

# 苦瓜水溶性部位化学成分的研究

田宝泉, 杨益平, 何直升\*, 叶 阳\*

(中国科学院上海生命科学院药物研究所 新药研究国家重点实验室, 上海 200031)

**摘要:**目的 为揭示苦瓜 *Momordica charantia* 生理活性的化学物质基础, 对其水溶性部位的化学成分进行了研究。方法 经聚酰胺、大孔树脂、硅胶、RP-18 和 Sephadex LH-20 反复柱色谱分得并通过波谱分析鉴定了 7 个化合物。结果 分别为: 1, 2, 3, 4-四氢-1-甲基- $\beta$ -咔啉-3-羧酸 (1, 2, 3, 4-tetrahydro-1-methyl- $\beta$ -carboline-3-carboxylic acid, I)、腺苷 (adenosine, II)、核黄素 (riboflavine, III)、苦瓜苷 A (momordicoside A, IV)、苯丙氨酸 (phenylalanine, V)、甘露醇 (mannitol, VI)、对羟基苯甲酸葡萄糖酯 [1-(4-(hydroxybenzoyl)glucose, VII]。结论 化合物 I ~ III 及 VII 为首次从该植物中分得。化合物 II 具有抗心率失常和心脏镇静活性。

**关键词:** 苦瓜; 化学成分; 生物碱

中图分类号: R284.1

文献标识码: A

文章编号: 0253-2670(2005)05-0657-02

## Chemical constituents of water-soluble part of *Momordica charantia*

TIAN Bao-quan, YANG Yi-ping, HE Zhi-sheng, YE Yang

(State Key Laboratory of Drug Research, Shanghai Institute of Materia Medica, Shanghai Institute for Biological Sciences, Chinese Academy of Sciences, Shanghai 200031, China)

**Key words:** *Momordica charantia* L.; chemical constituents; alkaloids

苦瓜 *Momordica charantia* L. 为葫芦科苦瓜属植物, 主产广西、广东、海南、云南、福建等地<sup>[1]</sup>, 苦瓜不仅有良好的食用价值, 而且还有明显的药用功能。苦瓜果实性寒味苦, 有明显的清火明目、解毒、降血糖、滋养、益气、壮阳之功效<sup>[2,3]</sup>, 另外还具有抗菌防腐、堕胎、抗肿瘤等功效<sup>[4]</sup>。近年来国内外许多学者对其化学成分研究颇多, 从中分得近百种化合物, 主要有四环三萜、生物碱、糖醇、色素、甾体及其苷类。为进一步揭示苦瓜药理活性的化学物质基础, 开发其活性成分, 本实验对苦瓜进行了较为系统的化学成分研究。从水溶性部位得到 7 个化合物, 经波谱数据及理化常数推导, 分别为 1, 2, 3, 4-四氢-1-甲基- $\beta$ -咔啉-3-羧酸 (I)、腺苷 (II)、核黄素 (III)、苦瓜苷 A (IV)、苯丙氨酸 (V)、甘露醇 (VI)、对羟基苯甲酸葡萄糖酯 (VII)。其中化合物 I ~ III 及 VII 为首次从该植物中分得。化合物 II 具有抗心率失常和心脏镇静活性。

### 1 仪器和材料

Buchi-510 熔点测定仪 (温度未校正)。Jacso, Dip-181 旋光测定仪。Nicolet 750 型红外光谱仪。Brucker-AM-400 型核磁共振仪。Varian MAT-711 型质谱仪。

实验材料为采自中国海南省的苦瓜果实, 由中

国科学院上海药物研究所植物标本室沈金贵高级实验师鉴定。

### 2 提取和分离

新鲜苦瓜搅碎, 乙醇室温浸泡 3 次, 减压浓缩后, 二氯乙烷与水进行分配, 水溶液浓缩后经聚酰胺、大孔树脂、硅胶、Sephadex LH-20 和反相硅胶 RP-18 反复柱色谱得各化合物。

### 3 鉴定

化合物 I: 无色针状晶体, mp 242~244℃。分子式:  $C_{13}H_{14}N_2O_2$ 。EI-MS  $m/z$ : 230  $[M]^+$ , 215  $[M-CH_3]^+$ 。IR  $\nu_{max}^{KBr} cm^{-1}$ : 3 405, 3 250~3 300 br, 3 000, 1 643, 1 450, 740。 $^1H$ -NMR (DMSO- $d_6$ )  $\delta$ : 1.61 (3H, d,  $J=6.7$  Hz), 2.78 (1H, m), 3.17 (1H, dd,  $J=4.4, 16.0$  Hz), 3.61 (1H, dd,  $J=4.8, 12.0$  Hz), 4.52 (1H, q,  $J=4$  Hz), 7.00 (1H, dd,  $J=7.3, 7.5$  Hz), 7.09 (1H, dd,  $J=7.3, 7.5$  Hz), 7.34 (1H, d,  $J=7.8$  Hz), 7.45 (1H, d,  $J=7.7$  Hz), 11.1 (1H, s)。 $^{13}C$ -NMR (DMSO- $d_6$ )  $\delta$ : 16.9 (q), 23.2 (t), 48.9 (d), 57.5 (d), 106.7 (s), 111.2 (s), 118.0 (d), 118.8 (d), 121.3 (d), 126.1 (s), 132.0 (s), 136.3 (s), 169.3 (s)。以上光谱数据与文献报道一致<sup>[5]</sup>, 故确定化合物 I 为: 1, 2, 3, 4-四氢-1-甲基- $\beta$ -咔啉-3-羧酸。

化合物Ⅱ:无色粒晶(甲醇),mp 234~236℃。分子式为: $C_{10}H_{13}N_5O_4$ 。光谱数据与文献报道基本一致<sup>[6]</sup>,确定化合物Ⅱ为腺苷。

化合物Ⅲ:黄色粉末,mp 257~260℃。分子式为: $C_{17}H_{20}N_4O_6$ 。ESI-MS  $m/z$ : 377 $[M+H]^+$ , EI-MS  $m/z$ : 242 $[M-\text{核糖醇基}]^+$ , 相对分子质量确定为 376。IR  $\nu_{\max}^{KBr}$   $cm^{-1}$ : 1 620  $cm^{-1}$  处有 HN-CO-NH 基团的特征吸收。<sup>1</sup>H-NMR (DMSO- $d_6$ )  $\delta$ : 11.33 (1H, s, H-3), 7.92 (1H, s, H-6), 7.89 (1H, s, H-9), 2.40 (1H, s, CH<sub>3</sub>-7), 2.47 (1H, s, CH<sub>3</sub>-8), 4.94 (1H, dd,  $J=12.0$  Hz, overlap-H-1'), 4.63 (1H, dd,  $J=12.0$ , 4.4 Hz, H-1'), 3.63 (1H, m, H-2'), 4.26 (1H, m, H-3'), 3.64 (1H, m, H-4'), 3.63 (overlap, dd, H-5') 3.48 (overlap, dd, H-5')。<sup>13</sup>C-NMR (DMSO- $d_6$ )  $\delta$ : 155.4 (C-2, s), 159.9 (C-4, s), 130.5 (C-6, d), 130.0 (C-7, s), 135.6 (C-8, s), 117.3 (C-9, d), 133.9 (C-11, s), 145.8 (C-12, s), 150.8 (C-13, s), 136.7 (C-14, s), 20.6 (CH<sub>3</sub>-7, q), 18.6 (CH<sub>3</sub>-8, q), 47.1 (C-1', t), 68.7 (C-2', d), 73.4 (C-3', d), 72.7 (C-4', d), 63.3 (C-5', t)。HMBC (C→H): C-6→CH<sub>3</sub>-7; C-7→H-9, CH<sub>3</sub>-8; C-8→H-6, CH<sub>3</sub>-7→CH<sub>3</sub>-8; C-9→CH<sub>3</sub>-7, CH<sub>3</sub>-8; C-11→H-6, H-1; C-12→H-9, CH<sub>3</sub>-7; C-13→H-1'; C-14→H-3; CCH<sub>3</sub>-7→H-6, H-9; CCH<sub>3</sub>-8→H-9; C-2'→H-3'; C-3'→H-4'; C-4'→H-3', H-5', 结合文献,确定化合物Ⅲ为核黄素<sup>[7,8]</sup>。

化合物Ⅶ:白色簇晶,mp 232℃。分子式为: $C_{13}H_{16}O_8$ 。ESI-MS  $m/z$ : 323 $[M+Na]^+$ ; <sup>1</sup>H-NMR (DMSO- $d_6$ )  $\delta$ : 3.15—3.87 (6H, m), 5.62 (1H, d,  $J=7.5$  Hz, 芳香质子), 6.85 (2H, d,  $J=8.5$  Hz), 7.86 (2H, d,  $J=8.6$  Hz)。<sup>13</sup>C-NMR (DMSO- $d_6$ )  $\delta$ : 60.5 (C-6'), 69.5 (C-4'), 72.4 (C-2'), 76.4 (C-3'),

77.8 (C-5'), 94.5 (C-1'), 115.3 (C-3, 5), 119.7 (C-1), 131.8 (C-2, 6), 162.3 (C-4), 164.3 (-COO-)。以上光谱数据与文献报道一致<sup>[9]</sup>,确定化合物Ⅶ为对羟基苯甲酸葡萄糖酯。

另外,还分到并鉴定了三萜苷苦瓜苷 A (Ⅳ)<sup>[10]</sup>, 苯丙氨酸(V)和<sup>[11]</sup>甘露醇(Ⅵ)<sup>[12]</sup>。

#### References:

- [1] Jiangsu New Medical College. *Dictionary of Chinese Materia Medica* (中药大辞典) [M]. Shanghai: Shanghai Scientific and Technical Publishers, 1986.
- [2] Ishikawa T. Steam volatile constituents from seed oils of *Momordica charantia* L. [J]. *Nihon Daigaku Kogakubu Kiyo Bunrui A*, 1985(26): 165-173.
- [3] Zhu Z J, Zhong Z C, Luo Z Y, *et al.* Studies on the active constituents of *Momordica charantia* L. [J]. *Acta Pharm Sin* (药学报), 1990, 25(12): 898-903.
- [4] Qin M J, He W X, Guo Y H. The progress in studies on the chemical composition and pharmacodynamics of *Momordica charantia* L. [J]. *Lishizhen Med Mater Med Res* (时珍国药研究), 1997, 8(6): 558-559.
- [5] Brossi A, Focella A, Teitel S, *et al.* Alkaloids in Mammalian. Tissues 3. Condensation of L-tryptophan and L-5-hydroxytryptophan with formaldehyde and acetaldehyde [J]. *J Med Chem*, 1973, 16: 418-420.
- [6] Robins M J, Hansske F, Wnuk S F, *et al.* Nucleic acid related compounds 66. Improved syntheses of 5'-chloro-5'-deoxy- and 5'-aryl (or alkyl)-5'-thionucleosides [J]. *Can J Chem*, 1991, 69: 1468-1474.
- [7] Breitmaier E, Voelter W. <sup>13</sup>C-NMR spectroscopy 5 [M]. 2nd ed. New York: Verlag Chemie, 1978.
- [8] Maslenikova E M. *Vitamins* [M]. Moscow: Meditsina, 1974.
- [9] Tabata M, Umetani Y, Oya M, *et al.* Glucosylation of phenolic compounds by plant cell cultures [J]. *Phytochemistry*, 1988, 27: 809.
- [10] Okabe H, Miyahara Y, Yamauchi T, *et al.* Studies on the constituents of *Momordica charantia* L. I. Isolation and characterization of momordicosides A and B glucosides of pentahydroxy-cucurbitane triterpene [J]. *Chem Pharm Bull*, 1980, 28: 2753.
- [11] Charless J P. *Aldrich Library of <sup>13</sup>C and <sup>1</sup>H FT NMR Spectra* [M]. New York: Purdue University Press, 1992.
- [12] Li X W, Yin J Y, Fan B, Yan J H. Studies on the chemical constituents of *Arisaema amurense* [J]. *Chin Pharm J* (中国药杂志), 2001, 36(2): 89-91.

## 热分析方法研究人参皂苷 Rg<sub>3</sub> 对映异构体的热特征

卢丹, 刘金平, 赵莹, 李平亚\*

(吉林大学再生医学科学研究所, 吉林 长春 130021)

人参皂苷 Rg<sub>3</sub> (ginsenoside Rg<sub>3</sub>) 是从五加科植物人参 *Panax ginseng* C. A. Meyer 中分离出的天然三萜皂苷, 人参皂苷 Rg<sub>3</sub> 在自然界中存在 C<sub>20</sub> 位两

种对映异构体: 20(S)-人参皂苷 Rg<sub>3</sub> 和 20(R)-人参皂苷 Rg<sub>3</sub>。近年来, 国内外学者对其进行了深入研究, 发现两者均具有抗肿瘤<sup>[1~4]</sup>、抗病毒<sup>[5]</sup>等生物活