

## 苦瓜茎叶的化学成分研究

杨振容<sup>1</sup>, 成睿珍<sup>1</sup>, 李 玥<sup>2</sup>, 赵 静<sup>2</sup>, 张丽娟<sup>2</sup>, 宋新波<sup>2\*</sup>

1. 天津市滨海新区塘沽中医医院, 天津 300451

2. 天津中医药大学, 天津 300193

**摘要:** 目的 研究苦瓜茎叶的化学成分, 为进一步开发利用苦瓜茎叶提供依据。方法 采用反复硅胶柱色谱、反相 ODS 柱色谱、Sephadex LH-20 等柱色谱进行分离纯化, 通过波谱数据鉴定化合物结构。结果 分离得到 1 种倍半萜和 2 种葫芦烷三萜, 分别鉴定为催吐萝芙叶醇 (1)、kuguacin J (2)、3,23(R)-二羟基-7-乙氧基-19-醛基-5,24-二烯醇 (3)。结论 化合物 1 为首次从该植物中分离得到, 化合物 3 为新化合物, 命名为 7-乙基苦瓜素 I。

**关键词:** 苦瓜茎叶; 苦瓜三萜; 催吐萝芙叶醇; kuguacin J; 3,23(R)-dihydroxycucurbita-7-ethoxy-5,24-dien-19-al

**中图分类号:** R284.1 **文献标志码:** A **文章编号:** 1674-5515(2013)05-0665-03

**DOI:** 10.7501/j.issn.1674-5515.2013.05.002

## Chemical constituents in fresh vines and leaves of *Momordica charantia*

YANG Zhen-rong<sup>1</sup>, CHENG Rui-zhen<sup>1</sup>, LI Yue<sup>2</sup>, ZHAO Jing<sup>2</sup>, ZHANG Li-juan<sup>2</sup>, SONG Xin-bo<sup>2</sup>

1. Tangu Chinese Medicine Hospital of Tianjin Binhai New Area, Tianjin 300451, China

2. Tianjin University of Traditional Chinese Medicine, Tianjin 300193, China

**Abstract: Objective** To study the chemical constituents from the fresh vines and leaves of *Momordica charantia*, and to provide a basis for the further development and utilization of bitter melon whole plant. **Methods** The chemical constituents were isolated and purified by chromatography on silica gel, ODS silica gel, and Sephadex LH-20 columns, and their structures were determined by spectral data. **Results** One sesquiterpene and two cucurbitane triterpenoids were obtained and they were identified as vomifoliol (1), kuguacin J (2), and 3,23(R)-dihydroxycucurbita-7-ethoxy-5,24-dien-19-al (3). **Conclusion** Compound 1 is isolated from *M. charantia* for the first time and compound 3 is a new compound named 7-ethyl momordicine I.

**Key words:** *Momordica charantia* Linn.; cucurbitane triterpenoid; vomifoliol; kuguacin J; 3,23(R)-dihydroxycucurbita-7-ethoxy-5,24-dien-19-al

苦瓜 *Momordica charantia* Linn. 为葫芦科苦瓜属植物, 为一年生攀援状柔弱草本, 多分枝, 茎、枝被柔毛。广泛栽培于世界热带到温带地区。我国南北均普遍栽培。果味甘苦, 主作蔬菜, 也可糖渍; 成熟果肉和假种皮也可食用; 根、茎叶及果实入药, 有清热解毒的功效<sup>[1-3]</sup>。Chen 等<sup>[4-5]</sup>已经从苦瓜茎叶和根中分离出了约 20 种新苦瓜三萜。本研究分离得到了 1 种倍半萜和 2 种葫芦烷三萜, 通过 <sup>1</sup>H-NMR、<sup>13</sup>C-NMR、HSQC、HMBC、NOESY、<sup>1</sup>H-<sup>1</sup>H COSY 分别鉴定为催吐萝芙叶醇 (1)、kuguacin J (2) 和 3,23(R)-二羟基-7-乙氧基-19-醛基-5,24-二烯醇 (3), 其中化合物 3 为新化合物, 命名为 7-乙基苦瓜素 I, 其结构式及主要 HMBC 相关见图 1。催吐萝芙叶醇

为首次从该植物中分离得到, 并首次报道了 kuguacin J 在 CDCl<sub>3</sub> 中的光谱数据。

### 1 仪器与材料

Agilent 1290 UPLC-DAD-ESI-MS (美国 Agilent 公司); ESI-Q-TOF 高分辨质谱仪、Bruker AV-400 型核磁共振仪 (瑞士 Bruker 公司); 正相柱色谱用硅胶 (100~200 目, 青岛海洋化工厂); 反相 ODS C<sub>18</sub> 柱 (30 cm×2 cm, 50 μm, 日本 YMC 公司); Sephadex LH-20 柱 (60 cm×3 cm, 20~100 μm, 美国 Pharmacia 公司)。

石油醚、二氯甲烷、醋酸乙酯、甲醇、乙腈、丙酮、冰醋酸等所用试剂色谱纯或分析纯, 购于天津康科德科技有限公司。

收稿日期: 2013-07-03

作者简介: 杨振容 (1984—), 女, 药剂师, 研究方向为天然药物化学与制剂。Tel: 13752303753 E-mail: lhg-0209a@163.com

\*通信作者 宋新波, 教授, 研究员, 研究方向为天然药物化学与制剂。E-mail: songxinbo@tjucm.edu.cn

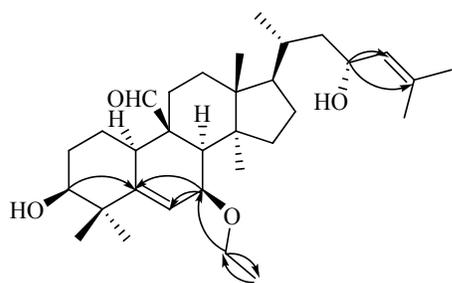


图1 7-乙基苦瓜素 I 的主要 HMBC 相关

Fig. 1 HMBC correlations of 7-ethyl momordicine I

苦瓜茎叶 2011 年 11 月收集于天津市红旗路农贸市场, 由天津中医药大学张丽娟教授鉴定为苦瓜的茎叶。

## 2 提取与分离

将鲜苦瓜果期茎叶 50 kg 用 600 L 80%乙醇提取 3 次, 每次 2 h。合并提取液, 减压浓缩至小体积。使用 2 倍浸膏体积石油醚萃取 2 次, 舍去萃取液。残留物用醋酸乙酯萃取, 浓缩, 用硅胶柱色谱分离, 用二氯甲烷-甲醇(100:1~10:1)梯度洗脱, 得到 5 个流分 Fr.1~Fr.5。流分 Fr.2 继续用石油醚-醋酸乙酯(10:1~1:1)系统分离。得到的石油醚-醋酸乙酯(5:1)部分, 再经反相 ODS C<sub>18</sub> 柱色谱分离, 使用甲醇-水(50:50~90:10)梯度洗脱, 得到化合物 1、2 的流分, 再经 LH-20 分离、甲醇重结晶得到化合物 1 (40 mg)、化合物 2 (30 mg); 流分石油醚-醋酸乙酯(3:1)部分再经反相 ODS C<sub>18</sub> 柱色谱分离, 用甲醇-水(50:50~90:10)梯度洗脱, 得到化合物 3 的流分, 再经 LH-20 柱甲醇体系分离, 得到化合物 3 (25 mg)。

## 3 结构鉴定

化合物 1: 淡黄色固体(甲醇)。ESI-MS  $m/z$ : 225.1 [M+H]<sup>+</sup>, 247.1 [M+Na]<sup>+</sup>, 分子式为 C<sub>13</sub>H<sub>20</sub>O<sub>3</sub>; <sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ: 1.01 (3H, s, CH<sub>3</sub>-12), 1.08 (3H, s, CH<sub>3</sub>-11), 1.29 (3H, d,  $J=6.4$  Hz, CH<sub>3</sub>-10), 1.89 (3H, s, CH<sub>3</sub>-13), 2.25 (1H, d,  $J=16.9$  Hz, H-3a), 2.45 (1H, d,  $J=16.9$  Hz, H-3b), 4.41 (1H, m, H-9), 5.81 (1H, m, H-7), 5.84 (1H, m, H-8), 5.90 (1H, m, H-5); <sup>13</sup>C-NMR (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ: 78.9 (C-1), 41.0 (C-2), 49.6 (C-3), 195.5 (C-4), 127.9 (C-5), 162.2 (C-6), 129.0 (C-7), 135.7 (C-8), 68.1 (C-9), 23.7 (C-10), 24.0 (C-11), 23.0 (C-12), 18.8 (C-13)。以上数据与文献报道<sup>[6]</sup>基本一致, 故鉴定化合物 1

为催吐萝芙叶醇。

化合物 2: 白色粉末(二氯甲烷)。ESI-MS  $m/z$ : 477.3 [M+Na]<sup>+</sup>, 分子式为 C<sub>30</sub>H<sub>46</sub>O<sub>3</sub>; <sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ: 9.78 (1H, s, H-19), 6.13 (1H, d,  $J=15.6$  Hz, H-24), 5.92 (1H, d,  $J=5.6$  Hz, H-6), 5.63 (1H, m, H-23), 4.87 (2H, s, H-26), 4.00 (1H, d,  $J=5.6$  Hz, H-7), 3.58 (1H, brs, H-3), 2.54 (1H, dd,  $J=12.8, 4.0$  Hz, H-10), 2.09 (1H, s, H-8), 1.85 (3H, s, H-27), 1.25 (3H, s, H-29), 1.07 (3H, s, H-28), 0.92 (3H, d,  $J=6.4$  Hz, H-20), 0.90 (3H, s, H-18), 0.76 (3H, s, H-30); <sup>13</sup>C-NMR (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ: 21.8 (C-1), 29.6 (C-2), 76.8 (C-3), 42.0 (C-4), 146.0 (C-5), 124.4 (C-6), 66.7 (C-7), 48.2 (C-8), 50.5 (C-9), 37.2 (C-10), 24.0 (C-11), 29.6 (C-12), 46.0 (C-13), 48.6 (C-14), 35.3 (C-15), 28.2 (C-16), 50.7 (C-17), 15.5 (C-18), 208.7 (C-19), 37.2 (C-20), 19.4 (C-21), 40.3 (C-22), 129.8 (C-23), 134.9 (C-24), 142.8 (C-25), 114.8 (C-26), 19.4 (C-27), 27.6 (C-28), 26.0 (C-29), 18.6 (C-30)。以上数据与文献报道<sup>[5]</sup>基本一致, 故鉴定化合物 2 为 kuguacin J。

化合物 3: 白色粉末(二氯甲烷)。ESI-Q-TOF  $m/z$ : 523.382 3 [M+Na]<sup>+</sup>, 分子式为 C<sub>32</sub>H<sub>52</sub>O<sub>4</sub>; <sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ: 9.76 (1H, s, H-19), 5.90 (1H, d,  $J=4.4$  Hz, H-6), 5.07 (1H, d,  $J=8.8$  Hz, H-24), 4.05 (1H, m, H-23), 3.99 (1H, d,  $J=4.4$  Hz, H-7), 3.58 (1H, brs, H-3), 3.51 (1H, qd,  $J_1=J_2=6.8$  Hz, CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 3.27 (1H, qd,  $J_1=J_2=6.8$  Hz, CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 2.53 (1H, brd,  $J=13.2$  Hz, H-10), 2.06 (1H, s, H-8), 1.75 (3H, s, H-26), 1.67 (3H, s, H-27), 1.17 (3H, t,  $J=6.8$  Hz, CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 0.96 (3H, d,  $J=6.4$  Hz, H-21), 1.27 (3H, s, H-29), 1.06 (3H, s, H-28), 0.91 (3H, s, H-30), 0.76 (3H, s, H-18); <sup>13</sup>C-NMR (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ: 23.6 (C-1), 32.4 (C-2), 76.2 (C-3), 42.7 (C-4), 145.4 (C-5), 123.9 (C-6), 72.8 (C-7), 49.9 (C-8), 50.8 (C-9), 36.5 (C-10), 25.9 (C-11), 31.9 (C-12), 45.4 (C-13), 47.5 (C-14), 34.6 (C-15), 29.7 (C-16), 47.7 (C-17), 15.5 (C-18), 207.9 (C-19), 34.1 (C-20), 21.2 (C-21), 45.3 (C-22), 66.2 (C-23), 133.7 (C-24), 127.7 (C-25), 19.2 (C-26), 28.4 (C-27), 27.4 (C-28), 29.1 (C-29), 18.5 (C-30), 63.0 (C-OCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 41.3

(C-OCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>)。根据 HSQC 先确定  $\delta_{\text{H}}$  3.51、3.27 都连在  $\delta_{\text{C}}$  63.0 上,  $\delta_{\text{H}}$  1.17 的 3 个 H 连在  $\delta_{\text{C}}$  41.3 上, 且耦合常数均为 6.8 Hz; 再根据 HMBC 两个 C 上 H 均与对方的 C 相关, 故推测存在一个连氧乙基。根据化合物 **3** 氢谱和碳谱数据与 3,7,23-trihydroxycucurbita-5,24-dien-19-al<sup>[7]</sup> 较为相似, 质谱和核磁信号显示化合物 **3** 仅比已报道的该化合物多一个连氧乙基。根据 HSQC、HMBC 先确定  $\delta_{\text{C}}$  76.2 上的 H ( $\delta_{\text{H}}$  3.56) 与 C-5 ( $\delta_{\text{C}}$  145.4) 相关, 且不与 C-6 ( $\delta_{\text{C}}$  123.9) 相关, 故将  $\delta_{\text{C}}$  76.2 和  $\delta_{\text{H}}$  3.56 归属为 3 位;  $\delta_{\text{C}}$  72.8 上的 H ( $\delta_{\text{H}}$  3.99) 与 C-5 ( $\delta_{\text{C}}$  145.4) 和 C-6 ( $\delta_{\text{C}}$  123.9) 同时相关, 故将  $\delta_{\text{C}}$  72.8 和  $\delta_{\text{H}}$  3.99 归属为 7 位, 同时 7 位  $\delta_{\text{H}}$  3.99 还与 -OCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub> ( $\delta_{\text{C}}$  63.0) 相关;  $\delta_{\text{C}}$  66.2 上的 H ( $\delta_{\text{H}}$  4.05) 与 C-24 ( $\delta_{\text{C}}$  133.7) 和 C-25 ( $\delta_{\text{C}}$  127.7) 同时相关, 故将  $\delta_{\text{C}}$  66.2 和  $\delta_{\text{H}}$  4.05 归属为 23 位, 说明 -OCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub> 连在 7 位上。根据 NOESY 显示如下相关: CH<sub>3</sub>-30 与 H-7、10, CH<sub>3</sub>-28 与 H-3、10, 说明 H-3、7、10 与 CH<sub>3</sub>-28 均为  $\alpha$  构型。H-20 与 H-23 相关, 为  $\beta$  构型, 故可知 OH-23 为 R 构型。综上所述, 确定化合物 **3** 为 3,23(R)-二羟基-7-乙氧基-19-醛基-5,24-二

烯醇, 命名为 7-乙基苦瓜素-I, 为新化合物。

#### 参考文献

- [1] 中国科学中国植物志编辑委员会. 中国植物志 [M]. 第 73(1)卷. 北京: 科学出版社, 1986: 189.
- [2] Cao J Q, Zhang B Y, Zhao Y Q. A New cucurbitane triterpene in acid-treated ethanol extract from *Momordica charantia* [J]. *Chin Herb Med*, 2013, 5(3): 234-236.
- [3] 李雯, 陈燕芬, 吴楠, 等. 苦瓜叶的化学成分研究 [J]. *中草药*, 2012, 43(9): 1712-1715.
- [4] Chen J, Tian R, Qiu M, et al. Trinorcucurbitane and cucurbitane triterpenoids from the roots of *Momordica charantia* [J]. *Phytochemistry*, 2008, 69(4): 1043-1048.
- [5] Chen J C, Liu W Q, Lu L, et al. Kuguacins F-S, cucurbitane triterpenoids from *Momordica charantia* [J]. *Phytochemistry*, 2009, 70(1): 133-140.
- [6] Hammami S, Ben J H, Bergaoui A, et al. Isolation and structure elucidation of a flavanone, a flavanone glycoside and vomifoliol from *Echiochilon fruticosum* growing in Tunisia [J]. *Molecules*, 2004, 9(7): 602-608.
- [7] Abe M, Matsuda K. Feeding deterrents from *Momordica charantia* leaves to cucurbitaceous feeding beetle species [J]. *Appl Entomol Zool*, 2000, 35(1): 143-149.