

老鼠簕的化学成分研究

彭 兴, 龙盛京*

(广西医科大学 天然药物化学研究室, 广西 南宁 530021)

摘要:目的 研究老鼠簕 *Acanthus ilicifolius* 的化学成分。方法 利用硅胶柱色谱、快速低压柱分离, 经理化常数测定, 结合 IR、¹H-NMR、¹³C-NMR、ESI-MS 鉴定结构。结果 从老鼠簕茎的 75% 乙醇提取液中分得 8 个化合物, 分别鉴定为正二十六烷酸(I)、甾甾醇(II)、正三十四烷醇(III)、2-苯并噁唑啉酮(IV)、甾甾醇-3-O-β-D-吡喃葡萄糖苷(V)、香草酸(VI)、4-羟基-2-苯并噁唑啉酮(VII)、槲皮素(VIII)。结论 化合物 VI 是首次报道的天然产物, 化合物 I、III、VI 和 VII 为首次从该植物中报道。

关键词:老鼠簕; 4-羟基-2-苯并噁唑啉酮; 化学成分

中图分类号: R284.1

文献标识码: A

文章编号: 0253-2670(2006)07-0971-03

Chemical constituents in stem of *Acanthus ilicifolius*PENG Xing¹, LONG Sheng-jing

(Department of Phytochemistry, Guangxi Medical University, Nanning 530021, China)

Abstract: Objective To study the chemical constituents in the stem of *Acanthus ilicifolius*. **Methods** Some compounds were repeatedly isolated and purified on silica gel column chromatography and vacuum liquid chromatography, their chemical structures were elucidated by their physicochemical properties and spectral data, such as IR, ¹H-NMR, ¹³C-NMR, and ESI-MS. **Results** Eight compounds were obtained from the stem of *A. ilicifolius* and identified as hexacosanoic acid (I), stigmasterol (II), tetratriacontanol (III), 2-benzoxazolinone (IV), stigmasterol-3-O-β-D-glucopyranoside (V), vanillic acid (VI), 4-hydroxy-2-benzoxazolone (VII), quercetin (VIII). **Conclusion** Compound VII is first reported as a natural product. Compounds I, III, and VI-VII are reported from this plant for the first time.

Key words: *Acanthus ilicifolius* L.; 4-hydroxy-2-benzoxazolone; chemical constituents

老鼠簕 *Acanthus ilicifolius* L. 又名老鼠怕、软骨牡丹, 爵床科老鼠簕属植物, 是红树林重要的药用植物之一, 主要分布在我国广西、广东、海南、台湾、福建和浙江南部沿海海岸。民间广泛用于治疗急性慢性肝炎、哮喘、风湿病、麻痹症、蛇伤等, 有镇痛和抗炎作用。《中药大辞典》记载, 其味淡、性寒, 根和全株可入药, 具有凉血清热, 散痰积, 解毒止痛之功效。现代药理研究发现, 其具有护肝和抗氧化^[1]、抗肿瘤的作用^[2]。为促进该药用植物的开发利用, 为进一步揭示老鼠簕药理活性的化学物质基础, 本实验对其茎的化学成分进行了较为系统的研究, 从中分离鉴定了 8 个化合物, 分别为正二十六烷酸(I)、甾甾醇(II)、正三十四烷醇(III)、2-苯并噁唑啉酮(IV)、甾甾醇-3-O-β-D-吡喃葡萄糖苷(V)、香草酸(VI)、4-

羟基-2-苯并噁唑啉酮(VII)、槲皮素(VIII)。化合物 VII 为首次从自然界分离得到, I、III、VI、VII 为首次从该植物中报道。

1 仪器和材料

X-4 数字显示显微熔点测定仪; Nicolet 5DX RT-IR 红外分光光度计(KBr 压片); 瑞士布鲁克 AVANCE AV 500 MHz 超导核磁共振谱仪(TMS 内标); 1100 LC/MS Trap Agilent 液质联用仪; Thermo Finnigan Trace DSQ 型质谱仪。实验用硅胶为青岛海洋化工厂产品, 色谱用试剂均为分析纯, 由汕头西陇化工厂生产。植物系笔者于 2003 年 7 月采自广西合浦县山口镇, 经广西中医药研究所方鼎副研究员鉴定为爵床科老鼠簕属植物老鼠簕 *A. ilicifolius* L., 标本保存于本室。

收稿日期: 2005-12-22

基金项目: 教育部 2003 年“春晖计划”; 广西科学基金资助项目(0342003-4)

作者简介: 彭 兴(1979-), 女, 广西桂林人, 硕士, 现在广西医科大学天然药物化学研究室工作。

E-mail: PengXing666@yahoo.com

* 通讯作者 龙盛京 Tel: (0771)5358827

2 提取和分离

老鼠筋茎干粉 11 kg, 75% 乙醇冷浸后加热回流提取 5 次, 减压浓缩至无醇味, 浓缩液加 20% 乙醇沉淀后滤过, 滤液分别用石油醚、氯仿、醋酸乙酯和正丁醇萃取, 萃取液浓缩, 得到石油醚浸膏 38 g, 氯仿浸膏 24 g, 醋酸乙酯浸膏 30 g, 正丁醇 246 g。

石油醚部分浸膏 38 g 经硅胶(100~200 目)柱色谱分离, 用石油醚-醋酸乙酯系统梯度洗脱, 其中, 纯石油醚洗脱得到化合物 I (25 mg), 95 : 5 流份得到化合物 II (31 mg); 氯仿部分浸膏 24 g 经硅胶(100~200 目)柱色谱分离, 用石油醚-醋酸乙酯系统梯度洗脱, 85 : 15 流份得到化合物 III (15 mg), 80 : 20 流份得化合物 IV (40 mg), 30 : 70 流份抽滤后经氯仿-丙酮-甲醇重结晶得化合物 V (76 mg); 醋酸乙酯部分浸膏 30 g 用薄层硅胶 H 进行减压色谱分离, 石油醚-醋酸乙酯系统梯度洗脱, 70 : 30 流份过低压柱色谱, 经氯仿-甲醇(9 : 1)洗脱得到化合物 VI (42 mg)、VII (22 mg); 35 : 65 流份过硅胶低压柱色谱分离, 经苯-醋酸乙酯-甲酸(5 : 4 : 1)洗脱, 收集浅黄色色带, 甲醇重结晶得化合物 VIII (20 mg)。

3 结构鉴定

化合物 I : 白色颗粒状结晶, mp 75~76 °C。IR、EI-MS、¹H-NMR 数据与文献报道正二十六烷酸基本一致^[3]。

化合物 II : 无色针晶, mp 162~164 °C, Liebermann-Burchard 反应显红色。IR、¹H-NMR、¹³C-NMR 与文献数据基本一致^[4], 鉴定化合物 II 为豆甾醇。

化合物 III : 白色粉末状结晶, mp 80~82 °C。IR、EI-MS、¹H-NMR、¹³C-NMR 数据与同类化合物比较基本一致^[5], 推定化合物 III 为正三十四烷醇。

化合物 IV : 无色粗针晶, mp 137~140 °C。IR ν_{\max}^{KBr} (cm^{-1}): 3 494, 3 257, 3 019, 1 623, 1 585, 1 450, 1 776, 740, 1 480, 1 398, 1 009, 1 308, 1 738, 1 254。¹H-NMR(500 MHz, CDCl_3) δ : 10.05(1H, s) 为内酰胺上氢的信号, 7.1~7.2 可以看见 4 个苯环上的氢信号。¹³C-NMR(125 MHz, CDCl_3) δ : 156.3(C-2), 122.7(C-4), 110.2(C-5), 110.1(C-6), 124.2(C-7), 129.4(C-3a), 143.9(C-7a)。与文献数据一致^[6], 故鉴定化合物 IV 为 2-苯并噁唑啉酮。

化合物 V : 白色无定形粉末, mp 265~267 °C, Liebermann-Burchard 反应显红色。IR ν_{\max}^{KBr} (cm^{-1}): 3 433, 1 634, 1 367, 1 166, 1 075, 1 023, 971, 799,

672。¹H-NMR(500 MHz, DMSO-d_6) δ : 5.16(1H, dd, $J=15.1, 8.6$ Hz, H-22), 5.03(1H, dd, $J=15.1, 8.6$ Hz, H-23), 5.33(1H, s, H-6), 4.22(1H, d, $J=7.8$ Hz, H-1' of glucose), 3.47(1H, m, H-3), 0.6~2.3(43H, m)。¹³C-NMR(125 MHz, DMSO-d_6) δ : 37.3(C-1), 31.8(C-2), 77.4(C-3), 42.2(C-4), 140.9(C-5), 121.6(C-6), 31.7(C-7), 50.1(C-9), 31.9(C-10), 21.3(C-11, 15, 21, 28), 39.5(C-12), 51.0(C-14, 17), 29.7(C-16), 12.3(C-18), 19.5(C-19), 40.3(C-20), 138.4(C-22), 129.3(C-23), 51.0(C-24), 19.3(C-26, 27), 12.5(C-29), 101.2(C-1'), 77.2(C-2'), 73.9(C-3'), 70.6(C-4'), 77.4(C-5'), 61.6(C-6')。与文献数据一致^[4], 故鉴定化合物 V 为豆甾醇-3-O- β -D-吡喃葡萄糖苷。

化合物 VI : 无色针晶, mp 209~210 °C, $\text{FeCl}_3\text{-K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ (1 : 1)显蓝色。IR、¹H-NMR 数据与文献数据一致^[7], 故鉴定化合物 VI 为香草酸。

化合物 VII : 橘黄色粉末状结晶, mp 241~242 °C。ESI-MS 给出该化合物的准分子离子峰: 175 $[\text{M}+\text{Na}+\text{H}]^+$, EI-MS(70 eV) m/z : 151 $[\text{M}]^+$, 提示其相对分子质量为 151, 可能含奇数个氮, 结合¹H-NMR 和¹³C-NMR 推断化合物的分子式为 $\text{C}_7\text{H}_5\text{NO}_3$, 不饱和度为 6。IR ν_{\max}^{KBr} (cm^{-1}): 3 270 强吸收是内酰胺游离-NH 与缔合-NH 的伸缩振动吸收, -OH 的伸缩振动也重合于此外, 1 622, 1 579, 1 472 为苯环骨架伸缩振动, 767, 747 显示苯环 1, 2, 3-三取代, 1 497, 1 401, 1 035 为噁唑啉环的特征吸收, 1 735 为内酯 C=O 的吸收($\nu_{\text{C=O}}$), 1 689 为由互变异构产生的 N=C 引起的吸收, 1 303 为 $\nu_{\text{C-N}}$, 1 247 为 $\nu_{\text{C-O-C}}$, 1 179 为苯环上羟基取代的 $\nu_{\text{C-O}}$, 1 353 为酚羟基的 O-H 伸缩振动。

¹H-NMR(500 MHz, CH_3OD) δ : 11.4(1H, br) 为酚羟基上的氢信号, 10.1(1H, brd) 为内酰胺上的氢信号, 6.6~6.8 可以看见 3 个苯环上的氢信号组成 ABC 系统, NOESY 仅看见到苯环上 δ 6.8 的质子分别与 δ 6.7 和 δ 6.6 的质子相关, 进一步证明了苯环上连三位无取代基, 且为 H-6(C-6) 的化学位移归属提供了证据, HMQC 表明 $\delta_{\text{H}} 6.8$ 与 $\delta_{\text{C}} 122.4$ 相关, $\delta_{\text{H}} 6.7$ 与 $\delta_{\text{C}} 101.3$ 相关, $\delta_{\text{H}} 6.6$ 与 $\delta_{\text{C}} 111.3$ 相关。氢谱、碳谱的结果见表 1, ¹H-NMR 和¹³C-NMR 数据与已知化合物 IV 2-苯并噁唑啉酮的基本相似, 由于 4 位羟基对苯环上碳化学位移的影响, 其邻位、对位的碳原子向高场移动。结合 HMBC 相关谱(图

1), 鉴定化合物 VII 为 4-羟基-2-苯并噁唑啉酮(4-hydroxy-2-benzoxazolone)。

表 1 化合物 VII 的 $^1\text{H-NMR}$ 和 $^{13}\text{C-NMR}$ 数据

序号	$^1\text{H-NMR}$	$^{13}\text{C-NMR}$
2	—	154.8
3	10.1 (1H, brd)	—
4	—	145.1
5	6.7 (1H, m)	101.3
6	6.8 (1H, m)	122.4
7	6.6 (1H, m)	111.3
3a	—	118.7
7a	—	142.4
4-OH	11.4 (1H, brd)	—

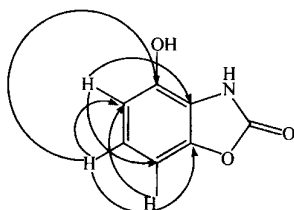


图 1 化合物 VII 的 HMBC 相关谱

Fig. 1 Key HMBC correlations of compound VII

化合物 VIII: 黄色粉末状结晶, mp > 300 °C。易溶于甲醇, HCl-Mg 粉反应显红色, FeCl₃ 反应显草绿色, 提示为黄酮类化合物; ESI-MS、IR、 $^1\text{H-NMR}$ 和 $^{13}\text{C-NMR}$ 光谱数据与文献数据一致^[8], 故鉴定该化

合物 VIII 为槲皮素。

4 讨论

本实验研究是在药理实验配合下进行的, 从醋酸乙酯提取部位分离到 3 个化合物, 其中槲皮素据文献报道有较强的抗氧化作用, 药理实验亦表明, 其抗氧化作用明显, 4-羟基-2-苯并噁唑啉酮为一新天然产物, 其药理作用有待进一步深入研究。

References:

- [1] Babu B H, Shylesh B S, Padikkala J, et al. Antioxidant and hepatoprotective effect of *Acanthus ilicifolius* [J]. *Fitoterapia*, 2001, 72: 272-277.
- [2] Babu B H, Shylesh B S, Padikkala J, et al. Tumour reducing and anticarcinogenic activity of *Acanthus ilicifolius* in mice [J]. *Ethnopharmacology*, 2002, 79: 27-33.
- [3] Liu J L, Re N, Du N S, et al. Study on chemical constituents of *Rhodiola pamiro-alaica* A. Bor [J]. *Nat Prod Res Dev* (天然产物研究与开发), 1999, 12(3): 30-33.
- [4] Zhang X Q, Qi J, Ye C W, et al. Study on chemical constituents of *Xanthium sibiricum* Patrex Widder [J]. *J China Pharm Univ* (中国药科大学学报), 2004, 35(5): 404-405.
- [5] Gu S H, Xu L Z, Sun N J, et al. Study on chemical constituents of *Podocarpus imbricatus* [J]. *China J Chin Mater Med* (中国中药杂志), 1995, 20(2): 105-106.
- [6] Murty M S R, Solimabr K, Kamat S Y, et al. Isolation of 2-benzoxazolone from *Acanthus ilicifolius* [J]. *Pharm Sci*, 1984, 46(6): 218-219.
- [7] Yuan Y G, Wang L Q, Wu L J, et al. Study on chemical constituents of *Acanthopanax senticosus* (Rupr. et Maxim.) Harms. [J]. *J Shenyang Pharm Univ* (沈阳药科大学学报), 2002, 19(5): 325-328.
- [8] Zhou B T, Li X Z, Xu P S, et al. Study on chemical constituents of the aerial parts of *Callicarpa kwangtungensis* Chun of Guangdong. [J]. *J Hunan Coll Tradit Chin Med* (湖南中医药大学学报), 2005, 25(1): 20-22.

川芎中多糖的研究

范智超, 张志琪*

(陕西师范大学 药用植物资源与天然药物化学教育部重点实验室, 陕西 西安 710062)

摘要: 目的 研究川芎 *Ligusticum chuanxiong* 干燥根茎中的多糖组分。方法 采用 DEAE-纤维素柱色谱和凝胶渗透色谱分离纯化, 化学和光谱方法分析其结构特征。结果 从川芎水提取物中分级得到 4 个均一多糖组分 LCP-1、LCP-2、LCP-3 和 LCP-4, 其相对分子质量分别为 3.1×10^4 、 5.2×10^4 、 9.0×10^4 、 3.6×10^4 , 四者均为结构复杂的多糖组分。结论 首次从川芎中分离得到 LCP-1、LCP-2、LCP-3 和 LCP-4 4 种杂多糖。

关键词: 川芎; 多糖; 结构分析

中图分类号: R284.1

文献标识码: A

文章编号: 0253-2670(2006)07-0973-04

Polysaccharides from *Ligusticum chuanxiong*

FAN Zhi-chao, ZHANG Zhi-qi

(Key Laboratory of Medicinal Plant Resource and Natural Pharmaceutical Chemistry of Ministry of Education,

Shaanxi Normal University, Xi'an 710062, China)

收稿日期: 2005-11-01

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(20175012)

作者简介: 范智超(1975-), 博士研究生。

* 通讯作者 张志琪 Tel: (029)85303939 E-mail: zqzhang@snnu.edu.cn