

## • 实验研究 •

## 苦瓜茎叶醋酸乙酯部位的化学成分研究

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 研究苦瓜茎叶醋酸乙酯部位的化学成分, 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, 并根据波谱数据鉴定化合物的结构。结果 分离得到 3 种苦瓜三萜, 分别鉴定为苦瓜素 I (1)、kuguacin N (2)、3,7-二羟基-23(R)-乙氧基-19-醛基-5,24-二烯醇 (3)。结论 化合物 3 为新化合物, 命名为 23-乙基苦瓜素 I。

**关键词:** 苦瓜; 苦瓜三萜; 苦瓜素 I; kuguacin N; 3,7-二羟基-23(R)-乙氧基-19-醛基-5,24-二烯醇 (23-乙基苦瓜素 I)

中图分类号: R284.1

文献标志码: A

文章编号: 1674-5515(2014)04-0346-03

DOI: 10.7501/j.issn.1674-5515.2014.04.004

## Chemical constituents in ethyl acetate fraction from 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. Tanggu Chinese Medicine Hospital of Tianjin Binhai New Area, Tianjin 300451, China

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

**Abstract: Objective** To investigate the chemical constituents in ethyl acetate fraction from the fresh vines and leaves of *Momordica charantia*, so as to provide a basis for the further development and utilization. **Methods** Chemical constituents were isolated and purified by chromatography on silica gel and octadecylsilanized (ODS) silica gel columns, and the structures were identified on the basis of spectroscopic data. **Results** Three cucurbitane triterpenoids were isolated and they were identified as momordicine I (1), kuguacin N (2), and 3,7-dihydroxycucurbita-23(R)-ethoxy-5,24-dien-19-al (3). **Conclusion** Compound 3 is a new compound named 23-ethyl momordicine I.

**Key words:** *Momordica charantia* L.; cucurbitane triterpenoid; momordicine I; kuguacin N; 3,7-dihydroxycucurbita-23(R)-ethoxy-5,24-dien-19-al (23-ethyl momordicine I)

苦瓜 *Momordica charantia* L. 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。本课题组在先前的研究中<sup>[6]</sup>, 分离得到 1 种新的葫芦烷三萜 7-乙基苦瓜素 I, 在此基础上又分离得到 3 种苦瓜三萜,

通过波谱数据分别鉴定为苦瓜素 I (1)、kuguacin N (2)、3,7-二羟基-23(R)-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 23-乙基苦瓜素 I, 其结构式及主要 HMBC 相关见图 1。

### 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); 反相 ODS C<sub>18</sub> 柱 (30 cm×2 cm, 50 μm, 日本 YMC 公司); Sephadex

收稿日期: 2013-12-27

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@tjutcm.edu.cn

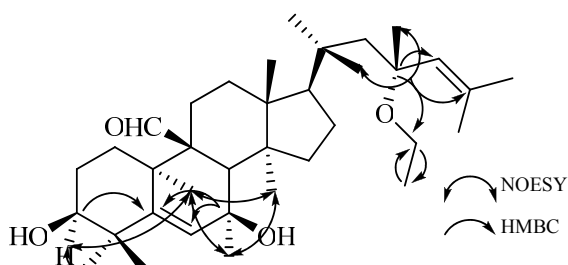


图1 化合物3的主要 NOESY 和 HMBC 相关

Fig. 1 NOESY and HMBC correlations of compound 3

LH-20 柱 (60 cm×3 cm, 20~100 μm, 美国 Pharmacia 公司); 正相柱色谱用硅胶 (100~200 目, 青岛海洋化工厂); 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。

实验材料苦瓜茎叶于 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 *Momordica charantia* L. 的茎叶。

## 2 提取与分离

鲜苦瓜果期茎叶 50 kg, 80%乙醇 600 L 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, 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.3 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 (2:1) 部分, 再经反相 ODS C<sub>18</sub> 柱色谱分离, 甲醇-水 (50:50~90:10) 梯度洗脱, 得到化合物 1、2 的流分, 再经甲醇重结晶得到化合物 1 (300 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, 甲醇-水 (50:50~90:10) 梯度洗脱, 得到化合物 3 的流分, 再经 Sephadex LH-20 柱甲醇体系分离, 得到化合物 3 (28 mg)。

## 3 结构鉴定

化合物 1: 白色粉末 (甲醇), ESI-MS  $m/z$ : 495.4  $[M+Na]^+$ , 相对分子质量为 472.4, 分子式为 C<sub>30</sub>H<sub>48</sub>O<sub>4</sub>。<sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CD<sub>3</sub>OD) δ: 9.88 (1H, s, H-19), 5.91 (1H, d,  $J=4.0$  Hz, H-6), 5.16 (1H, d,  $J=8.8$  Hz, H-24), 4.41 (1H, dt,  $J_1=J_2=8.8$  Hz,  $J_3=3.2$  Hz, H-23), 4.00 (1H, d,  $J=5.2$  Hz, H-7), 3.55 (1H, br s, H-3), 2.58 (1H, m, H-10), 2.40 (1H, m, H-8), 1.98 (1H, m,

H-20), 1.70、1.67 (6H, s, CH<sub>3</sub>-26、27), 1.00 (3H, d,  $J=6.4$  Hz, CH<sub>3</sub>-21), 1.25、1.08、0.93、0.82 (12 H, s, CH<sub>3</sub>-29、28、18、30); <sup>13</sup>C-NMR (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ: 22.2 (C-1), 30.3 (C-2), 77.1 (C-3), 42.3 (C-4), 147.3 (C-5), 124.0 (C-6), 66.9 (C-7), 50.8 (C-8), 50.6 (C-9), 37.7 (C-10), 23.3 (C-11), 29.8 (C-12), 46.8 (C-13), 49.0 (C-14), 35.6 (C-15), 28.6 (C-16), 51.3 (C-17), 15.3 (C-18), 209.7 (C-19), 33.7 (C-20), 19.3 (C-21), 45.6 (C-22), 66.6 (C-23), 133.4 (C-24), 130.5 (C-25), 18.8 (C-26), 26.0 (C-27), 25.9 (C-28), 27.8 (C-29), 18.1 (C-30)。以上数据与文献报道<sup>[7]</sup>对照基本一致, 故化合物 1 鉴定为苦瓜素 I。

化合物 2: 白色粉末 (二氯甲烷), ESI-MS  $m/z$ : 493.3  $[M+Na]^+$ , 相对分子质量为 470.3, 分子式为 C<sub>30</sub>H<sub>46</sub>O<sub>4</sub>。<sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ: 9.74 (1H, s, H-19), 6.07 (1H, s, H-24), 5.92 (1H, d,  $J=4.4$  Hz, H-6), 3.99 (1H, d,  $J=6.0$  Hz, H-7), 3.59 (1H, brs, H-3), 2.51 (1H, brs, H-10), 2.49 (1H, brs, H-8), 2.10 (1H, m, H-20), 1.91、2.16 (6H, s, CH<sub>3</sub>-26、27), 0.94 (3H, d,  $J=7.2$  Hz, CH<sub>3</sub>-21), 1.26、1.08、0.95、0.78 (12H, s, CH<sub>3</sub>-29、28、18、30); <sup>13</sup>C-NMR (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ: 21.8 (C-1), 29.9 (C-2), 75.7 (C-3), 41.8 (C-4), 145.7 (C-5), 124.3 (C-6), 65.7 (C-7), 50.7 (C-8), 52.1 (C-9), 36.9 (C-10), 22.7 (C-11), 29.5 (C-12), 45.8 (C-13), 48.4 (C-14), 34.9 (C-15), 28.1 (C-16), 50.7 (C-17), 15.5 (C-18), 208.1 (C-19), 33.5 (C-20), 20.1 (C-21), 51.9 (C-22), 200.7 (C-23), 124.9 (C-24), 154.1 (C-25), 18.1 (C-26), 25.9 (C-27), 27.4 (C-28), 26.2 (C-29), 18.2 (C-30)。以上数据与文献报道<sup>[4]</sup>对照基本一致, 故化合物 2 鉴定为 kuguacin N。

化合物 3: 白色粉末 (二氯甲烷), ESI-Q-TOF  $m/z$ : 523.375 8  $[M+Na]^+$ , 相对分子质量为 500.386 6 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), 5.88 (1H, br s, H-6), 4.92 (1H, d,  $J=9.2$  Hz, H-24), 4.00 (1H, br t,  $J=9.2$  Hz, H-23), 3.96 (1H, brs, H-7), 3.56 (1H, brs, H-3), 3.46 (1H, qd,  $J_1=J_2=6.8$  Hz, H-31), 3.30 (1H, qd,  $J_1=J_2=6.8$  Hz, H-31), 2.49 (1H, br d,  $J=9.2$  Hz, H-10), 2.06 (1H, s, H-8), 1.75、1.67 (6H, s, CH<sub>3</sub>-26、27), 1.14 (3H, t,  $J=6.8$  Hz, CH<sub>3</sub>-32), 0.90 (3H, d,  $J=6.4$  Hz, CH<sub>3</sub>-21), 1.21、

1.03、0.82、0.72 (3H, s, H-29、28、30、18);  $^{13}\text{C}$ -NMR (100 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ : 21.2 (C-1), 29.0 (C-2), 76.2 (C-3), 42.3 (C-4), 145.4 (C-5), 123.8 (C-6), 66.1 (C-7), 49.8 (C-8), 50.8 (C-9), 36.6 (C-10), 23.3 (C-11), 29.0 (C-12), 47.6 (C-13), 47.9 (C-14), 34.6 (C-15), 28.4 (C-16), 49.9 (C-17), 14.9 (C-18), 207.9 (C-19), 33.1 (C-20), 19.7 (C-21), 45.3 (C-22), 74.2 (C-23), 126.6 (C-24), 135.9 (C-25), 27.3 (C-26), 20.6 (C-27), 27.4 (C-28), 27.8 (C-29), 18.0 (C-30), 62.8 (C- $\text{CH}_2\text{CH}_3$ ), 41.4 (C- $\text{CH}_2\text{CH}_3$ )。对比化合物 **3** 和化合物 **1** 的氢谱和碳谱, 可知两化合物的核磁数据具有高度相似性, 质谱和核磁信号显示化合物 **3** 仅比化合物 **1** 多一个连氧乙基。根据 HSQC 和 HMBC 先确定碳信号  $\delta$  76.2 上的 H ( $\delta$  3.56) 与 C-5 ( $\delta$  145.4) 相关, 且不与 C-6 ( $\delta$  123.8) 相关, 故将碳信号  $\delta$  76.2 和 H ( $\delta$  3.56) 归属为 C-3 位; 碳信号  $\delta$  66.1 上的 H ( $\delta$  3.96) 与 C-5 ( $\delta$  145.4) 和 C-6 ( $\delta$  123.8) 同时相关, 归属为 C-7 位; 碳信号  $\delta$  74.2 位上的 H ( $\delta$  4.00) 与 C-24 ( $\delta$  126.6)、C-25 ( $\delta$  135.9) 和  $\text{OCH}_2\text{CH}_3$  的碳信号 ( $\delta$  62.8) 同时相关, 说明  $\text{OCH}_2\text{CH}_3$  连在 C-23 位上。根据 NOESY 显示  $\text{CH}_3$ -30 与 H-7、10 相关,  $\text{CH}_3$ -28 与 H-3、10

相关, 说明 H-3、7、10 与  $\text{CH}_3$ -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。故确定化合物 **3** 为 3,7-二羟基-23(*R*)-乙氧基-19-醛基-5,24-二烯醇, 命名为 23-乙基苦瓜素 **1**, 为新化合物。

#### 参考文献

- [1] 中国科学院中国植物志编委会. 中国植物志 [M]. 第 73 卷第 1 分册. 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 H, *et al.* Trinorcucurbitane and cucurbitane triterpenoids from the roots of *Momordica charantia* [J]. *Phytochemistry*, 2008, 69(4): 1043-1048.
- [5] Chen J C, Tian R R, Qiu M H, *et al.* Kuguacins F-S, cucurbitane triterpenoids from *Momordica charantia* [J]. *Phytochemistry*, 2009, 70(1): 133-140.
- [6] 杨振容, 成睿珍, 宋新波, 等. 苦瓜茎叶化学成分研究 [J]. *现代药物与临床*, 2013, 28(5): 665-667.
- [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.