

老鼠簕乙醇提取物化学成分提取、分离与鉴定

陈子然^{1,2,3}, 高苏蕊^{1,2,3}, 简敏如^{1,2,3}, 刘韶松³, 李元跃^{1,2}

(1. 集美大学水产学院, 福建 厦门 361021; 2. 福建省海洋渔业资源与生态环境重点实验室, 福建 厦门 361021;
3. 厦门华侨亚热带植物引种园, 厦门市植物引种检疫与植物源产物重点实验室, 福建 厦门 361002)

[摘要] 为深入研究老鼠簕 (*Acanthus ilicifolius* Linn.) 全株的化学成分, 采用硅胶柱色谱、Sephadex LH-20 凝胶柱色谱等手段对老鼠簕全株的化学成分进行分离纯化; 利用¹H-NMR、¹³C-NMR、二维核磁共振等现代波谱技术, 并结合理化性质对分离得到的单体化合物进行结构解析和鉴定。共鉴定出 12 个单体化合物的结构, 分别为: (2R)-2-O-β-D-吡喃葡萄糖基-2H-1,4-苯并噁嗪-3(4H)-酮 (1)、(2R)-2-羟基-2H-1,4-苯并噁嗪-3(4H)-酮 (2)、(2S)-2-羟基-2H-1,4-苯并噁嗪-3(4H)-酮 (3)、4-羟基-2-苯并噁唑酮 (4)、(2R)-7-氯-2-O-β-D-吡喃葡萄糖基-2H-1,4-苯并噁嗪-3(4H)-酮 (5)、木犀草素-7-O-β-D-葡萄糖醛酸苷甲酯 (6)、芹菜素-7-O-β-D-葡萄糖醛酸苷甲酯 (7)、老鼠簕酸 (8)、腺嘌呤 (9)、(2S)-2-O-β-D-吡喃葡萄糖基-2H-1,4-苯并噁嗪-3(4H)-酮 (10)、阿克替苷 (11)、异阿克替苷 (12)。其中, 化合物 (6) 和 (9) 为首次从老鼠簕中分离得到。

[关键词] 老鼠簕; 化学成分; 生物碱; 黄酮; 苯乙醇苷

[中图分类号] R 284.2

Extraction, Isolation and Identification of Chemical Constituents from Ethanol Extract of *Acanthus ilicifolius*

CHEN Ziran^{1,2,3}, GAO Surui^{1,2,3}, JIAN Minru^{1,2,3}, LIU Shaosong³, LI Yuanyue^{1,2}

(1. Fisheries College, Jimei University, Xiamen 361021, China; 2. Fujian Provincial Key Laboratory of Marine Fishery Resources and Ecosystem, Xiamen 361021, China; 3. Plant Introduction & Quarantine and Plant Product Key Laboratory of Xiamen City, Xiamen Overseas Subtropical Plant Introduction Garden, Xiamen 361002, China)

Abstract: In order to deeply study the chemical components of *Acanthus ilicifolius*, this study used silica column chromatography, Sephadex LH-20 column chromatography, and other means to separate and purify its chemical components. The separated monomer compounds of *Acanthus ilicifolius* which were determined by their physicochemical property and modern spectroscopic analysis including ¹H-NMR, ¹³C-NMR, and 2D NMR. Twelve compounds were isolated and their structures were identified as (2R)-2-O-β-D-glucopyranosyl-2H-1,4-benzoxazine-3(4H)-one (1), (2R)-2-hydroxy-2H-1,4-benzoxazine-3(4H)-one (2), (2S)-2-hydroxy-2H-1,4-benzoxazine-3(4H)-one (3), 4-hydroxy-2-benzoxazolinone (4), (2R)-7-chloro-2-O-β-D-glucopyranosyl-2H-1,4-benzoxazine-3(4H)-one (5), luteolin-7-O-β-D-glucuronopyranoside methyl ester (6), apigenin-7-O-β-D-glucuronopyranoside methyl ester (7), ilicifolius acids A (8), adenine (9), (2S)-2-O-β-D-glucopyranosyl-2H-1,4-benzoxazine-3(4H)-one (10), acteoside (11), and isoacteoside (12). Compounds 6 and 9 were isolated from *Acanthus ilicifolius* for the first time.

[收稿日期] 2024-03-31

[基金项目] 福建省高校产学研合作重大项目“滨海湿地生态修复技术红树林种植-养殖耦合系统的研发与示范”(2021Y4013); 厦门华侨亚热带植物引种园园设课题“红树植物老鼠簕提取物质量标准的初步研究”(2023-03)

[作者简介] 通信作者: 李元跃 (1968—), 博士, 教授, 从事海洋生态学方向研究。通信作者: 刘韶松 (1977—), 博士, 副研究员, 从事植物化学方向研究。E-mail: yuanyueli@163.com
http://xuebaobangong.jmu.edu.cn/zkb

Keywords: *Acanthus ilicifolius*; chemical constituents; alkaloid; flavonoid; phenylethanol glycoside

0 引言

红树植物是生长在热带和亚热带海岸潮间带的特殊木本植物, 由于生长于高盐度的海陆交界处, 根部受周期性海水的淹没, 长年受到热带和亚热带的高强光照等, 因而植株内有一些化学结构独特且具有多种生物活性的化学物质, 对人类多种疾病有显著的治疗效果, 是创新药物研发开发的重要原料^[1-2]。老鼠簕 (*Acanthus ilicifolius* Linn.) 为爵床科 (Acanthaceae) 老鼠簕属 (*Acanthus*) 非显胎生红树植物, 直立灌木, 高度可达 2 m^[3]。老鼠簕是民间常用的药用植物, 《全国中草药汇编》记载其性寒、味淡, 全株皆可入药^[4]。从 20 世纪 80 年代开始, 印度、泰国及我国研究人员陆续从老鼠簕中分离鉴定出 80 多个化学成分, 包括生物碱、木脂素、三萜、黄酮、苯乙醇苷和甾体等多种类型, 活性研究显示其具有抗氧化、保护肝脏、抗炎止痛、抗肿瘤和抗菌等作用^[5]。但不管是作为中药还是保健品, 老鼠簕确切的药理作用和药效物质基础仍然没有确定, 因而需要继续全面研究老鼠簕的化学成分。本文对老鼠簕全株的化学成分进行了研究, 为筛选出有效的药用成分, 进一步丰富老鼠簕植物的化学成分组成, 也为该植物的深入开发和合理利用提供科学基础。

1 材料与方法

1.1 植物来源及鉴定

老鼠簕植物全株于 2021 年 6 月采自深圳福田红树林湿地自然保护区, 样品保存于厦门市植物引种检疫与植物源产物重点实验室。

1.2 仪器与材料

Avance II 400 MHz、Avance III 600 MHz、Avance III 850 MHz 核磁共振谱仪购自 Bruker 公司; 中压液相制备泵 P0100 购自北京慧德易公司; 旋转蒸发仪 N-1210B、水浴锅 SB-1200 和冷却水循环装置 CA-1116A 购自上海爱郎仪器有限公司; 循环水式多用真空泵 SHB-III G 购自郑州长城 GUU 公司; 暗箱式自动紫外分析仪 ZF-20C 购自上海宝山顾村电光仪器厂; 大孔树脂 HP-20 购自三菱化学公司; RP-18 反相硅胶 (40 ~ 63 μm) 购自 Merck 公司; 硅胶 (200 ~ 300 目) 购自青岛鼎康硅胶有限公司; 凝胶 Sephadex LH-20 购自 GE 公司; DMSO (氘代试剂) 购自 SIGMA-ALDRICH 公司; 无水乙醇、甲醇、三氯甲烷、丙酮等试剂均为分析纯, 购自西陇化工股份有限公司; 硫酸 (GR) 购自福建三明市圆化学试剂公司。

1.3 实验方法

取 2 kg 老鼠簕干燥粗碎物, 用 95% 乙醇室温浸泡提取 3 次, 每次浸泡 24 h, 合并提取液, 过滤, 减压浓缩得浸膏 360 g。浸膏先用 1 L 80% 的甲醇溶解分散, 再用石油醚萃取 3 次, 甲醇液过滤后减压浓缩得甲醇相稠膏。甲醇相稠膏加纯水超声溶解分散至 2 L 左右, 经 HP-20 大孔树脂柱层析 (纯水, 30%、50%、70%、95% 乙醇) 洗脱, 得到 5 个组分 ($A_1 \sim E_1$)。经反复的 Sephadex LH-20 凝胶柱层析、RP-18 反相柱层析和正相硅胶柱层析分离纯化, 从 A_1 组分中得到化合物 1 (677 mg)、化合物 2 (9 mg)、化合物 3 (5 mg)、化合物 4 (6 mg)、化合物 5 (10.2 mg)。

取 6 kg 老鼠簕干燥粗碎物, 用 70% 乙醇室温浸泡提取 3 次, 每次浸泡 24 h, 合并提取液, 过滤, 减压浓缩得浸液 2.5 L。浸液加稀硫酸调节 pH 值至 1.5 左右, 用乙酸乙酯萃取 3 次, 合并 3 次乙酸乙酯相, 过滤, 减压浓缩得非生物碱组分 160 g; 水相用氢氧化钠调节 pH 值至 7 左右, 减压浓缩至原液体体积的一半, 用乙酸乙酯萃取 3 次, 合并 3 次萃取的乙酸乙酯相, 过滤, 减压浓缩得到生物碱组分 140 g。非生物碱组分先用 500 mL 80% 的甲醇溶解分散, 再用石油醚萃取 3 次, 甲醇液过滤后减压浓缩得甲醇相稠膏 140.7 g。甲醇相稠膏加纯水超声溶解分散至 1 L 左右, 经过 HP-20 大孔树脂柱层析 (纯水, 30%、50%、70%、100% 乙醇) 洗脱, 得到 6 个组分 ($A_2 \sim F_2$)。经反复的 Sephadex

LH-20 凝胶柱层析、RP-18 反相柱层析和正相硅胶柱层析分离纯化, 从 A₂ 组分中得到化合物 6 (146.9 mg)、化合物 7 (15 mg)、化合物 8 (7.1 mg)。生物碱组分经 HP-20 大孔树脂柱层析 (超纯水, 30%、50%、70%、100% 乙醇) 洗脱, 得到 5 个组分 (A₃ ~ E₃)。经反复的 Sephadex LH-20 凝胶柱层析、RP-18 反相柱层析和正相硅胶柱层析分离纯化, 从 A₃ 组分中得到化合物 9 (6.3 mg), 从 B₃ 组分中得到化合物 10 (11 mg)、化合物 11 (9.3 mg)、化合物 12 (10.9 mg)。

2 化合物结构鉴定

本研究对化合物 1~12 进行结构鉴定, 结果如图 1 所示。

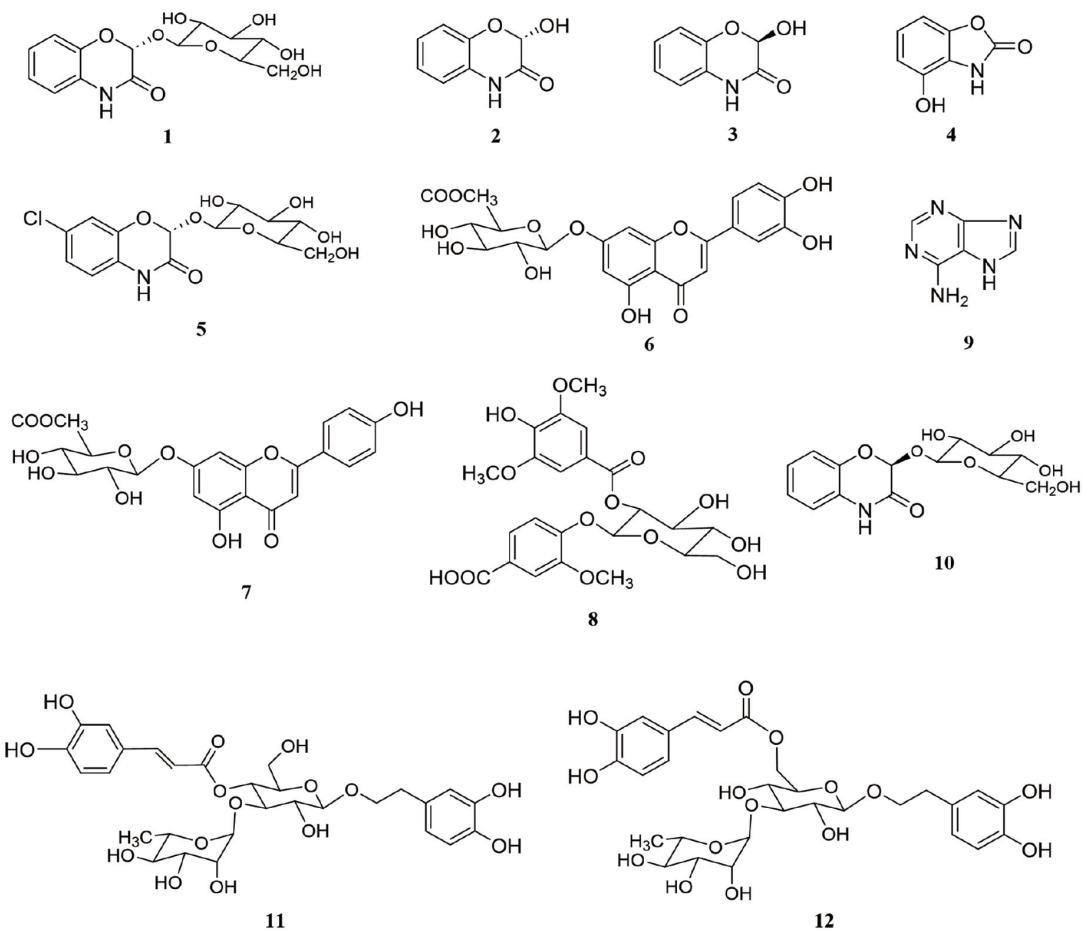


图 1 化合物 1~12 的结构图
Fig.1 The structure of compound 1~12

化合物 1: 白色晶体, 易溶于甲醇和丙酮。¹H-NMR (400 MHz, DMSO-d₆) δ: 10.98 (1H, brs, NH-4), 7.10 (1H, m, H-8), 7.01 (1H, m, H-6), 6.96 (1H, m, H-7), 6.94 (1H, m, H-5), 5.69 (1H, s, H-2), 5.14 (1H, d, J = 5.2 Hz, OH-2'), 5.03 (1H, d, J = 4.4 Hz, OH-3'), 4.96 (1H, d, J = 4.8 Hz, OH-4'), 4.59 (1H, m, H-1'), 4.47 (1H, t, J = 5.1 Hz, OH-6'), 3.67 (1H, m, H-6'), 3.45 (1H, m, H-6'), 3.16 (1H, m, H-3'), 3.16 (1H, m, H-5'), 3.03 (1H, m, H-4'), 2.91 (1H, m, H-2')。 ¹³C-NMR (100 MHz, DMSO-d₆) δ: 160.8 s (C-3), 140.7 s (C-8a), 126.7 s (C-4a), 123.7 d (C-7), 123.3 d (C-6), 118.3 d (C-8), 116.0 d (C-5), 103.0 d (C-1'), 95.0 d (C-2), 77.9 d (C-5'), 77.2 d (C-3'), 73.7 d (C-2'), 70.1 d (C-4'), 61.5 t (C-6')。以上数据与文献[6-16]报道基本一致, 由此鉴定化合物 1 为 (2R)-2-O-β-D-吡喃葡萄糖基-2H-1,4-苯并咪唑-3(4H)-酮。

化合物2: 淡黄色粉末, 易溶于甲醇和丙酮。¹H-NMR (400 MHz, DMSO-d₆) δ: 10.91 (1H, brs, NH-4), 8.16 (1H, d, *J* = 6.3 Hz, OH-2), 7.27 (1H, d, *J* = 7.6 Hz, H-8), 7.12 (1H, m, H-6), 7.08 (1H, m, H-7), 7.05 (1H, d, *J* = 7.6 Hz, H-5), 5.70 (1H, d, *J* = 6.3 Hz, H-2)。¹³C-NMR (100 MHz, DMSO-d₆) δ: 158.1 s (C-3), 141.1 s (C-8a), 129.2 s (C-4a), 124.2 d (C-7), 123.0 d (C-6), 117.6 d (C-8), 113.4 d (C-5), 92.5 d (C-2)。以上数据与文献 [8] 报道基本一致, 由此鉴定化合物2为(2R)-2-羟基-2H-1,4-苯并噁嗪-3(4H)-酮。

化合物3: 橘黄色粉末, 易溶于甲醇。¹H-NMR (400 MHz, DMSO-d₆) δ: 10.78 (1H, brs, NH-4), 7.94 (1H, d, *J* = 6.3 Hz, OH-2), 7.27 (1H, overlapped, H-8), 7.08 (1H, overlapped, H-7), 6.99 (1H, overlapped, H-6), 6.94 (1H, overlapped, H-5), 5.48 (1H, d, *J* = 6.0 Hz, H-2)。¹³C-NMR (100 MHz, DMSO-d₆) δ: 163.0 s (C-3), 141.1 s (C-8a), 127.1 s (C-4a), 123.5 d (C-7), 122.9 d (C-6), 117.8 d (C-8), 116.0 d (C-5), 90.8 d (C-2)。以上数据与文献 [8] 报道基本一致, 由此鉴定化合物3为(2S)-2-羟基-2H-1,4-苯并噁嗪-3(4H)-酮。

化合物4: 橘黄色粉末, 易溶于甲醇。¹H-NMR (400 MHz, DMSO-d₆) δ: 11.53 (1H, brs, NH-3), 10.13 (1H, brs, OH-4), 6.89 (1H, t, *J* = 8.3 Hz, H-6), 6.75 (1H, d, *J* = 8.3 Hz, H-7), 6.67 (1H, d, *J* = 8.3 Hz, H-5)。¹³C-NMR (100 MHz, DMSO-d₆) δ: 154.9 s (C-2), 145.1 s (C-7a), 142.4 s (C-4), 122.5 d (C-6), 118.7 s (C-3a), 111.3 d (C-5), 101.4 d (C-7)。以上数据与文献 [9] 报道基本一致, 由此鉴定化合物4为4-羟基-2-苯并噁唑啉酮。

化合物5: 白色晶体, 易溶于甲醇和丙酮。¹H-NMR (400 MHz, DMSO-d₆) δ: 11.11 (1H, brs, NH-4), 7.26 (1H, d, *J* = 2.1 Hz, H-8), 7.09 (1H, dd, *J* = 2.1 Hz, *J* = 8.4 Hz, H-6), 6.94 (1H, d, *J* = 8.4 Hz, H = 5), 5.72 (1H, s, H-2), 5.17 (1H, d, *J* = 5.5 Hz, OH-2'), 5.05 (1H, d, *J* = 5.0 Hz, OH-3'), 4.98 (1H, d, *J* = 5.4 Hz, OH-4'), 4.57 (1H, d, *J* = 8.0 Hz, H-1'), 4.54 (1H, t, *J* = 5.6 Hz, OH-6'), 3.72 (1H, m, H-6'), 3.45 (1H, m, H-6'), 3.18 (1H, m, H-5'), 3.14 (1H, m, H-3'), 3.02 (1H, m, H-4'), 2.92 (1H, m, H-2')。¹³C-NMR (100 MHz, DMSO-d₆) δ: 160.4 s (C-3), 141.5 s (C-8a), 127 d (C-7), 126.1 s (C-4a), 123.3 d (C-6), 118.7 d (C-8), 117 d (C-5), 103.2 d (C-1'), 95 d (C-2), 78 d (C-5'), 77.2 d (C-3'), 73.6 d (C-3'), 70.1 d (C-4'), 61.5 t (C-6')。以上数据与文献 [10] 报道基本一致, 由此鉴定化合物5为(2R)-7-氯-2-O-β-D-吡喃葡萄糖基-2H-1,4-苯并噁嗪-3(4H)-酮。

化合物6: 淡黄色粉末, 易溶于甲醇。¹H-NMR (850 MHz, DMSO-d₆) δ: 7.46 (1H, dd, *J* = 2.2 Hz, *J* = 8.3 Hz, H-6'), 7.43 (1H, d, *J* = 2.2 Hz, H-2'), 6.92 (1H, d, *J* = 8.3 Hz, H-5'), 6.83 (1H, d, *J* = 2.1 Hz, H-6), 6.76 (1H, s, H-3), 6.48 (1H, d, *J* = 2.1 Hz, H-8), 5.35 (1H, d, *J* = 7.7 Hz, H-1"), 4.22 (1H, d, *J* = 9.7 Hz, H-5"), 3.68 (3H, s, H-6" a), 3.43 (1H, m, H-4"), 3.35 (1H, m, H-3"), 3.33 (1H, m, H-2")。¹³C-NMR (212.5 MHz, DMSO-d₆) δ: 182.4 s (C-4), 169.9 s (C-6"), 165.0 s (C-2), 162.9 s (C-7), 161.7 s (C-9), 157.4 s (C-5), 150.4 s (C-4'), 146.3 s (C-3'), 121.8 d (C-1'), 119.7 d (C-6'), 116.5 d (C-5'), 114.0 d (C-2'), 106.0 s (C-10), 103.7 d (C-3), 99.8 d (C-8), 99.5 d (C-1"), 95.0 d (C-6), 75.8 d (C-3"), 75.6 d (C-5"), 73.2 d (C-2"), 71.8 d (C-4"), 52.5 q (C-6" a)。以上数据与文献 [11] 报道基本一致, 由此鉴定化合物6为木犀草素-7-O-β-D-葡萄糖醛酸苷甲酯。

化合物7: 淡黄色粉末, 易溶于甲醇。¹H-NMR (850 MHz, DMSO-d₆) δ: 12.99 (1H, brs, OH-5), 10.44 (1H, brs, OH-4'), 7.97 [2H, d, *J* = 8.8 Hz, H-2' (6')], 6.95 [2H, d, *J* = 8.8 Hz, H-3' (5')], 6.87 (1H, d, *J* = 1.9 Hz, H-6), 6.87 (1H, s, H-3), 6.48 (1H, d, *J* = 2.0 Hz, H-8), 5.33 (1H, d, *J* = 7.6 Hz, H-1"), 4.22 (1H, d, *J* = 9.7 Hz, H-5"), 3.67 (3H, s, H-6" a), 3.43 (1H, m, H-4"), 3.33 (1H, m, H-3"), 3.33 (1H, m, H-2")。以上数据与文献 [12]

报道基本一致,由此鉴定化合物7为芹菜素-7-*O*- β -D-葡萄糖醛酸苷甲酯。

化合物8:白色粉末,易溶于甲醇和丙酮,不溶于三氯甲烷。¹H-NMR (400 MHz, DMSO- d_6) δ : 9.32 (1H, brs, OH-4''), 7.51 (1H, dd, J = 1.8 Hz, J = 8.4 Hz, H-6'), 7.38 (1H, d, J = 1.8 Hz, H-2'), 7.28 (1H, d, J = 8.4 Hz, H-5'), 7.22 [1H, s, H-2'' (6'')], 5.43 (1H, overlapped, OH-3), 5.35 (1H, d, J = 8.0 Hz, H-1), 5.33 (1H, overlapped, OH-4), 5.05 (1H, dd, J = 8.1 Hz, J = 9.2 Hz, H-2), 4.73 (1H, t, J = 5.6 Hz, OH-6), 3.78 [3H, s, H-3'' a (5'' a)], 3.74 (1H, m, H-6), 3.67 (1H, m, H-3), 3.55 (1H, m, H-6), 3.52 (3H, s, H-3'a), 3.47 (1H, m, H-5), 3.34 (1H, m, H-4)。¹³C-NMR (100 MHz, DMSO- d_6) δ : 167.3 s (C-7'), 165.2 s (C-7''), 150.5 s (C-4'), 149.6 s (C-3'), 147.9 s [3'' (5'')], 141.0 s (C-4''), 125.8 s (C-1'), 123.1 d (C-6'), 120.2 s (C-1''), 117.0 d (C-5'), 113.6 d (C-2'), 107.6 d [2'' (6'')], 99.5 d (C-1), 77.9 d (C-5), 77.4 d (C-3), 74.4 d (C-2), 70.3 d (C-4), 61.0 t (C-6), 56.6 q [3'' a (5'' a)], 56.1 q (C-3'a)。以上数据与文献 [13] 报道基本一致,由此鉴定化合物8为4-(4,5-二羟基-3-(4-羟基-3,5-二甲氧基苯甲酰氧基)-6-(羟甲基)-四氢-2H-吡喃-2-酰氧基)-3-甲氧基苯甲酸,即老鼠筋酸。

化合物9:白色粉末,易溶于甲醇。¹H-NMR (600 MHz, DMSO- d_6) δ : 12.86 (1H, brs, NH-7), 8.10 (1H, s, H-2), 8.08 (1H, s, H-8), 7.11 (2H, s, NH₂-6)。¹³C-NMR (150 MHz, DMSO- d_6) δ : 156.3 s (C-6), 152.9 d (C-2), 150.7 s (C-4), 139.3 d (C-8), 118.9 s (C-5)。以上数据与文献 [13] 报道基本一致,由此鉴定化合物9为腺嘌呤。

化合物10:白色晶体,易溶于甲醇和DMSO。¹H-NMR (400 MHz, DMSO- d_6) δ : 10.96 (1H, brs, NH-4), 7.28 (1H, m, H-8), 7.15 (1H, m, H-7), 7.06 (1H, m, H-6), 7.00 (1H, m, H-5), 5.92 (1H, s, H-2), 5.14 (1H, d, J = 5.2 Hz, OH-2'), 5.03 (1H, d, J = 4.4 Hz, OH-3'), 4.96 (1H, d, J = 4.8 Hz, OH-4'), 4.59 (1H, m, H-1'), 4.47 (1H, t, J = 5.1 Hz, OH-6'), 3.67 (1H, m, H-6'), 3.45 (1H, m, H-6'), 3.16 (1H, m, H-3'), 3.16 (1H, m, H-5'), 3.03 (1H, m, H-4'), 2.91 (1H, m, H-2')。¹³C-NMR (100 MHz, DMSO- d_6) δ : 160.8 s (C-3), 140.7 s (C-8a), 126.7 s (C-4a), 123.7 d (C-7), 123.3 d (C-6), 118.3 d (C-8), 116.0 d (C-5), 103.0 d (C-1'), 95.0 d (C-2), 77.9 d (C-5'), 77.2 d (C-3'), 73.7 d (C-2'), 70.1 d (C-4'), 61.5 t (C-6')。以上数据与文献 [15] 报道基本一致,由此鉴定化合物10为(2S)-2-*O*- β -D-吡喃葡萄糖基-2H-1,4-苯并噁嗪-3(4H)-酮。

化合物11:白色粉末,易溶于甲醇。¹H-NMR (600 MHz, DMSO- d_6) δ : 9.60 (1H, brs, HO-4'''), 9.16 (1H, brs, HO-3'''), 8.72 (1H, brs, HO-3), 8.66 (1H, brs, HO-4), 7.47 (1H, d, J = 15.9 Hz, H-7'''), 7.03 (1H, d, J = 1.6 Hz, H-2'''), 6.99 (1H, dd, J = 1.9 Hz, J = 8.3 Hz, H-6'''), 6.77 (1H, d, J = 8.1 Hz, H-5'''), 6.64 (1H, d, J = 8.0 Hz, H-5), 6.63 (1H, s, H-2), 6.51 (1H, dd, J = 1.9 Hz, J = 8.0 Hz), 6.21 (1H, d, J = 15.9 Hz, H-8'''), 5.52 (1H, d, J = 5.7 Hz, HO-2'), 5.03 (1H, s, H-1''), 4.73 (1H, t, J = 9.7 Hz, H-4'), 4.36 (1H, d, J = 7.9 Hz, H-1'), 3.91 (1H, m, H-8), 3.72 (1H, t, J = 9.2 Hz, H-3'), 3.69 (1H, m, H-2''), 3.60 (1H, m, H-8), 3.49 (1H, m, H-5'), 3.38 (1H, m, H-6'), 3.38 (1H, m, H-5''), 3.29 (1H, m, H-6'), 3.28 (1H, m, H-3''), 3.21 (1H, m, H-2'), 3.11 (1H, m, H-4''), 2.71 (2H, m, H-7), 0.97 (3H, d, J = 6.2 Hz, H-6'')。以上数据与文献 [16] 报道基本一致,由此鉴定化合物11为2-(3',4'-二羟基苯基)乙基-*O*- α -L-吡喃鼠李糖基(1 \rightarrow 3)- β -D-(4-*O*-咖啡酰基)吡喃葡萄糖苷,即阿克替苷。

化合物12:白色粉末,易溶于甲醇和DMSO。¹H-NMR (600 MHz, DMSO- d_6) δ : 7.48 (1H, d, J = 15.8 Hz, H-7'''), 7.06 (1H, s, H-2'''), 6.98 (1H, d, J = 7.9 Hz, H-6'''), 6.76 (1H, d, J = 7.9 Hz, H-5'''), 6.61 (1H, d, J = 1.9 Hz, H-2), 6.59 (1H, d, J = 8.0 Hz, H-5), 6.47 (1H, d, J = 8.0 Hz, H-6), 6.31 (1H, d, J = 15.8 Hz, H-8'''), 5.04 (1H, s, H-1''), 4.38 (1H, d, J = 10.4 Hz, H-6'), 4.29 (1H, d, J = 7.9 Hz, H-1'), 4.21 (1H, dd, J = 6.1 Hz, J =

11.9 Hz, H-6'), 3.92 (1H, m, H-5''), 3.80 (1H, m, H-8), 3.70 (1H, m, H-2''), 3.60 (1H, m, H-8), 3.51 (1H, m, H-3''), 3.48 (1H, m, H-5'), 3.43 (1H, m, H-3'), 3.21 (1H, m, H-4'), 3.19 (1H, m, H-4''), 3.13 (1H, t, $J = 8.5$ Hz, H-2'), 2.68 (2H, m, H-7), 1.10 (3H, d, $J = 6.2$ Hz, H-6''). $^{13}\text{C-NMR}$ (150 MHz, DMSO- d_6) δ : 167.0 s (C-9''), 148.9 s (C-4''), 146 s (C-3''), 145.8 d (C-7''), 145.4 s (C-3), 144.0 s (C-4), 129.6 s (C-1), 125.9 s (C-1''), 121.9 d (C-6''), 119.9 d (C-6), 116.7 d (C-2), 116.2 d (C-5''), 115.9 d (C-5), 115.4 d (C-2''), 114.3 d (C-8''), 103.1 d (C-1'), 101.1 d (C-1''), 81.3 d (C-3'), 74.6 d (C-2'), 74.2 d (C-5'), 72.5 d (C-4''), 71.1 d (C-2''), 71.0 d (C-3''), 70.8 t (C-8), 69.9 d (C-4'), 68.6 d (C-5''), 63.9 t (C-6'), 35.6 t (C-7), 18.3 q (C-6''). 以上数据与文献 [17] 报道基本一致, 由此鉴定化合物 12 为异阿克替昔。

3 讨论

苯并噁嗪酮和苯并噁唑啉酮类生物碱是老鼠簕的主要成分。本次从老鼠簕乙醇提取物中分离得到 12 个化合物, 其中苯并噁嗪酮类生物碱 5 个, 苯并噁唑啉酮类生物碱 1 个、嘌呤类生物碱 1 个。该结果丰富了老鼠簕的化学成分组成, 为老鼠簕的开发利用提供科学依据。苯并噁嗪酮作为天然杀虫剂, 在植物中主要扮演抵御病虫害的角色。化合物 2,4-二羟基-1,4-苯并噁嗪-3-酮 (DIBOA) 以配糖物的形式出现在禾本科植物中, 如玉米、小麦和黑麦, 并且能抑制真菌和细菌的活性^[17]。苯并噁唑啉酮则是多种农作物对抗昆虫、真菌、细菌和病毒等产生抗性的化学因素, 其中, 2-苯并噁唑啉酮 (BOA) 是一种具有多种功效的化合物^[18]。Saranya 等^[19]从老鼠簕叶甲醇提取物中分离出 BOA, 并认为 BOA 的存在可能促进抗真菌和抗氧化活性。此后一系列 BOA 衍生物被合成出来并用于抗癫痫病、解热、镇痛、抗溃疡、抗肿瘤、抗微生物、抗真菌等活性的测试^[20]。田晓琼^[21]通过一系列体外研究发现 BOA 的衍生物 *N*-环己基-2-(2-苯并噁唑啉酮-3-基)-2-对三氟甲基苯基乙酰胺可抑制宫颈癌 Hela 细胞和 C-33A 细胞的迁移、增殖和诱导细胞凋亡, 这种化合物有望成为抗宫颈癌的备选药物。

迄今为止, 首次在老鼠簕中提取到具有重要药理活性的物质腺嘌呤。腺嘌呤与 6-氨基嘌呤和鸟嘌呤是构成遗传物质的基本单元, 它们在遗传和代谢等多种生命活动中扮演着重要角色, 其代谢缺陷可能会导致心血管疾病、智力缺陷、痛风、血毒症和肾衰竭等多种严重疾病^[22]。此外, 腺嘌呤还可以通过一磷酸腺苷激活的蛋白激酶 (AMPK) 信号显示出抗炎和抗肝癌等活性^[23]。

黄酮类化合物木犀草素-7-*O*- β -D-葡萄糖醛酸苷甲酯也是首次从老鼠簕中分离得到。黄酮是一类具有多种生物活性的植物次级代谢产物, 它能够清除自由基, 抑制脂质过氧化, 从而保护细胞免受氧化应激的损伤, 它们的抗氧化作用与分子结构中的羟基和双键有关, 这些结构特征有助于稳定自由基, 防止发生氧化反应^[24]。胡忠等^[25]发现老鼠簕黄酮粗提物具有较强的抗猪油氧化作用、清除羟自由基和抗脂质过氧化的能力, 在高浓度作用下对大肠杆菌、河弧菌等常见致病菌有抑制效果。黄睿等^[26]发现柑橘类黄酮能够有效缓解高脂膳食引起的代谢紊乱, 对于预防和治疗肥胖、非酒精性脂肪肝病和相关代谢性疾病具有潜在的保健和治疗价值。甲氧基黄酮对神经退行性疾病具有潜在治疗作用, 如帕金森综合征和阿尔茨海默病, 其作用机理是通过提高脑啡肽酶水平、防止 tau 蛋白过度磷酸化及改善脑内类胆碱不足等方式来达到预防的效果^[27]。雒艳萍^[28]研究发现 6,7,3'-三甲氧基-3,5,4'-三羟基黄酮能抑制胃癌细胞 SGC-7901 和白血病耐药细胞 K562/ADM 的增殖, 且可诱导胃癌细胞 SGC-7901 发生凋亡。在人类健康方面, 黄酮类化合物的摄入与降低慢性疾病风险相关^[26], 因此它们在食品科学和药物开发中具有重要价值。在此次实验中提取到了较大量的木犀草素-7-*O*- β -D-葡萄糖醛酸苷甲酯, 共有 146.9 mg, 说明该化合物在老鼠簕中的含量占比较大, 且较容易提取。

4 结论

本文对老鼠簕全株的化学成分进行研究, 共分离得到 12 个化合物, 其中包括 7 个生物碱类化合

物(化合物1、2、3、4、5、9、10)、2个黄酮类化合物(化合物6、7)、1个鞣质类化合物(化合物8)和2个苯乙醇苷类化合物(化合物11、12)。其中,化合物6和9为首次从老鼠簕中分离得到。

[参考文献]

- [1] 杨维,夏杏洲,韩维栋,等. 红树植物的化学成分及其生物活性研究进展[J]. 食品研究与开发,2011,32(1):173-180.
- [2] 王友绍,何磊,王清吉,等. 药用红树植物的化学成分及其药理研究进展[J]. 中国海洋药物,2004,22(2):26-31.
- [3] 海芳. 药用红树植物老鼠簕 *Acanthus ilicifolius* Linn 化学成分及其生物活性研究[D]. 青岛:中国海洋大学,2009.
- [4] 全国中草药汇编编写组. 全国中草药汇编(下册)[M]. 北京:人民卫生出版社,1978:231-232.
- [5] 李元跃,刘韶松,高苏蕊,等. 红树植物老鼠簕的化学成分和药理活性研究进展[J]. 集美大学学报(自然科学版),2021,26(6):489-500.
- [6] YIN H,ZHANG S,LUO X M,et al. Preparative isolation and purification of two benzoxazinoid glucosides from *Acanthus ilicifolius* L. by high-speed counter-current chromatography[J]. Journal of Chromatography A,2008,1205(1/2):177-181.
- [7] 高苏蕊. 红树植物老鼠簕的化学成分研究[D]. 厦门:集美大学,2020.
- [8] 彭兴. 老鼠簕(茎)化学成分和抗氧化活性研究[D]. 南宁:广西医科大学,2005.
- [9] KANCHANAPOOM T,KAMEL M S,KASAI R,et al. Benzoxazinoid glucosides from *Acanthus ilicifolius*[J]. Phytochemistry,2001,58(4):637-640.
- [10] 封锡志. 抱茎苦蕒菜的化学成分和生物活性的研究[D]. 沈阳:沈阳药科大学,2001.
- [11] 霍长虹,赵玉英,梁鸿,等. 老鼠簕化学成分的研究[J]. 中国中药杂志,2005(10):763-765.
- [12] LI Y Y,JIAN M R,GAO S R,et al. A novel tannin compound from the mangrove plant of *Acanthus ilicifolius*[J]. Chemistry of Natural Compounds,2023,59(1):52-55.
- [13] 唐凯俊. 马齿苋的化学成分及其活性研究[D]. 济南:山东大学,2023.
- [14] PRATT K,KUMAR P,CHILTON W S. Cyclic hydroxamic acids in dicotyledonous plants[J]. Biochemical Systematics and Ecology,1995,23(7/8):781-785.
- [15] MIYASE T,KOIZUMI A,UENO A,et al. Studies on the acyl glycosides from *Leucoseptum japonicum* (Miq.) Kitamura et Murata[J]. Chemical and Pharmaceutical Bulletin,1982,30(8):2732-2737.
- [16] 朱莹莹. 鹿茸草中苯乙醇苷的分离制备及抗菌活性研究[D]. 苏州:苏州大学,2013.
- [17] NAKAGAWA E,AMANO T,HIRAI N,et al. Non-induced cyclic hydroxamic acids in wheat during juvenile stage of growth[J]. Phytochemistry,1995,38(6):1349-1354.
- [18] NIEMEYER H M. Hydroxamic acids (4-hydroxy-1,4-benzoxazin-3-ones), defence chemicals in the Gramineae[J]. Phytochemistry,1988,27(11):3349-3358.
- [19] SARANYA A,RAMANATHAN T,KESAVANARAYANAN K S,et al. Traditional medicinal uses,chemical constituents and biological activities of a mangrove plant,*Acanthus ilicifolius* linn.: a brief review[J]. American-Eurasian Journal of Agricultural & Environmental Sciences,2015,15(2):243-250.
- [20] GÖKHAN N,ERDOĞAN H,DURLU N T,et al. Analgesic activity of acylated 2-benzoxazol-inone derivatives[J]. Farmaco,1999,54(1/2):112-115.
- [21] 田晓琼. 老鼠簕-苯并噁唑酮衍生物对宫颈癌细胞增殖凋亡的作用机制研究[D]. 十堰:湖北医药学院,2022.
- [22] 吴萍萍,黄丽英,黄丽萍,等. 金线莲中腺嘌呤的提取与分析[J]. 中国医院药学杂志,2013,33(3):215-218.
- [23] CHEN S Y,LIN C H,LIN J T,et al. Adenine causes cell cycle arrest and autophagy of chronic myelogenous leukemia K562 cells via AMP activated protein kinase signaling[J]. Oncology Letters,2017,14(5):5575-5580.
- [24] 张宁,曹明浩,冶鹏辉,等. 石榴皮多酚提取方法、活性及其应用研究进展[J]. 现代食品,2020(20):41-45,55.
- [25] 胡忠,吴奕瑞,黎宝荣,等. 老鼠簕类黄酮的提取及生理活性研究[J]. 汕头大学学报(自然科学版),2007,22(3):49-55.
- [26] 黄睿,沈淑好,陈虹霖,等. 柑橘类黄酮的生物学活性及提高生物利用度技术研究进展[J]. 食品科学,2019,40(1):319-326.
- [27] BRAIDY N,BEHZAD S,HABTEMARIAM S,et al. Neuroprotective effects of citrus fruit-derived flavonoids,nobiletin and tangeretin in Alzheimer's and Parkinson's disease[J]. CNS & neurological disorders drug targets,2017,16(4):387-397.
- [28] 雒艳萍. 藏药裸茎金腰黄黄酮类化合物抗肿瘤作用及对免疫细胞活性影响的实验研究[D]. 兰州:兰州大学,2007.

(责任编辑 朱雪莲 英文审校 黄力行)