

136-138

3056 (11)

罗汉果嫩果中一个苦味成分的分离和鉴定

徐位坤 孟丽珊 ✓ 李仲瑶

(广西植物研究所, 桂林 541006)

Q946

摘要 从新鲜的罗汉果嫩果实中分离出一个苦味成分, 经化学和光谱测定其结构为罗汉果甙元-3, 24-二-氧-β-葡萄糖甙。此成分首次从天然产物中得到。

关键词 罗汉果; 三萜; 罗汉果甙元-3, 24-二-氧-β-葡萄糖甙

苦味成分

罗汉果 [*Siraitia grosvenori* (Swingle) C. Jeffrey] 成熟的果实味甜, 未成熟的嫩果味苦, 把新鲜嫩果的乙醇提取物, 用正丁醇提取, 再经硅胶柱层析, 分离出几个苦味成分, 其中一个苦味单体, 收得率为0.029%, 暂名为罗汉果苦甙A。

罗汉果苦甙A (以下简称A), 白色针状结晶, 熔点183—185℃, 分子式 $C_{42}H_{72}O_{14}$ 。A对α-萘酚试剂呈正反应, 与醋酐浓硫酸反应显红色。A的 ^{13}C -NMR谱中非糖部分的数据和Ryoji kasai等从翅子罗汉果 (*Siraitia siamensis*) 中分离到的糖甙Siamenoside 1的甙元数据相同^[1] (表1), 表明A的甙元亦为Mogrol。A经硫酸水解分得糖和非糖两部分, 糖部分经纸层层析证明只含葡萄糖。A的红外光谱亦有羟基吸收峰, A的 ^{13}C -NMR谱表明含有二分子葡萄糖, 而且C-3和C-24位均产生相应的配糖位移效应 (表1), 这表明二分子葡萄糖分别连接于C-3和C-24位上。A的乙酰化衍生物质谱表明具有一个葡萄糖的4乙酰化物 (m/z 331) 的碎片离子峰, 而无两个葡萄糖的7乙酰化物 (m/z 619) 碎片离子峰, 这也证明二分子葡萄糖分别连接于C-3和C-24位上, 而不是两个葡萄糖分子同时连接于C-3或C-24位上。

以上数据表明, 从新鲜的罗汉果嫩果实中分离到的罗汉果苦甙A为四环三萜葡萄糖甙, 和竹本常松用罗汉果甙, 水解得到的罗汉果二糖甙是同一化合物, 即其结构为 Mogrol-3, 24-di-O-β-glucopyranoside 本成分第一次从天然产物中分离得到, 其结构见图1。

可见, 烘干的罗汉果果实呈现甜味或苦味, 和烘烤条件掌握适度有关外, 也和果实含的成分密切相关, 成熟的果实含甜味成分, 嫩果含有苦味成分。为保证产品质量, 必须让果实成熟之后方可采收。

实验部分

熔点用柳本 MP-S₃ 显微熔点仪测定, 未经校正。红外光谱用 Perkin Elmer model 21 P.E.599 B 仪测定, 溴化钾压片。质谱用 XWK-260 IB 仪测定。核磁共振用 AM500 仪测定, 重氢吡啶为溶剂, TMS 为内标。元素分析用 PE2400 仪测定。柱层层析和薄层层析用硅胶为青岛海洋化工厂出品, 过 200 目筛, 薄层层析用硅胶 G 板 (硅胶: 石膏/9:1)。薄

本所刘绍华参加了部分分离工作。

表 1 罗汉果苦甙 A 的 ^{13}C -NMR 化学位移值

碳序号	罗汉果苦甙 A	Siamenol-1 ^[1]	mogrol ^[1]	碳序号	罗汉果苦甙 A	Siamenol-1 ^[1]	mognol ^[1]
1	26.636	26.8	25.8	16	29.575	28.5	28.4
2	29.472	29.4	30.8	17	50.959	50.9	51.0
3	87.755	87.4	76.2	18	17.059	17.0	17.0
4	42.327	42.3	42.2	19	26.951	27.0	26.7*
5	144.300	144.3	144.3	20	36.431	36.7	36.3
6	116.479	118.4	119.1	21	18.857	19.1	18.9
7	24.591	24.5	24.5	22	33.571	33.8	34.2
8	43.622	43.5	43.6	23	28.282	28.5	29.0
9	40.195	40.1	40.2	24	90.562	92.1	79.0
10	36.677	36.7	36.9	25	72.058	72.4	72.7
11	77.925	77.9	77.8	26	25.309*	25.8*	25.8*
12	41.199	41.0	41.2	27	26.193*	26.2*	26.2*
13	47.470	47.4	47.4	28	19.340*	19.3*	19.3*
14	49.759	49.7	49.8	29	27.720	27.6	27.3
15	34.607	34.5	34.5	30	26.304*	26.2*	26.2*

层层析用的展开剂和柱层层析用的洗脱剂均为氯仿: 甲醇/3.8: 1.2, 显色剂为 5% 磷钼酸乙醇溶液, 加热显色。纸层层析用新华 1 号滤纸, 展开剂为正丁醇: 吡啶: 水/6: 4: 3, 显色剂为邻苯二甲酸苯胺乙醇溶液。

1. 提取分离

取罗汉果新鲜嫩果实 10kg, 打成浆状, 用 95% 乙醇冷浸提三次, 每次乙醇用量顺序为 30kg, 20kg 和 10kg。合并乙醇提取液, 回收乙醇得水溶液 8.5kg,

用正丁醇提取三次, 每次正丁醇用量为 3kg, 合并正丁醇提取液, 回收正丁醇得浓缩液, 在水浴锅上干燥, 得干物质 46.4g, 收得率为 0.464%。取 13g 进行硅胶柱层析分离, 硅胶用量为 400g, 按常法进行柱层析, 每流分收集 25 毫升, 17~23 流分得一单体, 826.4 毫克收得率为 0.029%。

2. 鉴定

在甲醇中重结晶得白色针状结晶, 熔点 183~185℃, 元素分析 $\text{C}_{42}\text{H}_{72}\text{O}_{14} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, 计算值, $\text{C}_{53.000}$, $\text{H}_{8.200}$, 实验值 $\text{C}_{53.554}$, $\text{H}_{8.000}$ 。IR $\nu_{\text{max}}^{\text{KBr}}$ cm^{-1} 3400 (OH) 1630 (C=C), 1160, 1070, 1020 和 Mogrol-3,24-di-O- β -glucopyranoside 的相同^[2]。

A 的乙酰化物: 取样品 A 50 毫克加入吡啶 3 毫升溶解后加入醋酐 3 毫升, 摇匀后于室温放置 48 小时, 倾入 200 毫升冰水中, 滤取沉淀物, 水洗并干燥后, 得白色粉末状乙酰化物 66 毫

糖			
3-glc		24-glc	
1'	107.090	1''	105.373
2'	75.338	2''	75.501
3'	78.637	3''	78.553
4'	71.663	4''	71.986
5'	78.349	5''	77.880
6'	62.621	6''	63.161

注: δ 值, 500MHz, $^{\circ}\text{C}_6\text{D}_6$, N, TMS, 文献值用 100 MHS, $^{\circ}\text{C}_6\text{D}_6$, N, TMS^[1]

*可以互换位置

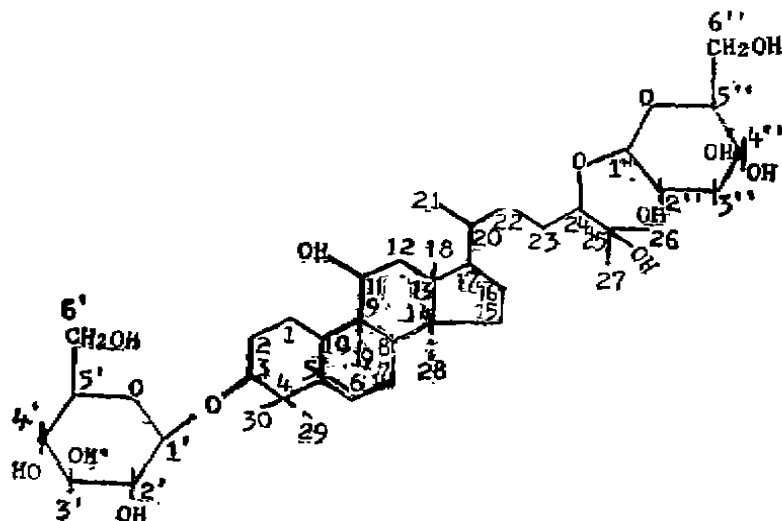


图1 罗汉果苦甙 A 结构

克，在甲醇中重结晶得无色针状结晶。IR ν_{\max}^{KBr} cm^{-1} 3500(OH) 1750(OAC), 1220, 1170, 1060, 1030, 975, 900 和 Mogrol-3,24-di-O- β -glucopyranoside 的相同^[2]。

A 水解糖的薄层层析鉴定：取 A 样品 30 毫克，溶于 50 毫升 5% 硫酸甲醇溶液中，加热回流 18 小时，回收甲醇后，溶于水，滤去非糖部分，水溶液通过阴离子交换树脂柱并浓缩后，进行纸层层析，呈现一个色斑，R_f 0.34，和葡萄糖对照品相同。

致谢 中国医学科学院药物研究所代做 ¹³C-NMR，广西师范大学计算分析测试中心代做 MS 和元素分析，我所仪器分析组协助做 IR，特表谢意

参 考 文 献

- [1] Ryoji kasai et al., 1989: Agric. Biol. Chem 53(12): 3347—3349
 [2] 竹本常松, 1983: 药学杂志, 103(11): 1167—1173

ISOLATION AND IDENTIFICATION OF A BITTER CONSTITUENT FROM LUOHANGUO'S UNRIPE FRUITS

Xu Weikun, Mong Lishan and Li Zhongyao
 (Guangxi Institute of Botany, Guilin 541006)

Abstract A bitter constituent was isolated from fresh unripe fruits of *Siraitia grosvenori* (Swingle) C. Jeffrey. It has been proved by the results of chemical and spectroscopic investigation. The chemical structure of the bitter constituent is identical with that of mogrol-3, 24-di-O- β -glucopyranoside. It has been isolated from natural products for the first time.

Key words *Siraitia grosvenori*; triterpen; mogrol-3; 24-di-O- β -glucopyranoside