

文章编号: 1006-2858(2006) 01-0010-03

# 苦味西葫芦果实的三萜类化学成分

葛 杉<sup>1</sup>, 王大成<sup>1</sup>, 向 华<sup>3</sup>, 祝万菊<sup>2</sup>, 邓旭明<sup>2</sup>, 吴立军<sup>1</sup>

(1. 沈阳药科大学 中药学院, 辽宁 沈阳 110016; 2. 吉林大学 农学部, 吉林 长春 130062;  
3. 沈阳市医药学校, 辽宁 沈阳 110012)

**摘要:** 目的 对苦味西葫芦(*Cucurbita pepo* cv. *Dayangua*)果实的抗炎活性部位的化学成分进行分离、鉴定。方法 采用各种色谱技术进行分离, 应用<sup>1</sup>H-NMR、<sup>13</sup>C-NMR 谱学技术确定化合物的结构。结果 从抗炎活性部位分离得到4个化合物, 分别鉴定为: 乙酸蛇麻脂醇酯(lupeol acetate, I)、β-乙酸香树脂醇酯(β-amyrin acetate, II)、isomultiflorenol(III)、isomultiflorenone(IV)。结论 其中化合物I、II、III为首次从南瓜属植物中分离得到, IV为首次从本植物中分离得到。

**关键词:** 苦味西葫芦; 葫芦科; 南瓜属; 三萜类  
中图分类号: R 284.2 文献标识码: A

苦味西葫芦(*Cucurbita pepo* cv. *Dayangua*), 别名大烟瓜, 是葫芦科南瓜属西葫芦的一个变种, 主要分布于内蒙古多伦地区<sup>[1,2]</sup>, 其果实味苦, 当地民间常用于治疗感冒, 还有提神、镇痛、止泻等功效。当地兽医还用于治疗羊、猪等的发热感冒、羊的痢疾。对家禽的常见传染性疾病如鸡的瘟性疾病、传染性法氏囊炎、传染性支气管炎等有很好的疗效<sup>[3]</sup>。对其进行初步药理实验研究表明, 本品具有抗菌、抗病毒、镇痛、增强离体十

二指肠兴奋性和消炎解热等方面作用<sup>[3,4]</sup>。为进一步确定其药效物质基础, 作者对其抗炎活性部分进行了研究, 从抗炎活性部分分离得到乙酸蛇麻脂醇酯(I)、β-乙酸香树脂醇酯(II)、isomultiflorenol(III)和 isomultiflorenone(IV)。其中化合物I、II、III为首次从南瓜属植物中分离得到, IV为首次从本植物中分离得到。化合物I~IV的结构式见图1。

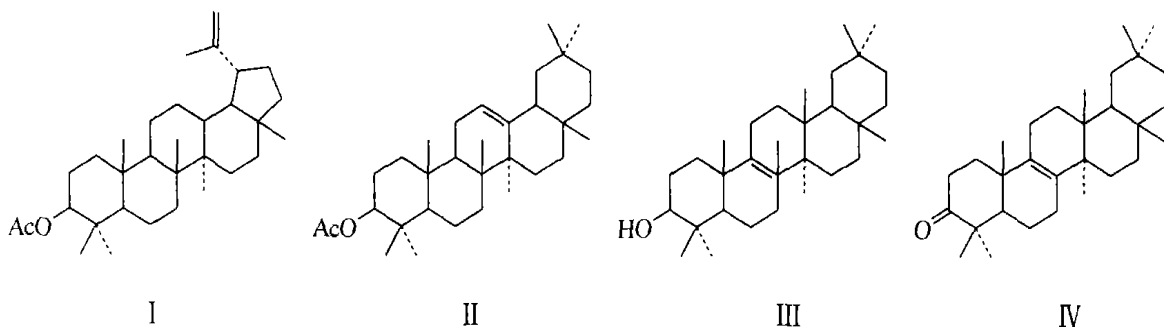


Fig. 1 The structure of compound I, II, III and IV

## 1 材料与仪器

药材为吉林大学和和平校区(原解放军军需大学)试验基地人工栽培, 经中国医学科学院药用植物研究所系统分类室路安民研究员鉴定为葫芦科

南瓜属苦味西葫芦(*Cucurbita pepo* cv. *Dayangua*), 试验用其干燥果实粗粉。TLC用硅胶及柱色谱用硅胶(青岛海洋化工有限公司), Sephadex LH-20(Amersham Pharmacia Biotech AB)。实验所用试剂均为分析纯。

收稿日期: 2005-12-10

基金项目: 国家自然科学基金项目(30371083)

作者简介: 葛杉(1978-), 男(汉族), 吉林长春人, 硕士研究生; 吴立军(1945-), 男(汉族), 黑龙江肇东人, 教授, 博士, 博士生导师, 主要从事中药、天然药物活性成分的研究以及采用生物技术进行有效活性成分生产的研究, Tel. 024-23986481, E-mail wulijun11@hotmail.com.

X4 显微熔点测定仪(温度未校正,日本),瑞士 Bruker ARX-300 核磁共振波谱仪(TMS 为内标)。

## 2 提取分离

苦味西葫芦干燥果实粗粉 15 kg, 用体积分数为 95% 的乙醇 12 倍量、10 倍量各回流 3 h, 合并滤液, 减压浓缩, 得干浸膏 1.6 kg。加 1 L 水混悬, 分别用石油醚、乙酸乙酯、正丁醇萃取。其中石油醚萃取部分(126 g) 抗炎活性较强, 取 50 g 经硅胶色谱柱(600 g), 石油醚-丙酮梯度洗脱(每流分为 300 mL), 合并流分 5、6, 经反复硅胶柱色谱, 用环己烷-丙酮、氯仿-乙酸乙酯梯度洗脱, 丙酮-甲醇重结晶得到化合物 I (23 mg)。合并流分 9、10, 经硅胶柱色谱, 用环己烷-丙酮梯度洗脱, 氯仿-甲醇(体积比为 50:1) 重结晶得到化合物 II (18 mg)。合并流分 20、21, 经硅胶柱色谱, 石油醚-氯仿洗脱, 氯仿重结晶, 得化合物 IV (43 mg)。合并流分 28~33, 经硅胶柱色谱, 氯仿-甲醇梯度洗脱, 再经 Sephadex LH-20, 氯仿-甲醇(体积比为 1:1) 洗脱, 得化合物 III (36 mg)。

## 3 结构鉴定

化合物 I: 无色针状结晶(丙酮-甲醇), mp 214、215 °C, Liebermann-Burchard 反应阳性。<sup>1</sup>H-NMR 谱中  $\delta$  0.69~2.04 之间有 7 个甲基单峰信号  $\delta$  0.79、 $\delta$  0.84、 $\delta$  0.85、 $\delta$  0.86、 $\delta$  0.94、 $\delta$  1.03、 $\delta$  1.70。在较低场区有一个甲基单峰信号  $\delta$  2.05, 结合碳谱中典型的乙酰基碳信号  $\delta$  23.7 和  $\delta$  171.0(CH<sub>3</sub>COO) 推测有乙酰基存在。<sup>13</sup>C-NMR 谱中有 32 个碳信号, 推测该化合物为乙酰化三萜类化合物。在<sup>1</sup>H-NMR 谱中在较低场区有一个宽甲基氢信号  $\delta$  1.70, 为羽扇豆烯类三萜 29-CH<sub>3</sub> 信号。*sp*<sup>2</sup> 杂化区有 2 个末端烯氢质子信号  $\delta$  4.58、 $\delta$  4.70, 在<sup>13</sup>C-NMR(CDCl<sub>3</sub>) 谱中, 2 个烯碳信号  $\delta$  109.4 和  $\delta$  151.0, 为  $\Delta^{20(29)}$ -羽扇豆烯类三萜化合物的烯氢和碳信号, 因此推测其为羽扇豆烯型三萜。<sup>13</sup>C-NMR(CDCl<sub>3</sub>) 谱数据与文献[5]对照, C-3 向低场位移 2.2 个化学位移单位, C-2、C-4 分别向高场位移 3.7、1.0 个化学位移单位, 表明乙酰基与 3 位羟基成酯。其<sup>13</sup>C-NMR 谱数据与文献报道的乙酸蛇麻脂醇酯数据一致<sup>[6]</sup>,

因此将该化合物鉴定为乙酸蛇麻脂醇酯。

化合物 II: 无色针状结晶(氯仿-甲醇), mp 235、236 °C, Liebermann-Burchard 反应阳性。<sup>1</sup>H-NMR(CDCl<sub>3</sub>) 谱中  $\delta$  0.69~2.04 之间有 8 个甲基单峰信号  $\delta$  0.85、 $\delta$  0.89、 $\delta$  0.89、 $\delta$  0.89、 $\delta$  0.89、 $\delta$  0.98、 $\delta$  0.98、 $\delta$  1.15。在较低场区有一个甲基单峰信号  $\delta$  2.07, 结合碳谱中典型的乙酰基碳信号  $\delta$  21.3 和  $\delta$  171.0(CH<sub>3</sub>COO) 推测有乙酰基存在。<sup>13</sup>C-NMR(CDCl<sub>3</sub>) 谱给出 32 个碳信号, 推测该化合物为乙酰化三萜类化合物。<sup>1</sup>H-NMR(CDCl<sub>3</sub>) 谱中有 1 个环内烯氢信号  $\delta$  5.20, 在<sup>13</sup>C-NMR 谱中, *sp*<sup>2</sup> 杂化区只有 2 个烯碳信号  $\delta$  121.6、 $\delta$  145.2, 为  $\Delta^{12}$ -齐墩果烯类三萜化合物的烯氢和碳信号, 因此推测其为  $\Delta^{12}$ -齐墩果烯类三萜。<sup>13</sup>C-NMR 谱数据与文献报道的  $\beta$ -乙酸香树脂醇酯数据一致<sup>[7]</sup>。故确定该化合物为  $\beta$ -乙酸香树脂醇酯。

化合物 III: 无色针状结晶(氯仿-甲醇), mp 174~176 °C, Liebermann-Burchard 反应阳性。<sup>13</sup>C-NMR 谱有 30 个碳信号, <sup>1</sup>H-NMR 谱显示高场区有 8 个甲基单峰信号  $\delta$  0.81、 $\delta$  0.96、 $\delta$  0.96、 $\delta$  0.97、 $\delta$  0.99、 $\delta$  1.00、 $\delta$  1.06、 $\delta$  1.08, 可推断为三萜类化合物。其<sup>13</sup>C-NMR 谱中有 2 个烯碳信号  $\delta$  135.1 和  $\delta$  133.4, <sup>1</sup>H-NMR 谱中无烯氢信号, 因此双键位于 8、9 位。其<sup>13</sup>C-NMR 谱数据与文献[8]报道基本一致, 故确定该化合物为 isomultiflorenol。

化合物 IV: 无色柱状结晶(氯仿), mp 186~188 °C, Liebermann-Burchard 反应阳性。<sup>1</sup>H-NMR 谱中  $\delta$  1.0 左右显示有 8 个甲基信号  $\delta$  0.85、 $\delta$  0.88、 $\delta$  0.88、 $\delta$  0.97、 $\delta$  0.99、 $\delta$  1.05、 $\delta$  1.08、 $\delta$  1.10, <sup>13</sup>C-NMR 谱有 30 个碳信号, 可推测为三萜类化合物。其<sup>13</sup>C-NMR(CDCl<sub>3</sub>) 谱中有一个酮羰基碳信号  $\delta$  218.2, 2 个烯碳信号  $\delta$  136.3 和  $\delta$  132.1, <sup>1</sup>H-NMR 谱中无烯氢信号。其<sup>13</sup>C-NMR(CDCl<sub>3</sub>) 谱与化合物 III 的<sup>13</sup>C-NMR 谱数据比较, C-2、C-3、C-4 的信号分别向低场移动了 7.0、139.3、8.3 个化学位移单位, 表明 C-3 为羰基。其<sup>13</sup>C-NMR 谱数据与文献[9]报道基本一致, 故确定该化合物为 isomultiflorenone。化合物 I~IV 的<sup>13</sup>C-NMR 数据见表 1。

Table 1 The  $^{13}\text{C}$ -NMR data of compound I, II, III and IV (300 HMz,  $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$ )

Positions	I	II	III	IV	Posit ions	I	II	III	IV
1	38.4	38.3	35.0	35.3	17	43.0	32.5	30.8	30.8
2	23.7	23.6	27.4	34.6	18	48.2	47.2	44.1	44.0
3	81.0	81.0	79.0	218.3	19	48.0	46.8	34.3	34.4
4	37.8	37.7	38.8	47.2	20	151.0	31.1	28.3	28.3
5	55.4	55.3	50.6	51.2	21	29.8	34.7	34.3	34.1
6	18.2	18.3	19.2	20.5	22	40.0	37.1	36.7	36.6
7	34.2	32.6	27.8	27.3	23	28.0	28.0	28.0	26.7
8	40.9	39.8	135.1	136.3	24	16.5	16.8	15.6	21.2
9	50.4	47.6	133.4	132.1	25	16.2	15.6	19.8	19.4
10	37.1	36.8	37.6	37.4	26	16.0	16.7	24.7	24.7
11	21.0	23.6	20.8	20.7	27	14.5	26.0	19.0	19.0
12	25.1	121.6	26.2	26.2	28	18.0	26.9	31.5	31.5
13	38.1	145.2	37.2	37.3	29	19.3	33.3	34.5	34.4
14	42.8	41.7	40.9	41.1	30	109.4	23.6	33.0	33.0
15	27.4	28.4	30.6	30.6	$\text{CH}_3\text{CO}$	171.0	171.0		
16	35.6	26.1	36.7	36.8	$\text{CH}_3\text{CO}$	23.7	21.3		

## 参考文献:

- [1] 杨松涛, 陈树宁, 杨柏明. 苦味西葫芦 [J]. 特种经济动植物, 2000, (1): 31.
- [2] 杨柏明, 杨松涛, 陈树宁. 怎样栽培苦味西葫芦 [J]. 特种经济动植物, 2000, (2): 28.
- [3] 王学林, 刘军, 陈志宝, 等. 苦味西葫芦药理作用初步研究 [J]. 中兽医医药杂志, 2001, (3): 6-9.
- [4] 丁艳丽, 邓旭明, 王学林, 等. 苦味西葫芦的抗炎作用研究 [J]. 中兽医医药杂志, 2002, (4): 3-5.
- [5] 于德泉, 杨峻山. 分析化学手册: 第七分册 [Z]. 第2版. 北京: 化学工业出版社, 1999. 803-805.

- [6] Saeed MA, Sabi AW. Irritant potential of some constituents from the seeds of *caesalpinia bonducella* (L.) fleming [J]. Journal of Asian Natural Products Research, 2003, 5(1): 35-41.
- [7] Seo S, Tomita Y, Tori K. Carbon 13 NMR spectra of urs 12 enes and application to structural assignments of components of *isodon japonicus hara* tissue cultures [J]. Tetrahedron Letters, 1975, (1): 7-10.
- [8] 方乍浦, 曾宪仪, 张亚均, 等. 斑地锦化学成分的研究 [J]. 中草药, 1993, 24(5): 230-233.
- [9] 华会明, 侯柏玲, 李文, 等. 柳穿鱼中三萜化合物的研究 [J]. 中草药, 2000, 31(6): 409-412.

## Triterpenes from the fruits of *Cucurbita pepo* cv. *Dayangua*

GE Shan<sup>1</sup>, WANG Da cheng<sup>1</sup>, XIANG Hua<sup>3</sup>, ZHU Wan ju<sup>2</sup>, DENG Xu ming<sup>2</sup>, WU Li jun<sup>1</sup>  
 (1. School of Traditional Chinese Materia Medica, Shenyang Pharmaceutical University, Shenyang 110016, China; 2. School of Agriculture, Jilin University, Changchun 130062, China; 3. Shenyang Medical School, Shenyang 110012, China)

**Abstract: Objective** To isolate and elucidate the structure of the constituents from fruits of *Cucurbita pepo* cv. *Dayangua*. **Methods** Column chromatography was used for the isolation of major chemical constituents.

(下转至第 56 页)

CO<sub>2</sub> 气化而损失,使得萃取收率降低。根据正交试验结果,CO<sub>2</sub> 流量定为3.2 L·h<sup>-1</sup>。

### 3.4 萃取时间对丹皮酚收率的影响

在15 MPa、52 ℃的提取条件下,进行萃取时间与丹皮酚收率关系的试验,试验结果如图 4 所示,表明2.5 h后,丹皮酚基本提取完全。

应用超临界萃取法是当前中草药有效成分提取的一个发展方向,具有提取温度低、提取率高、时间短等优点。结果表明,从徐长卿中提取丹皮酚时,采用超临界萃取法是有效的,且较水蒸汽蒸馏法和乙醇提取法具有明显的优势。

### 参考文献:

- [1] 郑虎占,董泽宏,余靖. 中药现代研究与应用: 第 3 卷 [M]. 北京: 学苑出版社, 1998. 2386.
- [2] 黄泰康. 常用中药成分与药理手册: 下册 [M]. 北京: 中国医药科技出版社, 1994. 1045.
- [3] 尹永宇. 丹皮酚提取工艺的研究 [J]. 中成药, 1995, 17(9): 2-3.
- [4] 楼凤昌, 孟恰. 栽培徐长卿中牡丹酚的含量测定 [J]. 中国药科大学学报, 1989, 20(4): 237.
- [5] 杨海丽, 曲德利, 王建华. 徐长卿化学成分的提取分离与含量测定 [J]. 黑龙江医药, 1996, 9(3): 139-140.

## Study on supercritical CO<sub>2</sub> extraction process of paeonal in *Cynanchum paniculatum*( Bge. ) Kitag.

WANG Li hong, ZHOU Li li, LEI Xue, LI Tong, CHE Xin

(School of Pharmaceutical Engineering, Shenyang Pharmaceutical University, Shenyang 110016, China)

**Abstract: Objective** To establish the process of supercritical CO<sub>2</sub> extraction( SFE-CO<sub>2</sub>) of paeonal from *Cynanchum paniculatum* ( Bge. ) Kitag. **Methods** The content of paeonal was determined by UV using the yield of the paeonal as reference. The comparison methods among supercritical CO<sub>2</sub> extraction, steam extraction and ethanol extraction were conducted. **Results** The optimized SFE-CO<sub>2</sub> extraction conditions were 15 MPa, pressure; 52 ℃, extraction temperature; 3.2 L·h<sup>-1</sup>, the flow rate of CO<sub>2</sub>, 2.5 h, extraction time. **Conclusions** Compared with steam extraction and ethanol extraction, the results show that SFE-CO<sub>2</sub> method is more effective than the others.

**Key words:** *Cynanchum paniculatum* ( Bge. ) Kitag.; paeonal; supercritical CO<sub>2</sub> extraction; process research

(上接第 12 页)

The structures of the compounds were confirmed through the way of NMR spectra. **Results** Four compounds were obtained and elucidated as lupeol acetate( I ), β-amyrin acetate( II ), isomultiflorenol( III ), isomultiflorenone( IV ). **Conclusions** Among these compounds, I , II and III are obtained from *Cucurbita* genus for the first time and IV is isolated from *Cucurbita pepo* cv. *Dayangua* for the first time.

**Key words:** *Cucurbita pepo* cv. *Dayangua*; Cucurbitaceae; *Cucurbita*; triterpenes