

罗汉果果渣的化学成分及抗炎活性研究

吴涓江^{1†}, 黄华学^{1,2,3†}, 李文楚¹,
王斌¹, 龚力民^{1,2}, 盛文兵¹, 翦雨青^{1*}, 王炜^{1*}

¹湖南中医药大学药学院 中医药民族医药国际联合实验室, 长沙 410208;

²澳门科技大学药学院, 澳门 999078; ³湖南华诚生物资源股份有限公司, 长沙 410000

摘要: 研究罗汉果 (*Siraitia grosvenorii*) 水提果渣的化学成分及其体外抗炎活性。采用多种色谱方法对罗汉果果渣化学成分进行系统的分离纯化, 得到了 26 个化合物, 并结合 MS、NMR 等波谱学手段对其进行结构鉴定, 分别为齐墩果酸 28-*O*- β -D-吡喃葡萄糖苷(1)、齐墩果酸 3-*O*- β -D-吡喃葡萄糖醛酸苷-6'-乙酯(2)、(3 α)-3,29-dihydroxy-7-oxomultiflor-8-ene-3,29-diyl dibenzoate(3)、3,29-二苯甲酰基栝楼仁二醇(4)、isomultiflorenol(5)、curcasinlignan B(6)、urolognoside(7)、diospyrosin(8)、楝叶吴萸素 B(9)、4'-羟基苯基乙基香草酸酯(10)、橙黄胡椒酰胺乙酸酯(11)、山柰酚-7-*O*- α -L-鼠李糖苷(12)、山柰酚(13)、山柰酚-3-*O*- β -D-吡喃葡萄糖基-7-*O*- α -L-鼠李糖苷(14)、山柰酚-3-*O*- α -L-鼠李糖苷-7-*O*- β -D-木糖苷(1 \rightarrow 2)-*O*- α -L-鼠李糖苷(15)、sagittatin A(16)、葫芦烷-5,24-二烯-3 β -醇(17)、balsaminol E(18)、大豆脑苷 I(19)、 β -谷甾醇(20)、 β -胡萝卜苷(21)、胆甾-5-烯-3 β ,7 α -二醇(22)、2*E*-4-羟基-壬烯酸(23)、香兰素(24)、对羟基苯乙醇(25)、 β -hydroxypropiovanillone(26)。化合物 2, 6~11 为首次在葫芦科植物中分离得到, 化合物 1, 3, 4, 14~16, 18, 19, 22~26 为首次从罗汉果属植物中分离得到。初步研究了化合物 1~26 的体外抗炎活性, 化合物 4, 5, 7, 13, 19 和 21 能抑制 TNF- α 生成, 化合物 13 和 21 能同时抑制 IL-1 β 、IL-6 的生成, 化合物 7, 19, 22 能抑制 IL-1 β 的生成, 化合物 5 能抑制 IL-6 的生成。

关键词: 罗汉果; 果渣; 化学成分; 抗炎活性; RAW 264.7

中图分类号: R932

文献标识码: A

文章编号: 1001-6880(2023)7-1124-11

DOI: 10.16333/j.1001-6880.2023.7.003

Study on chemical constituents and anti-inflammatory activity of the pomace of *Siraitia grosvenorii*

WU Juan-jiang^{1†}, HUANG Hua-xue^{1,2,3†}, LI Wen-chu¹,
WANG Bin¹, GONG Li-min^{1,2}, SHENG Wen-bing¹, JIAN Yu-qing^{1*}, WANG Wei^{1*}

¹TCM and Ethnomedicine Innovation & Development International Laboratory, Department of Pharmacy, Hunan University of Chinese Medicine, Changsha 410208, China; ²Department of Pharmacy, Macau University of Science and Technology, Macau 999078, China; ³Hunan Huacheng Biotech, Inc., Changsha 410000, China

Abstract: The chemical constituents from the pomace fraction with water extract of *Siraitia grosvenorii*, and the anti-inflammatory activity *in vitro* were studied. The chemical constituents from the pomace fraction of *Siraitia grosvenorii* were isolated with various chromatographic separation techniques, and their structures were determined by entirely analyzing MS and NMR spectrums, there are oleanolic acid 28-*O*- β -D-glucopyranoside (1), oleanolic acid 3-*O*- β -D-glucuronyl-6'-ethyl ester (2), (3 α)-7-oxomultiflor-8-ene-3,29-diol 3,29-dibenzoate (3), 3,29-*O*-dibenzoyloxykarounidiol (4), isomultiflorenol (5), curcasinlignan B (6), urolognoside (7), diospyrosin (8), evofolin B (9), 4'-hydroxyphenyl ethyl vanillate (10), aurantiamide (11), kaempferol-7-*O*- α -L-rhamnoside (12), kaempferitrin (13), kaempferol-3-*O*- β -D-glucopyranosyl-7-*O*- α -L-rhamnopyranoside (14), kaempferol 3-*O*- α -L-rhamnoside-7-*O*- β -D-xylosyl (1 \rightarrow 2)-*O*- α -L-rhamnoside (15), sagittatin A (16), cucurbita-5,24-

收稿日期: 2023-03-14

接受日期: 2023-04-25

基金项目: 湖南省教育厅科学研究项目(20C1397); 湖南省教育厅“天然药物资源与功能”重点实验室(2022ZYGN01)

† 共同第一作者

* 通信作者; E-mail: cpujqy2010@163.com, wangwei402@hotmail.com

diene-3 β -ol (17), balsaminol E (18), soya-cerebroside I (19), β -sitosterol (20), β -daucosterol (21), 7 α -hydroxycholesterol (22), 2E-4-hydroxy-nonenic acid (23), vanillin (24), *p*-hydroxy-benzeneethanol (25), β -hydroxypropiovanillone (26). Compounds 2 and 6-11 were first isolated from Cucurbitaceae and compounds 1, 3, 4, 14-16, 18, 19 and 22-26 were first isolated from *Siraitia*. Compounds 1-26 were preliminarily examined for anti-inflammatory activity *in vitro*, compounds 4, 5, 7, 13, 19 and 21 suppressed the production of TNF- α , compounds 13 and 21 both inhibited the production of IL-1 β and IL-6, compounds 7, 19 and 22 inhibited the production of IL-1 β , compound 5 inhibited the production of IL-6.

Key words: *Siraitia grosvenorii*; pomace; chemical constituents; anti-inflammatory activity; RAW 264.7

罗汉果 *Siraitia grosvenorii* (Swingle) C. Jeffrey ex Lu et Z. Y. Zhang 是葫芦科 (Cucurbitaceae) 罗汉果属 (*Siraitia*) 多年生藤本植物的果实, 又名拉汗果、假苦瓜、光果木鳖等, 被人们誉为“神仙果”^[1], 是国家卫健委、国家市场监督管理总局首批公布的药食同源中药材。罗汉果广泛分布于海南、广东、广西以及湖南南部等地区。罗汉果之名始见于《修仁县志》(公元 1830 年)^[2], 最早入药的文字记载见于《重修临桂县志》(公元 1905 年), 该志记有“罗汉果大如柿, 中空, 味甜, 性凉, 治劳嗽”^[3]。罗汉果通常具有清热润肺, 利咽开音, 滑肠通便的功效, 民间多用于百日咳、痰火咳嗽、口腔溃疡、喉痛失音、血燥便秘等证的治疗, 同时对于急、慢性支气管炎、扁桃体炎、咽喉炎等疾病的效果显著。现代药理及化学成分研究表明, 罗汉果具有抗炎、抗氧化、降血糖、抗病毒和抗肿瘤等广泛的药理活性^[4]。其主要化学成分包括三萜类(葫芦烷型四环三萜类为主)、黄酮类、木脂素类、脂肪酸类、氨基酸、糖类等化合物^[5], 其中罗汉果三萜皂苷具有低毒性、低热量、高甜度等特点, 可作为无糖健康食品和饮料的代糖或甜味剂使用^[6]。长期以来, 湖南华诚生物资源股份有限公司一直采用水提等工艺, 从罗汉果中仅提取主要三萜皂苷类成分, 而其果渣作为畜禽饲料添加剂使用, 但果渣中尚存大量活性成分, 无法将其有效利用, 且其化学成分与药理活性研究尚未形成系统的报道。为了更合理地开发利用该植物资源, 充分发挥其药用价值, 本实验对其果渣的化学成分及体外抗炎活性作用开展了研究, 以期对罗汉果果渣的进一步开发和利用提供科学参考。

1 材料与方 法

1.1 仪器与材料

5C₁₈-MS-II 制备色谱柱 (10 mm × 250 mm, 5 μ m, NACALAI TESQUE, INC.); 十万分之一电子天平 (MS105DU, 梅特勒-托利多国际有限公司); 高速冷冻离心机 (Micro17R, 赛默飞世尔科技有限公司); 三重四极杆液质联用质谱仪 (6470, 安捷伦科

技(中国)有限公司); CO₂ 细胞培养箱 (赛默飞世尔科技有限公司); 600 MHz 超导核磁共振波谱仪 (BRUKER-600, 瑞士布鲁克公司); 酶标仪 (800TS-SN, 安捷伦科技(中国)有限公司)。薄层色谱硅胶 GF254、柱色谱硅胶 (200 ~ 300 目、300 ~ 400 目) (青岛海洋化工厂), 葡聚糖凝胶 Sephadex™ LH-20 (GE Healthcare Bio-Sciences AB 公司), 薄层板 (HS-GF254, 烟台江友硅胶开发有限公司), 石油醚、二氯甲烷、乙酸乙酯 (化学纯, 上海泰坦化学有限公司), 色谱甲醇、色谱乙腈 (分析纯, 上海泰坦化学有限公司), 氘代试剂 (美国 CIL 公司), 二甲基亚砜、乙醇、甲醇 (化学纯, 国药集团化学试剂有限公司), DMEM 高糖培养基、胎牛血清 (武汉普诺赛生命科技有限公司), LPS (美国 sigma 公司), 地塞米松 (北京索莱宝科技有限公司), 小鼠 TNF- α 、IL-1 β 、IL-6 炎症因子 Elisa 试剂盒 (武汉贝茵莱生物科技有限公司), RAW 264.7 细胞 (北京北纳创联生物技术研究有限公司)。

1.2 植物材料

罗汉果于 2020 年 9 月采集于广西壮族自治区桂林市永福县, 经湖南中医药大学中药鉴定教研室龚力民副教授鉴定为葫芦科罗汉果属植物罗汉果 [*Siraitia grosvenorii* (Swingle) C. Jeffrey ex Lu et Z. Y. Zhang]。植物标本 (20200911) 现存放在湖南中医药大学中医药民族医药国际联合实验室。

1.3 提取分离

新鲜罗汉果 (1 000 kg) 经粉碎干燥后的干燥罗汉果粉末 (210 kg), 后用水渗漉提取, 减压浓缩, 得到水提物浸膏 (49 kg), 罗汉果经水提后剩下的果渣, 经 70% 的乙醇渗漉提取, 在小于 60 $^{\circ}$ C 的温度下用旋转蒸发仪进行减压浓缩, 得到非水提的流浸膏 (1.4 kg)。取其中 900 g 干燥浸膏于 700 mL 水中分散, 依次用石油醚 (60 ~ 90 $^{\circ}$ C), 乙酸乙酯, 正丁醇反复萃取, 浸膏减压浓缩后分别干燥称重得到石油醚部位 77.18 g, 乙酸乙酯部位 193.86 g, 正丁醇部位 83.06 g。

石油醚部位浸膏(34.86 g)拌入 35 g 硅胶(200~300 目),搅拌均匀干燥后,经硅胶柱色谱(硅胶柱 8 cm × 60 cm)用石油醚-乙酸乙酯系统(1:0→7:3→1:1→3:7→0:1)梯度洗脱,以 10% 硫酸-香草醛作为显色剂在 TLC 上检识,合并后得到 10 个流分,记为 Fr. A ~ Fr. K。Fr. J 流分(10.24 g)用硅胶柱色谱以石油醚-乙酸乙酯(1:0→5:1→2:1→0:1)系统梯度洗脱,得到 15 个流分 Fr. J-1 ~ Fr. J-15。Fr. J-4 流分(1.13 g)先经硅胶柱色谱以石油醚-乙酸乙酯系统(100:1→1:1)系统梯度洗脱,后用葡聚糖凝胶 Sephadex LH-20 柱色谱以二氯甲烷-甲醇(1:1)等度分离,得到化合物 **20**(16.8 mg)、化合物 **23**(2.0 mg)和化合物 **24**(22.5 mg);Fr. J-7 流分(364.4 mg)用硅胶柱色谱以石油醚-乙酸乙酯(80:1→1:1)系统梯度洗脱,得到两个流分 Fr. J-7-1 和 Fr. J-7-2,通过硅胶柱色谱和葡聚糖凝胶 Sephadex LH-20 柱色谱反复分离,得到化合物 **1**(9.7 mg)和化合物 **2**(1.7 mg);Fr. J-8 用硅胶柱色谱以石油醚-乙酸乙酯(50:1)系统等度洗脱,得到化合物 **3**(10.0 mg)和化合物 **4**(23.1 mg);Fr. J-9 流分(236.7 mg)通过硅胶柱色谱和葡聚糖凝胶 Sephadex LH-20 柱色谱反复分离,从中分离得到化合物 **19**(9.5 mg)。

乙酸乙酯部位浸膏(183.77 g)拌入 185 g 硅胶(200~300 目),搅拌均匀干燥后,经硅胶柱色谱(硅胶柱 10 cm × 60 cm)用二氯甲烷-甲醇系统(10:1→7:1→5:1→3:1→1:1)梯度洗脱,以 10% 硫酸-香草醛作为显色剂在 TLC 上检识,合并后得到 16 个流分,记为 Fr. A ~ Fr. P。Fr. C 流分(210.5 mg)先经硅胶柱色谱以石油醚-乙酸乙酯(80:1→10:1)系统梯度洗脱,葡聚糖凝胶 Sephadex LH-20 柱色谱以二氯甲烷-甲醇(1:1)系统等度洗脱,得到四个流分 Fr. C-1 ~ Fr. C-4;Fr. C-2 流分经葡聚糖凝胶 Sephadex LH-20 柱色谱分离后得到化合物 **17**(3.1 mg)。Fr. E 流分(1.04 g)先经硅胶柱色谱以石油醚-乙酸乙酯(10:1)系统等度洗脱,再经葡聚糖凝胶 Sephadex LH-20 柱色谱分离,洗脱体系为二氯甲烷:甲醇(1:1),后经制备液相以色谱甲醇-水(7:3→1:0)系统梯度洗脱,制备得到化合物 **6**(5.2 mg, $t_R = 13.4$ min)、化合物 **8**(1.7 mg, $t_R = 15.1$ min)、化合物 **25**(2.7 mg, $t_R = 30.1$ min)、化合物 **26**(7.7 mg, $t_R = 37.7$ min)。Fr. F 流分(2.74 g)用硅胶柱色谱以石油醚-乙酸乙酯(10:1→1:1)系统梯度洗脱,后经高效液相以色谱甲醇-水(6:4→1:0)系统梯度洗脱制

备,从中分离得到化合物 **9**(2.1 mg, $t_R = 14.7$ min)、化合物 **10**(1.5 mg, $t_R = 22.1$ min)和化合物 **11**(1.9 mg, $t_R = 32.5$ min);剩下流分合并后通过葡聚糖凝胶 Sephadex LH-20 柱色谱分离,得到化合物 **22**(1.0 mg)。Fr. G 流分(139.3 mg)经葡聚糖凝胶 Sephadex LH-20 柱色谱以二氯甲烷-甲醇(1:1)系统等度洗脱,得到三个流分 Fr. G-1 ~ Fr. G-3;Fr. G-2 流分通过硅胶柱色谱和葡聚糖凝胶 Sephadex LH-20 柱色谱反复洗脱后得到化合物 **5**(1.1 mg);Fr. G-3 流分经葡聚糖凝胶 Sephadex LH-20 柱色谱分离后得到化合物 **18**(3.7 mg)。Fr. H 流分(11.08 g)先通过硅胶柱色谱以二氯甲烷-甲醇(100:1→10:1)系统梯度洗脱,得到化合物 **12**(7.0 mg)。Fr. K 流分(27.03 g)经硅胶柱色谱以二氯甲烷-甲醇(80:1→10:1)系统梯度洗脱,合并后得到 8 个流分 Fr. K-1 ~ Fr. K-8;Fr. K-3 经反相柱色谱以甲醇-水(0:1→1:0)系统梯度洗脱后,后以葡聚糖凝胶 Sephadex LH-20 柱色谱洗脱,最后经过制备高效液相色谱以甲醇-水(65:35)等度洗脱制备得到化合物 **7**(10.5 mg, $t_R = 17.3$ min)和化合物 **21**(28.9 mg);Fr. K-5 先经反相色谱柱以甲醇-水(2:8→1:0)系统梯度洗脱,再经葡聚糖凝胶 Sephadex LH-20 柱色谱分离,所得流分经重结晶纯化后得化合物 **13**(14.2 mg)和化合物 **14**(5.5 mg);Fr. K-8 先经反相色谱柱以甲醇-水(1:9→6:4)系统梯度洗脱,所得流分经重结晶纯化后得化合物 **15**(45.0 mg)和化合物 **16**(2.1 mg)。

1.4 化合物抗 LPS 诱导的 RAW 264.7 细胞炎症因子生成

取对数生长期生长情况良好的 RAW 264.7 细胞,去除原培养基,用 1 (PBS 清洗 2 次,每个培养瓶中加入含 0.02% EDTA 的胰酶消化液 1 mL,于 5% CO₂ 37 °C 的培养箱中消化 2 min,再加入 1 mL 10% FBS 的 DMEM (高糖)培养基终止消化,充分混匀后,转移至 2 mL EP 管中,以 800 r/min 离心 5 min,后进行计数,调节细胞密度为 1×10^4 个/mL 种植于 96 孔板中,100 μ L/孔恒温箱中 37 °C 培养 24 h。除对照组(地塞米松)及空白孔外,其余各组加入各化合物使其在 100 μ L 体系终浓度为 0、2.5、5、7.5、10、15、20 μ mol/L,经检验,这些化合物的纯度均 $\geq 95\%$,药物处理后的第 4 h,每孔加入 LPS,使其在 100 μ L 体系终浓度为 100 ng/mL,继续放置培养箱中培养 4 h,取细胞上清液待测。使用 ELISA 试剂

盒严格按照说明书检测各孔上清液中含有的炎症因子浓度。最后在 450 nm 波长条件下依序读取各孔的 OD 值。根据公式(1)计算出各个化合物对 LPS 诱导 RAW 264.7 细胞的炎症因子抑制率, 带入 GraphPad Prism 8 拟合出各种炎症因子的 IC₅₀ 值。

$$\text{炎症因子抑制率} = \frac{OD_{\text{实验}} - OD_{\text{空白}}}{OD_{\text{对照}} - OD_{\text{空白}}} \times 100\% \quad (1)$$

2 结果

2.1 结构鉴定

化合物 1 白色无定形粉末, 分子式 C₃₆H₅₈O₈, ESI-MS: m/z 619.4 [M + H]⁺; ¹H NMR (600 MHz, CD₃OD) δ : 5.39 (1H, br s, H-12), 5.26 (1H, d, J = 7.4 Hz, H-1a), 1.30 (3H, s, H-27), 1.16 (3H, s, H-25), 0.97 (3H, s, H-23), 0.94 (3H, s, H-30), 0.92 (3H, s, H-30), 0.81 (3H, s, H-24), 0.78 (3H, s, H-26); ¹³C NMR (150 MHz, CD₃OD) δ : 39.8 (C-1), 28.9 (C-2), 78.3 (C-3), 39.9 (C-4), 56.8 (C-5), 19.5 (C-6), 33.5 (C-7), 40.7 (C-8), 48.0 (C-9), 38.2 (C-10), 24.0 (C-11), 123.8 (C-12), 144.9 (C-13), 42.6 (C-14), 28.7 (C-15), 24.0 (C-16), 47.2 (C-17), 42.9 (C-18), 46.4 (C-19), 31.6 (C-20), 34.9 (C-21), 33.1 (C-22), 28.8 (C-23), 16.3 (C-24), 16.0 (C-25), 17.7 (C-26), 26.3 (C-27), 178.1 (C-28), 33.3 (C-29), 23.6 (C-30), Glc: 95.7 (C-1a), 73.9 (C-2a), 78.7 (C-3a), 71.1 (C-4a), 79.7 (C-5a), 62.4 (C-6a)。以上数据与文献^[7]报道基本一致, 故鉴定该化合物为齐墩果酸 28-*O*- β -D-吡喃葡萄糖苷。

化合物 2 白色无定形粉末, 分子式 C₃₈H₆₀O₉, ESI-MS: m/z 659.4 [M + H]⁺; ¹H NMR (600 MHz, CD₃OD) δ : 5.26 (1H, br s, H-12), 4.30 (2H, t, J = 6.6 Hz, CH₂CH₃), 4.28 (1H, d, J = 7.8 Hz, H-1a), 1.30 (2H, m, CH₂CH₃), 1.17 (3H, s, H-23), 0.97 (3H, s, H-27), 0.96 (3H, s, H-25), 0.92 (3H, s, H-29), 0.86 (3H, s, H-30), 0.82 (3H, s, H-24), 0.75 (3H, s, H-26); ¹³C NMR (150 MHz, CD₃OD) δ : 40.2 (C-1), 27.1 (C-2), 91.1 (C-3), 40.6 (C-4), 57.0 (C-5), 19.3 (C-6), 34.0 (C-7), 39.8 (C-8), 49.0 (C-9), 37.9 (C-10), 24.5 (C-11), 123.6 (C-12), 145.2 (C-13), 42.7 (C-14), 28.8 (C-15), 24.1 (C-16), 47.6 (C-17), 42.9 (C-18), 47.2 (C-19), 31.7 (C-20), 34.9 (C-21), 34.0 (C-22), 28.8 (C-23), 16.9 (C-24), 15.9 (C-25), 17.7 (C-26), 26.4 (C-27), 181.9

(C-28), 33.8 (C-29), 24.1 (C-30), GlcUA-Et: 107.1 (C-1b), 75.3 (C-2b), 77.6 (C-3b), 73.1 (C-4b), 76.7 (C-5b), 171.0 (C-6b), 66.2 (C-7b), 14.0 (C-8b)。以上数据与文献^[8]报道基本一致, 故鉴定该化合物为齐墩果酸 3-*O*- β -D-吡喃葡萄糖醛酸苷-6'-乙酯。

化合物 3 白色柱状针晶 (CHCl₃), 分子式 C₄₄H₅₆O₅, ESI-MS: m/z 665.4 [M + H]⁺; ¹H NMR (600 MHz, CDCl₃) δ : 7.95 (2H, dd, J = 8.2, 1.2 Hz, H-2''/6''), 7.90 (2H, dd, J = 8.2, 1.2 Hz, H-2'/6'), 7.46 (2H, dd, J = 7.7, 1.4 Hz, H-3''/5''), 7.35 (1H, m, H-4'), 7.34 (1H, m, H-4''), 4.95 (1H, m, H-3), 3.93 (1H, s, H-29), 2.30 ~ 2.32 (1H, m, H-6), 2.17 (dd, J = 11.1, 7.8 Hz, H-5), 1.57 (1H, m, H-21), 1.31 (3H, s, H-28), 1.15 (3H, s, H-26), 1.13 (3H, s, H-23), 1.05 (3H, s, H-27), 0.97 (3H, d, J = 6.8 Hz, H-30), 0.91 (3H, s, H-25), 0.86 (3H, s, H-24); ¹³C NMR (150 MHz, CDCl₃) δ : 29.8 (C-1), 23.0 (C-2), 77.8 (C-3), 37.2 (C-4), 43.4 (C-5), 36.5 (C-6), 198.5 (C-7), 142.9 (C-8), 163.5 (C-9), 39.4 (C-10), 22.3 (C-11), 30.0 (C-12), 38.3 (C-13), 39.3 (C-14), 29.8 (C-15), 36.0 (C-16), 31.4 (C-17), 41.5 (C-18), 30.5 (C-19), 32.6 (C-20), 30.1 (C-21), 37.4 (C-22), 22.0 (C-23), 28.0 (C-24), 20.6 (C-25), 27.7 (C-26), 18.4 (C-27), 31.4 (C-28), 74.2 (C-29), 29.2 (C-30), 166.0 (3-OCOPh), 167.0 (29-OCOPh), 133.0 (C-1'), 130.7 (C-2'), 133.8 (C-3'), 129.6 (C-4'), 133.8 (C-5'), 130.7 (C-6'), 130.8 (C-1''), 129.6 (C-2''), 133.8 (C-3''), 129.5 (C-4''), 133.8 (C-5''), 129.6 (C-6'')。以上数据与文献^[9]报道基本一致, 故鉴定该化合物为 (3 α)-3, 29-dihydroxy-7-oxomultiflor-8-ene-3, 29-diyl dibenzoate。

化合物 4 白色柱状针晶 (CHCl₃), 分子式 C₄₄H₅₆O₄, ESI-MS: m/z 649.4 [M + H]⁺; ¹H NMR (600 MHz, CDCl₃) δ : 8.07 (2H, d, J = 8.1 Hz, H-2''/6''), 7.94 (2H, d, J = 7.3 Hz, H-2'/6'), 7.52 (1H, dt, J = 7.4, 1.5 Hz, H-4''), 7.44 (2H, dt, J = 7.5, 1.5 Hz, H-3''/5''), 7.30 (2H, dt, J = 7.8, 1.5 Hz, H-3'/5'), 4.91 (1H, m, H-3), 4.12 (1H, s, H-29), 1.26 (3H, s, H-28), 1.13 (3H, s, H-26), 1.11 (3H, s, H-23), 1.06 (3H, s, H-27), 0.99 (3H, s, H-30), 0.95 (3H, s, H-25), 0.92 (3H, s, H-24); ¹³C

NMR (150 MHz, CDCl_3) δ : 29.9 (C-1), 24.0 (C-2), 79.2 (C-3), 20.7 (C-4), 43.6 (C-5), 37.5 (C-6), 118.4 (C-7), 144.7 (C-8), 142.2 (C-9), 31.2 (C-10), 23.2 (C-11), 31.2 (C-12), 31.9 (C-13), 36.8 (C-14), 30.8 (C-15), 37.3 (C-16), 31.2 (C-17), 40.2 (C-18), 30.8 (C-19), 31.9 (C-20), 30.2 (C-21), 37.5 (C-22), 22.1 (C-23), 28.5 (C-24), 20.7 (C-25), 27.6 (C-26), 19.6 (C-27), 31.8 (C-28), 72.9 (C-29), 29.8 (C-30), 166.1 (3-*OCOPh*), 166.9 (29-*OCOPh*), 133.0 (C-1'), 131.0 (C-2'), 142.2 (C-3'), 129.6 (C-4'), 142.2 (C-5'), 131.0 (C-6'), 132.8 (C-1''), 129.6 (C-2''), 133.0 (C-3''), 129.5 (C-4''), 133.0 (C-5''), 129.6 (C-6''). 以上数据与文献^[10]报道基本一致,故鉴定该化合物为3,29-二苯甲酰基栝楼仁二醇。

化合物 5 白色柱状针晶 (CHCl_3), 分子式 $\text{C}_{30}\text{H}_{50}\text{O}$, ESI-MS: m/z 427.4 $[\text{M} + \text{H}]^+$; ^1H NMR (600 MHz, CDCl_3) δ : 3.64 (1H, t, $J = 6.7$ Hz, H-29), 3.23 (1H, dd, $J = 11.7, 4.5$ Hz, H-3), 1.07 (3H, s, H-28), 1.05 (3H, s, H-26), 1.00 (3H, s, H-23), 0.98 (3H, s, H-27), 0.95 (3H, s, H-29), 0.88 (3H, d, $J = 6.7$ Hz, H-30), 0.87 (3H, s, H-25), 0.80 (3H, s, H-24); ^{13}C NMR (150 MHz, CDCl_3) δ : 35.4 (C-1), 27.4 (C-2), 79.0 (C-3), 38.8 (C-4), 50.6 (C-5), 19.7 (C-6), 28.1 (C-7), 128.6 (C-8), 128.5 (C-9), 37.6 (C-10), 19.9 (C-11), 26.2 (C-12), 37.3 (C-13), 39.5 (C-14), 29.9 (C-15), 36.96 (C-16), 29.9 (C-17), 44.1 (C-18), 33.0 (C-19), 28.13 (C-20), 34.3 (C-21), 37.0 (C-22), 28.0 (C-23), 14.3 (C-24), 19.8 (C-25), 24.6 (C-26), 19.9 (C-27), 31.5 (C-28), 34.5 (C-29), 32.9 (C-30)。以上数据与文献^[11]报道基本一致,故鉴定该化合物为 *isomultiflorenol*。

化合物 6 淡黄色油状物, 分子式 $\text{C}_{18}\text{H}_{18}\text{O}_6$, ESI-MS: m/z 331.1 $[\text{M} + \text{H}]^+$; ^1H NMR (600 MHz, CDCl_3) δ : 9.84 (1H, s, H-7'), 7.43 (1H, s, H-6'), 7.41 (1H, s, H-2'), 6.90 (1H, s, H-2/4/6), 5.70 (1H, d, $J = 7.1$ Hz, H-7), 4.02 (2H, dd, $J = 10.9, 6.1$ Hz, H-9), 3.96 (3H, s, 3'- OCH_3), 3.87 (3H, s, 3- OCH_3), 3.72 (1H, m, H-8); ^{13}C NMR (150 MHz, CDCl_3) δ : 32.1 (C-1), 119.7 (C-2), 146.9 (C-3), 114.6 (C-4), 146.2 (C-5), 108.9 (C-6), 89.6 (C-7), 52.9 (C-8), 64.0 (C-9), 131.6 (C-1'), 112.3 (C-2'), 145.3 (C-3), 154.2 (C-4'), 128.8 (C-5'),

121.0 (C-6'), 190.6 (C-7'), 56.3 (3- OCH_3), 56.2 (3'- OCH_3)。以上数据与文献^[12]报道基本一致,故鉴定该化合物为 *curcasinlignan B*。

化合物 7 白色无定形粉末, 分子式 $\text{C}_{26}\text{H}_{34}\text{O}_{11}$, ESI-MS: m/z 523.2 $[\text{M} + \text{H}]^+$; ^1H NMR (600 MHz, CD_3OD) δ : 7.11 (1H, d, $J = 4.4$ Hz, H-5), 6.99 (1H, d, $J = 2.0$ Hz, H-2), 6.90 (1H, dd, $J = 8.4, 2.0$ Hz, H-6), 5.60 (1H, t, $J = 6.0$ Hz, H-2'), 4.87 (1H, d, $J = 7.8$ Hz, H-5'), 3.87 (3H, s, 3'- OCH_3), 3.84 (3H, s, 3- OCH_3), 3.80 (1H, d, $J = 2.6$ Hz, H-3), 3.52 (1H, d, $J = 12.0$ Hz, H-6), 3.46 (1H, m, H-3'), 3.41 (1H, d, $J = 9.1$ Hz, H-6'); ^{13}C NMR (150 MHz, CD_3OD) δ : 137.6 (C-1), 113.6 (C-2), 145.89 (C-3), 147.8 (C-4), 130.0 (C-5), 118.0 (C-6), 33.7 (C-7), 35.9 (C-8), 62.45 (C-9), 138.5 (C-1'), 111.1 (C-2'), 151.0 (C-3'), 147.8 (C-4'), 118.1 (C-5'), 119.4 (C-6'), 89.3 (C-7'), 55.3 (C-8'), 64.9 (C-9'), Glc: 102.7 (C-1a), 74.9 (C-2a), 78.2 (C-3a), 71.3 (C-4a), 77.8 (C-5a), 64.7 (C-6a), 56.7 (3- OCH_3), 56.8 (3'- OCH_3)。以上数据与文献^[13]报道基本一致,故鉴定该化合物为 *urologinside*。

化合物 8 黄色无定形粉末, 分子式 $\text{C}_{20}\text{H}_{18}\text{O}_5$, ESI-MS: m/z 337.1 $[\text{M} + \text{H}]^+$; ^1H NMR (600 MHz, CD_3OD) δ : 9.56 (1H, d, $J = 7.9$ Hz, H-9), 7.60 (1H, d, $J = 15.8$ Hz, H-7), 7.26 (1H, s, H-6), 7.21 (1H, s, H-2), 6.92 (1H, d, $J = 1.6$ Hz, H-6'), 6.80 (1H, dd, $J = 8.2, 1.7$ Hz, H-4'), 6.75 (1H, d, $J = 8.1$ Hz, H-5'), 6.66 (1H, dd, $J = 15.7, 7.9$ Hz, H-8), 5.58 (1H, d, $J = 6.4$ Hz, H-7'), 3.89 (3H, s, 3- OCH_3), 3.89 ~ 3.81 (2H, m, H-9'), 3.53 (1H, q, $J = 6.2$ Hz, H-8'), 3.79 (3H, s, 3'- OCH_3); ^{13}C NMR (150 MHz, CD_3OD) δ : 129.6 (C-1), 114.2 (C-2), 146.0 (C-3), 152.9 (C-4), 131.2 (C-5), 120.0 (C-6), 156.1 (C-7), 127.1 (C-8), 196.2 (C-9), 133.9 (C-1'), 147.8 (C-2'), 149.2 (C-3'), 119.8 (C-4'), 116.2 (C-5'), 110.5 (C-6'), 90.1 (C-7'), 56.4 (C-8'), 64.5 (C-9'), 56.8 (3- OCH_3), 56.3 (3'- OCH_3)。以上数据与文献^[14]报道基本一致,故鉴定该化合物为 *diospyrosin*。

化合物 9 黄色油状物 (CHCl_3), 分子式 $\text{C}_{17}\text{H}_{18}\text{O}_6$, ESI-MS: m/z 319.1 $[\text{M} + \text{H}]^+$; ^1H NMR (600 MHz, CDCl_3) δ : 7.57 (1H, d, $J = 6.8$ Hz, H-6), 7.53

(1H, d, $J = 6.5$ Hz, H-2), 6.85 (1H, t, $J = 8.9$ Hz, H-2'), 6.80 (1H, d, $J = 8.1$ Hz, H-5), 6.75 (1H, dd, $J = 8.0, 2.0$ Hz, H-6'), 6.70 (1H, d, $J = 8.0$ Hz, H-5'), 4.66 (1H, dd, $J = 8.2, 5.0$ Hz, H-8), 4.30 (1H, dd, $J = 9.6, 8.0$ Hz, H-9a), 3.90, (3H, s, 3-OCH₃), 3.84 (3H, s, 3'-OCH₃), 3.73 (1H, dd, $J = 9.4$ Hz, H-9b); ¹³C NMR (150 MHz, CDCl₃) δ : 129.2 (C-1), 112.1 (C-2), 148.3 (C-3), 150.6 (C-4), 114.0 (C-5), 124.6 (C-6), 198.7 (C-7), 65.5 (C-8), 128.6 (C-1'), 112.0 (C-2'), 148.1 (C-3'), 146.6 (C-4'), 115.1 (C-5'), 121.7 (C-6'), 56.1 (3-OCH₃), 56.1 (3'-OCH₃)。以上数据与文献^[15]报道基本一致,故鉴定该化合物为楝叶吴萸素B。

化合物 10 白色粉末,分子式 C₁₆H₁₆O₅, ESI-MS: m/z 289.1 [M + H]⁺; ¹H NMR (600 MHz, CD₃OD) δ : 7.52 (1H, d, $J = 1.9$ Hz, H-2), 7.51 (1H, d, $J = 1.9$ Hz, H-3), 6.99 (2H, d, $J = 8.4$ Hz, H-2'/6'), 6.79 (1H, d, H-5), 6.66 (2H, d, $J = 8.8$ Hz, H-3'/5'), 3.86 (3H, s, 3-OCH₃), 3.64 (2H, t, $J = 7.2$ Hz, H-1''), 2.68 (2H, t, $J = 7.2$ Hz, H-2''); ¹³C NMR (150 MHz, CD₃OD) δ : 125.2 (C-1), 113.7 (C-2), 148.6 (C-3), 156.8 (C-4), 115.7 (C-5), 124.6 (C-6), 167.8 (C-7), 131.0 (C-1'), 130.9 (C-2'), 115.8 (C-3'), 115.8 (C-5'), 130.9 (C-6'), 64.6 (C-1''), 39.4 (C-2''), 56.3 (3-OCH₃)。以上数据与文献^[16]报道基本一致,故鉴定该化合物为4'-羟基苯基乙基香草酸酯。

化合物 11 白色无定形粉末,分子式 C₂₅H₂₆N₂O₃, ESI-MS: m/z 403.2 [M + H]⁺; ¹H NMR (600 MHz, CD₃OD) δ : 7.66 (2H, d, $J = 7.3$ Hz, H-2'/6'), 7.50 (1H, t, $J = 7.4$ Hz, H-4'), 7.40 (2H, t, $J = 7.7$ Hz, H-3'/5'), 7.25 (2H, d, $J = 7.0$ Hz, H-2''/6''), 7.19 (2H, m, H-3'''/5'''), 7.19 (2H, m, H-2'''/6'''), 7.13 (2H, m, H-3'''/5'''), 7.12 (1H, m, H-4''), 7.10 (1H, m, H-4'''), 4.76 (1H, dd, $J = 9.0, 6.2$ Hz, H-5), 4.01 (1H, m, H-2), 3.39 (1H, m, H-1), 2.95 (1H, dd, $J = 13.8, 6.1$ Hz, H-8), 2.88 (1H, dd, $J = 13.7, 6.0$ Hz, H-9); ¹³C NMR (150 MHz, CD₃OD) δ : 63.9 (C-1), 54.2 (C-2), 173.3 (C-4), 56.6 (C-5), 170.0 (C-7), 38.8 (C-8), 37.90 (C-9), 134.1 (C-1'), 127.7 (C-2'), 128.5 (C-3'), 132.8 (C-4'), 128.5 (C-5'), 127.7 (C-6'), 138.6 (C-1''), 129.3 (C-2''), 128.4 (C-3''), 127.2 (C-4''), 128.4 (C-

5''), 129.3 (C-6''), 138.7 (C-1'''), 129.3 (C-2'''), 128.4 (C-3'''), 127.0 (C-4'''), 128.4 (C-5'''), 129.3 (C-6''')。以上数据与文献^[17]报道基本一致,故鉴定该化合物为橙黄胡椒酰胺乙酸酯。

化合物 12 黄色粉末,分子式 C₂₁H₂₀O₁₀, ESI-MS: m/z 433.1 [M + H]⁺; ¹H NMR (600 MHz, CD₃OD) δ : 8.08 (2H, d, $J = 8.5$ Hz, H-2'/6'), 7.87 (2H, d, $J = 8.5$ Hz, H-3'/5'), 6.72 (1H, s, H-8), 6.39 (1H, s, H-6), 5.53 (1H, br s, H-1c), 1.22 (3H, s, H-6c); ¹³C NMR (150 MHz, CD₃OD) δ : 148.7 (C-2), 137.6 (C-3), 177.5 (C-4), 162.3 (C-5), 99.8 (C-6), 163.3 (C-7), 95.3 (C-8), 157.7 (C-9), 106.2 (C-10), 123.5 (C-1'), 130.8 (C-2'), 116.4 (C-3'), 160.8 (C-4'), 116.4 (C-5'), 130.8 (C-6'), 3-O-Rha: 99.9 (C-1c), 71.7 (C-2c), 72.1 (C-3c), 73.6 (C-4c), 71.2 (C-5c), 18.1 (C-6c)。以上数据与文献^[18]报道基本一致,故鉴定该化合物为山柰酚-7-O- α -L-鼠李糖苷。

化合物 13 浅黄色粉末,分子式 C₂₇H₃₀O₁₄, ESI-MS: m/z 579.2 [M + H]⁺; ¹H NMR (600 MHz, CD₃OD) δ : 7.77 (2H, d, $J = 8.8$ Hz, H-2'/6'), 6.91 (2H, d, $J = 8.8$ Hz, H-3'/5'), 6.71 (1H, d, $J = 2.1$ Hz, H-8), 6.45 (1H, d, $J = 2.1$ Hz, H-6), 5.53 (1H, s, H-1c'), 5.36 (1H, br s, H-1c), 1.23 (3H, d, $J = 6.2$ Hz, H-6c'), 0.90 (3H, d, $J = 5.7$ Hz, H-6c); ¹³C NMR (150 MHz, CD₃OD) δ : 158.1 (C-2), 136.5 (C-3), 179.8 (C-4), 163.0 (C-5), 100.5 (C-6), 163.6 (C-7), 95.6 (C-8), 159.9 (C-9), 107.6 (C-10), 122.4 (C-1'), 132.0 (C-2'), 116.6 (C-3'), 161.8 (C-4'), 116.6 (C-5'), 132.0 (C-6'), 3-O-Rha: 103.5 (C-1c), 71.9 (C-2c), 72.0 (C-3c), 73.6 (C-4c), 71.7 (C-5c), 17.8 (C-6c); 7-O-Rha: 99.8 (C-1c'), 71.3 (C-2c'), 72.1 (C-3c'), 73.1 (C-4c'), 72.0 (C-5c'), 18.1 (C-6c')。以上数据与文献^[19]报道基本一致,故鉴定该化合物为山柰苷。

化合物 14 浅黄色粉末,分子式 C₂₇H₃₀O₁₅, ESI-MS: m/z 595.2 [M + H]⁺; ¹H NMR (600 MHz, CD₃OD) δ : 8.05 (2H, d, $J = 8.8$ Hz, H-2'/6'), 6.86 (2H, d, $J = 8.8$ Hz, H-3'/5'), 6.73 (1H, d, $J = 2.1$ Hz, H-8), 6.43 (1H, d, $J = 2.1$ Hz, H-6), 5.53 (1H, s, H-1c), 5.36 (1H, s, H-1a), 1.23 (3H, d, $J = 6.2$ Hz, H-6c'), 0.90 (3H, d, $J = 5.7$ Hz, H-6a); ¹³C NMR (150 MHz, CD₃OD) δ : 159.5 (C-2), 135.6 (C-

3), 179.7 (C-4), 162.9 (C-5), 100.6 (C-6), 163.5 (C-7), 95.5 (C-8), 158.1 (C-9), 107.4 (C-10), 122.6 (C-1'), 132.4 (C-2'), 116.1 (C-3'), 161.7 (C-4'), 116.1 (C-5'), 132.4 (C-6'), 3-*O*-Glc: 103.6 (C-1a), 75.7 (C-2a), 78.5 (C-3a), 71.3 (C-4a), 78.0 (C-5a), 62.6 (C-6a); 7-*O*-Rha: 9.8 (C-1c), 71.7 (C-2c), 72.0 (C-3c), 73.6 (C-4c), 71.4 (C-5c), 18.1 (C-6c)。以上数据与文献^[20]下同。报道基本一致,故鉴定该化合物为山柰酚-3-*O*- β -*D*-吡喃葡萄糖基-7-*O*- α -*L*-鼠李糖苷。

化合物 15 黄色针晶 (MeOH), 分子式 $C_{32}H_{38}O_{18}$, ESI-MS: m/z 711.2 [M + H]⁺; ¹H NMR (600 MHz, CD₃OD) δ : 7.77 (2H, d, J = 8.8 Hz, H-2'/6'), 6.91 (2H, d, J = 8.8 Hz, H-3'/5'), 6.71 (1H, d, J = 2.1 Hz, H-8), 6.45 (1H, d, J = 2.1 Hz, H-6), 5.55 (1H, br s, H-1c), 5.36 (1H, br s, H-1c'), 4.51 (1H, d, J = 7.7 Hz, H-1d), 1.23 (3H, d, J = 6.2 Hz, H-6c'), 0.90 (3H, d, J = 5.7 Hz, H-6c); ¹³C NMR (150 MHz, CD₃OD) δ : 159.9 (C-2), 136.5 (C-3), 179.8 (C-4), 163.0 (C-5), 99.8 (C-6), 163.6 (C-7), 95.6 (C-8), 158.1 (C-9), 106.6 (C-10), 122.4 (C-1'), 132.0 (C-2'), 116.6 (C-3'), 161.8 (C-4'), 116.6 (C-5'), 132.0 (C-6'), 3-*O*-Rha: 103.5 (C-1c), 73.1 (C-2c), 71.2 (C-3c), 72.1 (C-4c), 70.1 (C-5c), 18.1 (C-6c); 7-*O*-Rha: 100.6 (C-1c'), 81.5 (C-2c'), 67.5 (C-3c'), 71.9 (C-4c'), 70.2 (C-5c'), 17.7 (C-6c'); Xyl: 107.6 (C-1d), 73.6 (C-2d), 77.8 (C-3d), 69.5 (C-4d), 66.0 (C-5d)。以上数据与文献^[21]报道基本一致,故鉴定该化合物为山柰酚-3-*O*- α -*L*-鼠李糖苷-7-*O*- β -*D*-木糖苷 (1 \rightarrow 2)-*O*- α -*L*-鼠李糖苷。

化合物 16 黄色针晶 (MeOH), 分子式 $C_{32}H_{38}O_{18}$, ESI-MS: m/z 710.2 [M + H]⁺; ¹H NMR (600 MHz, CD₃OD) δ : 7.40 (2H, d, J = 8.5 Hz, H-2'/6'), 6.95 (2H, d, J = 8.5 Hz, H-3'/5'), 6.75 (1H, d, J = 2.5 Hz, H-8), 6.54 (1H, d, J = 2.5 Hz, H-6), 5.55 (1H, br s, H-1c), 5.38 (1H, br s, H-1c'), 4.24 (1H, d, J = 7.8 Hz, H-1d), 1.25 (3H, d, J = 5.3 Hz, H-6c'), 0.93 (3H, d, J = 5.7 Hz, H-6c); ¹³C NMR (150 MHz, CD₃OD) δ : 156.1 (C-2), 135.1 (C-3), 178.0 (C-4), 160.05 (C-5), 98.6 (C-6), 162.2 (C-7), 94.5 (C-8), 157.8 (C-9), 104.2 (C-10), 120.8 (C-1'), 115.8 (C-2'), 145.5 (C-3'), 147.6 (C-4'),

116.0 (C-5'), 119.5 (C-6'), 3-*O*-Rha: 98.6 (C-1c), 80.0 (C-2c), 70.4 (C-3c), 72.1 (C-4c), 70.0 (C-5c), 17.84 (C-6c); Xyl: 107.3 (C-1d), 73.2 (C-2d), 77.4 (C-3d), 69.1 (C-4d), 65.5 (C-5d)。以上数据与文献^[22]报道基本一致,故鉴定该化合物为 sagittatin A。

化合物 17 白色无定形粉末, 分子式 $C_{30}H_{50}O$, ESI-MS: m/z 427.4 [M + H]⁺; ¹H NMR (600 MHz, CD₃OD) δ : 5.50 (1H, d, J = 5.8 Hz, H-6), 5.06 (1H, m, H-24), 3.41 (1H, m, H-3), 1.63 (3H, s, H-29), 1.57 (3H, s, H-26), 1.08 (3H, s, H-27), 0.98 (3H, s, H-19), 0.91 (3H, s, H-28), 0.89 (3H, d, J = 6.4 Hz, H-21), 0.85 (3H, s, H-30), 0.83 (3H, s, H-18); ¹³C NMR (150 MHz, CD₃OD) δ : 22.4 (C-1), 29.1 (C-2), 77.5 (C-3), 42.0 (C-4), 143.4 (C-5), 120.9 (C-6), 25.3 (C-7), 44.6 (C-8), 35.6 (C-9), 37.5 (C-10), 33.5 (C-11), 35.9 (C-12), 47.4 (C-13), 50.7 (C-14), 49.1 (C-15), 28.3 (C-16), 50.4 (C-17), 15.9 (C-18), 29.0 (C-19), 36.8 (C-20), 18.6 (C-21), 37.0 (C-22), 25.8 (C-23), 126.2 (C-24), 131.7 (C-25), 25.9 (C-26), 17.7 (C-27), 26.4 (C-28), 28.2 (C-29), 19.2 (C-30)。以上数据与文献^[23]报道基本一致,故鉴定该化合物为葫芦烷-5, 24-二烯- β -醇。

化合物 18 白色无定形粉末, 分子式 $C_{30}H_{48}O_3$, ESI-MS: m/z 457.4 [M + H]⁺; ¹H NMR (600 MHz, CD₃OD) δ : 6.01 (1H, s, H-6), 5.53 (1H, m, H-24), 4.07 (1H, t, J = 5.2 Hz, H-23), 3.58 (1H, m, H-3), 2.34 (1H, s, H-8), 1.25 (3H, s, H-29), 1.22 (3H, s, H-26), 1.20 (3H, s, H-27), 1.13 (3H, s, H-19), 0.93 (3H, s, H-28), 0.91 (3H, d, J = 5.9 Hz, H-21), 0.89 (3H, s, H-30), 0.84 (1H, s, H-18); ¹³C NMR (150 MHz, CD₃OD) δ : 22.2 (C-1), 30.0 (C-2), 77.5 (C-3), 44.1 (C-4), 174.1 (C-5), 126.0 (C-6), 205.8 (C-7), 61.3 (C-8), 36.9 (C-9), 41.8 (C-10), 32.3 (C-11), 30.8 (C-12), 46.8 (C-13), 49.8 (C-14), 35.8 (C-15), 29.7 (C-16), 51.7 (C-17), 15.8 (C-18), 28.8 (C-19), 33.1 (C-20), 19.2 (C-21), 45.6 (C-22), 66.6 (C-23), 140.9 (C-24), 130.5 (C-25), 18.2 (C-26), 25.6 (C-27), 28.6 (C-28), 28.2 (C-29), 18.8 (C-30)。以上数据与文献^[24]报道基本一致,故鉴定该化合物为 balsaminol E。

化合物 19 白色无定形粉末, 分子式 $C_{40}H_{75}$

O₉, ESI-MS: m/z 736.2 [M + Na]⁺; ¹H NMR (600 MHz, CD₃OD) δ : 8.12 (1H, s, NH), 5.79 ~ 5.70 (2H, m, H-4, 5), 5.44 (2H, t, J = 3.9 Hz, H-8, 9), 5.10 (1H, d, J = 4.7 Hz, H-1a), 4.31 (1H, dd, J = 5.7, 2.4 Hz, H-6a), 4.28 (1H, d, J = 7.8 Hz, H-1), 4.17 ~ 4.10 (2H, m, H-3a, 4a), 4.00 (1H, dd, J = 7.6, 3.6 Hz, H-2a), 3.91 ~ 3.85 (1H, m, H-5a), 2.10 ~ 2.08 (2H, m, H-6, 10), 2.03 ~ 1.97 (1H, m, H-7), 1.25 ~ 1.30 (m, (CH₂)₂₀), 0.91 (6H, t, J = 7.0 Hz, CH₃); ¹³C NMR (150 MHz, CD₃OD) δ : 69.7 (C-1), 54.6 (C-2), 72.9 (C-3), 132.0 (C-4), 134.4 (C-5), 33.1 (C-6), 30.9 (C-7), 130.65 (C-8), 131.2 (C-9), 33.1 (C-10), Glc: 104.2 (C-1a), 72.9 (C-2a), 77.9 (C-3a), 71.6 (C-4a), 78.0 (C-5a), 62.7 (C-6a)。以上数据与文献^[25]报道基本一致,故鉴定该化合物为大豆脑苷 I。

化合物 20 白色无定形粉末,分子式 C₂₉H₅₀O, ESI-MS: m/z 415.3 [M + H]⁺; ¹H NMR (600 MHz, CDCl₃) δ : 5.35 (1H, d, J = 5.2 Hz, H-6), 3.85 (1H, m, H-7), 3.52 (1H, m, H-3), 1.01 (3H, s, H-19), 0.93 (3H, d, J = 6.5 Hz, H-21), 0.84 (3H, t, J = 7.5 Hz, H-29), 0.83 (3H, d, J = 7.0 Hz, H-26), 0.81 (3H, d, J = 7.0 Hz, H-27), 0.68 (3H, s, H-18); ¹³C NMR (150 MHz, CDCl₃) δ : 36.7 (C-1), 31.8 (C-2), 72.0 (C-3), 42.5 (C-4), 140.9 (C-5), 121.9 (C-6), 73.3 (C-7), 40.9 (C-8), 48.3 (C-9), 36.3 (C-10), 21.2 (C-11), 39.9 (C-12), 42.5 (C-13), 56.2 (C-14), 26.2 (C-15), 28.4 (C-16), 56.9 (C-17), 12.0 (C-18), 19.2 (C-19), 36.1 (C-20), 18.9 (C-21), 34.0 (C-22), 26.1 (C-23), 46.0 (C-24), 29.1 (C-25), 20.0 (C-26), 19.6 (C-27), 23.1 (C-28), 12.14 (C-29)。与 β -谷甾醇对照品进行 TLC 对照,两者色谱行为一致,且与对照品混合后熔点不下降,故鉴定该化合物为 β -谷甾醇^[26]。

化合物 21 白色无定形粉末,分子式 C₃₅H₆₀O₆, ESI-MS: m/z 577.4 [M + H]⁺; ¹H NMR (600 MHz, C₅D₅N) δ : 5.36 (1H, br s, H-6), 5.09 (1H, d, J = 4.2 Hz, H-1a), 0.99 (3H, s, H-19), 0.95 (3H, d, J = 6.5 Hz, H-21), 0.90 (3H, s, H-29), 0.88 (3H, m, H-26), 0.88 (3H, d, J = 6.8 Hz, H-27), 0.68 (3H, s, H-18); ¹³C NMR (150 MHz, C₅D₅N) δ : 38.0 (C-1), 30.7 (C-2), 78.5 (C-3), 39.8 (C-4), 141.4 (C-5), 122.4 (C-6), 32.7 (C-7), 32.5 (C-8), 50.8 (C-9),

37.4 (C-10), 21.8 (C-11), 40.4 (C-12), 43.0 (C-13), 57.3 (C-14), 25.0 (C-15), 29.0 (C-16), 56.7 (C-17), 12.5 (C-18), 19.5 (C-19), 36.9 (C-20), 19.7 (C-21), 34.7 (C-22), 26.8 (C-23), 46.5 (C-24), 29.9 (C-25), 19.9 (C-26), 20.5 (C-27), 23.8 (C-28), 12.6 (C-29), Glc: 103.0 (C-1a), 75.8 (C-2a), 79.1 (C-3a), 72.2 (C-4a), 79.0 (C-5a), 63.3 (C-6a)。以上数据与文献^[26]报道基本一致,故鉴定该化合物为 β -胡萝卜素。

化合物 22 白色无定形粉末,分子式 C₂₇H₄₆O₃, ESI-MS: m/z 419.3 [M + H]⁺; ¹H NMR (600 MHz, CD₃OD) δ : 5.50 (1H, dd, J = 5.2, 1.4 Hz, H-6), 3.72 (1H, s, H-7), 3.44 (1H, m, H-3), 1.25 (3H, s, H-19), 1.14 (3H, d, J = 9.5 Hz, H-21), 0.97 (3H, s, H-29), 0.93 (3H, d, J = 6.5 Hz, H-26), 0.83 (3H, dd, J = 7.2, 3.1 Hz, H-27), 0.68 (3H, s, H-18); ¹³C NMR (150 MHz, CD₃OD) δ : 38.1 (C-1), 32.1 (C-2), 72.0 (C-3), 42.9 (C-4), 146.6 (C-5), 125.0 (C-6), 65.9 (C-7), 38.5 (C-8), 43.2 (C-9), 37.5 (C-10), 21.8 (C-11), 40.7 (C-12), 43.3 (C-13), 50.7 (C-14), 25.1 (C-15), 29.5 (C-16), 57.3 (C-17), 12.3 (C-18), 19.4 (C-19), 36.7 (C-20), 18.6 (C-21), 37.0 (C-22), 24.1 (C-23), 40.3 (C-24), 28.7 (C-25), 23.0 (C-26), 22.8 (C-27)。以上数据与文献^[27]报道基本一致,故鉴定该化合物为胆甾-5-烯-3 β ,7 α -二醇。

化合物 23 白色无定形粉末 (MeOH),分子式 C₉H₁₆O₃, ESI-MS: m/z 171.1 [M + H]⁻; ¹H NMR (600 MHz, CD₃OD) δ : 6.92 (1H, dd, J = 15.6, 5.0 Hz, H-3), 5.99 (1H, dd, J = 15.6, 1.7 Hz, H-2), 4.24 (1H, dtd, J = 7.1, 5.3, 1.6 Hz, H-4), 1.63 ~ 1.44 (2H, m, H-5), 1.47 ~ 1.28 (6H, m, H-6, 7, 8), 0.96 ~ 0.90 (3H, m, H-9); ¹³C NMR (150 MHz, CD₃OD) δ : 170.4 (C-1), 121.2 (C-2), 152.4 (C-3), 71.6 (C-4), 37.6 (C-5), 26.2 (C-6), 23.7 (C-7), 32.9 (C-8), 14.36 (C-9)。以上数据与文献^[28]报道基本一致,故鉴定该化合物为 2E-4-羟基-壬烯酸。

化合物 24 白色针晶,分子式 C₈H₈O₃, ESI-MS: m/z 153.0 [M + H]⁺; ¹H NMR (600 MHz, CD₃OD) δ : 9.76 (1H, s, 1-CHO), 7.44 (1H, m, H-5, 6), 6.96 (1H, m, H-2), 3.94 (3H, s, 3-OCH₃); ¹³C NMR (150 MHz, CD₃OD) δ : 192.9 (1-CHO), 130.7 (C-1), 116.3 (C-2), 149.7 (C-3), 154.8 (C-4),

127.9 (C-5), 111.3 (C-6), 56.4 (3-OCH₃)。以上数据与文献^[29]报道基本一致,故鉴定该化合物为香兰素。

化合物 25 白色无定形粉末,分子式 C₈H₁₀O₂, ESI-MS: m/z 161.2 [M + Na]⁺; ¹H NMR (600 MHz, CD₃OD) δ : 6.99 (2H, d, J = 8.5 Hz, H-2/6), 6.66 (2H, d, J = 8.5 Hz, H-3/5), 3.64 (2H, t, J = 7.2 Hz, H-8), 2.68 (2H, t, J = 7.2 Hz, H-7); ¹³C NMR (150 MHz, CD₃OD) δ : 131.0 (C-1), 130.9 (C-2), 116.1 (C-3), 156.8 (C-4), 116.1 (C-5), 130.9 (C-6), 39.4 (C-7), 64.6 (C-8)。以上数据与文献^[30]报道基本一致,故鉴定该化合物为对羟基苯乙

醇。

化合物 26 白色无定形粉末,分子式 C₁₀H₁₂O₄, ESI-MS: m/z 197.1 [M + H]⁺; ¹H NMR (600 MHz, CD₃OD) δ : 7.52 (1H, d, J = 1.9 Hz, H-2), 7.51 (1H, d, J = 1.9 Hz, H-6), 6.79 (1H, d, J = 8.1 Hz, H-5), 6.35 (1H, d, J = 16.0 Hz, H-8), 3.86 (3H, s, 3-OCH₃); ¹³C NMR (150 MHz, CD₃OD) δ : 125.1 (C-1), 113.7 (C-2), 146.7 (C-3), 148.6 (C-4), 115.8 (C-5), 123.0 (C-6), 168.2 (C-7), 55.8 (3-OCH₃)。以上数据与文献^[31]报道基本一致,故鉴定该化合物为 β -hydroxypropiovanillone。

化合物 1~26 的结构见图 1。

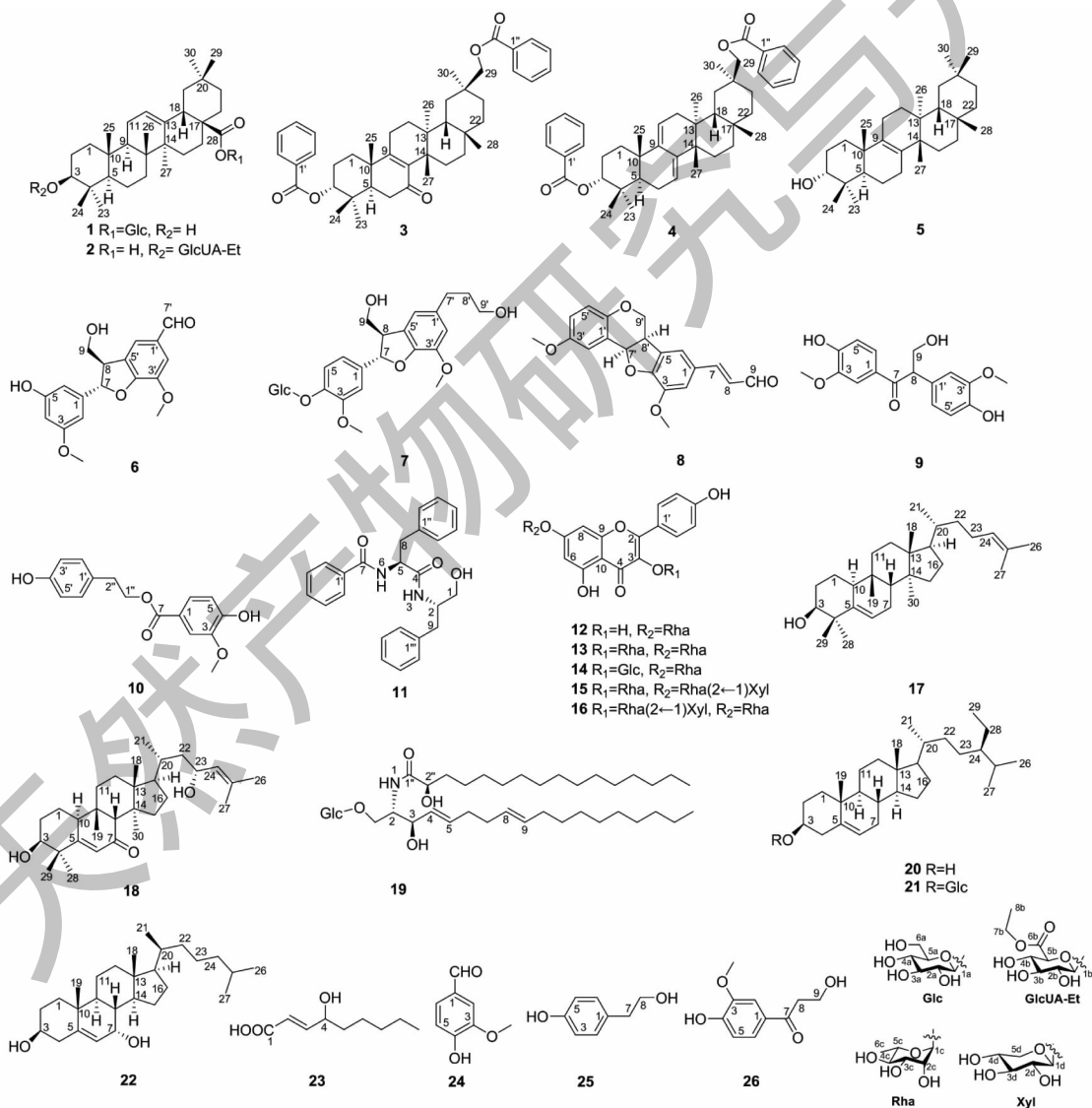


图 1 化合物 1~26 的化学结构

Fig. 1 Chemical structures of compounds 1-26

2.2 化合物抗 LPS 诱导的 RAW 264.7 细胞炎症因子生成活性

RAW 264.7 巨噬细胞分泌的适当的细胞因子发挥作用,保护身体免受外部有害因素的影响,但过量的细胞因子会导致各种炎症的发生。肿瘤坏死因子- α 、细胞白介素- 1β 和细胞白介素-6 作为强促炎细胞因子,在免疫系统中对细胞增殖、分化和凋亡发挥重要作用。因此,调和细胞炎症因子的过量产生被认为是人类炎症性疾病的补充治疗方法。化合物抑制 LPS 诱导的 RAW 264.7 细胞炎症因子生成的影响结果显示,化合物 **4**、**5**、**7**、**13**、**19** 和 **21** 能抑制 LPS 诱导 RAW 264.7 细胞中炎症因子 TNF- α 生成, IC_{50} 值分别为 13.93、12.51、11.91、13.03、15.49 和 17.37 $\mu\text{mol/L}$, 化合物 **13** 和 **21** 能同时抑制 LPS 诱导 RAW 264.7 细胞中炎症因子 IL- 1β 和 IL-6 的生成,其 IC_{50} 值分别为 17.24、12.66 和 13.78、16.79 $\mu\text{mol/L}$, 化合物 **7**、**19**、**22** 能抑制 LPS 诱导 RAW 264.7 细胞中炎症因子 IL- 1β 的生成,其 IC_{50} 值分别为 11.77、11.41 和 12.29 $\mu\text{mol/L}$, 化合物 **5** 能抑制 LPS 诱导 RAW 264.7 细胞中炎症因子 IL-6 的生成,其 IC_{50} 值为 15.01 $\mu\text{mol/L}$ 。

3 结论

罗汉果自古以来在湖南、广西、贵州等地被长期用于治疗类急慢性气管炎、咽喉炎、支气管哮喘、百日咳、胃热、便秘、急性扁桃体炎等症,糖尿病患者亦可服用,疗效确切,既可入药又可食用,对人体有很好的保健作用。但目前的研究主要集中在罗汉果皂苷的研究上,而对其他有效成分的研究较少,为了更充分合理地开发利用该植物资源,本文对其果渣化学成分开展了研究,综合运用多种色谱分离方法,从罗汉果水提果渣提取物中分离得到了 26 个化合物,其中 12 个化合物首次从罗汉果属中分离得到,7 个化合物首次从葫芦科中分离,并鉴定了它们的结构,进一步补充及扩大了罗汉果中化学成分的类型和数量。为了进一步研究罗汉果治疗咽喉炎的机制,评价了各化合物对 LPS 诱导 RAW 264.7 细胞中炎症因子 TNF- α 、IL- 1β 及 IL-6 表达的影响,发现 7 个化合物具有一定强度的抗炎活性,其活性可能与其抑制炎症因子的释放有关。罗汉果抗炎的药效作用机制还需要通过系统的体内外实验进一步深入研究,本文的研究结果可为罗汉果资源的充分开发、提高罗汉果渣的利用率及罗汉果药材临床应用的思路 and 方向多元化提供了一定的实验依据。

参考文献

- 1 Lu AM, Zhang ZY. The genus *Siraitia* Merr. in China [J]. Guihaia (广西植物), 1984, 4: 27-33.
- 2 Li HX, Fan WF, Zheng YL, et al. The materia medica of *Siraitia grosvenorii* [J]. Lishizhen Med Mater Med Res (时珍国医国药), 2020, 31: 1376-1379.
- 3 Ye Q. An introduction to Guangxi authentic medicinal materials-*Sophora subprostrata*, smithsonite calamine, *Panax notoginseng*, *Siraitia grosvenorii* [J]. Guangxi J Tradit Chin Med (广西中医药), 1988, 11: 26-27.
- 4 Wu JJ, Jian YQ, Wang HZ, et al. A review of the phytochemistry and pharmacology of the fruit of *Siraitia grosvenorii* (Swingle): a traditional Chinese medicinal food [J]. Molecules, 2022, 27: 6618.
- 5 Gong X, Chen N, Ren K, et al. The fruits of *Siraitia grosvenorii*: a review of a Chinese food-medicine [J]. Front Pharmacol, 2019, 10: 1400.
- 6 Soejarto DD, Addo EM, Kinghorn AD. Highly sweet compounds of plant origin: from ethnobotanical observations to wide utilization [J]. J Ethnopharmacol, 2019, 243: 112056.
- 7 Massiot G, Dijoux MG, Lavaud C, et al. Seco-glycosides of oleanolic acid from *Beta vulgaris* [J]. Phytochemistry, 1994, 37: 1667-1670.
- 8 Cui L, Na M, Oh H, et al. Protein tyrosine phosphatase 1B inhibitors from *Morus* root bark [J]. Bioorg Med Chem Lett, 2006, 16: 1426-1429.
- 9 Ma YP, Li N, Gao J, et al. A new peroxy-multiflorane triterpene ester from the processed seeds of *Trichosanthes kirilowii* [J]. Helv Chim Acta, 2011, 94: 1881-1887.
- 10 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 Agric Food Chem, 2002, 50: 6710-6715.
- 11 Ge S, Wang DC, Xiang H, et al. Triterpenes from the fruits of *Cucurbita pepo* cv. Dayangua [J]. J Shenyang Pharm Univ (沈阳药科大学学报), 2006, 23: 10-12.
- 12 Xu J, Tan N. New lignans from *Jatropha curcas* Linn [J]. Z Naturforsch B, 2012, 67: 176.
- 13 Hao DF, Yang RP, Zhou YZ, et al. Chemical constituents of the leaves of *Crataegus pinnatifida* Bge. [J]. J Shenyang Pharm Univ (沈阳药科大学学报), 2009, 26: 282-284.
- 14 Zhao N, Yang G, Zhang Y, et al. A new 9,10-dihydrophenanthrene from *Dendrobium moniliforme* [J]. Nat Prod Res, 2016, 30: 174-179.
- 15 Li JH, Yin HL, Dong JX. Phenylpropanoids from *Solanum su-*

- rattense[J]. Mil Med Sci(军事医学),2013,37:130-134.
- 16 Pendota SC, Aderogba MA, Ndhala AR, et al. Antimicrobial and acetylcholinesterase inhibitory activities of *Buddleja salviifolia* (L.) Lam. leaf extracts and isolated compounds[J]. J Ethnopharmacol,2013,148:515-520.
- 17 Wei X, Li Y, Li M, et al. The protective effects of *Sauropus spatulifolius* on acute lung injury induced by lipopolysaccharide[J]. J Sci Food Agric,2018,98:4420-4426.
- 18 Wang XQ, Xiong ZZ, Qu AT. Chemical constituents from *Oxytropis myriophylla* [J]. Chin Trad Pat Med(中成药), 2021,43:2081-2086.
- 19 Lei J, Chen P, Xu XD, et al. Chemical constituents of the stem of *Acanthopanax sessiliflorus* (Rupr. Et Maxim.) seem [J]. Chin Pharm J(中国药理学杂志),2014,49:1595-1598.
- 20 Pauli GF. Higher order and substituent chemical shift effects in the proton NMR of glycosides[J]. J Nat Prod,2000,63:834-838.
- 21 El-Sayed NH, Awaad AS, Hifnawy MS, et al. A flavonol triglycoside from *Chenopodium murale* [J]. Phytochemistry, 1999,51:591-593.
- 22 Costa SS, Jossang A, Bodo B. 4''''-Acetylsagittatin A, a kaempferol triglycoside from *Kalanchoe streptantha*[J]. J Nat Prod,1996,69:327-329.
- 23 Wang HB, Yang GH, Wu SH, et al. Chemical studies on *Russula rosacea*[J]. Acta Pharm Sin(药理学学报),1994,29:39-43.
- 24 Ramalheite C, Lopes D, Mulhovo S, et al. New antimalarials with a triterpenic scaffold from *Momordica balsamina* [J]. Bioorg Med Chem,2010,18:5254-5260.
- 25 Wang H, Li JL, Li WJ, et al. Chemical constituents of *Momordica charantia*[J]. Chin J Exper Trad Med Form(中国实验方剂学杂志),2011,17:54-57.
- 26 Zheng GM, Wei XY, Xu LX, et al. Chemical constituents from pericarp of longan fruits [J]. Chin Tradit Herb Drugs(中草药),2011,42:1485-1489.
- 27 Sun J, Han LJ, Yang RY, et al. Studies on chemical constituents of *Laurencia Tristicha* (II) [J]. Chin J Chin Mater Med(中国中药杂志),2007,32:2610-2612.
- 28 Cai SW, Liu F. Isolation and identification of chemical constituents from *Epimedium brevicornu* Maxim [J]. Tianjin J Trad Chin Med(天津中医药),2016,33:114-117.
- 29 Du JL, Jin YS, Qiao LM, et al. Chemical investigation of *Ervatamia yunnanensis* [J]. Chem Nat Compd,2010,46:459-461.
- 30 Tan JJ, Jiang SH, Zhu DY. Studies on the chemical constituents of *Pleurospermum lindleyanum* [J]. Nat Prod Res Dev(天然产物研究与开发),2005,17:267-271.
- 31 Huang YY, Ma GX, Yang JS, et al. Chemical constituents of *Maytenus guangxiensis*[J]. Chin Pharm J(中国药理学杂志), 2021,56:457-461.