

• 化学成分 •

苦瓜中新葫芦烷型皂苷的研究

关 健¹, 潘 辉¹, 赵余庆^{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 研究苦瓜的化学成分。方法 采用乙醇提取、大孔吸附树脂纯化和硅胶柱色谱分离, 通过光谱分析鉴定化合物的结构。结果 从苦瓜中分离并鉴定了2对异构体。经¹³C-NMR光谱分析, 其中一对异构体的化学结构初步确定为19R-5 β , 19-环氧葫芦烷-6, 23, 25-三烯-3 β , 19-二醇(I a)和19S-5 β , 19-环氧葫芦烷-6, 23, 25-三烯-3 β , 19-二醇(I b); 另一对异构体的化学结构确定为5 β , 19-环氧葫芦烷-6, 23, 25-三烯-3-O-吡喃葡萄糖苷(II a)和5 β , 19-环氧葫芦烷-6, 23, 25-三烯-3-O-阿洛吡喃糖苷(II b)。结论 化合物I a、I b、II a、II b均为首次从苦瓜中分离得到的新化合物。

关键词: 苦瓜; 葫芦烷型皂苷; 异构体

中图分类号: R284.1

文献标识码: A

文章编号: 0253-2670(2007)08-1133-03

New cucurbitane saponin from *Momordica charantia*GUAN Jian¹, PAN Hui¹, ZHAO Yu-qing²

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

Abstract: **Objective** To study the chemical constituents in *Momordica charantia*. **Methods** The alcohol extract was isolated by macroporous adsorption resin and silica gel, and the compound structures were identified by spectral methods. **Results** Two couple isomers were isolated, the structure of one couple was identified as 19R-5 β , 19-epoxycucurbita-6, 23, 25-trien-3 β , 19-diol (I a) and 19S-5 β , 19-epoxycucurbita-6, 23, 25-trien-3 β , 19-diol (I b); the structure of the other couple was identified as 3-O-glucopyranoside of 5 β , 19-epoxycucurbita-6, 23, 25-trien-3-ol (II a), and 3-O-allopyranoside of 5 β , 19-epoxycucurbita-6, 23, 25-trien-3-ol (II b). **Conclusion** New compounds I a, I b, II a, and II b are isolated from *M. charantia* for the first time.

Key words: *Momordica charantia* L.; cucurbitane saponin; isomers

苦瓜系葫芦科苦瓜属植物苦瓜 *Momordica charantia* L. 的未成熟果实, 具清热解暑, 明目解毒的功效。苦瓜中含有多种皂苷类成分^[1], 并具有明显的降血糖作用^[2]。本课题组在苦瓜降血糖活性物质的研究中, 已经从苦瓜中分离得到多种化学成分^[3,4]。本实验从苦瓜的乙醇提取物中又分离得到2对异构体, 经¹³C-NMR光谱分析, 其中一对异构体的化学结构初步确定为19R-5 β , 19-环氧葫芦烷-6, 23, 25-三烯-3 β , 19-二醇(I a)和19S-5 β , 19-环氧葫芦烷-6, 23, 25-三烯-3 β , 19-二醇(I b); 另一对异构体的化学结构确定为5 β , 19-环氧葫芦烷-6, 23, 25-三烯-3-O-吡喃葡萄糖苷(II a)和5 β , 19-环氧葫芦烷-6, 23, 25-三烯-3-O-阿洛吡喃糖苷(II b)。化合物I a、I b、II a、

II b均为首次从苦瓜中发现的新化合物。

1 提取与分离

苦瓜干燥未成熟果实10 kg, 粉碎后用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100 g经反复硅胶柱色谱分离得到2对异构体。

2 化合物鉴定

化合物I a: 白色絮状物(甲醇), Liebermann-Burchard反应为紫红色, Molish反应呈阴性。UV $\lambda_{\text{max}}^{\text{MeOH}}$ nm: 230。 ¹³C-NMR (CDCl₃, 300 MHz): 在 δ 70~90存在2个连氧碳的信号。 δ 76.2为C-3羟基碳信号, δ 86.5为环氧结构中C-5信号; δ 105.3为环氧结构中的C-19的缩醛碳信号; δ 120~140中

收稿日期: 2007-02-27

基金项目: 辽宁省自然科学基金资助项目(2001101048); 辽宁省中小企业创新基金资助项目(20030213)

* 通讯作者 赵余庆 Tel: (024)23986522 E-mail: zyq4885@126.com

的4个烯碳信号 δ 134.2、132.6、132.4、129.3为C-24、C-6、C-7、C-23信号。以上数据与文献报道的化合物5 β ,19-环氧葫芦烷-6,23-二烯-3 β ,19,25-三醇^[5]比较,母核数据基本一致,而在侧链部分多出 δ 142.2、114.1两个烯碳信号,同时缺少了 δ 70.7的C-25连氧碳信号。结合230 nm的紫外最大吸收,推断化合物I a在23,25位形成共轭二烯结构;与具有 Δ 23,25共轭二烯侧链结构的化合物碳谱数据比较,二者基本一致^[6]。因此,归属 δ 142.2、114.1两个烯碳信号为C-25和C-26。 δ 14.7(C-18),21.6(C-21),18.7(C-27),24.4(C-28),20.4(C-29),19.9(C-30)分别为6个甲基碳信号; δ 37.9(C-4),48.0(C-9),45.1(C-13),48.5(C-14)分别为4个季碳信号;其他碳信号分别归属为: δ 17.2(C-1),27.1(C-2),41.3(C-8),40.5(C-10),23.1(C-11),30.4(C-12),33.5(C-15),28.0(C-16),50.3(C-17),36.5(C-20),39.8(C-22)。根据以上分析,推断化合物I a的结构为19*R*-5 β ,19-环氧葫芦烷-6,23,25-三烯-3 β ,19-二醇。

化合物I b:白色絮状物(甲醇),Liebermann-Burchard反应为紫红色,Molish反应呈阴性。UV $\lambda_{\text{max}}^{\text{MeOH}}$ nm:230。其¹³C-NMR数据与化合物I a数据十分接近,只是C-19的数据由 δ 105.3向低场位移至 δ 107.4,与具有类似结构手性碳的*R*、*S*异构体的碳谱数据位移比较基本一致^[7],因此推断化合物I b为化合物I a的对映异构体(图1),即19*S*-5 β ,19-环氧葫芦烷-6,23,25-三烯-3 β ,19-二醇。其他碳信号分别归属为: δ 18.3(C-1),27.4(C-2),76.0(C-3),37.1(C-4),85.0(C-5),132.4(C-6),132.6(C-7),41.3(C-8),48.0(C-9),40.5(C-10),23.1(C-11),30.4(C-12),45.1(C-13),48.5(C-14),33.5(C-15),27.9(C-16),50.2(C-17),14.9(C-18),107.4(C-19),36.5(C-20),21.6(C-21),39.8(C-22),18.7(C-27),23.9(C-28),20.5(C-29),19.7(C-30)。

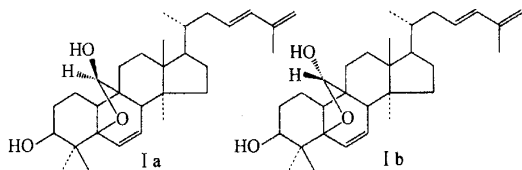


图1 化合物I a和I b的化学结构

Fig. 1 Chemical structures of compounds I a and I b

化合物II a:白色结晶性粉末(甲醇),Liebermann-Burchard反应为紫红色,Molish反应呈阳性。UV $\lambda_{\text{max}}^{\text{MeOH}}$ nm:230。碳谱数据除3位和19位外,

其他与化合物I a基本相同。其中3位 δ 84.3与化合物I a相比苷化位移为 δ 7.3,说明在3位上连有糖基; δ 79.9的19位碳信号与5 β ,19-环氧结构中的连氧碳信号相一致^[4,8,9];同时存在一分子葡萄糖信号^[8,9]。¹³C-NMR(CDCl₃,300 MHz): δ 120~140中的6个烯碳信号归属130.8(C-6),132.8(C-7),129.3(C-23),134.2(C-24),142.2(C-25),114.1(C-26), δ 70~90存在3个连氧碳信号归属为 δ 86.4(C-5),79.9(C-19),84.3(C-3);14.8(C-18),21.4(C-21),18.7(C-27),25.8(C-28),20.6(C-29),19.9(C-30)分别为6个甲基碳信号; δ 38.6(C-4),50.3(C-9),45.0(C-13),18.6(C-14)分别为4个季碳信号;葡萄糖碳信号归属 δ 104.1(C-1'),73.0(C-2'),76.2(C-3'),70.2(C-4'),74.3(C-5'),63.2(C-6');其他碳信号分别归属为: δ 16.9(C-1),27.4(C-2),39.8(C-8),39.5(C-10),23.3(C-11),30.3(C-12),33.2(C-15),28.1(C-16),52.0(C-17),36.6(C-20),39.8(C-22)。根据以上分析,推断化合物II a的结构为5 β ,19-环氧葫芦烷-6,23,25-三烯-3-*O*-葡萄糖苷。

化合物II b:白色结晶性粉末(甲醇),Liebermann-Burchard反应为紫红色,Molish反应呈阳性。UV $\lambda_{\text{max}}^{\text{MeOH}}$ nm:230。其¹³C-NMR数据与化合物II a基本一致,但无葡萄糖C-1'信号 δ 104.1,而给出阿洛糖C-1'信号 δ 101.0,其他羟基碳信号分别为71.9(C-2'),70.2(C-3'),68.4(C-4'),74.3(C-5'),63.2(C-6')^[8,9],因此推断化合物II b的结构为5 β ,19-环氧葫芦烷-6,23,25-三烯-3-*O*-阿洛糖苷。化合物II a和II b为母核相同,C-3位连有不同糖结构的异构体(图2)。

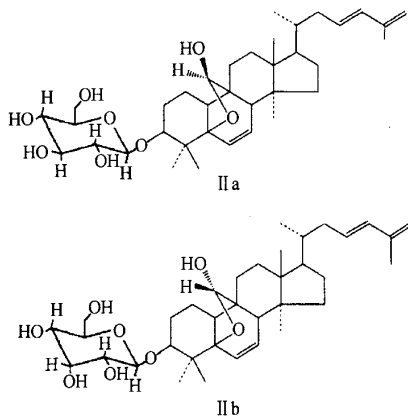


图2 化合物II a和II b的化学结构

Fig. 2 Chemical structures of compounds II a and II b

本实验分离得到的2对异构体,都是具有5 β ,

19-环氧葫芦烷的母核和(23E)- $\Delta^{23,25}$ 共轭二烯侧链结构的新化合物,化合物 I a 和 I b 为 19 位羟基的对映异构体,化合物 II a 和 II b 为母核相同、3 位分别连有葡萄糖和阿洛糖的异构体。进一步的结构和活性测定还在进行中。

References:

- [1] Pan H, Zhao Y Q. Studies on the hypoglycemic constituents of *Momordica charantia* L. [J]. *Asia-Pacific Tradit Med* (亚太传统医药), 2006 (1): 65-72.
- [2] Chai R H, Xiao C Y, Zhao Y Q. Study on the hypoglycemic effect of the extract from *Momordica charantia* L. [J]. *Chin Tradit Herb Drugs* (中草药), 2007, 38(2): 27-29.
- [3] Si L H, Zhao Y Q. Isolation and identification of hypoglycemic constituents from *Momordica charantia* L. [J]. *J Chin Med Mater* (中药材), 2004, 27(12): 922-923.
- [4] Pan H, Zhao Y Q. Studies on chemical constituents of *Momordica charantia* L. [J]. *Chin Tradit Herb Drugs* (中草药), 2007, 38(1): 10-12.
- [5] Dulcie A M, Vikash S, Roy O, et al. Cucurbitane triterpenoids from the leaves of *Momordica Foetipa* L. [J]. *Phytochemistry*, 1997, 45(2): 391-395.
- [6] Kimura Y, Akihisa T, Yuasa N, et al. Cucurbitane-type triterpenoids from the fruit of *Momordica charantia* L. [J]. *J Nat Prod*, 2005, 68(5): 807-809.
- [7] 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 momordicosides G, F₁, F₂ and I. [J]. *Chem Pharm Bull*, 1982, 30(11): 3977-3986.
- [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.
- [9] Yu D Q, Yang Q S. *Analytical Chemistry Handbook* (分析化学手册) [M]. Beijing: Chemical Industry Press, 1999.

朝鲜淫羊藿中的非黄酮类化合物

程 岩¹, 王新峦¹, 张大威¹, 王乃利^{1,2*}, 姚新生^{1,2}

(1. 沈阳药科大学 中药学院, 辽宁 沈阳 110016; 2. 深圳市创新中药及天然药物研究重点实验室, 广东 深圳 518057)

摘要:目的 研究朝鲜淫羊藿 *Epimedium koreanum* 的非黄酮类化学成分。方法 采用硅胶、Sephadex LH-20、ODS 柱色谱分离朝鲜淫羊藿干燥地上部分的非黄酮类化学成分;应用物理化学方法及 1D 和 2D NMR 方法分析确定化学结构;用 MTT 法检测化合物对大鼠骨肉瘤 UMR106 细胞增殖的影响。结果 从朝鲜淫羊藿水提取物中分离得到 2 个倍半萜类化合物和 2 个 9,10-二氢菲类化合物,分别鉴定为:3,7,11-三甲基-2,6-十二烯-1,10,11-三羟基-10(S)-O- β -D-吡喃葡萄糖苷(3,7,11-trimethyl-2,6-dodecadien-1,10,11-trihydroxy-10(S)-O- β -D-glucopyranoside, I), 淫羊藿苷 C₁(icariside C₁, II), 淫羊藿苷 A₅(icariside A₅, III), epimedoicarisoside A(IV)。结论 化合物 I 为新化合物,命名为淫羊藿苷 F(icariside F),化合物 III 为首次从该种植物中分离得到;化合物 I~IV 有促进 UMR106 细胞增殖的作用。

关键词:朝鲜淫羊藿;非黄酮类化合物;UMR106;淫羊藿苷 F

中图分类号:R284.1

文献标识码:A

文章编号:0253-2670(2007)08-1135-04

Nonflavanoid compounds from *Epimedium koreanum*

CHENG Yan¹, WANG Xin-luan¹, ZHANG Da-wei¹, WANG Nai-li^{1,2}, YAO Xin-sheng^{1,2}

(1. School of Chinese Materia Medica, Shenyang Pharmaceutical University, Shenyang 110016, China;

2. Key Laboratory for Research and Development of Traditional Chinese Medicine and Natural Medicine in Shenzhen, Shenzhen 518057, China)

Abstract: **Objective** To study the nonflavanoid constituents in the aerial part of *Epimedium koreanum*. **Methods** The constituents were isolated through column chromatography on silica gel, Sephadex LH-20, and ODS from the water extract of *E. koreanum*, and their structures were identified by physico-chemical methods and spectroscopic analysis. MTT Method was used to study the effects of the constituents on the proliferation of UMR106 cell in rats. **Results** Two sesquiterpenes and two 9, 10-dihydrophenanthrene derivatives were isolated from the water extract of *E. koreanum*. Their structures were identified as 3, 7, 11-trimethyl-2, 6-dodecadien-1, 10, 11-trihydroxyl-10(S)-O- β -D-glucopyranoside

收稿日期:2006-10-12

基金项目:国家自然科学基金委员会与香港研究资助局联合基金资助项目(30418007)

作者简介:程 岩(1980-),女,辽宁鞍山人,沈阳药科大学硕士研究生,课题方向朝鲜淫羊藿化学成分研究。

Tel:13130289717 E-mail:chengyan0677@163.com

* 通讯作者 王乃利 Tel:(0755)26957800 E-mail:wangnl@sz.tsinghua.edu.cn