

药用红树植物老鼠簕(*Acanthus ilicifolius*)乙醇提取物的化学成分研究

张亮亮¹, 王湛昌¹, 陈俊德¹, 林鹏^{1,2}, 杨志伟¹, 林益明^{1,2*}

(1. 厦门大学生命科学学院生物学系, 福建 厦门 361005;

2. 厦门大学湿地与生态工程研究中心, 福建 厦门 361005)

摘要:目的 探讨老鼠簕的化学成分。方法 将老鼠簕全株粉碎后,用 95%乙醇浸提 3 次,合并浓缩,浸膏的石油醚部位经反复硅胶柱层析分离,结合波谱学数据鉴定化合物结构。结果 从石油醚部位分离得到 8 个化合物,分别为 -谷甾醇()、豆甾醇()、正十六烷酸()、正二十八烷酸()、4,22-二烯-3-酮豆甾烷(stigmasta-4,22-dien-3-one)()、4-烯-3-酮豆甾烷(stigmast-4-en-3-one)()、5,22-二烯-7-酮-3-羟基豆甾烷(3-hydroxystigmasta-5,22-dien-7-one)()、2-唑啉酮(2-benzoxazolinone)()。结论 其中 , , 为首次从该植物中分离得到。

关键词:红树植物;老鼠簕;化学成分;2-苯并噁唑啉酮

中图分类号:R284.2,Q949 **文献标识码:**A **文章编号:**1002-3461(2007)06-0005-05

Studies on chemical constituents in ethanolic extract from *Acanthus ilicifolius* as a pharmaceutic mangrove

ZHANG Liang-liang¹, WANG Zhan-chang¹, CHEN Jun-de¹, LIN Peng^{1,2}, YANG Zhi-wei¹, LIN Yi-ming^{1,2*}

(1. Department of Biology, School of Life Sciences, Xiamen University, Xiamen 361005, China; 2. Research Centre for Wetlands and Ecological Engineering, Xiamen University, Xiamen 361005, China)

Abstract: **Objective** To study the chemical constituents of *Acanthus ilicifolius*. **Methods** The air-dried and powdered plant material was extracted with 95% ethanol. Silica gel and Sephadex LH-20 column chromatography were used in the isolation from the ethanol extracts of the whole plant, the compounds were determined on the basis of various modern spectroscopic analyses and physical constants. **Results** Eight compounds were isolated from the petroleum ether soluble portion, identified as -sitosterol(), stigmasterol(), n-hexadecane acid(), n-octacosanic acid(), stigmasta-4,22-dien-3-one(), stigmasta-4-en-3-one(), 3-hydroxystigmasta-5,22-dien-7-one() and 2-benzoxazolinone(). **Conclusion** Compound , , were obtained from the genus for the first time.

Key words: mangrove plant; *Acanthus ilicifolius*; chemical constituents; 2-benzoxazolinone

老鼠簕(*Acanthus ilicifolius*)民间又称 老鼠怕,软骨牡丹,为爵床科老鼠簕属一种带

* 基金项目:国家自然科学基金(30671646);福建省科技计划资助项目(2003Y036)

作者简介:张亮亮,男,博士研究生

* 通讯作者: Tel: 0592-2187657; E-mail: linym@xmu.edu.cn

刺的药用红树植物,在我国主要分布于广东、广西、福建、海南和台湾沿海地区^[1]。该植物为直立稍分枝灌木,茎圆柱形,高 0.5 ~ 1.5 m,淡绿色。老鼠簕是国际上研究较为深入的药用红树植物之一。在我国及亚太地区其它国家的红树林海岸居民都有传统的药物利用经验。泰国学者 Kokpol^[2] 研究报告,在老鼠簕的根提取液中发现的成分如苯并噁唑啉(benzoxazoline-2-ene) 因其对中枢神经系统具有抑制作用,可用作止痛药、退热剂、抗惊厥药和安眠药及具有肌肉松弛活性;苯并噁唑啉能抗真菌病害,这种糖的核糖衍生物具有抗癌和抗病毒活性;鼠类试验中证明老鼠簕的根具有抗白血病的作用。Kanchanapoom 等^[3,4] 从老鼠簕的地上部分分离得到多种化学成分。Babu 等^[5] 从老鼠簕叶的提取物进行鼠类实验中发现具有抗肿瘤效应。迄今为止,从老鼠簕(*Acanthus ilicifolius*) 中分离到了约 30 个化合物,主要有:2-喹啉羧酸、酮类化合物甲基芹菜素-7-O- β -D-葡萄糖醛酸苷(4-氯)-(7-氯)-2-O- β -D-glucopyranosyl-2H-1,4-苯并噁嗪-3(4H)-one,三萜系列化合物三萜苷和三萜皂苷(齐墩果烷、羽扇豆醇、乌苏烷和乌苏酸等)。

为了深入探讨老鼠簕的化学成分,并从老鼠簕的醇提浸膏中分离获得活性物质,我们对老鼠簕醇提浸膏进行了化学成分分离和鉴定。

1 实验部分

1.1 样品

老鼠簕样品于 2005 年 7 月采自海南东寨港,种属由厦门大学生命科学学院侯学良博士鉴定,标本存放于厦门大学生命科学学院生物系标本馆。

1.2 仪器和试剂

熔点用 X-5 型显微熔点测定仪测定(温度未校正);质谱(ESI-MS)用 Bruker Bio T-

OF-Q 型质谱仪测定;核磁共振谱用 Unity 500MHz 超导核磁共振仪(美国 Varian 公司)测定,TMS 作内标;柱色谱用 Sephadex LH-20 为 Pharmacia 公司产品;薄层色谱及柱色谱用硅胶均为青岛海洋化工厂产品;其他试剂均为分析纯。

1.3 提取分离

老鼠簕剪碎,取 4kg 用 95% 乙醇浸泡 3 次,浸提液浓缩成浸膏(150g)分散于适量水中,依次用石油醚、乙酸乙酯、正丁醇萃取。石油醚部分(15g)经石油醚-乙酸乙酯梯度洗脱,馏分经反复硅胶柱层析,得化合物(103mg)、(26.1mg)、(12.8mg)、(15.7mg)、(21.5mg)、(17.4mg)、(10.5mg)、(7.8mg)。

2 结构鉴定

化合物 无色针状结晶,mp:136.0 ~ 138.2,用 TLC 检测,20% 硫酸显色显紫红色,且多个溶剂系统均与 β -谷甾醇对照品 R_f 值相同,Liebermann-Burchard 反应呈阳性。其光谱数据与文献^[6] 数据基本一致,鉴定为 β -谷甾醇。

化合物 无色针状结晶,mp:139 ~ 140,ESI-MS m/z :413(M+H)⁺,Liebermann-Burchard 反应呈阳性。¹H-NMR (500MHz, CDCl₃, TMS): δ 5.34 (1H, m, 6-H), 5.14 (1H, m, 22-H), 5.02 (1H, m, 23-H), 3.52 (1H, m, 3-H), 1.03 (3H, s, CH₃), 1.01 (3H, d, CH₃), 0.85 (3H, t, CH₃), 0.84 (3H, d, CH₃), 0.79 (3H, d, CH₃), 0.70 (3H, s, CH₃)。以上光谱数据与文献^[7] 数据基本一致,鉴定为豆甾醇。

化合物 白色粒状固体,mp:62 ~ 63,ESI-MS m/z :257(M+H)⁺,分子式为 C₁₆H₃₂O₂。¹H-NMR (500MHz, CDCl₃, TMS): δ 0.88 (3H, t, J = 6.96Hz, 16-H), 2.35 (2H, t, J = 7.74Hz, 2-H), 2.02 (2H, m, 3-H), 1.30 (4 ~ 15-H, m);¹³C-NMR

(125MHz, CDCl₃, TMS) : 14.1 (C-CH₃), 22.7 (C-15), 24.7 (C-14), 29.0 (C-13), 29.3 (C-12), 29.4 (C-11), 29.5 (C-10), 29.6 (C-9), 29.7 (C-4 ~ 8), 31.9 (C-3), 34.0 (C-2), 179.7 (COOH)。以上光谱数据与文献^[8]数据基本一致, 鉴定为正十六烷酸。

化合物 无色粒状结晶, mp: 86 ~ 88, ESFMS m/z : 425 (M + H)⁺, 分子式为 C₂₈H₅₆O₂。¹H-NMR (500MHz, CDCl₃, TMS) : 0.88 (3H, t, 28-H), 1.26 (4 ~ 27-H, m), 1.64 (2H, m, 3-H), 2.35 (2H, t, 2-H)。以上光谱数据与文献^[9]数据基本一致, 鉴定为长链脂肪酸正二十八烷酸。

化合物 无色针状结晶, mp: 115 ~ 116, ESFMS m/z : 411 (M + H)⁺, 分子式为 C₂₉H₄₆O。Liebermann-Burchard 反应呈阳性。¹H-NMR (500MHz, CDCl₃, TMS) : 5.72 (1H, s, H-4), 5.14 (1H, dd, J = 15.1, 8.8 Hz, 22-H), 5.02 (1H, dd, J = 15.1, 8.8 Hz, 23-H), 2.36 (1H, m, 2a-H), 2.26 (1H, m, 2b-H), 2.01 (1H, m, 1a-H), 1.53 (1H, m, 1b-H), 1.18 (3H, s, 19-CH₃), 1.01 (3H, d, J = 6.6 Hz, 21-CH₃), 0.84 (3H, d, J = 6.6 Hz, 27-CH₃), 0.80 (3H, t, J = 7.4 Hz, 29-CH₃), 0.79 (3H, d, J = 7.3 Hz, 26-CH₃), 0.72 (3H, s, 18-CH₃)。 ¹³C-NMR (125MHz, CDCl₃, TMS) 信号的归属见表 1, 以上光谱数据与文献^[10]数据基本一致, 鉴定为 4, 22-二烯-3-酮豆甾烷。

化合物 白色粉末, mp: 174 ~ 176, ESFMS m/z : 413 (M + H)⁺, 分子式为 C₂₉H₄₈O。Liebermann-Burchard 反应呈阳性。¹H-NMR (500MHz, CDCl₃, TMS) : 0.71 (3H, s, 18-H), 1.15 (3H, s, 19-H), 0.90 (3H, d, J = 6.5 Hz, 21-H), 0.82 (3H, d, J = 6.7 Hz, 26-H), 0.83 (3H, d, J = 6.7 Hz, 27-H), 0.84 (3H, d, J = 6.7 Hz, 29-H), 5.72 (1H, s, 4-H)。 ¹³C-NMR (125MHz, CDCl₃, TMS) 信号的归属见表 1。以上光谱数据与参

考文献基本一致^[11]。所以确定该化合物为 4-烯-3-酮豆甾烷。

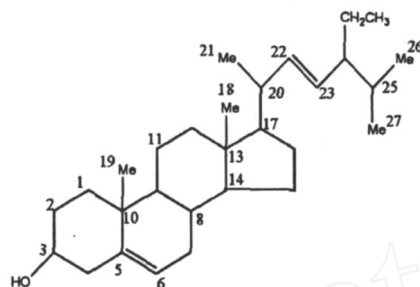
化合物 无色针状结晶, mp: 148 ~ 151, ESFMS m/z : 427 (M + H)⁺, 分子式为 C₂₉H₄₆O₂。Liebermann-Burchard 反应呈阳性。¹H-NMR (500MHz, CDCl₃, TMS) : 5.69 (1H, s, 6-H), 5.17 (1H, dd, J = 15.4, 8.8 Hz, 22-H), 5.02 (1H, dd, J = 15.4, 8.8 Hz, 23-H), 3.68 (1H, m, 3-H), 2.51 (1H, m, 4a-H), 2.38 (1H, m, 4b-H), 2.25 (1H, dd, J = 12.4, 10.9 Hz, 8-H), 1.34 (1H, m, 9-H), 1.21 (3H, s, 19-CH₃), 1.02 (3H, d, J = 6.6 Hz, 21-CH₃), 0.85 (3H, d, J = 6.6 Hz, 27-CH₃), 0.81 (3H, t, J = 7.3 Hz, 29-CH₃), 0.79 (3H, d, J = 7.3 Hz, 26-CH₃), 0.70 (3H, s, 18-CH₃)。 ¹³C-NMR (125MHz, CDCl₃, TMS) 信号的归属见表 1。以上光谱数据与参考文献基本一致^[12]。所以确定该化合物为 5, 22-二烯-7-酮-3-羟基豆甾烷。

表 1 化合物 , 和 的 ¹³C-NMR(125MHz) 数据
Tab 1 ¹³C-NMR(125MHz) data for compounds , and

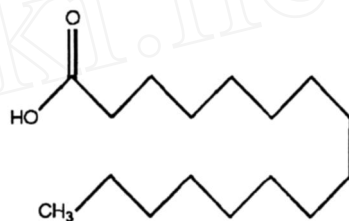
碳位			
1	35.6	35.7	36.3
2	33.0	33.9	31.1
3	199.7	199.8	70.5
4	123.7	123.7	41.8
5	171.7	171.8	165.1
6	32.9	33.0	126.1
7	32.0	32.1	202.4
8	35.6	35.6	45.4
9	53.8	53.8	49.9
10	38.6	38.6	38.3
11	21.0	21.0	21.2
12	35.6	39.6	38.5
13	42.2	42.4	42.9
14	55.8	55.9	50.0
15	24.2	24.2	26.4

碳位			
16	28.9	28.2	29.1
17	55.9	56.0	54.6
18	12.2	12.0	12.2
19	17.4	17.4	17.3
20	40.5	36.1	40.3
21	21.0	18.7	21.4
22	138.1	34.0	138.1
23	129.4	26.0	129.4
24	51.2	45.8	51.2
25	32.0	29.1	31.9
26	19.0	19.8	18.9
27	21.0	19.0	21.1
28	25.4	23.1	25.4
29	12.2	12.0	12.2

化合物 白色粉末, mp: 139 ~ 140 , ES/MS m/z : 136(M + H)⁺, 分子式为 C₇H₅O₂N, ¹H-NMR (500MHz, CDCl₃, TMS): 10.03 (1H, br, NH), 7.04-7.23 (4 ~ 7-H, m); ¹³C-NMR (125MHz, CDCl₃, TMS) ppm: 156.4 (C-2), 143.9 (C-8), 129.4 (C-9), 124.2 (C-5), 110.1 (C-4), 110.1 (C-7), 122.7 (C-6)。以上光谱数据与文献^[13,14]数据基本一致, 鉴定为 2-唑啉酮。



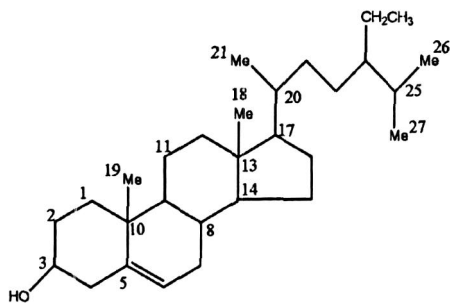
豆甾醇 (stigmasterol)



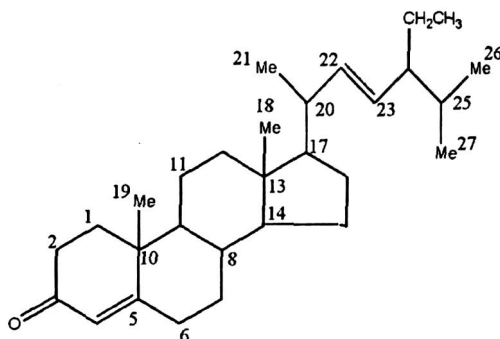
正十六烷酸



正二十八烷酸



谷甾醇 (-sitosterol)



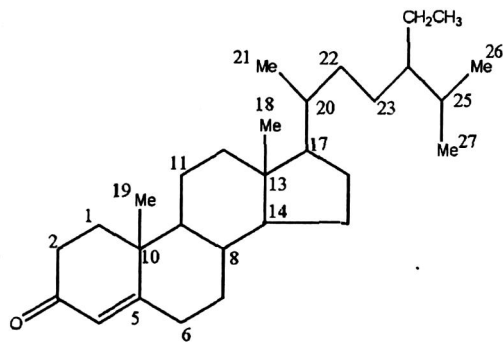
4,22-二烯-3-酮豆甾烷

(stigmast-4,22-dien-3-one)

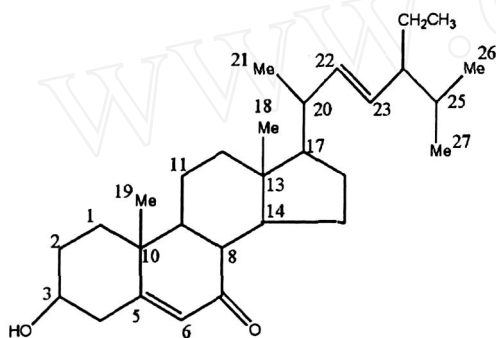
22-二烯-7-酮-3-羟基豆甾烷 (3-hydroxystigmast-5,22-dien-7-one) (), 2-唑啉酮 (2-benzoxazolinone) ()。其中 、 、 为首次从该植物中分离得到。

3 结论

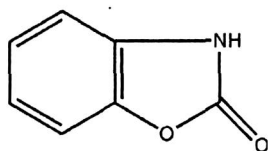
从石油醚部位分离得到 8 个化合物, 分别为 -谷甾醇 ()、豆甾醇 ()、正十六烷酸 ()、正二十八烷酸 ()、4,22-二烯-3-酮豆甾烷 (stigmast-4,22-dien-3-one) ()、4-烯-3-酮豆甾烷 (stigmast-4-en-3-one) ()、5,



4-烯-3-酮豆甾烷 (stigmasta-4-en-3-one)



5,22-二烯-7-酮-3-羟基豆甾烷
(3-hydroxystigmasta-5,22-dien-7-one)



2-唑啉酮 (2-benzoxazolinone)

图 1 8 个化合物的化学结构式

Fig 1 The chemical structures of the eight compounds

[2] Kōkpol U. Chemistry of natural products from mangrove plants, UNDP/ UNESCO, Training course on life history of selected species of flora and fauna in mangrove ecosystem[J]. Thailand,1985:159.

[3] Kanchanapoom T, Kamel MS, Kasai R, et al. Lignan glucosides from *Acanthus ilicifolius*[J]. *Phytochemistry*,2001,56(4):369.

[4] Kanchanapoom T, Kamel MS, Kasai R, et al. Benzoxazinoid glucosides from *Acanthus ilicifolius* [J]. *Phytochemistry*,2001,58(4):637.

[5] Babu BH, Shylesh BS, Padikkala J, et al. Tumour reducing and anticarcinogenic activity of *Acanthus ilicifolius* in mice [J]. *Journal of Ethnopharmacology*,2002,79(1):27.

[6] 袁珂,吕洁丽,贾安.含羞草化学成分的研究[J].中国药理学杂志,2006,41(17):1293.

[7] Kojima H, Sato N, hatano A, et al. Sterol glucosides from *Prunella vulgaris*[J]. *Phytochemistry*,1990,29(7):2351.

[8] 杨念云,钱士辉,段金殿,等.野马追地上部分的化学成分研究() [J].中国药科大学学报,2003,34(3):220.

[9] 向兰,范国强,郑俊华,等.窄叶大黄非蒽醌类成分研究[J].中国中药杂志,2001,26(8):551.

[10] 刘安,田景奎,邹忠梅,等.乌藤化学成分研究[J].中草药,2002,33(3):205.

[11] Elvira M M, Gaspar and highinald: steroidal constituent from Mature wheat Straw[J]. *Phytochemistry*,1993,34(2):523.

[12] Natro G, Piccialli V, Sica D. New steroidal hydroxyketones and closely related diols from the marine sponge *Cliona copiosa*[J]. *J Nat Prod*,1992,55:1588.

[13] Werner C, Hedberg C, Lorenzi-Riatsch, et al. Accumulation and metabolism of the spermine alkaloid, ahe-landrine in roots of *Aphelandra tetragona*[J]. *Phytochemistry*,1993,33(5):1033.

[14] Udom K, Vallapa C. Chemical constituents of the roots of *Acanthus ilicifolius* [J]. *J Nat Prod*,1986,49(2):355.

参考文献:

[1] 林鹏.中国红树林生态系[M].北京:科学出版社,1997.

(收稿日期:2007-04-03)