

苦瓜化学成分的研究

潘 辉¹, 赵余庆^{1,2*}

(1. 辽宁中医药大学, 辽宁 沈阳 110032; 2. 沈阳药科大学, 辽宁 沈阳 110016)

摘 要:目的 研究葫芦科苦瓜属植物苦瓜 *Momordica charantia* 的未成熟果实的化学成分。方法 采用树脂柱纯化, 硅胶柱色谱进行分离纯化, 通过理化常数和光谱分析鉴定化合物的结构。结果 从苦瓜的乙醇提取物中分离、鉴定了5个化合物的结构, 分别是日耳曼醇乙酸酯(germanicyl acetate, I)、苦瓜皂苷元 I (aglycone of momordicoside I, II)、苦瓜皂苷元 L (aglycone of momordicoside L, III)、苦瓜苷(charantin, IV)、 β -谷甾醇(β -sitosterol, V)。结论 化合物 I 为首次从苦瓜属植物中分离得到, 化合物 II 为首次从苦瓜中分离得到新的天然产物, 化合物 III 为国内首次从苦瓜中分离得到。

关键词: 苦瓜; 大孔吸附树脂; 苦瓜皂苷

中图分类号: R284.1

文献标识码: A

文章编号: 0253-2670(2007)01-0009-03

Chemical constituents in immature fruits of *Momordica charantia*

PAN Hui, ZHAO Yu-qing

(1. Liaoning University of Traditional Chinese Medicine, Shenyang 110032, China; 2. Sheyang Pharmaceutical University, Shenyang 110016, China)

Abstract: **Objective** To study the chemical constituents in the immature fruits of *Momordica charantia*. **Methods** Isolation and purification were carried out by macroporous absorption resin and silica gel, and compounds were identified and elucidated by spectral and chemical methods. **Results** Ten compounds were obtained from alcohol extract and five of them were determined as germanicyl acetate (I), aglycone of momordicoside I (II), aglycone of momordicoside L (III), charantin (IV), and β -sitosterol (V). **Conclusion** For all the first time, compound I is found in the plants of *Momordica* L., compound II is found as novel natural product in this plant, and compound III is found in China.

Key words: *Momordica charantia* L.; macroporous absorption resin; momordicosides

苦瓜 *Momordica charantia* L. 为葫芦科 Cucurbitaceae 苦瓜属攀援性草本植物苦瓜的未成熟果实, 广泛分布于热带、亚热带和温带地区。苦瓜性苦味寒, 具有清热解毒、滋养强壮、降低血糖等功效^[1], 是民间常用中药, 同时也是一种常见的蔬菜。药理实验表明, 大孔树脂处理后的苦瓜皂苷提取物具有显著的降血糖作用。笔者对提取物进行了化学分离, 从中分离并鉴定出5个化合物, 分别为日耳曼醇乙酸酯(germanicyl acetate, I)、苦瓜皂苷元 I (aglycone of momordicoside I, II)、苦瓜皂苷元 L (aglycone of momordicoside L, III)、苦瓜苷(charantin, IV)、 β -谷甾醇(β -sitosterol, V)。化合物 I 为首次从苦瓜属植物中分离得到, 化合物 II 为首次从苦瓜中分离得到新的天然产物, 化合物 III 为国内首次从苦

瓜中分离得到。

1 仪器和材料

X-4 数字显示显微熔点测定仪(温度计未校正), 岛津 UV-265 型分光光度计, Bruker ARX-300 型光谱仪; 柱色谱、薄层色谱用硅胶 G、H 为青岛海洋化工厂产品; D₁₀₁ 大孔吸附树脂为天津农药股份有限公司生产; 所用试剂均为分析纯。

苦瓜干燥未成熟果实购自广东清水市场, 由辽宁中医药大学植物教研室王冰教授鉴定为 *M. charantia* L.。

2 提取与分离

苦瓜干燥未成熟果实 10 kg 经适当粉碎, 95% 乙醇回流提取 3 次, 提取液回收乙醇后用大孔吸附树脂纯化处理, 得提取物 120 g。取 50 g 经反复硅胶

柱色谱分离得到化合物 I ~ V。

3 结构鉴定

化合物 I: 白色针状结晶(丙酮), mp 275~276 °C, Liebermann-Burchard 反应呈粉红色, Molish 反应呈阴性。UV $\lambda_{\max}^{\text{MeOH}}$ nm: 204; $^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3) δ : 4.86 (1H, s, H-19), 4.48 (1H, dd, $J=9.0$, 5.8 Hz, H-3), 0.73, 0.84 ($\times 2$), 0.90, 0.93, 0.94, 1.01, 1.07 (21H, s, $7 \times \text{Me}$, 分别归属为 H-29, H-23 和 H-24, H-25, H-27, H-28, H-26, H-30); 2.05 (3H, s) 为乙酰基中甲基氢信号。 $^{13}\text{C-NMR}$ (600 MHz, CDCl_3) δ 171.0 为酰基碳信号; δ 129.7 与 142.7 为 C-19 和 C-18 的烯碳信号; δ 14.6 (C-27), 16.1 (C-25), 16.5 (C-26), 16.8 (C-24), 21.1 (C-2'), 25.2 (C-28), 27.99 (C-23), 29.2 (C-30) 和 31.3 (C-29) 为 9 个甲基碳信号; δ 32.3, 34.3, 37.1, 37.8, 40.7 和 43.3 分别归属为 C-20, C-17, C-10, C-4, C-8 和 C-14 季碳信号; δ 80.9 为 C-3 的连氧碳信号。其他碳信号分别归属为: δ 38.7 (C-1), 23.6 (C-2), 55.5 (C-5), 18.1 (C-6), 33.3 (C-7), 51.1 (C-9), 21.3 (C-11), 26.2 (C-12), 34.8 (C-13), 27.5 (C-15), 37.3 (C-16), 34.5 (C-21), 37.7 (C-22)。与文献报道的 3-O-乙酰基-齐墩果烷-18-烯-3 β -羟基 (3-O-acetyl-oleanane-18-ene-3 β -ol) (日耳曼醇乙酸酯) 碳谱数据比较, 二者基本一致^[2]。因此, 确定化合物 I 为日耳曼醇乙酸酯, 为首次从苦瓜属植物中分离得到。

化合物 II: 无色片状结晶(甲醇), mp 206~209 °C, Liebermann-Burchard 反应为紫红色, Molish 反应呈阴性。UV $\lambda_{\max}^{\text{MeOH}}$ nm: 203; $^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3) δ : 6.06 (1H, dd, $J=9.8$, 1.8 Hz), 5.65 (1H, dd, $J=9.8$, 3.6 Hz) 与 5.60 (2H, m) 为 4 个烯氢信号, 分别归属为 H-6, H-7 与 H-23, H-24; δ 0.87 ($\times 2$), 0.88, 0.90, 1.20, 1.31 ($\times 2$) 为 7 个甲基氢信号; δ 3.51 (1H, d, $J=8.3$ Hz) 与 3.67 (1H, d, $J=8.3$ Hz), 为 19-Ha 和 19-Hb; δ 3.41 (1H, br s) 归属为 H-3; 4.00 (1H, br d) 归属为 3-OH 的氢信号; $^{13}\text{C-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3): 谱图中给出 30 个碳信号, 在 δ 120-140 有 4 个烯碳信号: δ 125.1, 131.5, 131.7, 139.5, 结合氢谱中给出的 4 个烯氢信号, 分别归属为 C-23, C-7, C-6 和 C-24, 两个双键碳信号; 在 δ 70~90 存在 4 个连氧碳信号: δ 76.1 和 70.6 为 C-3, C-25 羟基碳信号, δ 79.8 和 87.5 为环氧结构碳信号, 归属于 C-19 和 C-5; δ 14.9 (C-18), 17.5 (C-21), 30.0 (C-26), 27.9 (C-27), 20.5 (C-28), 24.5 (C-29), 20.0 (C-30) 7 个甲基碳信号; 4 个

季碳信号 δ 39.0, 45.2, 45.4, 48.5 分别归属于 C-4, C-9, C-13 和 C-14。其他碳信号分别归属为: δ 18.6 (C-1), 27.3 (C-2), 51.9 (C-8), 38.8 (C-10), 23.5 (C-11), 30.7 (C-12), 33.1 (C-15), 29.8 (C-16), 49.9 (C-17), 36.1 (C-20), 37.1 (C-22)。与文献报道的苦瓜皂苷 I (momordicoside I) 的苷元碳谱及氢谱数据对照, 二者基本一致^[3]。因此, 确定化合物 II 为苦瓜皂苷元 I, 其结构为 5, 19-环氧-5 β -葫芦烷-6, 23E-二烯-3 β , 25-二羟基, 即 5, 19-epoxy-5 β -cucurbita-6, 23E-diene-3 β , 25-diol, 为首次从苦瓜中分离得到的新的天然产物。

化合物 III: 无色针状结晶(丙酮), mp 205~208 °C; Liebermann-Burchard 反应为紫红色, Molish 反应呈阴性。UV $\lambda_{\max}^{\text{MeOH}}$ nm: 203, 230; $^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3) δ : 9.73 (1H, s) 为 H-19 醛基氢信号; δ 5.90 (1H, br d, $J=4.6$ Hz), 5.57 (2H, m) 为 3 个烯氢信号, 分属于 H-6, H-23 与 H-24; δ 0.75, 0.89, 0.91, 1.06, 1.24, 1.21 ($\times 2$) 为 7 个甲基氢信号; δ 3.57 (1H, br s) 归属为 H-3; 3.97 (1H, br d, $J=5.2$ Hz) 归属为 H-7; $^{13}\text{C-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3) δ : 207.9 为 19 位醛基碳信号; δ 145.5, 123.9 与 125.1, 139.6 分别归属为 C-5, C-6 与 C-23, C-24 烯碳信号; δ 60~80 3 个连氧碳信号分别为 δ 66.2, 70.2 和 76.1, 归属于 C-7, C-25 和 C-3 的羟基碳信号。 δ 14.9 (C-18), 18.7 (C-21), 30.0 (C-26), 29.9 (C-27), 25.4 (C-28), 27.1 (C-29), 17.9 (C-30) 7 个甲基碳信号; 其他碳信号分别归属为: δ 21.2 (C-1), 28.4 (C-2), 41.4 (C-4), 49.9 (C-8), 49.9 (C-9), 36.6 (C-10), 23.5 (C-11), 28.9 (C-12), 45.2 (C-13), 47.5 (C-14), 34.6 (C-15), 27.4 (C-16), 49.9 (C-17), 36.1 (C-20), 39.0 (C-22)。与文献报道的苦瓜皂苷 L (momordicoside L) 的苷元碳谱及氢谱数据比较, 二者基本一致^[4,5]。因此, 确定化合物 III 为苦瓜皂苷元 L, 其结构为 3 β , 7 β , 25-trihydroxy-cucurbita-5, (23E)-diene-19-al, 为国内首次从苦瓜中分离得到。

化合物 IV: 白色粉末, mp 246~249 °C, Liebermann-Burchard 反应为蓝紫色, Molish 反应呈阳性。与苦瓜苷共薄层显相同斑点, 确定化合物 IV 为文献所报道的苦瓜苷^[6,7]。

化合物 V: 白色针状结晶(丙酮), mp 137~139 °C, Liebermann-Burchard 反应为蓝紫色, Molish 反应呈阴性, 与 β -谷甾醇标准品共薄层显相同斑点, 混合熔点不下降, 确认化合物 V 为 β -谷甾醇^[8]。

致谢:沈阳药科大学代测核磁共振谱,辽宁中医药大学药学院中心实验室和有机教研室代测紫外和熔点。

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] Mahato S B, Sahu N P, Pal B C. Constituents of *Euphorbia pulcherrima* Willd. [J]. *J Indian Chem Soc*, 1997, 54(4): 388-390.
- [3] Okabe H, Miyahara Y, Yamauchi T, et al. Studies on the constituents of *Momordica charantia* L. Ⅲ. Isolation and characterization of new cucurbitacin glycosides of the immature fruits. (1). Structures of momordicodiosides G, F₁, F₂ and I. [J]. *Chem Pharm Bull*, 1982, 30(11): 3977-3986.
- [4] Miyahara Y, Yamauchi T, Okabe H, et al. Studies on the constituents of *Momordica charantia* L. N. Characterization of the new cucurbitacin glycosides of the immature fruits. (2). Structures of the bitter glycosides, momordicosides K and L [J]. *Chem Pharm Bull*, 1982, 30(12): 4334-4340.
- [5] Fatope M, Takeda Y, Yamashita H, et al. New cucurbitane triterpenoids from *Momordica charantia* L. [J]. *J Nat Prod*, 1990, 53(6): 1491-1497.
- [6] Sucrow W. Über sterlinglucoside und ein neues stigmastadienol aus *Momordica charantia* L. [J]. *Tetrahedron Lett*, 1965, 26: 2217.
- [7] Si L H, Zhao Y Q. Isolation and identification of hypoglycemic constituents from *Momordica charantia* L. [J]. *Chin Tradit Herb Drugs* (中草药), 2004, 27(12): 922-923.
- [8] Xiao Z Y, Chen D H, Si J Y, et al. Studies on chemical constituents of *Momordica charantia* L. [J]. *Chin Tradit Herb Drugs* (中草药), 2000, 31(8): 571-573.

海藻海蒿子褐藻糖胶的分离与组成分析

魏晓蕾, 王长云*, 刘斌, 方玉春, 顾谦群, 张姗姗, 康凯

(海洋药物教育部重点实验室 中国海洋大学海洋药物研究所, 山东 青岛 266003)

摘要:目的 以海藻海蒿子为原料制备褐藻糖胶,并对不同的提取、分离方法进行比较,对多糖的组成和结构进行初步分析。方法 海蒿子脱脂干粉分别经水提取和酸提取以获得粗多糖,粗多糖分别经乙醇沉淀法和 CaCl₂ 沉淀法进行纯化。选取多糖组分 F4 用 Q-Sepharose Fast Flow 和 Sephadex G-200 凝胶柱进行分级分离,高效凝胶渗透色谱法 (HPGPC) 鉴定纯度及相对分子质量,气相色谱分析多糖的中性单糖组成。结果 F4 经分级分离得到 3 个组分: P1、P2 和 P3。P1、P2 和 P3 均为均一组分,相对分子质量分别为: 494 400、61 500 和 167 600; P1 由岩藻糖、木糖、甘露糖、葡萄糖和半乳糖构成,摩尔百分比 43.4: 33.3: 6.2: 4.3: 12.8; P2 由岩藻糖、木糖、甘露糖和半乳糖构成,摩尔百分比 44.4: 15.1: 23.8: 16.7; P3 由岩藻糖、木糖和半乳糖构成,摩尔百分比 68.9: 3.7: 27.4。结论 P1、P2 和 P3 的单糖含量均以岩藻糖为主,但其他单糖组成有较大差别。

关键词: 海藻; 海蒿子; 褐藻糖胶

中图分类号: R284.1

文献标识码: A

文章编号: 0253-2670(2007)01-0011-04

Isolation and composition analysis of fucoidan from algae *Sargassum pallidum*

WEI Xiao-lei, WANG Chang-yun, LIU Bin, FANG Yu-chun, GU Qian-qun,
ZHANG Shan-shan, KANG Kai

(Key Laboratory of Marine Drugs, Ministry of Education, Institute of Marine Drugs, Ocean
University of China, Qingdao 266003, China)

Abstract: **Objective** Fucoidans from algae *Sargassum pallidum* were prepared and the composition and structure of the polysaccharides were elucidated. **Methods** Fucoidans were extracted and purified by different methods. The polysaccharide F4 was separated by chromatography on a Q-Sepharose Fast Flow column and a Sephadex G-200 column. The purity and molecular weight of polysaccharides were identified by HPGPC. The monosaccharide composition in the polysaccharides was analyzed by GC. **Results** Three polysaccharide fractions P1, P2, and P3 were obtained from F4. The molecular weight of P1, P2, and P3 were 494 400, 61 500, and 167 600, respectively. GC Analysis showed that all the content of monosaccharide of fucose in P1, P2, and P3 were the highest. P1 was composed of fucose, xylose, mannose, glucose,

收稿日期: 2006-04-13

基金项目: 国家自然科学基金 (30572314); 山东省优秀中青年科学家科研奖励基金 (03BS109)

作者简介: 魏晓蕾 (1981—), 女, 硕士研究生。

* 通讯作者 王长云 Tel: (0532) 82031503 E-mail: changyun@ouc.edu.cn