOL FX90Q 型仪测定,质谱用 MAT-711 型仪测定,旋光用上海物理光学仪器厂 WZZ-1S 数字式自动旋光仪测定。层析硅胶和硅胶 H 是青岛海洋化工厂产品,薄层板加 1%CMC-Na 制备,显色剂用 5%磷钼酸乙醇溶液,原料产自广西桂林市郊。

表 结晶Ⅲ、Ⅳ的<sup>13</sup>CNMR数据\*(CDCl<sub>3</sub>, TMS, ppm)

碳位	Ⅲ	Ⅳ	碳位	Ⅲ	Ⅳ
1	17.3	19.6	16	33.5	34.5
2	19.1	24.9	17	49.3	49.5
3	70.7	209.9	18	11.9	11.9
4	39.5	50.2	19	74.3	74.9
5	86.1	89.5	20	35.4	35.6
6	25.5	25.7	21	17.9	18.1
7	27.8	27.8	22	34.4	39.5
8	45.2	45.4	23	50.1	50.3
9	59.7	59.5	24	144.4	145.1
10	44.3	44.6	25	126.9	126.9
11	209.8	209.8	26	19.8	19.9
12	31.1	33.7	27	172.4	173.1
13	48.5	48.5	28	16.3	16.5
14	48.7	48.9	29	12.3	7.9
15	34.0	35.7			

\*用DEPT技术测定;参考文献<sup>[5,8]</sup>指定

## 2 提取和分离

取罗汉果根粉25kg,用乙醇渗漉,收集5倍量渗漉液,继用70%乙醇渗漉,收集2倍量渗漉液,合并,减压回收溶剂,醇浸膏加适量水稀释,用醋酸乙酯萃取,醋酸乙酯提取物用乙醚搅溶,回收乙醚得脂溶性部位70g。将此部位经硅胶柱层分离,用氯仿-甲醇梯度洗脱,根据薄层分析结果合并洗脱流分,在氯仿洗脱流份依次得结晶Ⅰ、Ⅱ、Ⅳ,在氯仿-甲醇(99:1)洗脱流份得结晶Ⅲ。

## 3 鉴定

结晶Ⅰ(α-蒎烯醇):白色针晶,mp154~155℃,C<sub>29</sub>H<sub>48</sub>O(MW412)。IR<sub>v<sub>max</sub></sub><sup>KBr</sup>cm<sup>-1</sup>:3390,2950,2876,1645,1454,1375,1365,1100,967。<sup>1</sup>HNMR(CDCl<sub>3</sub>)δppm:0.58(3H,s,CH<sub>3</sub>),0.73(3H,s,CH<sub>3</sub>),0.86(6H,d,2×CH<sub>3</sub>),1.10(3H,d,CH<sub>3</sub>),1.52(3H,t,CH<sub>3</sub>),3.50(1H,m,C<sub>3</sub>-H),4.70~5.20(3H,m,烯H)。将结晶Ⅰ和醋酐-吡啶按常法乙酰化,得乙酰化物,为白色针晶,mp160~161℃,IR<sub>v<sub>max</sub></sub><sup>KBr</sup>cm<sup>-1</sup>:1730,1248,MS m/z 454(M<sup>+</sup>)。

结晶Ⅱ(硬脂酸):白色颗粒状结晶,mp69~70℃,C<sub>18</sub>H<sub>36</sub>O<sub>2</sub>(MW284),遇溴甲酚紫呈黄色,提示为有机酸类化合物。IR<sub>v<sub>max</sub></sub><sup>KBr</sup>

cm<sup>-1</sup>:2900,2850,1700,1460,1430,1290,930,720。MS(m/z)284,270,213,199,185,171,157,143,129,呈14或14的整数倍质量单位递减的碎片峰,及麦氏重排m/z 60的特征峰。

结晶Ⅲ(罗汉果酸甲):白色柱状结晶,mp210~211℃,〔α〕<sub>D</sub><sup>22</sup>+58.6°(c,0.50,EtOH),C<sub>29</sub>H<sub>44</sub>O<sub>5</sub>(MW472)。IR<sub>v<sub>max</sub></sub><sup>KBr</sup>cm<sup>-1</sup>:3510,2970,2900~2530,1687,1680,1630,1446,1416,1377,1260,890。<sup>1</sup>HNMR(CDCl<sub>3</sub>)δppm:0.74(3H,s,CH<sub>3</sub>),0.92(3H,d,J=5.1Hz,CH<sub>3</sub>),1.17(3H,d,J=6.4Hz,CH<sub>3</sub>),1.21(3H,s,CH<sub>3</sub>),1.43(1H,d,J=7.1Hz,C<sub>8</sub>-H),1.59(1H,br.t,J=8.0Hz,C<sub>17</sub>-H),1.84(3H,s,CH<sub>3</sub>),2.11(1H,br.d,J=11.5Hz,C<sub>10</sub>-H),2.61(1H,d,J=7.0Hz,C<sub>4</sub>-H),3.55(1H,d,J=8.8Hz,C<sub>19</sub>-H<sub>A</sub>),3.72(1H,br.t,J=2.9Hz,C<sub>3</sub>-H),4.65(1H,d,J=8.8Hz,C<sub>19</sub>-H<sub>B</sub>),6.96(1H,t,J=3.4Hz,C<sub>24</sub>-H)。<sup>13</sup>CNMR数据见表。

结晶Ⅳ(罗汉果酸乙):白色柱晶,mp171~172℃,〔α〕<sub>D</sub><sup>22</sup>+41.4°(c,0.50,EtOH),C<sub>29</sub>H<sub>42</sub>O<sub>5</sub>(MW470)。IR<sub>v<sub>max</sub></sub><sup>KBr</sup>cm<sup>-1</sup>:2945,2900~2545,1707,1685,1670,1638,1462,1424,1377,1274,896。<sup>1</sup>HNMR(CDCl<sub>3</sub>)δppm:0.75(3H,s,CH<sub>3</sub>),0.93(3H,d,J=5.4Hz,CH<sub>3</sub>),1.14(3H,d,J=6.8Hz,CH<sub>3</sub>),1.26(3H,s,CH<sub>3</sub>),1.40(1H,d,J=7.3Hz,C<sub>3</sub>-H),1.56(1H,br.t,J=7.6Hz,C<sub>17</sub>-H),1.85(3H,s,CH<sub>3</sub>),2.15(1H,br.d,J=11.2Hz,C<sub>10</sub>-H),2.63(1H,d,J=6.8Hz,C<sub>4</sub>-H),3.55(1H,d,J=8.6Hz,C<sub>19</sub>-H<sub>A</sub>),4.51(1H,d,J=8.6Hz,C<sub>19</sub>-H<sub>B</sub>),6.89(1H,t,J=3.4Hz,C<sub>24</sub>-H)。<sup>13</sup>CNMR数据见表。

致谢:红外光谱由本所分析室测定,核磁共振谱由广州中山大学测试中心测定,质谱由上海药物研究所质谱室测定。

### 参考文献

- 1 竹本常松,等.药学杂志(日),1983,103(11):1151,1155,1167

2 Kazuhiro M, et al. Chem Pharm Bull, 1990, 38(7): 2030  
3 徐位坤, 等. 广西植物, 1992, 12(2): 136  
4 斯建勇, 等. 药学报, 1994, 29(2): 158  
5 Ryoji K, et al. Agric Biol Chem, 1989, 53(12): 3347

6 Yasuda M, et al. Chem Pharm Bull, 1984, 32(5): 2044  
7 聂瑞麟. 云南植物研究, 1994, 16(2): 201  
8 Fatope M O, et al. J Nat Prod, 1990, 53(6): 1491

(1995-08-14 收稿)

## Studies on the Chemical Constituents of Root of Luohanguo (*Siraitia grosvenori*)

Wang Xuefen, Lu Wenjie, et al

Two compounds (Ⅲ、Ⅳ) were isolated from the root of *Siraitia grosvenori* (Swingle) C. Jeffery. According to spectroscopic data and X-ray diffraction analysis, the structures were shown to be new cucurbitane compounds. They were named as siraitic acid A and siraitic acid B.

## 鞘花寄生化学成分的研究

华西医科大学(成都 610041) 汪 强 李良琼\* 李美蓉

**摘 要** 从鞘花寄生 *Macrosolen cochinchinensis* 的叶中分得 6 种化合物, 由理化性质和光谱分析鉴定为槲皮素(querctin, I), 没食子酸(gallic acid, Ⅱ), 葑草素(orientin, Ⅲ), 芦丁(rutin, Ⅳ), 槲皮素-3-芹菜糖基芦丁糖甙(querctin-3-O-apiosyl(1→2)-[rhamnosyl(1→6)]-glucoside, V), 新西兰牡荆甙-Ⅰ(vicenin-Ⅰ, VI)。

**关键词** 鞘花寄生 槲皮素-3-三糖甙 黄酮类碳糖甙

鞘花寄生 *Macrosolen cochinchinensis* (Lour.) Van Tiegh 为桑寄生科植物, 分布在云南、四川、贵州、广西、福建等省, 为常用中药“桑寄生”的一种<sup>[1]</sup>, 民间药用有清热、止咳、止胸痛、降低血压的功效<sup>[1,2]</sup>。1921 年 Wester 从欧洲产的鞘花寄生中分得槲皮素及槲皮甙<sup>[3]</sup>, 我国产鞘花寄生的化学成分未见报道。作者从其叶中分得 9 种化合物, 本文报道 6 种化合物的分离及鉴定, 由理化性质及光谱分析鉴定为槲皮素(querctin, I), 没食子酸(gallic acid, Ⅱ), 葑草素(orientin, Ⅲ), 芦丁(rutin, Ⅳ), 槲皮素-3-芹菜糖基芦丁糖甙〔querctin-3-O-apiosyl(1→2)-[rhamnosyl(1→6)]-glucoside, V〕, 新西兰牡荆甙-Ⅰ(vicenin-Ⅰ, VI), 化合物Ⅲ~Ⅵ为首次从该植物中获得, 其中Ⅲ、V、VI 为首次

从桑寄生科植物中获得。其余 3 种为三萜类化合物, 将另文报道。

化合物 V 为棕黄色粉末, 易溶于甲醇、乙醇、盐酸-镁粉反应及 Molish 反应阳性, UV 具典型 3-O-取代黄酮醇特征, 酸水解甙元鉴定为槲皮素, 糖液纸层析鉴定有鼠李糖、葡萄糖及一未知糖斑点。V 的<sup>13</sup>CNMR(DEPT)给出 32 个碳原子信号, 除有与 3-O-甙化的槲皮素相同信号外, 还可见 L-鼠李糖, D-葡萄糖信号, 余下的信号中有一个季碳 δ79. 8、两个叔碳 δ109. 2、76. 9, 两个仲碳 δ74. 4、64. 7 与文献 apigenin-7-O-β-D-apiosylglucoside<sup>[5]</sup> 中芹菜糖数据一致。将 V 与含芹菜糖的标准品共薄层酸水解, 可见与芹菜糖 R<sub>f</sub> 值一致的斑点。由此确定未知糖为芹菜糖。<sup>13</sup>CNMR 数据中 δ77. 9、67. 4 归属葡萄糖基 C<sub>2</sub>、C<sub>6</sub> 信号,

\* Address: Li Liangqiong, West China Medical University, Chengdu