

## 苦瓜化学成分的研究

关 健<sup>1</sup>, 赵余庆<sup>2\*</sup>

(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、氯仿萃取和硅胶柱色谱分离, 通过理化常数和光谱分析鉴定化合物的结构。结果 从苦瓜的氯仿萃取物中分离并鉴定了5个化合物, 化学结构分别为苦瓜皂苷元 F<sub>1</sub> (aglycone of momordicoside F<sub>1</sub>, I)、5, 25-豆甾二烯醇 (5, 25-stigmastadien-3-ol, II)、苦瓜皂苷元 I (aglycone of momordicoside I, III)、苦瓜苷 (charantin, IV)、β-谷甾醇 (β-sitosterol, V)。结论 化合物 I 和 II 为首次从苦瓜中分离得到。

**关键词:** 苦瓜; 苦瓜皂苷元 F<sub>1</sub>; 5, 25-豆甾二烯醇

**中图分类号:** R284.1

**文献标识码:** A

**文章编号:** 0253-2670(2007)12-1777-03

Chemical constituents in fruit of *Momordica charantia*GUAN Jian<sup>1</sup>, ZHAO Yu-qing<sup>2</sup>

(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 the mature fruit of *Momordica Charantia*. **Methods** *M. charantia* was extracted by alcohol and then extracted by chloroform; isolation and purification were carried out by silica gel. Compounds were identified and elucidated by spectral and chemical methods. **Results** Five compounds were obtained and identified as aglycone of momordicoside F<sub>1</sub> (I), 5, 25-stigmastadien-3-ol (II), aglycone of momordicoside I (III), charantin (IV), and β-sitosterol (V). **Conclusion** For the first time, compound I is found as the novel natural product and compound II is found in the fruit of *M. charantia* in China.

**Key words:** fruit of *Momordica charantia* L.; aglycone of momordicoside F<sub>1</sub>; 5, 25-stigmastadien-3-ol

苦瓜 *Momordica charantia* L. 别名凉瓜、锦荔枝、癞瓜, 系葫芦科苦瓜属植物的果实, 夏秋季节近成熟时采收, 鲜用或切片后晾干, 具清热解暑、明目解毒的功效, 可用于热病烦渴、中暑、痢疾、赤眼疼痛、痈肿丹毒恶疮等症。始载于《滇南本草》, 《本草纲目》列于菜部菜类, 曰: “苦寒无毒, 除邪热, 解劳乏, 清心名目。” 苦瓜广泛分布于热带、亚热带和温带地区, 在许多国家和地区都有入药记载。苦瓜药食同源的特性和显著的生理活性使其成为近年来人们研究的热点。

本课题组在苦瓜化学成分的系统研究中, 已经从苦瓜中分离得到多种化学成分<sup>[1~3]</sup>, 在继续的研究中, 本实验又从其乙醇提取物的氯仿萃取物中分离并鉴定出5个化合物, 分别为苦瓜皂苷元 F<sub>1</sub> (aglycone of momordicoside F<sub>1</sub>, I)、5, 25-豆甾二

烯醇 (5, 25-stigmastadien-3-ol, II)、苦瓜皂苷元 I (aglycone of momordicoside I, III)、苦瓜苷 (charantin, IV)、β-谷甾醇 (β-sitosterol, V)。化合物 I 和 II 为首次从苦瓜中分离得到, 化合物 III ~ V 与本课题组前期分离得到的相同。

## 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; 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经适当粉碎, 采用 95% 乙

收稿日期: 2007-03-02

基金项目: 辽宁省自然科学基金课题 (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: zyx4885@126.com

醇回流提取 3 次, 提取液回收乙醇后用水分配, 分别用石油醚、氯仿、醋酸乙酯、正丁醇萃取。氯仿层取适量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: 无色针状结晶(丙酮), mp 137~140 °C; Liebermann-Burchard 反应为紫红色, Molish 反应呈阴性。UV  $\lambda_{\max}^{\text{MeOH}}$  nm: 203;  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 300 MHz)  $\delta$ : 6.05 (1H, d,  $J=9.7$  Hz), 6.15 (1H, d,  $J=15.2$  Hz) 与 5.60 (2H, d,  $J=9.4$  Hz) 为 4 个烯氢信号, 分别归属于 H-6, H-7 与 H-23, H-24; 0.88 ( $\times 2$ ), 0.89, 0.9, 1.24, 1.4, 1.8 为 7 个甲基氢信号; 3.52 (1H, d,  $J=8.4$  Hz) 与 3.69 (1H, d,  $J=8.4$  Hz) 为 Ha-19 和 Hb-19; 3.2 (3H, br) 归属为 25-OCH<sub>3</sub>; 3.4 (1H, br s) 归属为 H-3; 4.00 (1H, br d) 归属为 3-OH 的氢信号;  $^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 300 MHz)  $\delta$ : 120~140 有 4 个烯碳信号: 129.5, 131.8, 132.0, 134.5, 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  $\delta$  70~90 存在 4 个连氧碳信号:  $\delta$  80.1 和 87.8 为环氧结构碳信号, 归属于 C-19 和 C-5;  $\delta$  76.4 为 C-3 羟基碳信号;  $\delta$  74.9 为 C-25 连有甲氧基的碳信号。  $\delta$  51.2 结合氢谱中 3.2 (3H, br) 的信号, 为甲氧基的碳信号。4 个季碳信号  $\delta$  43.1, 45.6, 45.7, 48.7 分别归属于 C-4, C-9, C-13 和 C-14。  $\delta$  15.2 (C-18), 17.9 (C-21), 18.9 (C-26), 19.0 (C-27), 20.8 (C-28), 24.8 (C-29), 20.3 (C-30), 7 个甲基碳信号; 其他碳信号分别归属为: 32.7 (C-1), 27.6 (C-2), 43.1 (C-4), 52.3 (C-8), 45.5 (C-9), 39.0 (C-10), 23.8 (C-11), 31.0 (C-12), 45.7 (C-13), 48.7 (C-14), 33.3 (C-15), 28.3 (C-16), 50.5 (C-17), 17.8 (C-20), 37.5 (C-22)。与文献报道的苦瓜皂苷元 F<sub>1</sub> (momordicoside F<sub>1</sub>) 的苷元碳谱及氢谱数据比较, 二者基本一致<sup>[4,5]</sup>。因此, 确定化合物 I 为苦瓜皂苷元 F<sub>1</sub>, 其结构为 5, 19-环氧-25-甲氧基-5 $\beta$ -葫芦烷-6, 23-二烯-3 $\beta$ -羟基, 即 5, 19-epoxy-25-methoxy-5 $\beta$ -cucurbita-6, 23E-diene-3 $\beta$ -ol, 为首次从苦瓜中分离。

化合物 II 和 V 的混合物: 白色粉末, mp 136~139 °C, Liebermann-Burchard 反应为蓝紫色, Molish 反应呈阴性。TLC 检测 3 个系统均为 1 个斑点; HPLC 检测有 2 个峰。将其  $^{13}\text{C-NMR}$  数据与  $\beta$ -谷甾醇<sup>[6]</sup> 的数据比较, 除了可归属于  $\beta$ -谷甾醇的碳信号外, 尚余的 1 分子甾醇信号, 与文献报道的 5, 25-豆甾二烯棕榈酸酯葡萄糖苷的数据比较<sup>[7]</sup>, 少了棕榈酸酯葡萄糖苷的碳信号, 即与其苷元部分的碳谱数

据一致。因此推断可能为  $\beta$ -谷甾醇与 5, 25-豆甾二烯醇的混合物, 即苦瓜苷的苷元部分。将归属后的碳谱数据与已知的苦瓜苷的数据对照<sup>[1]</sup>, 苷元部分基本一致。 $^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 300 MHz) 归属如下,  $\beta$ -谷甾醇:  $\delta$  37.9 (C-1), 31.4 (C-2), 71.8 (C-3), 39.5 (C-4), 140.7 (C-5), 121.7 (C-6), 31.6 (C-7), 31.9 (C-8), 49.5 (C-9), 36.1 (C-10), 29.4 (C-11), 39.8 (C-12), 42.3 (C-13), 56.7 (C-14), 23.0 (C-15), 28.0 (C-16), 56.0 (C-17), 11.8 (C-18), 21.3 (C-19), 35.5 (C-20), 17.7 (C-21), 33.7 (C-22), 26.2 (C-23), 45.8 (C-24), 27.9 (C-25), 18.6 (C-26), 18.8 (C-27), 23.0 (C-28), 11.8 (C-29); 5, 25-豆甾二烯醇:  $\delta$  36.5 (C-1), 31.2 (C-2), 71.1 (C-3), 37.2 (C-4), 140.7 (C-5), 121.7 (C-6), 33.6 (C-7), 29.3 (C-8), 50.1 (C-9), 35.5 (C-10), 29.1 (C-11), 40.2 (C-12), 43.3 (C-13), 55.0 (C-14), 24.3 (C-15), 28.2 (C-16), 55.5 (C-17), 12.0 (C-18), 21.1 (C-19), 35.1 (C-20), 19.3 (C-21), 33.8 (C-22), 29.1 (C-23), 49.4 (C-24), 147.5 (C-25), 19.0 (C-26), 111.3 (C-27), 26.5 (C-28), 13.0 (C-29)。经以上的  $^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 300 MHz) 分析, 确证化合物 II 为 5, 25-豆甾二烯醇, 化合物 III 和 V 为  $\beta$ -谷甾醇和 5, 25-豆甾二烯醇 1: 1 的混合物, 为国内首次从苦瓜中分离得到。国外日本研究者在 2006 年曾经分离得到过<sup>[8]</sup>。

化合物 III: 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。结合氢谱和碳谱数据, 经分析和比较, 与文献报道的苦瓜皂苷元 I (momordicoside I) 二者基本一致<sup>[4,5]</sup>。因此, 确定化合物 III 为苦瓜皂苷元 I, 其结构为 5, 19-环氧-5 $\beta$ -葫芦烷-6, 23-二烯-3 $\beta$ , 25-二羟基, 即 5, 19-epoxy-5 $\beta$ -cucurbita-6, 23E-diene-3 $\beta$ , 25-diol<sup>[2]</sup>。

化合物 IV: 白色粉末, mp 246~249 °C, Liebermann-Burchard 反应为蓝紫色, Molish 反应呈阴性。与苦瓜苷共薄层为一个斑点, 确定化合物 IV 为文献所报道的苦瓜苷<sup>[1,9]</sup>。

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  $\beta$ -谷甾醇对照品共薄层为一个斑点, 混合后熔点不下降, 确认化合物 V 为  $\beta$ -谷甾醇<sup>[10]</sup>。

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] 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, 35(12): 922-923.
- [2] Pan H, Zhao Y Q. Studies on chemical constituents of *Momordica charantia* L. [J]. *Chin Tradit Herb Drugs* (中草药), 2007, 38(1): 9-11.
- [3] Guan J, Pan H, Zhao Y Q. New cucurbitane saponin from *Momordica charantia* [J]. *Chin Tradit Herb Drugs* (中草药), 2007, 38(8): 1133-1135.
- [4] Okabe H, Miyahara Y, Yamauchi T, et al. Studies on the constituents of *Momordica charantia* L. ■. Isolation and characterization of new cucurbitacin glycosides of the immature fruits. (1). Structures of momordicosides G, F<sub>1</sub>, F<sub>2</sub> and I. [J]. *Chem Pharm Bull*, 1982, 30(11): 3977-3986.
- [5] Chang F G. Studies on the constituents of *Momordica charantia* L. (I) [J]. *Chin Tradit Herb Drugs* (中草药), 1995, 26(10): 507-510.
- [6] Marina D G, Pietro M, Previtera. Stigma sterols from *Typha latifolia* [J]. *J Nat Prod*, 1990, 53(6): 1430-1435.
- [7] Guevara A P. Acylglucosyl sterols from *Momordica charantia* L. [J]. *Phytochemistry*, 1989, 28(6): 1721-1725.
- [8] Liva H, Michi T. *Momordica charantia* constituents and anti-diabetic screening of the isolated major compounds. [J]. *Chem Pharm Bull*, 2006, 54(7): 1017-1021.
- [9] Sucrow W. Über steringlucoside und ein neues stigmastadienol aus *Momordica charantia* L. [J]. *Tetrahedron Lett*, 1965, 26: 2217.
- [10] 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.

## 基根硬毛藻中的无环二萜和脂肪族化合物及其活性

史大永<sup>1</sup>, 韩丽君<sup>1\*</sup>, 孙杰<sup>1</sup>, 杨永春<sup>2</sup>, 石建功<sup>2\*</sup>, 范晓<sup>1</sup>

(1. 中国科学院海洋研究所 生物工程与技术中心, 山东 青岛 266071; 2. 中国医学科学院 中国协和医科大学药物研究所 天然产物化学研究室, 北京 100050)

**摘要:**目的 研究绿藻基根硬毛藻 *Chaetomorpha basiretorsa* 的化学成分, 从中寻找结构特殊的化合物供活性筛选。方法 利用正相和反相柱色谱、Sephadex LH-20 柱色谱、反相 HPLC 以及重结晶等手段进行分离纯化, 借助 MS、IR、1D 和 2D NMR 等方法鉴定结构; 通过 MTT 法对分离鉴定的单体化合物在人肿瘤 KB、Bel-7402、PC-3M、KeTr3 和 MCF-7 细胞株上进行细胞毒性测试, 并测试对犬血管平滑肌细胞的增殖抑制活性。结果 从基根硬毛藻中分离得到 4 个二萜类化合物和 2 个脂肪族化合物, 分别鉴定为 7,11,15-trimethyl-3-methylene-hexadecan-1,2-diol (I)、3,7,11,15-tetramethyl-hexadecan-1,3-diol (II)、phytol (III)、phytenal (IV)、甘油-1-软脂酸酯 (V) 和十六烷-3-烯酸 (VI)。结论 所有化合物均为首次从本属海藻中分离得到, 其中化合物 II 为新天然产物。细胞毒性测试中, 化合物 I 对 KB 细胞、KeTr3 细胞和 MCF-7 细胞具有一定毒性, IC<sub>50</sub> 分别为 3.42、2.38、1.78 μg/mL。化合物 I、II、VI 对犬血管平滑肌细胞增殖显示一定抑制活性。

**关键词:** 绿藻; 基根硬毛藻; 无环二萜; 脂肪族化合物; 细胞毒性; 血管平滑肌细胞增殖

中图分类号: R284.1 文献标识码: A 文章编号: 0253-2670(2007)12-1779-04

## Acyclic diterpenoids and aliphatic compounds from green alga

### *Chaetomorpha basiretorsa* and their activities

SHI Da-yong<sup>1</sup>, HAN Li-jun<sup>1</sup>, SUN Jie<sup>1</sup>, YANG Yong-chun<sup>2</sup>, SHI Jian-gong<sup>2</sup>, FAN Xiao<sup>1</sup>

(1. Center of Bioengineering and Technology, Institute of Oceanology, Chinese Academy of Sciences, Qingdao 266071, China; 2. Department of Chemistry in Natural Products, Institute of Materia Medica, Chinese Academy of Medical Sciences and Peking Union Medical College, Beijing 100050, China)

**Abstract: Objective** To study the chemical constituents of the green alga *Chaetomorpha basiretorsa* aiming at searching for bioactive natural products. **Methods** Compounds were isolated by various chromatographic techniques including column chromatography over normal phase silica gel, Sephadex LH-20 gel, reverse phase HPLC, as well as recrystallization. Their structures were determined by spectroscopic methods including IR, MS, 1D, and 2D NMR techniques. MTT Method was used for testing the cytotoxicity.

收稿日期: 2007-03-22

基金项目: 国家“863”项目(2007AA09910, 2007AA091604); 中国科学院方向性创新项目(KZCX2-YW-209)

作者简介: 史大永(1977-), 男, 山东省烟台市人, 博士, 研究方向为海洋天然产物。E-mail: shidayong@ms.qdio.ac.cn

\* 通讯作者 石建功 Tel: (010)83154789 E-mail: shijg@imn.ac.cn

韩丽君 Tel: (0532)82898702 E-mail: Lihan@ms.qdio.ac.cn

# 苦瓜化学成分的研究

作者: [关键](#), [赵余庆](#), [GUAN Jian](#), [ZHAO Yu-qing](#)

作者单位: [关键, GUAN Jian \(辽宁中医药大学, 辽宁, 沈阳, 110032\)](#), [赵余庆, ZHAO Yu-qing \(沈阳药科大学, 辽宁, 沈阳, 110016\)](#)

刊名: [中草药](#) [ISTIC](#) [PKU](#)

英文刊名: [CHINESE TRADITIONAL AND HERBAL DRUGS](#)

年, 卷(期): 2007, 38 (12)

被引用次数: 3次

## 参考文献(10条)

1. [Si L H;Zhao Y Q](#) Isolation and identification of hypoglycemic constituents from *Momordica charantia* L. 2004(12)
2. [Pan H;Zhao Y Q](#) Studies on chemical constituents of *Momordica charantia* L[期刊论文]-[中草药](#) 2007(01)
3. [Guan J;Pan H;Zhao Y Q](#) New cucuribitane saponin from *Momordica charantia*[期刊论文]-[中草药](#) 2007(08)
4. [Okabe H;Miyahara Y;Yamauchi T](#) 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 1982(11)
5. [Chang F G](#) Studies on the constituents of *Momordica charantia* L. (II) 1995(10)
6. [Marina D G;Pietro M;Previtera](#) Stigma sterols from *Typha latifolia*[外文期刊] 1990(06)
7. [Guevara A P](#) Acylglucosyl sterols from *Momordica charantia* L[外文期刊] 1989(06)
8. [Liva H;Michi T](#) *Momordica charantia* constituents and antidiabetic screening of the isolated major compounds[外文期刊] 2006(07)
9. [Sucrow W](#)  $\beta$ -steringlucoside und ein neues stigmastadienol aus *Momordica charantia* L[外文期刊] 1965
10. [Xiao Z Y;Chen D H;Si J Y](#) Studies on chemical constituents of *Momordica charantia* L[期刊论文]-[中草药](#) 2000(08)

## 本文读者也读过(8条)

1. [潘辉](#), [赵余庆](#), [PAN Hui](#), [ZHAO Yu-qing](#) 苦瓜化学成分的研究[期刊论文]-[中草药](#)2007, 38(1)
2. [袁杰](#), [杜琪珍](#) 苦瓜化学成分的研究进展[期刊论文]-[食品与机械](#)2004, 20(3)
3. [肖昌华](#), [余席茂](#), [何玉英](#), [邓先朝](#), [唐镗](#), [Xiao Changhua](#), [Yu Ximao](#), [He Yuying](#), [Deng Xianzhao](#), [Tang E](#) 苦瓜枯萎病菌的生物学特性研究[期刊论文]-[植物保护](#)2008, 34(2)
4. [许君](#), [乔帅](#), [常岚](#), [朱海华](#), [郑文明](#), [XU Jun](#), [QIAO Shuai](#), [CHANG Lan](#), [ZHU Hai-hua](#), [ZHENG Wen-ming](#) 苦瓜核糖体失活蛋白MAP30的原核表达与抗体制备[期刊论文]-[河南农业大学学报](#)2009, 43(5)
5. [肖志艳](#), [陈迪华](#), [斯建勇](#), [Xiao Zhiyan](#), [Chen Dihua](#), [Si Jianyong](#) 苦瓜的化学成分研究[期刊论文]-[中草药](#) 2000, 31(8)
6. [李健](#), [黄艳](#), [刘宁](#), [陈姝娟](#), [刘鑫](#), [LI Jian](#), [HUANG Yan](#), [LIU Ning](#), [CHEN Shu-juan](#), [LIU Xin](#) 苦瓜总皂苷稳定性研究[期刊论文]-[食品科学](#)2008, 29(10)
7. [蒋锦玉](#), [邓向军](#), [JIANG Jin-yu](#), [DENG Xiang-jun](#) 树脂吸附法分离苦瓜皂苷的工艺研究[期刊论文]-[时珍国医国药](#) 2007, 18(6)
8. [耿丽晶](#), [周围](#), [GENG Lijing](#), [ZHOU Wei](#) 苦瓜皂苷的提取方法及其生理功能的研究进展[期刊论文]-[中国酿造](#) 2009(7)

## 引证文献(3条)

1. 张银堂, 王亚丹, 胡春华, 徐茂田 GC-MS和荧光光谱用于苦瓜挥发油成分的研究[期刊论文]-平顶山学院学报 2010(5)
2. 冯航 苦瓜化学成分研究进展[期刊论文]-西安文理学院学报(自然科学版) 2013(4)
3. 商蕾, 曲章义, 魏凤香, 鲁伟君 中药及其活性成分抗腺病毒研究进展[期刊论文]-中草药 2012(10)

本文链接: [http://d.wanfangdata.com.cn/Periodical\\_zcy200712004.aspx](http://d.wanfangdata.com.cn/Periodical_zcy200712004.aspx)