

121.3(C-3,4), 143.5(C-1,6)。鉴定该化合物为邻苯二酚。

化合物N: 无色针晶, mp 171~173 °C, EI-MS m/z : 110 $[M]^+$ 。 $^1\text{H-NMR}$ (CD_3OD , 300 MHz) δ : 6.60(2H, d, $J=8.7$ Hz), 8.6(2H, d, $J=8.7$ Hz)。 $^{13}\text{C-NMR}$ (CD_3OD , 75 MHz) δ : 116.0(C-2,3,4,5), 150.1(C-1,6)。鉴定该化合物为对苯二酚。

化合物V: 白色针状晶体。 $^1\text{H-NMR}$ 和 $^{13}\text{C-NMR}$ 波谱数据与文献报道^[3]基本一致, TLC检测与松柏醛对照品Rf值相同, 混合测定熔点不下降, 因此确定其为松柏醛。

化合物VI: 白色针状晶体, mp 176~178 °C。 $^1\text{H-NMR}$ 和 $^{13}\text{C-NMR}$ 波谱数据与文献报道^[4]基本一致, 因此确定其为香草醛。

化合物VII: 无色粉末, mp 178~180 °C, EI-MS m/z : 428 $[M]^+$ 。 $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 300 MHz) δ : 0.79, 0.83, 0.88, 0.97, 1.07(18H, Me-6), 3.94(1H, m, H-3), 5.24(2H, m, H-22, 23), 6.29(1H, d, $J=8.7$ Hz, H-7), 6.55(1H, d, $J=8.7$ Hz, H-6)。 $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3 , 75 MHz) δ : 39.4(C-1), 30.1(C-2), 66.4(C-3), 34.7(C-4), 79.4(C-5), 130.8(C-6), 135.4(C-7), 82.1(C-8), 51.1(C-9), 37.0(C-10), 20.6(C-11), 36.9(C-12), 44.6(C-13), 51.7(C-14), 28.6(C-15), 23.4(C-16), 56.2(C-17), 12.9(C-18), 18.2(C-19), 39.7(C-20), 20.9(C-21), 135.2(C-22), 132.3(C-23), 42.8(C-24), 17.5(C-25), 33.1(C-26), 19.9(C-27), 19.6(C-28)。以上光谱数据与文献报道^[5]基本一致, 因此确定其为麦角甾醇过氧化物。

化合物VIII: 无色脂状物, ESI-MS m/z : 1 075

$[M+Na]^+$ 。 $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 300 MHz) δ : 4.38(1H, m, H-3), 4.46(1H, d, $J=8.8$ Hz, H-1'), 5.36(1H, br. s., H-6)。 $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3 , 75 MHz) δ : 37.3(C-1), 31.9(C-2), 73.8(C-3), 42.4(C-4), 140.4(C-5), 122.1(C-6), 31.9(C-7), 31.9(C-8), 50.2(C-9), 36.7(C-10), 21.1(C-11), 39.8(C-12), 42.4(C-13), 56.8(C-14), 24.3(C-15), 28.3(C-16), 56.2(C-17), 11.9(C-18), 19.4(C-19), 36.2(C-20), 19.1(C-21), 33.9(C-22), 26.2(C-23), 45.9(C-24), 29.8(C-25), 18.8(C-26), 19.8(C-27), 23.1(C-28), 11.8(C-29), 101.2(C-1'), 76.2(C-2'), 70.4(C-3'), 73.5(C-4'), 79.7(C-5'), 63.5(C-6'), 174.4(C-1''), 34.3(C-2''), 25.0(C-3''), 29.1~29.8(C-4''~31''), 22.7(C-32''), 14.1(C-33'')。该化合物为一新化合物, 结构鉴定为 β -谷甾醇-3-O- β -D-葡萄糖-3'-O-三十三烷酸酯。

化合物IX: 白色粉末, mp 256~259 °C; EI-MS m/z : 414 $[M^+ - \text{glc}]$, 396 $[M^+ - \text{glc} - 18]$, 10%硫酸-乙醇溶液喷雾显紫红色, TLC检测与胡萝卜苷对照品Rf值相同, 混合测定熔点不下降, 故鉴定为胡萝卜苷。

参考文献:

- [1] 常章富, 帕提曼·夏马洪, 卢赣鹏, 等. 中国卫矛科药用植物性能的初步整理 [J]. 中国中医药信息杂志, 1996, 3(2): 29-32.
- [2] 屠鹏飞, 何燕萍, 楼之岑. 栽培肉苁蓉的化学成分研究 [J]. 天然产物研究与开发, 1997, 9(2): 7-10.
- [3] 程永现, 周俊, 丁中涛. 粗梗木莲的酚性成分 [J]. 云南植物研究, 2000, 22(3): 365-367.
- [4] 孔令义, 李锐, 裴月湖, 等. 白花前胡中白花前胡苷和Pac-1的分离和鉴定 [J]. 药学报, 1994, 29(4): 276-280.
- [5] Antonio G G, Jaime B B, Francisco J T. The steroids and fatty acids of the basidiomycete *Scleroderma polythizum* [J]. *Phytochemistry*, 1983, 22(4): 1049-1050.

罗汉果中新的天然皂苷

杨秀伟¹, 张建业¹, 钱忠明²

(1. 北京大学药学院 天然药物学系 天然药物及仿生药物国家重点实验室, 北京 100083; 2. 香港理工大学, 中国 香港)

摘要: 目的 研究罗汉果的化学成分。方法 采用多种色谱技术进行分离纯化, 应用核磁共振波谱法和质谱法等技术确定化合物的结构。结果 从罗汉果中分离和鉴定了10个化合物, 分别为山奈酚(I)、山奈酚7-O- α -L-鼠李糖苷(II)、山奈酚(III)、罗汉果皂苷I_E(IV)、罗汉果皂苷II(V)、山奈酚3-O- α -L-鼠李糖苷-7-O-[β -D-葡萄糖基(1-2)- α -L-鼠李糖苷](VI)、罗汉果皂苷N_A(VII)、光果木鳖皂苷I(VIII)、罗汉果皂苷V(IX)和罗汉果皂苷I_{A1}(X)。结论

收稿日期: 2007-12-18

基金项目: 国家高技术研究发展“863”计划资助项目(2002AA2Z343C); 北京市科技专项资助课题(Z0004105040311)

作者简介: 杨秀伟(1958—), 男, 吉林省长春市人, 北京大学药学院和天然药物及仿生药物国家重点实验室教授, 博士研究生导师, 长期从事天然药物化学和药物的ADMET研究。 Tel: (010)82805106 Fax: (010)62070317 E-mail: xwyang@bjmu.edu.cn

化合物Ⅶ和Ⅹ为新的天然产物,Ⅰ为首次从罗汉果中分离得到。

关键词:罗汉果;罗汉果皂苷Ⅳ_A;罗汉果皂苷Ⅰ_{A1};山奈酚;山奈酚 7-*O*- α -*L*-鼠李糖苷

中图分类号:R284.1

文献标识码:A

文章编号:0253-2670(2008)06-0810-05

New natural saponins from fruits of *Momordica grosvenori*

YANG Xiu-wei¹, ZHANG Jian-ye¹, QIAN Zhong-ming²

(1. Department of Natural Medicines and State Key Laboratory of Natural & Biomimetic Drugs, School of Pharmaceutical Sciences, Peking University, Beijing 100083, China; 2. The Hong Kong Polytechnic University, Hong Kong, China)

Abstract: **Objective** To study the chemical constituents in the fruits of *Momordica grosvenori*. **Methods** Isolation and purification of the constituents were carried out on column chromatography. Their structures were identified by NMR and MS spectral analyses. **Results** Ten compounds were isolated and elucidated as kaempferol (Ⅰ), kaempferol 7-*O*- α -*L*-rhamnopyranoside (Ⅱ), kaempferitrin (Ⅲ), mogroside I_E (Ⅳ), mogroside Ⅲ (Ⅴ), kaempferol 3-*O*- α -*L*-rhamnopyranoside-7-*O*-[β -*D*-glucopyranosyl (1-2)- α -*L*-rhamnopyranoside] (Ⅵ), mogroside N_A (Ⅶ), gromomomside Ⅰ (Ⅷ), mogroside V (Ⅸ), and mogroside I_{A1} (Ⅹ). **Conclusion** Compounds Ⅶ and Ⅹ are new natural products, and Ⅰ is isolated from the fruits of *M. grosvenori* for the first time.

Key words: the fruits of *Momordica grosvenori* Swingle; mogroside N_A; mogroside I_{A1}; kaempferol; kaempferol 7-*O*- α -*L*-rhamnopyranoside

罗汉果为葫芦科植物罗汉果 *Momordica grosvenori* Swingle [*Siraitia grosvenorii* (Swingle) C. Jeffery] 的干燥成熟果实,为《中国药典》收录的法定中药^[1],亦为保健果品和我国的传统出口商品。罗汉果性凉,味甘,入肺、肠二经,有清热润肺、凉血、滑肠通便之功效,中医用于治疗百日咳、慢性气管炎、咽喉炎、便秘、胃肠小疾等。化学和药理学研究工作^[2,3]表明罗汉果主要含有皂苷类化学成分;该类成分有镇咳、祛痰、平喘、调节免疫功能、降低血糖、抗病毒和抗肿瘤等药理作用。在对罗汉果的系统性研究过程中,先后报道了新化合物光果木鳖皂苷Ⅰ的结构鉴定^[4],罗汉果皂苷Ⅳ_A的¹H-NMR、¹³C-NMR信号全归属^[5]和罗汉果主要化学成分之一的山奈苷的人肠内细菌生物转化^[6],后项研究工作提示罗汉果的降血糖物质基础可能是山奈苷的人肠内细菌生物转化产物山奈酚。

为了更好地开发和利用罗汉果,并为其质量标准的建立提供科学依据,本项系统性研究工作从罗汉果中分离得到10个化合物,其中包括4个黄酮类化合物和6个三萜皂苷类化合物。根据理化性质和谱学数据分析及与文献报道的数据比较,4个黄酮类化合物分别鉴定为山奈酚(Ⅰ)^[7]、山奈酚 7-*O*- α -*L*-鼠李糖苷(Ⅱ)^[8]、山奈苷(Ⅲ)和山奈酚 3-*O*- α -*L*-鼠李糖苷-7-*O*-[β -*D*-葡萄糖基(1-2)- α -*L*-鼠李糖苷](Ⅵ)^[9],化合物Ⅰ系首次从罗汉果中分离得到。6个

三萜皂苷类化合物中,罗汉果皂苷Ⅳ_E(Ⅳ)、罗汉果皂苷Ⅲ(Ⅴ)、光果木鳖皂苷Ⅰ(Ⅷ)和罗汉果皂苷Ⅴ(Ⅸ)等4个化合物已在原文^[4]报道,另外2个三萜皂苷类化合物分别鉴定为罗汉果皂苷Ⅳ_A(Ⅶ)^[5]和罗汉果皂苷Ⅰ_{A1}(Ⅹ)。早年,日本学者^[10]在对罗汉果皂苷Ⅴ化学结构研究过程中,用10%的盐酸甲醇溶液水解罗汉果皂苷Ⅴ得到了化合物Ⅶ和Ⅹ,本研究是首次从罗汉果中得到这两个新的天然化合物,前文^[5]报道了化合物Ⅶ的¹H-NMR和¹³C-NMR信号的全归属,本实验首次报道化合物Ⅹ的¹H-NMR和¹³C-NMR波谱数据。

将化合物Ⅹ的NMR波谱数据与罗汉果皂苷Ⅲ和光果木鳖皂苷Ⅰ^[4]的波谱数据进行比较,缺少一组葡萄糖基信号,仅有两组葡萄糖基信号;且H-3和C-3的NMR信号明显向高场位移[δ_H : 3.56(1H, m, H₃); δ_C : 77.7],此与罗汉果皂苷元罗汉果醇(mogrol)的NMR特征^[11]一致,故判断化合物Ⅹ的C-3结合游离羟基。此外,除A环的NMR信号外,化合物Ⅹ的NMR波谱几乎与罗汉果皂苷Ⅲ的重叠,提示化合物Ⅹ的C-24结合一双糖链。由于在两组葡萄糖基信号中,其中之一的C-6的化学位移为 δ_C 70.3,说明外侧(terminal side)葡萄糖基的C₁-OH与内侧(inner side)葡萄糖基的C₆-OH脱水成氧糖苷键^[12]。因此,化合物Ⅹ的化学结构必为罗汉果醇 24-*O*-[β -*D*-吡喃葡萄糖基(1-6)-*O*- β -*D*-吡喃葡萄糖

苷](mogrol 24-O-[β -D-glucopyranosyl (1-6)-O- β -D-glucopyranoside]), 结构式见图1。

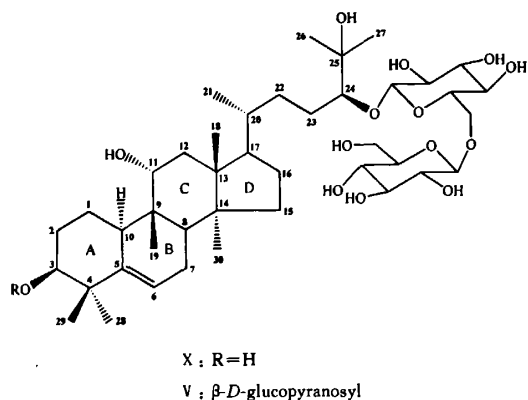


图1 化合物X的化学结构式

Fig. 1 Structure of compound X

1 仪器和材料

Thermo Nicolet Nexus 470 型红外光谱仪。Varian INOVA 500 型核磁共振波谱仪, TMS 为内标, 吡啶- d_5 或 DMSO- d_6 为溶液。Finnigan TRACE 2000 GC-MS 型质谱仪; MDS SCIEX API QSTAR 型飞行时间质谱仪 (ESI-TOF-MS)。柱色谱用硅胶 (200~300 目) 及 TLC 硅胶 GF₂₅₄ 均为青岛海洋化工厂产品; 聚酰胺薄膜由浙江省台州市路桥四甲生化塑料厂生产; Sephadex LH-20 (25~100 μ m) 由 Pharmacia 公司生产; 其余试剂为分析纯或色谱纯。罗汉果药材购自河北省安国中药材市场, 原产地为广西永福县, 经北京大学药学院蔡少青教授鉴定为葫芦科罗汉果 *M. grosvenori* 的干燥成熟果实。标本存放于北京大学天然药物及仿生药物国家重点实验室。

2 提取和分离

取罗汉果粗粉 8 kg 用 50% 乙醇水溶液加热回流提取, 得到总提取物。将其溶解在水中, 依次用环己烷、醋酸乙酯和正丁醇萃取, 分别得到 3 种萃取物, 收量分别为 16 g (收率 0.2%), 101 g (1.26%) 和 569 g (7.11%)。

醋酸乙酯萃取物反复经硅胶柱色谱分离纯化, 环己烷-氯仿和氯仿-甲醇洗脱, 得到化合物 I (20 mg) 和 II (80 mg)。正丁醇萃取物经 D101 大孔吸附树脂柱色谱, 依次用水 (10 L)、20% EtOH (12 L) 和 50% EtOH (12 L) 洗脱, 50% EtOH 洗脱部分反复经硅胶柱色谱分离纯化, 氯仿-甲醇梯度洗脱, 得到 4 个组分。组分 3 反复经硅胶、Sephadex LH-20 和聚酰胺柱色谱分离纯化, 氯仿-甲醇和氯仿-甲醇-水洗脱, 得到化合物 III (800 mg)、N (60 mg)、V (2 g)、VI

(850 mg)、VII (200 mg)、VIII (40 mg) 和 IX (80 mg)。组分 4 反复经硅胶、Sephadex LH-20 和聚酰胺柱色谱分离纯化, 氯仿-甲醇和氯仿-甲醇-水洗脱, 得到化合物 X (60 mg)。

3 结构鉴定

化合物 I: 浅黄色针晶 (MeOH), mp 276~277 $^{\circ}$ C。EI-MS m/z : 286 [M]⁺, 268 [$M-H_2O$]⁺, 258 [$M-CO$]⁺。¹H-NMR 和 ¹³C-NMR 波谱数据与山奈酚文献报道一致^[7], 故鉴定化合物 I 为山奈酚。

化合物 II: 黄色针晶 (甲醇-水), mp 210~213 $^{\circ}$ C。ESI-MS (positive) m/z : 433 [$M+H$]⁺。¹H-NMR (500 MHz, DMSO- d_6) δ : 12.5 (1H, br s, 5-OH), 10.2 (1H, br s, 4'-OH), 9.62 (1H, br s, 3-OH), 8.10 (2H, d, $J=8.5$ Hz, H-2', 6'), 6.95 (2H, d, $J=8.5$ Hz, H-3', 5'), 6.84 (1H, d, $J=1.5$ Hz, H-8), 6.43 (1H, d, $J=1.5$ Hz, H-6), 5.57 (1H, d, $J=1.0$ Hz, rha-H-1), 1.15 (3H, d, $J=6.0$ Hz, rha-H₃-6); ¹³C-NMR (125 MHz, DMSO- d_6) δ : 147.5 (C-2), 136.1 (C-3), 176.1 (C-4), 160.4 (C-5), 98.8 (C-6), 161.4 (C-7), 94.3 (C-8), 155.7 (C-9), 104.7 (C-10), 121.6 (C-1'), 129.7 (C-2', 6'), 115.5 (C-3', 5'), 159.4 (C-4'), 98.4 (rha-C-1), 70.1 (rha-C-2), 70.2 (rha-C-3), 71.6 (rha-C-4), 69.8 (rha-C-5), 18.0 (rha-C-6)。¹H-NMR 和 ¹³C-NMR 波谱数据与山奈酚 7-O- α -L-鼠李糖苷文献报道一致^[8], 故鉴定化合物 II 为山奈酚 7-O- α -L-鼠李糖苷。

化合物 III: 黄色针晶 (MeOH), mp 188~190 $^{\circ}$ C。IR $\nu_{\max}^{KBr}$ (cm⁻¹): 3 411 (缔合 OH), 2 933, 1 658, 1 603, 1 493, 1 445, 1 351, 1 288, 1 208, 1 178, 1 136, 1 089, 1 059, 974, 837, 812。UV $\lambda_{\max}^{MeOH}$ (nm): 344, 264, 229 (sh); 加 NaOMe: 382, 274, 243 (sh), 222; 加 AlCl₃: 399, 345, 299 (sh), 274, 236; 加 AlCl₃/HCl: 397, 340, 297 (sh), 274, 234; 加 NaOAc: 365, 265, 225; 加 NaOAc/H₃BO₃: 346, 265, 225。ESI-TOF-MS (negative) m/z : 577 [$M-H$]⁻, 431 [$M-146$ (C₆H₁₀O₄) - H]⁻, 285 [苷元山奈酚 - H]⁻。¹H-NMR (500 MHz, DMSO- d_6) δ : 12.6 (1H, br s, 5-OH), 10.3 (1H, br s, 4'-OH), 7.85 (2H, d, $J=9.0$ Hz, H-2', 6'), 6.94 (2H, d, $J=9.0$ Hz, H-3', 5'), 6.82 (1H, d, $J=2.0$ Hz, H-8), 6.46 (1H, d, $J=2.0$ Hz, H-6), 5.46 (1H, d, $J=2.0$ Hz, C₇-O-rha-H-1), 5.30 (1H, d, $J=2.0$ Hz, C₃-O-rha-H-1), 3.30~4.00 (8H, rha-H $\times$ 8), 1.05 (3H, d, $J=6.0$ Hz, C₇-O-rha-CH₃), 0.82 (3H, d, $J=6.0$ Hz, C₃-O-rha-

CH₃)。 ¹³C-NMR (125 MHz, DMSO-d₆) δ: 156.2 (C-2), 134.6 (C-3), 178.0 (C-4), 161.0 (C-5), 99.5 (C-6), 161.8 (C-7), 94.7 (C-8), 157.9 (C-9), 105.8 (C-10), 120.4 (C-1'), 130.8 (C-2', 6'), 115.5 (C-3', 5'), 160.2 (C-4'), 101.9 (3-O-rha-C-1), 70.2 (3-O-rha-C-2), 70.7 (3-O-rha-C-3), 71.6 (3-O-rha-C-4), 70.3 (3-O-rha-C-5), 17.5 (3-O-rha-C-6), 98.4 (7-O-rha-C-1), 70.1 (7-O-rha-C-2), 70.4 (7-O-rha-C-3), 71.3 (7-O-rha-C-4), 69.9 (7-O-rha-C-5), 18.0 (7-O-rha-C-6)。鉴定为山柰苷。

化合物 VI: 黄色针晶 (甲醇-水), mp 218~220 °C。IR $\nu_{\max}^{\text{KBr}}$ (cm⁻¹): 3 384, 2 975, 2 927, 1 603, 1 494, 1 451; ESI-TOF-MS (negative) m/z : 739 [M-H]⁻。 ¹H-NMR (500 MHz, DMSO-d₆) δ: 12.6 (1H, br s, 5-OH), 10.3 (1H, br s, 4'-OH), 7.81 (2H, d, $J=9.0$ Hz, H-2', 6'), 6.93 (2H, d, $J=9.0$ Hz, H-3', 5'), 6.82 (1H, br s, H-8), 6.48 (1H, br s, H-6), 5.91 (1H, br s, 7-O-rha-H-1), 5.31 (1H, d, $J=1.5$ Hz, 3-O-rha-H-1), 4.39 (1H, d, $J=7.5$ Hz, glc-H-1), 1.16 (3H, d, $J=6.5$ Hz, 7-O-rha-H-6), 0.82 (3H, d, $J=6.5$ Hz, 3-O-rha-H-6)。 ¹³C-NMR (125 MHz, DMSO-d₆) δ: 156.1 (C-2), 134.6 (C-3), 178.0 (C-4), 161.0 (C-5), 99.5 (C-6), 161.4 (C-7), 94.6 (C-8), 157.8 (C-9), 105.8 (C-10), 120.4 (C-1'), 130.8 (C-2', 6'), 115.4 (C-3', 5'), 160.2 (C-4'), 101.9 (3-O-rha-C-1), 70.1 (3-O-rha-C-2), 70.3 (3-O-rha-C-3), 71.1 (3-O-rha-C-4), 70.1 (3-O-rha-C-5), 17.5 (3-O-rha-C-6), 97.1 (7-O-rha-C-1), 79.9 (7-O-rha-C-2), 70.1 (7-O-rha-C-3), 72.1 (7-O-rha-C-4), 70.7 (7-O-rha-C-5), 17.8 (7-O-rha-C-6), 105.7 (glc-C-1), 73.9 (glc-C-2), 76.8 (glc-C-3), 69.9 (glc-C-4), 76.2 (glc-C-5), 61.0 (glc-C-6)。 ¹H-NMR 和 ¹³C-NMR 波谱数据与山柰酚 3-O- α -L-鼠李糖苷-7-O-[β -D-葡萄糖基(1-2)- α -L-鼠李糖苷]文献报道一致^[9], 故化合物 VI 为山柰酚 3-O- α -L-鼠李糖苷-7-O-[β -D-葡萄糖基(1-2)- α -L-鼠李糖苷]。

化合物 VII: 白色粉末; IR $\nu_{\max}^{\text{KBr}}$ (cm⁻¹): 3 416 (OH), 1 643 (双键), 1 380 (-CH₃), 1 076 (氧糖苷键); ESI-TOF-MS (positive) m/z : 1 125 [M+H]⁺。 ¹H-NMR 和 ¹³C-NMR 数据前文已有报道^[5]。

化合物 X: 白色粉末, IR $\nu_{\max}^{\text{KBr}}$ (cm⁻¹): 3 419 (OH), 1 643 (双键), 1 381 (-CH₃), 1 075 (氧糖苷键); ESI-TOF-MS (positive) m/z : 823 [M+Na]⁺, 801 [M+H]⁺。 ¹H-NMR (500 MHz, C₅D₅N) δ: 1.14

(1H, m, H_a-1), 2.97 (1H, br d, $J=12.0$ Hz, H_β-1), 2.06 (1H, m, H_a-2), 2.00 (1H, m, H_β-2), 3.56 (1H, m, H_a-3), 5.61 (1H, br d, $J=6.0$ Hz, H-6), 1.77 (1H, dd, $J=6.0, 18.5$ Hz, H_a-7), 2.43 (1H, br dd, $J=6.0, 18.5$ Hz, H_β-7), 1.66 (1H, dd, $J=2.0, 6.0$ Hz, H_β-8), 2.82 (1H, br d, $J=11.0$ Hz, H_a-10), 4.15 (1H, td, $J=6.0, 11.0$ Hz, H_β-11), 2.13 (1H, t, $J=11.0$ Hz, H_a-12), 2.08 (1H, dd, $J=5.5, 11.0$ Hz, H_β-12), 1.14 (1H, t, $J=12.5$ Hz, H_a-15), 1.08 (1H, br dd, $J=10.5, 12.5$ Hz, H_β-15), 1.34 (1H, m, H_a-16), 1.99 (1H, m, H_β-16), 1.65 (1H, m, H_a-17), 0.86 (3H, s, H₃-18 β), 1.34 (3H, s, H₃-19 β), 1.50 (1H, m, H_β-20), 0.89 (3H, d, $J=6.5$ Hz, H₃-21 α), 1.79 (1H, m, H_a-22), 1.72 (1H, m, H_β-22), 1.76 (1H, m, H_a-23), 1.89 (H_β-23), 4.21 (1H, d, $J=8.5$ Hz, H_a-24), 1.40 (3H, s, H₃-26), 1.40 (3H, s, H₃-27), 1.28 (3H, s, H₃-28 α), 1.40 (3H, s, H₃-29 β), 0.97 (3H, s, H-30 α); inner-glc δ: 4.86 (1H, d, $J=8.0$ Hz, H-1), 4.02 (1H, t, $J=8.0$ Hz, H-2), 4.15 (1H, t, $J=4.5$ Hz, H-3), 4.03 (1H, t, $J=8.0$ Hz, H-4), 4.17 (1H, m, H-5), 3.92 (1H, dd, $J=4.5, 8.5$ Hz, H_a-6), 4.93 (1H, d, $J=8.5$ Hz, H_β-6); terminal-glc δ: 4.93 (1H, d, $J=9.0$ Hz, H-1), 3.98 (1H, t, $J=7.5$ Hz, H-2), 3.93 (1H, t, $J=7.5$ Hz, H-3), 4.21 (1H, t, $J=7.5$ Hz, H-4), 3.88 (1H, m, H-5), 4.33 (1H, t, $J=3.0$ Hz, H_a-6), 4.46 (1H, d, $J=10.0$ Hz, H_β-6)。 ¹³C-NMR (125 MHz, C₅D₅N) δ: 30.7 (C-1), 32.9 (C-2), 77.7 (C-3), 42.2 (C-4), 144.1 (C-5), 119.0 (C-6), 24.5 (C-7), 43.4 (C-8), 40.1 (C-9), 36.7 (C-10), 77.9 (C-11), 41.0 (C-12), 47.3 (C-13), 49.6 (C-14), 34.4 (C-15), 28.1 (C-16), 50.9 (C-17), 17.0 (C-18), 26.9 (C-19), 36.1 (C-20), 18.6 (C-21), 29.6 (C-22), 27.1 (C-23), 92.6 (C-24), 72.6 (C-25), 26.0 (C-26), 26.6 (C-27), 19.2 (C-28), 25.7 (C-29), 19.2 (C-30); inner-glc δ: 104.7 (C-1), 75.3 (C-2), 77.9 (C-3), 71.9 (C-4), 76.2 (C-5), 70.3 (C-6); terminal-glc δ: 106.2 (C-1), 74.9 (C-2), 77.7 (C-3), 71.2 (C-4), 76.1 (C-5), 62.3 (C-6)。鉴定为罗汉果皂苷 I_{A1}。

参考文献:

- [1] 中国药典[S]. 一部. 2005.
- [2] 肖刚, 王勤. 罗汉果研究进展[J]. 上海中医药杂志, 2006, 40(11): 71-73.
- [3] Ukiya M, Akihisa T, Tokuda H, et al. Inhibitory effects of cucurbitane glycosides and other triterpenoids from the fruit of *Momordica grosvenori* on Epstein-Barr virus early antigen

- induced by tumor promoter 12-O-tetradecanoylphorbol-13-acetate [J]. *J Agri Food Chem*, 2002, 50(23): 6710-6715.
- [4] 杨秀伟, 张建业, 钱忠明. 罗汉果中一新葫芦烷型三萜皂苷——光果木鳖皂苷 I [J]. *中草药*, 2005, 36(9): 1285-1290.
- [5] Zhang J Y, Yang X W. Assignments of ^1H -NMR and ^{13}C -NMR signals of mogroside N_A [J]. *J Chin Pharm Sci*, 2003, 12(4): 196-200.
- [6] 杨秀伟, 张建业, 徐 巍, 等. 山萸苷的人肠内细菌生物转化研究 [J]. *药学报*, 2005, 40(8): 717-721.
- [7] 胡喜兰, 朱 慧, 刘存瑞, 等. 凤仙花的化学成分研究 [J]. *中成药*, 2003, 25(10): 833-834.
- [8] Li D P, Ikeda T, Matsuoka N, *et al.* Cucurbitane glycosides from unripe fruits of *Lo Han Kuo* (*Siraitia grosvenori*) [J]. *Chem Pharm Bull*, 2006, 54: 1425-1428.
- [9] 斯建勇, 陈迪华, 常 琪, 等. 鲜罗汉果中黄酮甙的分离及结构测定 [J]. *药学报*, 1994, 29(2): 158-160.
- [10] Takemoto T, Arihara S, Nakajima T, *et al.* Studies on the constituents of *Fructus Momordicae* Ⅲ. Structure of mogrosides [J]. *Yakugaku Zasshi*, 1983, 103(11): 1167-1173.
- [11] Kasai R, Matsumoto K, Nie R L, *et al.* Sweet and bitter cucurbitane glycosides from *Hemsleya carnosiflora* [J]. *Phytochemistry*, 1987, 26(5): 1371-1376.
- [12] 杨秀伟. 应用 2D NMR 技术研究羌活苷的结构 [J]. *波谱学杂志*, 2006, 23(4): 429-442.

墨旱莲的化学成分研究

吴 疆^{1,2}, 侯文彬², 张铁军^{2*}, 韩英梅¹

(1. 天津中医药大学, 天津 300193; 2. 天津药物研究院, 天津 300193)

摘要:目的 研究墨旱莲的化学成分。方法 应用溶剂法进行提取, 硅胶、Sephadex LH-20 等手段反复柱色谱分离、纯化, 通过熔点、NMR 等手段确定结构。结果 从其乙醇提取物的石油醚、醋酸乙酯以及正丁醇萃取部分共得到 10 个化合物, 分别为 2, 2', 5'', 2''-三噻吩-5-羧酸(I)、β-谷甾醇(II)、芹菜素(III)、槲皮素(IV)、木犀草素(V)、蟛蜞菊内酯(VI)、去甲蟛蜞菊内酯(VII)、旱莲苷C(VIII)、木犀草苷(IX)、蒙花苷(X)。结论 化合物 I 为一新天然产物, X 为首次从墨旱莲中分离得到。

关键词: 墨旱莲; 三噻吩酸; 蒙花苷; 蟛蜞菊内酯

中图分类号: R284.1

文献标识码: A

文章编号: 0253-2670(2008)06-0814-03

Chemical constituents of *Eclipta prostrata*

WU Jiang^{1,2}, HOU Wen-bin², ZHANG Tie-jun², HAN Ying-mei²

(1. Tianjin University of Traditional Chinese Medicine, Tianjin 300193, China; 2. Tianjin Institute of Pharmaceutical Research, Tianjin 300193, China)

Abstract: **Objective** To study their chemical components of *Eclipta prostrata* and identify their chemical structures. **Methods** The compounds were isolated by chromatography, purified by Sephadex LH-20 gel, identified by spectral analyses, and compared with the published data. **Results** Ten compounds were isolated and identified as 2, 2', 5'', 2''-terthiophene-5-carboxylic acid (I), β-sitosterol (II), apigenin (III), quercetin (IV), luteolin (V), wedelolactone (VI), demethyl wedelolactone (VII), ecliptasaponin C (VIII), luteoloside (IX), and linarin (X). **Conclusion** Compound I is a new compound from nature and compound X is obtained from *E. prostrata* for the first time.

Key words: *Eclipta prostrata* L.; terthiophene acid; linarin; wedelolactone

墨旱莲为菊科植物鳢肠 *Eclipta prostrata* L. 的干燥地上部分, 为历版《中国药典》记载药材, 具有滋补肝肾、凉血止血的功效。主治牙齿松动, 须发早白, 眩晕耳鸣, 腰膝酸软, 阴虚血热, 外伤出血。现代药理研究显示, 墨旱莲及其提取物具有止血、保肝、免疫调节和抗炎、抗诱变、抗蛇毒、抗缺氧以及对心血管

系统作用等多种药理活性^[1,2]。近年国内外研究表明, 墨旱莲全草中含有多种噻吩类化合物, 如 α-三噻吩类、α-二噻吩类等; 内酯类化合物如蟛蜞菊内酯、去甲蟛蜞菊内酯和蟛蜞菊内酯 7-O-葡萄糖苷; 多种三萜类化合物如刺藜酸、齐墩果酸、旱莲苷 A~D 等及黄酮类化合物如木犀草苷。本实验对墨旱莲干燥

罗汉果中新的天然皂苷

作者：[杨秀伟](#), [张建业](#), [钱忠明](#), [YANG Xiu-wei](#), [ZHANG Jian-ye](#), [QIAN Zhong-ming](#)
作者单位：[杨秀伟,张建业,YANG Xiu-wei,ZHANG Jian-ye\(北京大学药学院,天然药物学系,天然药物及仿生生物国家重点实验室,北京,100083\)](#), [钱忠明,QIAN Zhong-ming\(香港理工大学,中国,香港\)](#)
刊名：[中草药](#) **ISTIC** **PKU**
英文刊名：[CHINESE TRADITIONAL AND HERBAL DRUGS](#)
年, 卷(期): 2008, 39(6)
被引用次数: 5次

参考文献(12条)

1. [中华人民共和国药典\(一部\)](#) 2005
2. [肖刚;王勤](#) [罗汉果研究进展](#)[期刊论文]-[上海中医药杂志](#) 2006(11)
3. [Ukiya M;Akihisa T;Tokuda H](#) [Inhibitory effects of cucurbitane glycosides and other triterpenoids from the fruit of Momordica grosvenori on Epstein-Barr virus early antigen induced by tumor promoter 12-0-tetradecanoylphorbol-13-acetate](#)[外文期刊] 2002(23)
4. [杨秀伟;张建业;钱忠明](#) [罗汉果中一新葫芦烷型三萜皂苷—光果木鳖皂苷 I](#) [期刊论文]-[中草药](#) 2005(09)
5. [Zhang J Y;Yang X W](#) [Assignments of 1H-NMR and 13C-NMR signals of mogroside IVA](#)[外文期刊] 2003(04)
6. [杨秀伟;张建业;徐嵬](#) [山柰苷的人肠内细菌生物转化研究](#)[期刊论文]-[药学报](#) 2005(08)
7. [胡喜兰;朱慧;刘存瑞](#) [风仙花的化学成分研究](#)[期刊论文]-[中成药](#) 2003(10)
8. [Li D P;Ikeda T;Matsuoka N](#) [Cucurbitane glycosides from unripe fruits of Lo Han Kuo \(Siraitia grosvenori\)](#) [外文期刊] 2006(10)
9. [斯建勇;陈迪华;常琪](#) [鲜罗汉果中黄酮甙的分离及结构测定](#) 1994(02)
10. [Takemoto T;Arihara S;Nakajima T](#) [Studies on the constituents of Fructus Momordicae III. Structure of mogrosides](#) 1983(11)
11. [Kasai R;Matsumoto K;Nie R L](#) [Sweet and bitter cucurbitane glycosides from Hemsleya carnosiflora](#)[外文期刊] 1987(05)
12. [杨秀伟](#) [应用2D NMR技术研究羌活苷的结构](#)[期刊论文]-[波谱学杂志](#) 2006(04)

本文读者也读过(10条)

1. [赵燕, 刘国艳, 史贤明, Zhao Yan, Liu Guoyan, Shi Xianming](#) [罗汉果浓缩汁及罗汉果甜甙对小鼠血脂代谢的影响](#) [期刊论文]-[中国食品学报](#)2008, 8(1)
2. [陈全斌, 朱静, 谭洪盛](#) [罗汉果花中黄酮苷元的鉴定](#)[期刊论文]-[安徽农业科学](#)2011, 39(2)
3. [张俐勤, 戚向阳, 陈维军, 宋云飞, ZHANG Liqin, QI Xingyang, CHEN Weijun, SONG Yunfei](#) [罗汉果皂苷提取物对糖尿病小鼠血糖、血脂及抗氧化作用的影响](#)[期刊论文]-[中国药理学通报](#)2006, 22(2)
4. [姚绩伟, 唐晖, 周亮, 申伟华, 李忆湘, 田新姿, 丁秀诗](#) [罗汉果提取液对小鼠运动耐力及肝组织抗氧化损伤的影响](#) [期刊论文]-[中国运动医学杂志](#)2008, 27(2)
5. [杨秀伟, 张建业, 钱忠明, YANG Xiu-wei, ZHANG Jian-ye, QIAN Zhong-ming](#) [罗汉果中一新葫芦烷型三萜皂苷—光果木鳖皂苷 I](#) [期刊论文]-[中草药](#)2005, 36(9)
6. [黎海彬](#) [罗汉果活性组分的微波提取及分离纯化的研究](#)[学位论文]2003
7. [廖日权, 李俊, 黄锡山, 黄艳, 何星存, 苏小建](#) [罗汉果化学成分的研究](#)[期刊论文]-[西北植物学报](#)2008, 28(6)
8. [刘婷, 王旭华, 李春, 张毅, 武桂兰, 李东成, 李春英, LIU Ting, WANG Xu-hua, LI Chun, ZHANG Yi, WU Gui-lan, LI Chun-ying](#) [罗汉果皂苷V的镇咳、祛痰及解痉作用研究](#)[期刊论文]-[中国药学杂志](#)2007, 42(20)

9. [戚向阳](#), [张俐勤](#), [陈维军](#), [宋云飞](#), [潘思轶](#), [Qi Xiangyang](#), [Zhang Liqin](#), [Chen Weijun](#), [Song Yunfei](#), [Pan Siyi](#) [大孔吸附树脂分离纯化罗汉果皂甙的新方法](#)[期刊论文]-[农业工程学报](#)2005, 21(9)
10. [戚向阳](#), [陈维军](#), [张俐勤](#), [单夏锋](#), [宋云飞](#), [QI Xiang-yang](#), [CHEN Wei-jun](#), [ZHANG Li-qin](#), [SHAN Xia-feng](#), [SONG Yun-fei](#) [罗汉果皂甙清除自由基及抗脂质过氧化作用的研究](#)[期刊论文]-[中国农业科学](#)2006, 39(2)

引证文献(5条)

1. [薛进军](#), [秦忠明](#) [葫芦科植物嫁接罗汉果的综合效应研究](#)[期刊论文]-[湖北农业科学](#) 2013(4)
2. [蒙姣荣](#), [陈本勇](#), [黎起秦](#), [李惠](#), [陈保善](#) [罗汉果法呢基焦磷酸合成酶基因的克隆及其序列分析](#)[期刊论文]-[中草药](#) 2011(12)
3. [陈瑶](#), [贾恩礼](#) [罗汉果化学成分和药理作用的研究进展](#)[期刊论文]-[解放军药学报](#) 2011(2)
4. [熊绵靖](#), [唐其](#), [马小军](#) [罗汉果三萜皂苷生物合成规律研究探讨](#)[期刊论文]-[广东药学院学报](#) 2011(5)
5. [闫海锋](#), [李林轩](#), [覃金萍](#), [蓝金燕](#), [蒋水元](#), [李锋](#) [罗汉果研究综述](#)[期刊论文]-[南方农业学报](#) 2011(11)

本文链接: http://d.wanfangdata.com.cn/Periodical_zcy200806004.aspx