

## 维药药西瓜化学成分的分离与鉴定

苗 静<sup>1</sup>, 张 洁<sup>1</sup>, 邓世明<sup>2</sup>, 代 斌<sup>1\*</sup>

1. 石河子大学化学化工学院 新疆兵团化工绿色过程重点实验室, 新疆 石河子 832003

2. 海南大学 热带生物资源教育部重点实验室, 海南 海口 570228

**摘要:** 目的 研究药西瓜 *Citrullus colocynthis* 的化学成分。方法 采用硅胶、Sephadex LH-20 等色谱手段结合重结晶技术进行分离纯化, 通过 NMR 波谱数据和理化性质确定化合物的结构。结果 从药西瓜中分离得到 11 个化合物, 分别鉴定为  $\beta$ -谷甾醇 (1)、 $\alpha$ -菠甾醇-3-O- $\beta$ -D-吡喃葡萄糖苷 (2)、 $\alpha$ -菠甾酮 (3)、双-[2-乙基] 己基] 邻苯二甲酸酯 (4)、对羟基苯甲酸 (5)、6-C-对甲基苄基牡荆素 (6)、双氢葫芦素 E (7)、葫芦素 E (8)、异表双氢葫芦素 D (9)、双氢异葫芦素 B-25-乙酯 (10)、葫芦素 E-2-O- $\beta$ -D-吡喃葡萄糖苷 (11)。结论 化合物 6 为新化合物, 命名为 6-C-对甲基苄基牡荆素; 化合物 1~5、7、9、10 均为首次从该属植物中分离得到。

**关键词:** 西瓜属; 药西瓜; 留体; 葫芦素; 6-C-对甲基苄基牡荆素

中图分类号: R284.1 文献标志码: A 文章编号: 0253-2670(2012)03-0432-04

## Isolation and identification of chemical constituents from *Citrullus colocynthis*

MIAO Jing<sup>1</sup>, ZHANG Jie<sup>1</sup>, DENG Shi-ming<sup>2</sup>, DAI Bin<sup>1</sup>

1. Key Laboratory for Green Processing of Chemical Engineering of Xinjiang Bingtuan, College of Chemistry and Chemical Engineering, Shihezi University, Shihezi 832003, China

2. Key Laboratory of Tropic Biological Resources of Hainan University, Haikou 570228, China

**Abstract: Objective** To study the chemical constituents from *Citrullus colocynthis*. **Methods** The chemical constituents were isolated and purified by silica gel and Sephadex LH-20 column chromatography together with recrystallization methods and their structures were identified by NMR spectra and physicochemical property. **Results** Eleven compounds were isolated and identified as  $\beta$ -sitosterol (1),  $\alpha$ -spinasterol-3-O- $\beta$ -D-glucopyranoside (2),  $\alpha$ -spinasterone (3), bis (2-ethylhexyl) phthalate (4), *p*-hydroxybenzoic acid (5), 6-C-*p*-methylbenzylvitexin (6), dihydrocucurbitacin E (7), Cucurbitacin E (8), dihydro-*epi*-iso-cucurbitacin D (9), dihydro-isocucurbitacin B-25-acetate (10), and cucurbitacin E-2-O- $\beta$ -D-glucopyranoside (11). **Conclusion** Compound 6 is a novel compound. Compounds 1—5, 7, 9, and 10 are isolated from the plants in *Citrullus* Schrad. ex Eckl. et Zeyh. for the first time.

**Key words:** *Citrullus* Schrad. ex Eckl. et Zeyh.; *Citrullus colocynthis* (L.) Schrad.; steroids; cucurbitacin; 6-C-*p*-methylbenzylvitexin

药西瓜又称苦西瓜、苦苹果, 系维吾尔族习用药材, 为葫芦科植物药西瓜 *Citrullus colocynthis* (L.) Schrad. 的果实, 以果实入药, 主要用于清热泻火、健胃消食, 也可用于大便秘结、消化不良、痰塞、下黑胆汁, 但对肺部有损伤<sup>[1]</sup>。药理研究表明其具有导泻、保肝<sup>[2]</sup>、抗氧化、抗肿瘤细胞增殖<sup>[3]</sup>等作用。本实验对其化学成分进行研究, 从药西瓜的乙醇提取物中分离得到 11 个化合物, 其中有 3 个甾体化合物, 5 个葫芦素类化合物。通过波谱数据和理化性质分别鉴定为  $\beta$ -谷甾醇 ( $\beta$ -sitosterol, 1)、 $\alpha$ -菠甾醇-3-O- $\beta$ -D-吡喃葡萄糖苷 ( $\alpha$ -spinasterol-3-O-

$\beta$ -D-glucopyranoside, 2)、 $\alpha$ -菠甾酮 ( $\alpha$ -spinasterone, 3)、双-[2-乙基] 己基] 邻苯二甲酸酯 [bis (2-ethylhexyl) phthalate, 4]、对羟基苯甲酸 (*p*-hydroxylbenzoic acid, 5)、6-C-对甲基苄基牡荆素 (6-C-*p*-methylbenzylvitexin, 6)、双氢葫芦素 E (dihydrocucurbitacin E, 7)、葫芦素 E (cucurbitacin E, 8)、异表双氢葫芦素 D (dihydro-*epi*-iso-cucurbitacin D, 9)、异二氢葫芦素 B-25-乙酯 (dihydroisocucurbitacin B-25-acetate, 10)、葫芦素 E-2-O- $\beta$ -D-吡喃葡萄糖苷 (cucurbitacin E-2-O- $\beta$ -D-glucopyranoside, 11)。化合物 6 为新化合物, 已以快报形式发表<sup>[4]</sup>。

收稿日期: 2011-11-28

作者简介: 苗 静(1987—), 女, 山东曹县人, 现为石河子大学硕士研究生, 研究方向为天然产物研究与开发。E-mail: miaojing3357122@126.com

\*通讯作者 代 斌 E-mail: dbinly@126.com

## 1 仪器与材料

ZAB-HS 型核磁共振波谱仪(美国 VARIAN 公司); X-5 显微熔点测定仪(北京泰克仪器有限公司); 5976C 型气-质联用色谱仪(美国安捷伦公司); Q STAR Elite 型高分辨质谱仪; ZF-C 型三用紫外分析仪(上海康禾光电仪器有限公司); GF<sub>254</sub> 预制硅胶板(规格 50 mm×100 mm) 和柱色谱硅胶(200~300 目) 均为青岛海洋化工厂产品。

药西瓜药材购自新疆乌鲁木齐, 经石河子大学阎平教授鉴定为葫芦科西瓜属药西瓜 *Citrullus colocynthis* (L.) Schrad. 的果实。

## 2 提取与分离

药西瓜粉碎后称取 9.5 kg, 用 95% 重蒸工业乙醇渗漉提取至提取液近无色, 合并提取液, 减压浓缩得到浸膏, 加适量水混悬, 依次用石油醚、氯仿、醋酸乙酯萃取, 回收溶剂得到相应部位萃取物。石油醚部位以石油醚-醋酸乙酯(100:0→0:100)为洗脱液, 经硅胶柱色谱反复分离纯化得到化合物 1 (1 500 mg)、2 (300 mg)、3 (150 mg)。醋酸乙酯部位经反复硅胶柱色谱和 Sephadex LH-20 凝胶柱色谱分离纯化, 得到化合物 4 (45 mg)、5 (40 mg)、6 (25 mg)。氯仿部位经反复硅胶柱色谱和 Sephadex LH-20 凝胶柱色谱分离纯化, 得到化合物 7 (300 mg)、8 (40 mg)、9 (35 mg)、10 (43 mg)、11 (35 mg)。

## 3 结构鉴定

化合物 1: 白色片状结晶(氯仿), mp 136.0~138.0 °C; ESI-MS *m/z*: 414.0 [M]<sup>+</sup>; Libermann-Burchard 反应阳性, 与 β-谷甾醇对照品共薄层, 3 种展开系统下 R<sub>f</sub> 值和斑点显示颜色均一致, 故鉴定化合物 1 为 β-谷甾醇。

化合物 2: 白色鳞片状结晶(氯仿-甲醇), mp 298.6~299.8 °C; 硫酸显紫色, Libermann-Burchard 反应阳性。<sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, DMSO-*d*<sub>6</sub>) δ: 0.50 (3H, d, *J* = 6.8 Hz, 18-CH<sub>3</sub>), 0.74 (3H, s, 19-CH<sub>3</sub>), 0.79 (3H, t, *J* = 5.6 Hz, 29-CH<sub>3</sub>), 0.82 (3H, s, 21-CH<sub>3</sub>), 0.91 (3H, d, *J* = 6.4 Hz, 26-CH<sub>3</sub>), 1.00 (3H, d, *J* = 6.8 Hz, 27-CH<sub>3</sub>), 3.64 (1H, dd, *J* = 5.6, 6.0 Hz, H-3'), 4.86 (2H, m, H-23, 24), 5.13 (1H, brs, H-7); <sup>13</sup>C-NMR (100 MHz, DMSO-*d*<sub>6</sub>) δ: 11.9 (C-29), 12.0 (C-29), 12.4 (C-18), 13.0 (C-19), 18.9 (C-27), 19.0 (C-26), 19.1 (C-11), 19.9 (C-21), 21.1 (C-15), 22.6 (C-28), 22.8 (C-28), 28.9 (C-16), 29.2 (C-6), 29.4 (C-2), 31.5 (C-25), 34.0 (C-10), 34.1 (C-4), 36.7 (C-1), 3.0

(C-20), 43.1 (C-5), 45.3 (C-13), 48.8 (C-9), 50.2 (C-24), 54.5 (C-24), 54.6 (C-14), 55.6 (C-17), 61.3 (C-6'), 70.2 (C-4'), 73.6 (C-2'), 76.4 (C-3), 76.9 (C-3'), 76.9 (C-5'), 101.0 (C-1'), 117.3 (C-7), 129.1 (C-23), 139.2 (C-22), 140.5 (C-8)。光谱数据与文献报道基本一致<sup>[5]</sup>, 故鉴定化合物 2 为 α-菠甾醇-3-*O*-β-D-吡喃葡萄糖昔。

化合物 3: 白色固体(氯仿), Libermann-Burchard 反应阳性, mp 164.8~165.2 °C, 硫酸显紫色; ESI-MS *m/z*: 410.0 [M]<sup>+</sup>, 412.0 [M+2H]<sup>+</sup>。<sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ: 0.58 (3H, s, 18-CH<sub>3</sub>), 0.81 (3H, s, 19-CH<sub>3</sub>), 0.84 (6H, d, *J* = 8.0 Hz, 26, 27-CH<sub>3</sub>), 0.86 (3H, t, *J* = 2.3 Hz, 29-CH<sub>3</sub>), 1.04 (3H, d, *J* = 6.5 Hz, 21-CH<sub>3</sub>), 5.04 (1H, dd, *J* = 8.8, 8.8 Hz, H-22), 5.15 (1H, dd, *J* = 8.8, 8.8 Hz, H-23), 5.18 (1H, brs, H-7); <sup>13</sup>C-NMR (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ: 12.1 (C-18), 12.2 (C-29), 12.5 (C-19), 19.0 (C-27), 21.1 (C-26), 21.4 (C-21), 21.7 (C-11), 23.0 (C-15), 25.4 (C-28), 28.5 (C-16), 30.0 (C-6), 31.9 (C-25), 34.4 (C-10), 38.1 (C-1), 38.8 (C-4), 39.3 (C-12), 40.8 (C-20), 42.9 (C-5), 43.3 (C-13), 44.2 (C-2), 48.9 (C-9), 51.2 (C-24), 55.0 (C-14), 56.1 (C-17), 117.0 (C-7), 129.5 (C-23), 138.1 (C-22), 139.5 (C-8), 211.9 (C-3)。光谱数据与文献报道一致<sup>[6]</sup>, 故鉴定化合物 3 为 α-菠甾酮。

化合物 4: 黄色油状液体(氯仿), 硫酸显紫色; GC-EI-MS *m/z*: 390 [M]<sup>+</sup>, 279, 167, 149。<sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ: 0.87 (6H, t, *J* = 5.0 Hz, 8', 8"-CH<sub>3</sub>), 0.91 (6H, t, *J* = 5.4 Hz, 6', 6"-CH<sub>3</sub>), 1.27~1.43 (16H, m, H-3'~5', 7', 3"~5", 7"), 1.68 (2H, m, H-2', 2"), 4.22 (4H, m, H-1', 1"), 7.53 (2H, dd, *J* = 2.8, 3.6 Hz, H-4, 5), 7.71 (2H, dd, *J* = 3.2, 3.2 Hz, H-3, 6)。光谱数据与文献报道一致<sup>[7]</sup>, 故鉴定化合物 4 为双[(2-乙基) 己基] 邻苯二甲酸酯。

化合物 5: 白色针状晶体(甲醇), FeCl<sub>3</sub> 反应阳性, mp 216.5~219.0 °C; ESI-MS *m/z*: 137 [M-H]<sup>-</sup>。<sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CD<sub>3</sub>OD) δ: 6.81 (2H, d, *J* = 8.8 Hz, H-3, 5), 7.87 (2H, d, *J* = 8.8 Hz, H-2, 6); <sup>13</sup>C-NMR (100 MHz, CD<sub>3</sub>OD) δ: 116.0 (C-3, 5), 122.6 (C-1), 133.0 (C-2, 6), 163.3 (C-4), 170.1 (C=O)。光谱数据与文献报道一致<sup>[8]</sup>, 故鉴定化合物 5 为对羟基苯甲酸。

化合物 6: 黄色颗粒状固体(氯仿-甲醇), 盐

酸-镁粉反应呈阳性, mp 260.8~262.6 °C, ESI-MS  $m/z$ : 537.3 [M+H]<sup>+</sup>; 分子式为  $C_{28}H_{29}O_{10}$ ;  $[\alpha]_D^{20} +71.43$  ( $c$  0.005 6, MeOH)。<sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, DMSO- $d_6$ )  $\delta$ : 2.50 (3H, brs, -CH<sub>3</sub>), 4.04 (2H, s, CH<sub>2</sub>-bridge), 4.80 (1H, d,  $J$  = 10.0 Hz, H-1''), 6.62 (2H, d,  $J$  = 8.4 Hz, H-3'', 5''), 6.81 (1H, s, H-3), 6.92 (2H, d,  $J$  = 8.8 Hz, H-3', 5'), 7.06 (2H, d,  $J$  = 8.4 Hz, H-2'', 6''), 7.83 (2H, d,  $J$  = 8.8 Hz, H-2', 6'); <sup>13</sup>C-NMR (100 MHz, DMSO- $d_6$ )  $\delta$ : 18.5 (-CH<sub>3</sub>), 27.2 (CH<sub>2</sub>-bridge), 60.1 (C-6''), 69.3 (C-4''), 72.2 (C-2''), 74.4 (C-1''), 78.1 (C-3''), 81.4 (C-5''), 102.9 (C-3), 107.0 (C-6, 10), 108.1 (C-8), 115.2 (C-3'', 5''), 116.2 (C-3', 5'), 121.4 (C-1'), 128.6 (C-2', 6'), 129.1 (C-2'', 6''), 130.6 (C-1''), 154.1 (C-4''), 155.6 (C-9), 157.7 (C-5), 161.5 (C-7, 4'), 163.9 (C-2), 182.5 (C-4)。其中,  $\delta_C$ : 102.9, 107.0, 108.1, 116.2, 121.4, 128.6, 155.6, 157.7, 161.5, 163.9, 182.5 表明化合物为黄酮类结构, 光谱数据与文献报道<sup>[9]</sup>中 6-C-p-hydroxylbenzylvitexin 基本一致, 但  $\delta_C$  18.5 (-CH<sub>3</sub>) 不一致, 经对比分析鉴定化合物 6 为 6-C-对甲基苄基牡荆素。经 SciFinder 数据库查新发现该化合物未见报道, 为一新化合物, 结构见图 1。

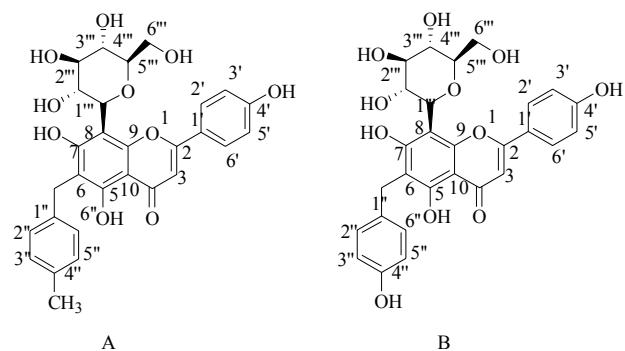


图 1 化合物 6 (A) 与 6-C-p-hydroxylbenzylvitexin (B) 的结构

Fig. 1 Chemical structures of compound 6 (A) and 6-C-p-hydroxylbenzylvitexin (B)

化合物 7: 浅黄色簇状针晶 (氯仿-甲醇), mp 213.5~214.8 °C, ESI-MS  $m/z$ : 557.4 [M-H]<sup>-</sup>, 593.4 [M+Cl]<sup>-</sup>, 603.4 [M+HCOO]<sup>-</sup>; 硫酸显桔黄色。<sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$ : 0.96 (3H, s, 18-CH<sub>3</sub>), 1.03 (3H, s, 19-CH<sub>3</sub>), 1.25 (3H, s, 28-CH<sub>3</sub>), 1.36 (3H, s, 29-CH<sub>3</sub>), 1.41 (3H, s, 26-CH<sub>3</sub>), 1.42 (3H, s, 27-CH<sub>3</sub>), 1.43 (3H, s, 21-CH<sub>3</sub>), 1.46 (3H, s, 30-CH<sub>3</sub>), 1.96 (3H, s, -COCH<sub>3</sub>), 1.43 (1H, m, H-15a), 1.86 (1H, m, H-15b), 2.06 (1H, m, H-8), 2.05 (1H, m, H-7a), 2.38

(1H, m, H-7b), 2.52 (1H, m, H-16), 2.72 (1H, d,  $J$  = 14.6 Hz, H-12b), 2.52 (1H, m, H-23a), 2.80 (1H, m, H-23b), 3.24 (1H, d,  $J$  = 14.6 Hz, H-12a), 4.34 (1H, m, H-16); <sup>13</sup>C-NMR (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$ : 18.2 (C-30), 19.9 (C-19), 20.1 (C-18), 20.2 (C-29), 22.4 (-COCH<sub>3</sub>), 23.6 (C-7), 24.5 (C-21), 25.9 (C-27 或 26), 26.2 (C-26 或 27), 28.0 (C-28), 30.7 (C-23), 34.7 (C-10, 24), 41.6 (C-8), 45.7 (C-15), 47.6 (C-4), 48.4 (C-13), 48.9 (C-9), 48.9 (C-12), 50.7 (C-14), 57.8 (C-17), 71.0 (C-16), 79.0 (C-20), 81.4 (C-25), 114.9 (C-1), 120.8 (C-6), 136.8 (C-5), 144.6 (C-2), 170.4 (-COCH<sub>3</sub>), 198.7 (C-3), 212.9 (C-11), 214.0 (C-22)。光谱数据与文献报道一致<sup>[10]</sup>, 故鉴定化合物 7 为双氢葫芦素 E。

化合物 8: 白色方晶 (氯仿-甲醇), mp 240.6~241.7 °C, ESI-MS  $m/z$ : 555.4 [M-H]<sup>-</sup>, 591.6 [M+Cl]<sup>-</sup>, 601.5 [M+HCOO]<sup>-</sup>; 硫酸显棕色。<sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$ : 1.00 (3H, s, 18-CH<sub>3</sub>), 1.03 (3H, s, 19-CH<sub>3</sub>), 1.25 (3H, s, 29-CH<sub>3</sub>), 1.36 (3H, s, 28-CH<sub>3</sub>), 1.39 (3H, s, 30-CH<sub>3</sub>), 1.44 (3H, s, 21-CH<sub>3</sub>), 1.54 (3H, s, 26-CH<sub>3</sub>), 1.57 (3H, s, 27-CH<sub>3</sub>), 5.77 (1H, t,  $J$  = 2.0 Hz, H-6), 5.95 (2H, d,  $J$  = 2.4 Hz, H-2), 6.46 (1H, d,  $J$  = 16.0 Hz, H-23), 7.06 (1H, d,  $J$  = 16.0 Hz, H-24); <sup>13</sup>C-NMR (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$ : 18.4 (C-19), 19.9 (C-18), 20.2 (-COCH<sub>3</sub>), 20.3 (C-30), 22.0 (C-28), 23.6 (C-7), 24.0 (C-21), 26.0 (C-26), 26.5 (C-27), 28.0 (C-29), 34.8 (C-10), 41.7 (C-8), 45.6 (C-15), 47.6 (C-4), 48.2 (C-13, 14), 48.9 (C-12), 50.8 (C-9), 58.3 (C-17), 71.4 (C-16), 78.2 (C-25), 79.4 (C-20), 114.8 (C-1), 120.4 (C-6), 120.8 (C-23), 136.8 (C-5), 144.6 (C-2), 152.0 (C-24), 170.3 (-COCH<sub>3</sub>), 198.7 (C-3), 202.5 (C-22), 212.8 (C-11)。光谱数据与文献报道一致<sup>[11]</sup>, 故鉴定化合物 8 为葫芦素 E。

化合物 9: 白色柱状晶体 (氯仿-甲醇), mp 196.7~197.5 °C, ESI-MS  $m/z$ : 517.5 [M-H]<sup>-</sup>, 553.4 [M+Cl]<sup>-</sup>, 563.5 [M+HCOO]<sup>-</sup>; 硫酸显桔黄色。<sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$ : 0.80 (3H, s, 18-CH<sub>3</sub>), 0.96 (3H, s, 19-CH<sub>3</sub>), 1.18 (3H, s, 29-CH<sub>3</sub>), 1.20 (3H, s, 28-CH<sub>3</sub>), 1.27 (3H, s, 30-CH<sub>3</sub>), 1.33 (3H, s, 21-CH<sub>3</sub>), 1.41 (3H, s, 26-CH<sub>3</sub>), 2.93 (1H, m, 27-CH<sub>3</sub>), 3.12 (2H, d,  $J$  = 14.4 Hz, H-12), 3.90 (1H, brs, H-3), 4.30 (1H, t,  $J$  = 7.6 Hz, H-16), 5.94 (1H, m, H-6); <sup>13</sup>C-NMR (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$ : 18.9 (C-19),

19.9 (C-18), 20.2 (C-30), 21.0 (C-28), 23.9 (C-7), 24.2 (C-29), 24.6 (C-21), 28.8 (C-26), 30.0 (C-27), 31.0 (C-23), 36.4 (C-10), 36.9 (C-24), 38.9 (C-1), 42.8 (C-8), 45.4 (C-15), 46.8 (C-4), 48.2 (C-13), 48.7 (C-9), 48.4 (C-12), 50.8 (C-14), 57.8 (C-17), 70.4 (C-25), 71.3 (C-16), 79.3 (C-20), 80.3 (C-3), 121.9 (C-6), 138.3 (C-5), 210.7 (C-2), 212.1 (C-11), 215.6 (C-22)。光谱数据与文献报道一致<sup>[12]</sup>, 故鉴定化合物**9**为异表双氢葫芦素D。

**化合物10:**无色柱状晶体(氯仿-甲醇), mp 256.0~257.4 °C, ESI-MS *m/z*: 559.4 [M-H]<sup>-</sup>, 595.4 [M+Cl]<sup>-</sup>, 605.4 [M+HCOO]<sup>-</sup>; 硫酸显桔红色。<sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, acetone-*d*<sub>6</sub>) δ: 0.83 (3H, s, 18-CH<sub>3</sub>), 0.93 (3H, s, 19-CH<sub>3</sub>), 1.14 (3H, s, 29-CH<sub>3</sub>), 1.30 (3H, s, 28-CH<sub>3</sub>), 1.35 (3H, s, 30-CH<sub>3</sub>), 1.39 (3H, s, 21-CH<sub>3</sub>), 1.41 (3H, s, 26-CH<sub>3</sub>), 1.42 (3H, s, 27-CH<sub>3</sub>), 1.90 (3H, s, -COCH<sub>3</sub>), 3.93 (1H, s, H-3), 4.38 (1H, m, H-16), 5.97 (1H, m, H-6); <sup>13</sup>C-NMR (100 MHz, acetone-*d*<sub>6</sub>) δ: 19.1 (C-19), 20.3 (C-18), 20.5 (C-30), 21.4 (-COCH<sub>3</sub>), 22.3 (C-28), 24.4 (C-7), 24.5 (C-29), 25.3 (C-21), 26.1 (C-26), 26.2 (C-27), 31.8 (C-23), 35.4 (C-10), 36.6 (C-24), 39.5 (C-1), 43.7 (C-8), 46.4 (C-15), 46.9 (C-4), 48.6 (C-13), 48.8 (C-12), 49.6 (C-9), 51.3 (C-14), 58.5 (C-7), 70.8 (C-25), 80.0 (C-16), 80.6 (C-20), 81.8 (C-3), 122.2 (C-6), 139.6 (C-5), 170.6 (-COCH<sub>3</sub>), 210.9 (C-2), 212.9 (C-11), 214.7 (C-22)。光谱数据与文献报道一致<sup>[13]</sup>, 故鉴定化合物**10**双氢异葫芦素B-25-乙酯。

**化合物11:**淡黄色固体粉末(甲醇), mp 175.8~176.3 °C, ESI-MS *m/z*: 741.6 [M+Na]<sup>+</sup>, 757.5 [M+K]<sup>+</sup>; 硫酸显棕色。<sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CD<sub>3</sub>OD) δ: 0.84 (3H, s, 18-CH<sub>3</sub>), 1.00 (3H, s, 30-CH<sub>3</sub>), 1.26 (3H, s, 29-CH<sub>3</sub>), 1.29 (3H, s, 28-CH<sub>3</sub>), 1.40 (6H, s, 19, 21-CH<sub>3</sub>), 1.49 (3H, s, 27-CH<sub>3</sub>), 1.54 (3H, s, 26-CH<sub>3</sub>), 1.99 (3H, s, -COCH<sub>3</sub>), 2.59 (1H, d, *J* = 14.8 Hz, H-12b), 3.40 (1H, d, *J* = 14.8 Hz, H-12a), 3.68 (1H, brs, 10-H), 4.56 (1H, t, *J* = 7.8 Hz, H-16), 4.64 (1H, d, *J* = 6.0 Hz, H-1'), 5.83 (1H, brs, H-6), 6.10 (1H, d, *J* = 2.4 Hz, H-1), 6.83 (1H, d, *J* = 16.0 Hz, H-23), 6.97 (1H, d, *J* = 16.0 Hz, H-24); <sup>13</sup>C-NMR (100 MHz, CD<sub>3</sub>OD) δ: 18.7 (C-19), 20.6 (C-18), 20.8 (C-28, 30),

21.9 (-COCH<sub>3</sub>), 24.6 (C-7), 25.4 (C-21), 26.4 (C-26), 26.9 (C-27), 28.3 (C-29), 36.4 (C-10), 43.1 (C-8), 46.6 (C-15), 49.9 (C-12), 50.1 (C-9), 50.3 (C-13), 51.6 (C-14), 60.1 (C-17), 61.9 (C-6'), 70.6 (C-4'), 71.8 (C-16), 74.2 (C-2'), 77.5 (C-5'), 78.0 (C-3'), 80.2 (C-20), 81.0 (C-25), 101.1 (C-1'), 122.3 (C-1), 122.6 (C-23), 123.5 (C-6), 137.4 (C-5), 147.1 (C-2), 151.5 (C-24), 171.9 (-COCH<sub>3</sub>), 199.7 (C-3), 205.2 (C-22), 216.5 (C-11)。光谱数据与文献报道一致<sup>[14]</sup>, 故鉴定化合物**11**为葫芦素E-2-O-β-D-吡喃葡萄糖苷。

## 参考文献

- [1] 刘勇民. 维吾尔药志(下) [M]. 乌鲁木齐: 新疆科技卫生出版社, 1999.
- [2] 周秋鸿, 李东, 徐颖, 等. 药西瓜对小肠功能的影响 [J]. 中医药信息, 2001, 18(3): 25-26.
- [3] 戴伟娟. 顺势疗法药物 Hepeel 与其各组分的酊剂对 HepG2 细胞的抗氧化、抗增殖和生化作用 [J]. 国外医药: 植物药分册, 2004, 19(6): 251.
- [4] Miao J, Zhang J, Deng S M, et al. A new flavone C-glycoside from *Citrullus colocynthis* [J]. Chin Herb Med, 2012, 4(1): 1-3.
- [5] 罗建光, 何丽丽, 孔令义. 丝石竹的化学成分 [J]. 中国天然药物, 2006, 4(5): 382-384.
- [6] 周雪峰. 冷水七、中华猕猴桃根的物质基础研究 [D]. 武汉: 华中科技大学, 2008.
- [7] 龚敏, 苏奎, 杨先会, 等. 诺丽鲜果与诺丽发酵汁化学成分研究 [J]. 时珍国医国药, 2011, 22(2): 341-342.
- [8] 郑公铭, 魏孝义, 徐良雄, 等. 龙眼果核化学成分的研究 [J]. 中草药, 2011, 42(6): 1053-1056.
- [9] Maatooq G T, El-Sharkawy S H, Afifi M S, et al. C-p-Hydroxybenzoylglycoflavones from *Citrullus colocynthis* [J]. Phytochemistry, 1997, 44(1): 187-190.
- [10] Wu P L, Lin F W, Wu T S, et al. Cytotoxic and anti-HIV principles from the rhizomes of *Begonia nantoensis* [J]. Chem Pharm Bull, 2004, 52(3): 345-349.
- [11] 杨爱梅, 鲁润华, 师彦平. 圆穗兔耳草化学成分的研究 [J]. 中草药, 2008, 39(3): 337-339.
- [12] Hylands P J, Magd M S. Cucurbitacins from *Acanthosicyos horridus* [J]. Phytochemistry, 1986, 25(7): 1681-1684.
- [13] 李忠荣, 邱明华, 徐学平, 等. 大苞赤的三萜皂苷及葫芦素 [J]. 云南植物研究, 1998, 20(3): 379-382.
- [14] Hatam N A R, Whiting D A, Yousif N J. Cucurbitacin glycosides from *Citrullus colocynthis* [J]. Phytochemistry, 1989, 28(4): 1268-1271.