

## 과체의 성분에 대한 연구

약품화학팀

최선희 · 채영주

### Studies on the Chemical Constituents of *Melonis Pedicellus*

Pharmaceutical Chemistry Team

Seon-Hee Choi, and Young-Zoo Chae

#### Abstract

*Melonis Pedicellus* has been used for emetics and treatment of toxic and chronic hepatitis and cirrhosis of the liver. In order to investigate the hepatoprotective constituents of this medicine, systematic extraction and fractionation were performed with n-hexane, ethyl acetate, butanol and water. From the active ethyl acetate extract two cucurbitacins and three sterols were isolated and their structures elucidated by means of IR, GC/MS, <sup>1</sup>H-NMR, <sup>13</sup>C-NMR and <sup>1</sup>H-<sup>1</sup>H COSY. They were identified as cucurbitacin B(25-(acetyloxy)-2,16,20-trihydroxy-9-methyl-19-norlanosta-5,23-diene-3,11,22-trione), isocucurbitacinB(25-(acetyloxy)-3,16,20-trihydroxy-9-methyl-19-norlanosta-5,23-diene-2,11,22-trione),  $\alpha$ -spinasterol, stigmast-7-en-3-ol, and stigmast-7-en-3-ol-O- $\beta$ -D-glucopyranoside.

#### 서 론

瓜蒂(*Melonis Pedicellus*)는 동남아시아 각지에서 재배되고 있는 *Cucumis melo* L. (*Cucurbitaceae*) 및 동속동종식물의 품종의 열매꼭지로 6-7월에 미숙한 참외를 따서 꼭지를 잘라 그늘에서 건조한 것이다.<sup>1)</sup>

한방에서는 風熱痰涎을 토해내게 하는 涌吐藥으로 분류되어 있으며, 千金翼方, 類證活人書 등의 문헌에서는 瓜蒂를 研末하여 吹鼻하는 방법으로 濕熱黃疸의 치료에 사용한다고 되어있다. 또 금궤요략에서는 '一物瓜蒂湯'을 내복함으로써 夏月の 冷水에 상했을 때의

水行皮中과 身熱痛重의 맥이 미약해 졌을 때와 여러 종류의 黃疸을 치료한다고 되어있다.<sup>2)</sup>

동물실험에서 과체는 경구투여시 위점막 자극 작용으로 인해 최토작용을 일으키나 비경구투여시에는 최토효과가 없으며, 간치료효과로는 사염화탄소중독에 대한 보호효과, glycogenesis 증가 등이 보고되어 있다.<sup>3-6)</sup>

임상에서는 중의학에서 약물중독, 食傷치료에 최토제로서 사용되고 있으며, 黃疸의 감소, toxic hepatitis 등에 대한 치료효과가 우수하여 慢性肝炎, 肝硬變등의 치료에 응용되고 있다.<sup>7-8)</sup>

민간에서 瓜蒂가 옛부터 黃疸 등의 치료에 응용되어

왔으나 그의 효과, 성분 및 작용기전 등에 대한 연구가 거의 알려져 있지 않아 이에 저자 등은 瓜蒂를 에탄올로 추출한 후 n-hexane, ethyl acetate 및 butanol로 분획하고, 각 분획에 대하여 다양한 肝疾患 모델을 이용하여 약효를 검색하여 이 중 EtOAc분획이 활성분획임을 보고하였으며<sup>9)</sup>, 본 연구에서는 EtOAc분획으로부터 유효성분의 분리를 시도하여 cucurbitacins과 phytosterols (Fig. 1)을 분리 동정하였기에 이에 보고 하고자 한다.

## 실험 방법

### 실험재료

본 실험에 사용한 과체(*Melonis Pedicellus*, the fruit base of *Cucumis melo*)는 경동시장에서 구입하여 기원을 확인한 후 사용하였다.

### 기구 및 기기

실험에 사용한 기기는 다음과 같다.

<sup>1</sup>H-NMR : JNM-LA 300, Japan (300MHz)

Bruker DPX-400, Germany (400MHz).

<sup>13</sup>C-NMR : JNM-LA 300, Japan (75MHz).

BrukerDPX-400, Germany (100MHz).

FT-IR : Jasco FT/IR-300E, Japan.

Mass spectrometer : VG Trio-2, England.

Melting point apparatus : Mettler Toledo FP62, USA.

UV/VIS spectrophotometer : Beckman DU-70 spectrophotometer.

Polarimeter : Autopol III, Rudolph Reserch.

GC/MSD : Hewlett Packard HP 6890.

Hewlett 5973 Mass Selective Detector.

Freeze dryer : Labconco, USA

Vacuum rotary evaporator : Buchi Rotavapor R110, Switzerland

### 추출 및 분획

과체 2kg을 에탄올로 6시간씩 3회 가온추출후 여과하고 여액을 모아 감압농축하여 EtOH Ex.를 얻었다. 이 EtOH Ex.에 증류수를 가하여 현탁시키고 분액여두에 넣어 순차적으로 분획하여 n-hexane 분획, ethyl acetate 분획, butanol 분획, water 분획으로 나누어 감압농축한 후 냉동건조기로 완전 동결건조

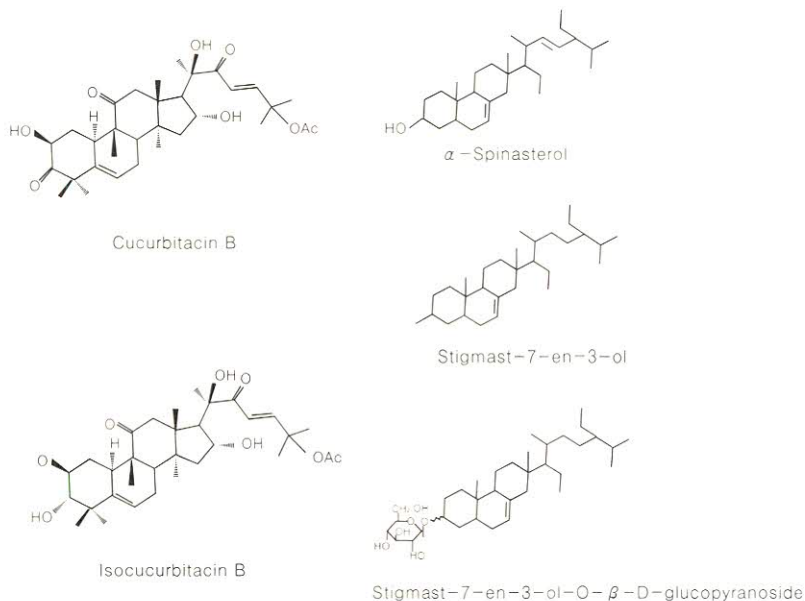
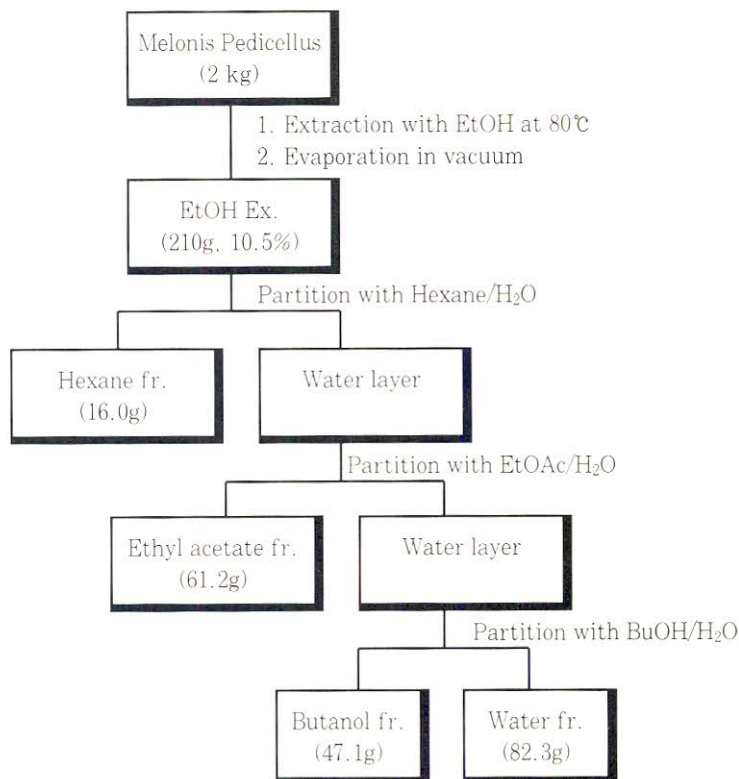


Fig. 1. Structures of the isolated compounds from *Melonis Pedicellus*.



Scheme 1. Fractionation of EtOH Ex. from *Melonis Pedicellus*.

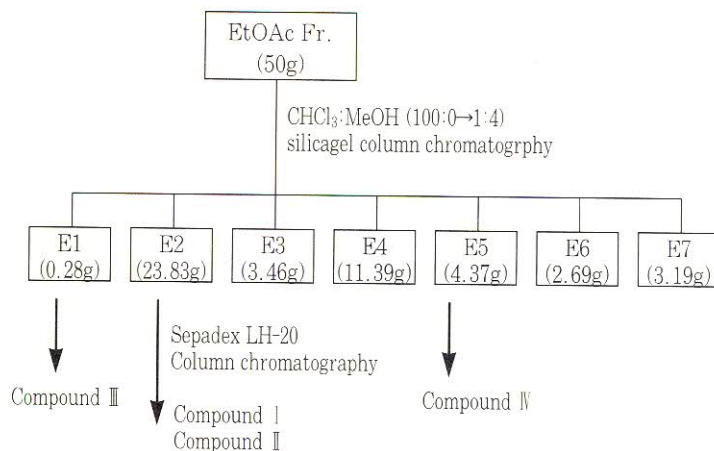
시켰다. EtOH Ex.(210g), n-hexane 분획(16g), ethyl acetate 분획(61g), butanol 분획(47g), water 분획(82g) (Scheme 1)

### 성분의 분리

과체 EtOH Ex.를 상법으로 처리하여 얻은 EtOAc 획 50g을 silica gel column chromatography (solvent: chloroform-methanol 1:0→1:4) 를 실시하여 E1→E7의 분획을 얻었다.(Scheme 2) 이 중 활성을 나타낸 E2를 Sepadex LH-20 column chromatography (solvent: methanol)를 실시하여 세 개의 소분획으로 나누었으며 이 중 소분획 2를 농축한 후 MeOH로 반복 재결정하여 백색의 침상 결정 100mg을 얻었다. 이 결정을 chloroform에 녹인 후 pre-TLC(이동상: CHCl<sub>3</sub>:Aceton (7:1))을 이용하여 Compound I (15mg), II (50mg)를 분리하였다. 또한 E1과 E5분획을 각각 감압농축한 후 chloroform/methanol로 반복 재결정하여

compound III (100mg), IV (15mg)를 분리하였다.

**Compound I의 물리화학적 성상** - 백색의 침상 결정, mp : 183°C, Liebermann-Burchard test : positive,  $[\alpha]_D^{20}$  : +85° (c=0.1, 95% EtOH), IR  $\nu_{max}$  (KBr)  $cm^{-1}$  : 3450(OH), 2919(C-C), 1690(C=O), 1630(C=C), 1260(C-O-C), EIMS (70eV, m/z) : 498(M+60), 111, 96(base peak), <sup>1</sup>H-NMR (300MHz, CDCl<sub>3</sub>) $\delta$ : 1.00(3H, s, H-18), 1.10(3H, s, H-30), 1.30(3H, s, H-29), 1.34(3H, s, H-28), 1.36(3H, s, H-21), 1.44(3H, s, H-19), 1.56(3H, s, H-26), 1.58(3H, s, H-27), 2.03(3H, s, CH<sub>3</sub>COO), 4.37(1H, m, H-16), 4.43(1H, dd, H-2), 5.78(1H, m, H-6), 6.47(1H, d, J=15.6Hz, H-23), 7.06(1H, d, J=15.6Hz, H-24) <sup>13</sup>C-NMR (75MHz, CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$ : Table 1.



**Scheme II** .Systematic separation of Ethyl acetate fraction of *Melonis pedicellus*.

**Table 1.**  $^{13}\text{C}$ -NMR spectral data of compound I and II

carbon No.	Compound I	Compound II
1	36.4	38.8
2	72.0	210.6
3	213.4	80.2
4	50.6	46.7
5	140.7	138.2
6	120.8	121.9
7	24.2	23.9
8	42.7	42.8
9	48.6	48.4
10	34.1	36.3
11	212.5	211.9
12	48.8	48.6
13	50.9	48.0
14	48.3	50.6
15	45.7	45.3
16	71.7	71.3
17	58.6	58.1
18	20.2	19.9
19	20.4	18.8
20	78.6	78.2
21	24.2	23.8
22	202.8	202.4
23	120.8	120.3
24	152.3	152.0
25	79.7	79.3
26	26.8	26.4
27	26.3	26.0
28	29.5	21.0
29	22.3	24.1
30	19.3	20.1
OCOMe	170.6	170.2
O <sub>2</sub> CCH <sub>3</sub>	22.3	21.9

**Compound II의 물리화학적 성상** - 백색의 침상 결정. mp : 223°C, Liebermann-Burchard test : positive,  $[\alpha]_D^{20}$  : +40° (c=0.1, CHCl<sub>3</sub>) IR  $\nu_{\text{max}}$ (KBr) cm<sup>-1</sup> : 3450(OH), 2918(C-C), 1690(C=O), 1630(C=C), 1260(C-O-C), EIMS (70eV, m/z) : 498(M<sup>+</sup>-60), 111, 96(base peak) <sup>1</sup>H-NMR (300MHz, CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$ : 0.81(3H, s, H-18), 0.97(3H, s, H-19), 1.18(3H, s, H-29), 1.26(3H, s, H-28), 1.33(3H, s, H-30), 1.41(3H, s, H-21), 1.54(3H, s, H-26), 1.55(3H, s, H-27), 2.00(3H, s, CH<sub>3</sub>COO), 3.90(1H, br.s., H-3), 4.35(1H, m, H-16), 5.94(1H, m, H-6), 6.46(1H, d, H-23), 7.07(1H, d, H-24), <sup>13</sup>C-NMR (75MHz, CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$ : Table I.

**Compound III의 물리화학적 성상** - 백색의 침상 결정. mp : 141~142°C, Liebermann-Burchard test : positive, IR  $\nu_{\text{max}}$  (KBr) cm<sup>-1</sup> : 3440(OH), 2917(C-C), 1650(C=C), 1020(C-O), <sup>1</sup>H-NMR (300MHz, CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$ : 0.52(6H, s, H-18), 0.77 - 0.83(30H, m, H-19, H-21, H-26, H-27, H-29) 3.60(2H, m, H-3), 5.01(1H, dd, J=15.4, 7.8Hz,  $\alpha$ -spinasterol H-22), 5.13(3H, m, H-7,  $\alpha$ -spinasterol H-23)

**Compound IV의 물리적 성상** - 백색의 무정형 결정, mp : 282°C (degradation), Liebermann-Burchard test : positive, Molish test : positive, IR  $\nu_{\max}$ (KBr)  $\text{cm}^{-1}$  : 3400(OH), 1075, 1050, 1027(C-O), EIMS(70eV, m/z) : 576( $M^+$ ), 414, 397, 300, 55(base peak),  $^1\text{H-NMR}$  (500MHz, Pyridin- $d_5$ )  $\delta$ : 0.58 - 0.95 (18H, m, H-18, H-19, H-21, H-26, H-27, H-29) 5.04(d,  $J=7.7\text{Hz}$ , H-1'), 5.17(m, H-7) $^{13}\text{C-NMR}$  (125MHz, Pyridine- $d_5$ ) $\delta$ : 14.0(C-18), 14.5(C-29), 15.0(C-19), 21.2(C-21), 21.7(C-26), 21.9.(C-27), 23.7(C-11), 25.3(C-15), 25.4(C-28), 28.5(C-23), 30.2(C-25), 30.2(C-16), 31.5(C-6), 32.0(C-2), 36.5(C-22), 36.7(C-10), 39.0(C-1), 39.3(C-20), 41.7(C-12), 42.1(C-5), 45.5(C-13), 48.0(C-24), 51.6(C-9), 57.2(C-14), 58.3(C-17), 73.8(C-3), 119.8(C-7), 141.5(C-8), 104.2(C'-1), 77.3(C'-2), 80.6(C'-3), 73.8(C'-4), 79.1(C'-5), 64.9(C'-6)

### Compound IV의 산 가수분해

Compound IV 5 mg을 5N-HCl 1 ml와 95% 1,4-dioxane 1.5 ml의 혼액을 가하고 수욕상에서 환류하에 2시간 가열한 후 반응액에 빙수를 가해 석출되는 침전을 여과하고 methanol로 재결정하여 당 부분을 떼어낸 aglycone을 얻었다. 침전을 제거한 수층은 과량의  $\text{BaCO}_3$ 를 가해 중화한 후 여과, 농축하고 precoated cellulose plate상에서 TLC(전개용매: pyridine:EtOAc:HOAc=36:36:7:21)한 후 당 표준품과 비교하여 D-glucose임을 확인하였다. 가수분해하여 얻은 aglycone은 chloroform에 용해시킨 후 같은 방법으로 처리한 표준품과 함께 GC/MS를 실시하여 stigmast-7-en-3-ol임을 확인하였다.

## 결과 및 고찰

### Compound I의 구조

Compound I는 mp가 183°C인 백색의 침상 결정으로 10% 황산시액에 의해 보라색으로 발색되며, Liebermann-Burchard 반응에서 양성을 나타내어 triterpenoid 구조를 추정할 수 있었다.

EI mass에서 m/z 498( $M^+$ -Ac)와 96(base peak)가 관찰되었으며 IR,  $^1\text{H}$ -,  $^{13}\text{C}$ -NMR spectra를 종합분석하여 compound I의 분자식은  $\text{C}_{32}\text{H}_{46}\text{O}_8$ 으로 추정하였다.

IR spectrum에서 3450 $\text{cm}^{-1}$ 에서 OH기, 1720 $\text{cm}^{-1}$ 과 1690 $\text{cm}^{-1}$ 에서 C=O, 1630 $\text{cm}^{-1}$ 서 C=C, 1260 $\text{cm}^{-1}$ 에서 C-O-C가 관찰되었다.

$^1\text{H}$ -NMR에서는  $\delta$ 1.00 - 1.60사이에서 8개의 singlet methyl signal을 관찰할 수 있었고,  $\delta$ 2.03에서  $\text{CH}_3\text{COO}$ 의 methyl signal을,  $\delta$ 4.37(1H, m)에서 H-16과  $\delta$ 4.43(1H, dd,  $J=13.0, 6.0\text{Hz}$ )에서 oxygenated carbon의 proton signal을,  $\delta$ 5.78(m)에서 H-6,  $\delta$ 6.47(1H, d,  $J=15.6\text{Hz}$ )와  $\delta$ 7.06(1H, d,  $J=15.6\text{Hz}$ )에서 H-23과 H-24에 의한 coupling을 관찰할 수 있었는데, coupling constant가 15.6Hz인 것으로 보아 trans위치임을 추정할 수 있었다.

$^{13}\text{C}$ -NMR에서는 32개의 carbon peak가 관찰되었고,  $\delta$ 120.8( $\times 2$ )에서 C-6, C-23,  $\delta$ 140.8에서 C-5,  $\delta$ 152.4에서 C-24의 olefinic carbon의 signal을,  $\delta$  213.3에서 C-3,  $\delta$ 202.9에서 C-22,  $\delta$ 212.5에서 C-11에서 carbonyl carbon signal과 170.7에서  $\text{OCOCH}_3$ 의 signal을 관찰할 수 있었다. 또한  $\delta$ 72.1에서 C-2,  $\delta$ 71.7에서 C-16,  $\delta$ 78.6에서 C-20,  $\delta$ 79.7에서 C-25의 oxygenated carbon signal을 관찰할 수 있었다.

이상의 결과를 바탕으로 compound I는 tetracyclic cucurbitacin triterpenoid로 추정되었으며, 기존 문헌<sup>10-14</sup>)과 비교하여 cucurbitacin B로 확인 동정하였다.

### Compound II의 구조

Compound II는 mp가 223°C이고, 백색의 침상 결정으로 10% 황산시액에 의해 보라색으로 발색되었으며, Liebermann-Burchard 반응에서 양성을 나타내어 triterpenoid 구조를 추정할 수 있었다.

EI Mass에서 m/z 498( $M^+$ -Ac)과 96(base peak)가 관찰되었으며, IR,  $^1\text{H}$ -NMR,  $^{13}\text{C}$ -NMR spectra를 검토한 결과 분자식이  $\text{C}_{32}\text{H}_{46}\text{O}_8$ 으로, compound I와 매우 유사한 화합물로 추정되었다.

IR spectrum에서 compound I와 같이 3450 $\text{cm}^{-1}$ 에서 OH기, 1690 $\text{cm}^{-1}$ 에서 C=O, 1630 $\text{cm}^{-1}$ 에서

C=C, 1260cm<sup>-1</sup>에서 C-O-C, 1100cm<sup>-1</sup>에서 C-OH를 관찰할 수 있었다.

<sup>1</sup>H-NMR과 <sup>13</sup>C-NMR spectrum은 compound I의 data와 매우 유사하였다. <sup>1</sup>H-NMR spectrum에서 δ0.80 - 1.70사이에서 8개의 singlet methyl signal을 관찰할 수 있었고, δ2.00에서 CH<sub>3</sub>COO의 methyl signal을, δ6.46(1H, d, J=15.6Hz)와 δ7.07(1H, d, J=15.6Hz)에서 H-23과 H-24에 의한 AB system coupling을 확인할 수 있었으며, coupling constant가 15.6Hz인 것으로 보아 trans 위치임을 알 수 있었다. 또 δ3.90(1H, br.s)에서 H-3에 의한 carbinol methine proton signal을 관찰할 수 있었다.

<sup>13</sup>C-NMR에서는 총 32개의 carbon peak를 확인할 수 있었고, 일부 위치의 carbon을 제외하고는 compound I와 잘 일치하였다. δ121.9에서 C-6, δ120.3에서 C-23, δ138.2에서 C-5, δ152.0에서 C-24의 olefinic carbon의 signal을, δ210.6에서 C-2, δ202.4에서 C-22, δ211.9에서 C-11의 carbonyl carbon signal과 170.2에서 OCOCH<sub>3</sub>의 signal을 관찰할 수 있었다. 또한 δ80.2에서 C-3, δ71.3에서 C-16, δ78.2에서 C-20, δ79.3에서 C-25의 oxygenated carbon signal을 관찰할 수 있었다.

<sup>1</sup>H-<sup>1</sup>H COSY spectrum에서 δ3.90(1H, br.s., H-3)에서 나타난 signal이 고자장부분의 signal과 correlation이 나타나지 않은 것으로 보아 C-2가 ketone으로 존재하고, hydroxyl기는 C-3에 결합되어 있음을 추정할 수 있었다.

이상의 결과를 통해 Compound II를 isocurbitacin B으로 추정하였고, 기존 문헌<sup>15-17</sup>의 이화학적 성상 및 기기분석 data를 비교하여 isocurbitacin B로 확인 동정하였다.

### Compound III의 구조

Compound III는 mp가 141-142°C인 백색의 침상 결정으로 10% 황산시액에 의해 갈색으로 발색되며, Liebermann-Burchard 반응에서 양성을 나타내어 steroid구조를 추정할 수 있었다.

IR spectrum에서 3440cm<sup>-1</sup>에서 OH기, 1650cm<sup>-1</sup>에서 olefinic absorption band, 1020cm<sup>-1</sup>에서 C-O의 흡수대로 추정되는 band들이 관찰되었다.

<sup>1</sup>H-NMR spectrum에서 보면 δ3.60에서 oxygenated carbon의 proton peak를 관찰할 수 있고, δ5.01(dd, J=15.4, 7.8Hz)와 δ5.13(m), δ5.17(m)에서 olefinic proton peak를 관찰할 수 있었으며, δ5.01에서 관찰된 peak의 coupling constant가 15.4Hz인 것으로 보아 trans double bond의 존재를 추정할 수 있었다.

<sup>13</sup>C-NMR spectrum에서는 δ117.3, 129.5, 138.1, 139.5에서 olefinic carbon signal이 관찰되었다. 따라서 C-3에 hydroxyl기를 가지고, ring안에 하나의 이중결합과 linear aliphatic chain에 trans 이중 결합을 가지고 있는 sterol 구조임을 추정할 수 있었다.

식물에서 sterol은 대부분 mixture로 존재하므로 표준품과 함께 GC/MS를 실시하여 compound III은 α-spinasterol과 stigmast-7-en-3-ol의 5:2의 혼합물임을 확인하였고, 기존 문헌<sup>18-20</sup>과 기기분석 결과를 비교하여 확정하였다.

### Compound IV의 구조

compound IV는 mp가 282°C이고, 백색의 무정형 결정으로 10% 황산시액에 의해 보라색으로 발색되었다. Liebermann-Burchard 반응과 Molish 반응에서 양성을 나타내어 sterol glycoside 구조를 추정할 수 있었으며, EI Mass spectrum에서 m/z 576(M<sup>+</sup>)과 m/z 414에서 당이 떨어져 나간 aglycone peak를 관찰할 수 있었다.

IR spectrum에서 3400cm<sup>-1</sup>에서 OH기, 2930cm<sup>-1</sup>에서 aliphatic carbon의 proton, 1030 - 1080cm<sup>-1</sup>에서 C-O를 관찰하였다.

<sup>1</sup>H-NMR과 <sup>13</sup>C-NMR Spectrum은 compound I과 매우 유사하였다. <sup>1</sup>H-NMR spectrum에서는 δ0.58(3H, s)에서 18-CH<sub>3</sub>와 δ0.83 - δ0.95에서 5개의 methyl signal이 관찰되었다. δ3.96와 δ4.61사이에서 sugar moiety에 의한 proton signal(H-2' - H-6')이, δ5.04(d, J=7.7Hz)에서 anomeric proton이 관찰되고, δ5.17(m, H-7)에서 olefinic proton이 관찰되었다. anomeric proton의 J value가 7.7Hz로 coupling함으로써 당이 aglycone과 β-결합하고 있음을 추정하였다.

<sup>13</sup>C-NMR Spectrum에서 δ64.9, δ73.8, δ77.3, δ

79.1,  $\delta$ 80.6,  $\delta$ 104.2에서 sugar moiety에 의한 carbon signal과  $\delta$ 119.8과  $\delta$ 141.6에서 olefinic carbon을 관찰할 수 있었다.

compound IV에 대하여 당 가수분해를 실시하여 aglycone과 당부분을 얻었으며, 당부분은 표준품과 비교 TLC하여  $\beta$ -D-glucose임을 확인하였다. 이상의 결과로부터 compound IV는 stigmast-7-en-3-ol-O- $\beta$ -glucopyranoside로 추정하였고, 기존문헌<sup>21-22)</sup>과 비교하여 그 구조를 확정하였다.

## 결 론

과체에탄올추출물의 활성분획인 ethyl acetate 분획으로 부터 2종의 cucurbitacins과 3종의 phytosterols을 얻었으며, 물리화학적, 분광학적 자료를 종합하여 cucurbitacin B(25-(acetyloxy)-2,16,20-trihydroxy-9-methyl-19-norlanosta-5,23-diene-3,11,22-trione), isocucurbitacinB(25-(acetyloxy)-3,16,20-trihydroxy-9-methyl-19-norlanosta-5,23-diene-2,11,22-trione),  $\alpha$ -spinasterol, stigmast-7-en-3-ol, stigmast-7-en-3-ol-O- $\beta$ -D-glucopyranoside로 동정하였다.

## 참 고 문 헌

1. 대한약전의 생약규격집 (87-86호), 63
2. 본초학, 대한약사회, p874
3. 猪子吉人: 漢藥 瓜체의 의학적 연구, 東醫 8, 1 (1894)
4. Du Q.Z., Xiong X.P. and Ito Y.: Separation of cucurbitacin B and cucurbitacin E from fruit base of *Cucumis melo* L. by high-speed countercurrent chromatography. *ACS Symp. Ser.* 593, 107 (1995)
5. Terauchi H., Takemura S., Kamiya Y. and Ueno Y.: Steroids from *Cucumis melo* L. var *Makuwa* Makino and *Cucumis sativus* L. *Chem. Pharm. Bull.* 18(1), 213 (1970)
6. 高橋順太郎: 한약 과체의 화학적 연구, 東醫 8, 713 (1894)
7. Huang K.C.: The pharmacology of chinese herbs, CRC press, p195
8. Hu R.S., Peng Y.G., Chen B.Y. and Chen Y.X.: 抗肝炎藥瓜蒂的研究. *Chinese Traditional and Herbal Drugs* 13(10), 13 (1982)
9. Choi S.H., Oh S.J. and Kim M.H.: 과체 에탄올 추출물의 간보호효과에 관한 연구. 서울 특별시 보건환경연구원보 33, 58 (1997)
10. Audier H.E. and Das B.C.: Mass spectrometry of tetracyclic triterpenes. *Tetrahedron Lett.* 20, 2205 (1966)
11. Velde V.V., and Lavie D.: <sup>13</sup>C NMR Spectroscopy of cucurbitacins. *Tetrahedron* 19(2), 317 (1983)
12. Jacobs H., Singh T., Reynolds W. F. and McLean S.: Isolation and <sup>13</sup>C-NMR assignments of cucurbitacins from *Cayaponia angustiloba*, *Cayaponia Racemosa* and *Gurania subumbellata*. *J. Nat. Prod.* 53(6), 1600 (1990)
13. Kitajima J. and Tanaka Y.: Studies on the constituents of *Trichosanthes* Root. I. Constituents of roots of *Trichosanthes kirilowii* Maxim var. *japonicum* Kitam. *Yakugaku Zasshi* 109(4) 250 (1989)
14. Stuppner H., Kahlig H., Seligmann O. and Wagner H.: Minor cucurbitacin glycosides from *Picrorhiza kurroa*. *Phytochemistry* 29(5), 1633 (1990)
15. Kitajima J., Mukai A., Masuda Y., and Tanaka Y.: Studies on the constituents of *Trichosanthes* Root. III. Constituents of roots of *Trichosanthes bracteata* Voigt. *Yakugaku Zasshi* 109(4), 265 (1989)
16. Arisawa M., Pezzuto J.M., Kinghorn A. D., Cordell G. A. and Farnsworth N. R.: Plant anticancer agent XXX: Cucurbitacins from *Ipomopsis aggregata*(polemoraeeae). *J. Pharm. Sci.*

- 73(3), 411 (1984)
17. Ryu S.Y., Lee S.H., Choi S.U., Lee C.D., No Z. and Ahn J.W.: Antitumor activity of *Trichosanthes kirilowii*. *Arch. Pharm. Res.* 17(5), 348 (1994)
  18. Iida T., Ishikawa T., Tamura T. and Matsumoto T.: Carbon-13 nuclear magnetic resonance spectroscopic evidence of chondrillasterol isolated from gourd seed oil. *油化學* 29(5), 345 (1980)
  19. Rubinstein I., Goad L.J., Clague A.D.H. and Mulheirn L.J.: The 220 MHz NMR spectra of phytosterols. *Phytochemistry* 15, 195 (1975)
  20. Rodriguez J.B., Gros E.G., Bertoni M. H. and Cattaneo P.: The sterols of *Cucurbita moschata* seed oil. *Lipids* 31(11), 1205 (1996)
  21. Lin H.K., Langenbach R.J. and Knoche H.W.: Sterols of *Uromyces phaseoli* uredospores. *Phytochemistry* 11, 2319 (1972)
  22. Ulubelen A.:  $\Delta^7$ -stigmasteryl- $3\beta$ -D-glucoside from *Styrax officinalis*. *Planta Med.* 30, 221 (1976)