

## 海滨木槿茎的化学成分

姜 杉, 宋正达, 李丕睿, 黄佳楠, 廖盼华, 冯 煦<sup>①</sup>, 陈 雨<sup>①</sup>

[江苏省中国科学院植物研究所(南京中山植物园)江苏省植物资源研究与利用重点实验室  
江苏省农业种质资源保护与利用平台, 江苏 南京 210014]

**Chemical constituents from the stems of *Hibiscus hamabo*** JIANG Shan, SONG Zhengda, LI Pirui, HUANG Jia'nan, LIAO Panhua, FENG Xu<sup>①</sup>, CHEN Yu<sup>①</sup> (Jiangsu Key Laboratory for the Research and Utilization of Plant Resources, Jiangsu Provincial Platform for Conservation and Utilization of Agricultural Germplasm, Institute of Botany, Jiangsu Province and Chinese Academy of Sciences, Nanjing 210014, China), *J. Plant Resour. & Environ.*, 2019, 28(2): 112-114

**Abstract:** Eight compounds were isolated from the ethanol extracts of the stems of *Hibiscus hamabo* Sieb. et Zucc. from Qingzhu Farm in Haining County of Zhejiang Province. They are friedelin (1), 3 $\beta$ -friedelinol (2), 3 $\alpha$ -hydroxy friedel-2-one (3), 3 $\alpha$ -hydroxy friedel-3-en-2-one (4), oleanic acid (5),  $\beta$ -sitosterol (6),  $\beta$ -daucosterol (7) and stigmaterol (8), respectively. All of them are isolated firstly from *H. hamabo*, and compound 1, 4, 5, 6 and 8 have anti-tumor and anti-cell proliferation effects.

**关键词:** 海滨木槿; 茎; 乙醇提取物; 化学成分

**Key words:** *Hibiscus hamabo* Sieb. et Zucc.; stem; ethanol extracts; chemical constituents

中图分类号: Q946.8; R284.1 文献标志码: A 文章编号: 1674-7895(2019)02-0112-03

DOI: 10.3969/j.issn.1674-7895.2019.02.16

海滨木槿(*Hibiscus hamabo* Sieb. et Zucc.)隶属于锦葵科(Malvaceae)木槿属(*Hibiscus* Linn.),为落叶灌木或小乔木<sup>[1]</sup>,呈野生状态分布在浙江舟山和宁波等地沿海一带的海塘中。海滨木槿是一种极耐干旱瘠薄、极耐盐碱、耐海潮间歇性淹没和海浪溅泼且抗风性很强的木本花卉,常作为海岸基干林带建设和盐碱地绿化造林的主要树种<sup>[2]</sup>。研究表明:多数木槿属植物对治疗跌打损伤、阴囊湿疹、皮肤癣、痢疾腹泻、痔疮出血、心脏和神经系统疾病及各类炎症有良效<sup>[3]</sup>。作者所在项目组发现,海滨木槿茎粗提物可抑制 HL-60 细胞增殖,具有一定的抗肿瘤活性(另文发表)。为进一步明确海滨木槿茎中的抗肿瘤成分,作者对海滨木槿茎乙醇提取物的石油醚萃取部分进行了分离和结构鉴定,以期为海滨木槿的深入开发利用提供参考。

### 1 材料和方法

#### 1.1 材料

于2009年8月在浙江省海宁县青珠农场采集海滨木槿的鲜茎,经江苏省中国科学院植物研究所袁昌齐研究员鉴定,

凭证标本保存在江苏省中国科学院植物研究所标本馆(NAS)。

主要仪器:Bruker AV 300/500 核磁共振光谱仪(瑞士 Bruker 公司);Agilent 1260 UPLC-6530-Q-TOF-MS 液质联用仪(配有电喷雾离子源和 MassHunter 5.0 工作站,美国 Agilent 公司);中压液相色谱仪(瑞士 Büchi 公司);C<sub>18</sub> 色谱柱(460 mm×26 mm,20  $\mu$ m,美国 Aglea 公司);LC-20AR 制备高效液相色谱仪(日本 Shimadzu 公司);Agilent 1100 高效液相色谱仪(美国 Agilent 公司);柱色谱硅胶和薄层色谱硅胶(青岛海洋化工厂分厂);Sephadex LH-20 葡聚糖凝胶(美国 GE 公司);十八烷基键合硅胶(日本 YMC 公司)。

主要试剂:齐墩果酸对照品(南京春秋生物工程有限公司,批号 QDGS20151210,纯度在 98% 以上); $\beta$ -谷甾醇对照品(实验室自制,纯度在 98% 以上); $\beta$ -胡萝卜苷对照品(实验室自制,纯度在 98% 以上);分析纯级甲醇(国药集团化学试剂有限公司);色谱纯级甲醇(美国 Tedia 公司);蒸馏水(屈臣氏集团有限公司)。

#### 1.2 方法

称取海滨木槿鲜茎 76 kg,粉碎,在江苏省中国科学院植

收稿日期: 2018-11-14

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(31770383);江苏省第五期“333 工程”科研资助项目(BRA2016463)

作者简介: 姜 杉(1992—),男,北京大兴人,硕士研究生,主要从事植物天然产物化学方面的研究。

<sup>①</sup>通信作者 E-mail: fengxucnbg@cnbg.net; chenyu@cnbg.net

物研究所中试工厂中按照固液比( $m/V$ )1:10的比例加入体积分数95%乙醇进行回流提取,共提取3次,每次提取时间均为2 h,合并提取液,减压浓缩后得到浸膏,即海滨木槿乙醇提取物。

先向上述浸膏中加入适量的蒸馏水进行混悬,再依次加入等体积的石油醚和乙酸乙酯进行萃取,分别萃取3次,且分别合并石油醚和乙酸乙酯萃取液;减压浓缩后称量,石油醚萃取部分为105 g,乙酸乙酯萃取部分为154 g,水溶性部分为500 g。对石油醚萃取部分进行硅胶柱层析,洗脱液为石油醚-丙酮混合液,体积比( $V:V$ )分别为1:0、4:1和2:1,根据薄层色谱分析结果合并组分相似的洗脱液,得到Fr. A、Fr. B和Fr. C共3个洗脱部分;综合运用硅胶柱层析、凝胶柱层析、重结晶和制备液相色谱方法,从Fr. A洗脱部分中分离得到化合物1(200 mg)、从Fr. B洗脱部分中分离得到化合物2(20 mg)、化合物3(24 mg)和化合物4(32 mg),从Fr. C洗脱部分中分离得到化合物5(50 mg)、化合物6(280 mg)、化合物7(2.7 g)和化合物8(23 mg)。

## 2 结果和分析

化合物1:白色针晶(三氯甲烷),易溶于三氯甲烷,微溶于丙酮和甲醇。 $mp$ :261  $^{\circ}C$ ~263  $^{\circ}C$ ,波长254 nm下无荧光,香草醛-浓硫酸显色剂加热显暗红色,ESI-MS  $m/z$ :427  $[M+H]^+$ ,相对分子质量426。结合 $^1H-NMR$ 和 $^{13}C-NMR$ ,确定该化合物的分子式为 $C_{30}H_{50}O$ 。 $^1H-NMR$ (300 MHz,  $CDCl_3$ )  $\delta$ : 0.72(3H, H-24), 0.86(3H, H-25), 0.87(3H, H-23), 0.95(3H, H-30), 1.00(3H, H-29), 1.01(3H, H-26), 1.05(3H, H-27), 1.18(3H, H-28)。 $^{13}C-NMR$ (75 MHz,  $CDCl_3$ )  $\delta$ : 22.2(C-1,  $CH_2$ ), 41.5(C-2,  $CH_2$ ), 213.1(C-3, C), 58.2(C-4, CH), 42.1(C-5, C), 41.3(C-6,  $CH_2$ ), 18.2(C-7,  $CH_2$ ), 53.1(C-8, CH), 37.4(C-9, C), 59.4(C-10, CH), 35.6(C-11,  $CH_2$ ), 30.5(C-12,  $CH_2$ ), 39.7(C-13, C), 38.3(C-14, C), 32.4(C-15,  $CH_2$ ), 36.0(C-16,  $CH_2$ ), 29.9(C-17, C), 42.8(C-18, CH), 35.3(C-19,  $CH_2$ ), 28.1(C-20, C), 32.7(C-21,  $CH_2$ ), 39.3(C-22,  $CH_2$ ), 6.8(C-23,  $CH_3$ ), 14.6(C-24,  $CH_3$ ), 17.9(C-25,  $CH_3$ ), 20.2(C-26,  $CH_3$ ), 18.6(C-27,  $CH_3$ ), 32.0(C-28,  $CH_3$ ), 31.7(C-29,  $CH_3$ ), 35.0(C-30,  $CH_3$ )。根据以上数据与文献[4]的相关数据进行对比,鉴定该化合物为木栓酮(friedelin)。

化合物2:白色粉末(三氯甲烷),易溶于三氯甲烷,微溶于丙酮和甲醇。波长254 nm下无荧光,香草醛-浓硫酸显色剂加热显暗红色,ESI-MS  $m/z$ :429  $[M+H]^+$ ,相对分子质量428。结合 $^1H-NMR$ 和 $^{13}C-NMR$ ,确定该化合物的分子式为 $C_{30}H_{52}O$ 。 $^1H-NMR$ (300 MHz,  $CDCl_3$ )  $\delta$ : 3.73(1H, t,  $J=2.4$  Hz, H-3), 1.17(3H, s, H-28), 1.00(3H, s, H-27), 0.99(3H, s, H-26), 0.99(3H, s, H-29), 0.96(3H, s, H-30), 0.94(3H,

brd, H-23), 0.92(3H, s, H-25), 0.86(3H, s, H-24)。 $^{13}C-NMR$ (75 MHz,  $CDCl_3$ )  $\delta$ : 15.7(C-1), 36.0(C-2), 72.7(C-3), 49.1(C-4), 37.8(C-5), 41.7(C-6), 17.5(C-7), 53.1(C-8), 37.0(C-9), 61.3(C-10), 35.3(C-11), 30.6(C-12), 38.3(C-13), 39.6(C-14), 32.3(C-15), 35.5(C-16), 30.0(C-17), 42.8(C-18), 35.1(C-19), 28.1(C-20), 32.8(C-21), 39.2(C-22), 11.6(C-23), 16.3(C-24), 18.2(C-25), 20.1(C-26), 18.6(C-27), 32.0(C-28), 35.0(C-29), 31.7(C-30)。根据以上数据与文献[5]的相关数据进行对比,鉴定该化合物为3 $\beta$ -木栓醇(3 $\beta$ -friedelinol)。

化合物3:白色粉末(三氯甲烷),易溶于三氯甲烷,微溶于丙酮和甲醇。波长254 nm下无荧光,香草醛-浓硫酸显色剂加热显黄色,ESI-MS  $m/z$ :443  $[M+H]^+$ ,相对分子质量442。结合 $^1H-NMR$ 和 $^{13}C-NMR$ ,确定该化合物的分子式为 $C_{30}H_{50}O_2$ 。 $^1H-NMR$ (300 MHz,  $CDCl_3$ )  $\delta$ : 0.89(3H, s, H-25), 0.94(3H, s, H-30), 0.98(3H, s, H-27), 0.99(3H, s, H-29), 1.01(3H, s, H-26), 1.03(3H, s, H-24), 1.06(3H, s, H-23), 1.17(3H, s, H-28)。 $^{13}C-NMR$ (75 MHz,  $CDCl_3$ )  $\delta$ : 36.1(C-1), 211.9(C-2), 76.5(C-3), 54.5(C-4), 38.1(C-5), 40.6(C-6), 17.6(C-7), 53.1(C-8), 37.6(C-9), 60.4(C-10), 35.0(C-11), 30.3(C-12), 39.6(C-13), 38.3(C-14), 32.3(C-15), 35.9(C-16), 30.0(C-17), 42.7(C-18), 35.3(C-19), 28.1(C-20), 32.7(C-21), 39.2(C-22), 10.8(C-23,  $CH_3$ ), 14.1(C-24,  $CH_3$ ), 17.4(C-25,  $CH_3$ ), 20.1(C-26,  $CH_3$ ), 18.5(C-27,  $CH_3$ ), 32.0(C-28,  $CH_3$ ), 31.7(C-29,  $CH_3$ ), 35.0(C-30,  $CH_3$ )。根据以上数据与文献[6]的相关数据进行对比,鉴定该化合物为3 $\alpha$ -羟基-木栓烷-2-酮(3 $\alpha$ -hydroxy friedelin-2-one)。

化合物4:白色粉末(三氯甲烷),易溶于三氯甲烷,微溶于丙酮和甲醇。波长254 nm下无荧光,香草醛-浓硫酸显色剂加热显红色,ESI-MS  $m/z$ :441  $[M+H]^+$ ,相对分子质量440。结合 $^1H-NMR$ 和 $^{13}C-NMR$ ,确定该化合物的分子式为 $C_{30}H_{48}O_2$ 。 $^1H-NMR$ (300 MHz,  $CDCl_3$ )  $\delta$ : 0.94(3H, s, H-25), 0.94(3H, s, H-30), 0.98(3H, s, H-27), 0.99(3H, s, H-29), 1.01(3H, s, H-26), 1.09(3H, s, H-24), 1.17(3H, s, H-28), 1.78(1H, d,  $J=4.3$  Hz, 6 $\alpha$ -H), 1.81(3H, s, H-28), 1.92(1H, dd, m, 6 $\beta$ -H), 2.42(1H, dd,  $J=17.7, 13.4$  Hz, 1 $\beta$ -H), 2.53(1H, dd,  $J=17.7, 4.3$  Hz, 1 $\alpha$ -H)。 $^{13}C-NMR$ (75 MHz,  $CDCl_3$ )  $\delta$ : 32.2(C-1), 195.0(C-2), 142.6(C-3), 140.7(C-4), 39.7(C-5), 38.4(C-6), 17.9(C-7), 52.6(C-8), 36.7(C-9), 55.7(C-10), 34.7(C-11), 30.2(C-12), 39.5(C-13), 38.2(C-14), 32.3(C-15), 35.9(C-16), 30.0(C-17), 42.7(C-18), 35.3(C-19), 28.1(C-20), 32.7(C-21), 39.2(C-22), 10.3(C-23,  $CH_3$ ), 17.6(C-24,  $CH_3$ ), 18.5(C-25,  $CH_3$ ), 18.8(C-26,  $CH_3$ ), 20.0(C-27,  $CH_3$ ), 32.1(C-28,  $CH_3$ ), 31.7(C-29,  $CH_3$ ), 34.9(C-30,  $CH_3$ )。根据以上数据与文献[7]的相

关数据进行对比,鉴定该化合物为3 $\alpha$ -羟基-木栓烷-3-烯-2-酮(3 $\alpha$ -hydroxy friedel-3-en-2-one)。

化合物5:白色针晶(甲醇),易溶于三氯甲烷。mp:308 $^{\circ}$ C~315 $^{\circ}$ C,香草醛-浓硫酸显色剂加热显紫红色,使用3种展开剂的 $R_f$ 值与对照品一致,混合熔点不下降,故确定该化合物为齐墩果酸(oleanic acid)。

化合物6:白色针晶(石油醚-乙酸乙酯),易溶于三氯甲烷和乙酸乙酯。mp:140 $^{\circ}$ C~141 $^{\circ}$ C,香草醛-浓硫酸显色剂加热显紫红色,Liebermann-Burchard反应呈阳性,Molish试验呈阴性,使用3种展开剂的 $R_f$ 值均与对照品一致,混合熔点不下降,故确定该化合物为 $\beta$ -谷甾醇( $\beta$ -sitosterol)。

化合物7:白色粉末(三氯甲烷-甲醇),易溶于DMSO和吡啶,难溶于三氯甲烷和甲醇。mp:301 $^{\circ}$ C~302 $^{\circ}$ C,香草醛-浓硫酸显色剂加热显紫红色,Liebermann-Burchard反应呈阳性,Molish试验呈阳性,使用3种展开剂的 $R_f$ 值均与对照品一致,混合熔点不下降,故确定该化合物为 $\beta$ -胡萝卜苷( $\beta$ -daucosterol)。

化合物8:白色针晶(石油醚-乙酸乙酯),易溶于三氯甲烷。mp:156 $^{\circ}$ C~159 $^{\circ}$ C,香草醛-浓硫酸显色剂加热显紫红色,Liebermann-Burchard反应阳性,ESI-MS  $m/z$ :413 [M+H]<sup>+</sup>,相对分子质量412。结合<sup>1</sup>H-NMR和<sup>13</sup>C-NMR,确定该化合物的分子式为C<sub>29</sub>H<sub>48</sub>O。<sup>1</sup>H-NMR(300 MHz, CDCl<sub>3</sub>) $\delta$ :5.34(1H,d, $J$ =5.1 Hz,H-6),5.15(1H,dd, $J$ =12.0,8.4 Hz,H-22),5.15(1H,dd, $J$ =12.0,8.4 Hz,H-23),3.50(1H,m,3 $\alpha$ -H),1.55和1.00(6H,s,2 $\times$ CH<sub>3</sub>)是18和19位的角甲基,0.68、0.79和1.02(9H,d, $J$ =6.6,6.0,5.7 Hz,3 $\times$ CH<sub>3</sub>)是21、25和27位甲基,0.85(3H,t, $J$ =3.9,3.6 Hz,29-CH<sub>3</sub>)。<sup>13</sup>C-NMR(75 MHz, CDCl<sub>3</sub>) $\delta$ :37.2(C-1),31.6(C-2),71.8(C-3),42.3(C-4),140.7(C-5),121.7(C-6),33.9(C-7),31.8(C-8),51.2(C-9),36.5(C-10),21.0(C-11),40.4(C-12),42.2(C-13),56.7(C-14),23.8(C-15),28.9(C-16),55.9(C-17),12.0(C-18),21.0(C-19),39.6(C-20),19.3(C-21),129.2(C-22),138.2(C-23),50.1(C-24),24.3(C-25),31.9(C-26),18.9(C-27),25.3(C-28),12.2(C-29)。

根据以上数据与文献[8]的相关数据进行对比,鉴定该化合物为豆甾醇(stigmasterol)。

上述8种化合物均首次从海滨木槿中分离获得,并且,根据相关文献<sup>[6,9-12]</sup>记载,木栓酮、3 $\alpha$ -羟基-木栓烷-3-烯-2-酮、齐墩果酸、 $\beta$ -谷甾醇和豆甾醇5个化合物均具有抗肿瘤和抗细胞增殖的作用。

#### 参考文献:

- [1] 王连吉. 新优树种海滨木槿在风景园林中的应用[J]. 中国园林, 2010, 26(4): 49-50.
- [2] 於朝广, 殷云龙, 芦治国, 等. 海滨木槿研究进展及应用前景[J]. 现代农业科技, 2016(19): 140-143, 145.
- [3] 张道敬, 张 德, 吴 军, 等. 药用木槿属植物化学成分和药理作用研究进展[J]. 中南药学, 2005, 3(3): 158-161.
- [4] 刘 净, 谢 韬, 魏秀丽, 等. 冬凌草化学成分的研究[J]. 中国天然药物, 2004, 2(5): 276-279.
- [5] SALAZAR G C M, SILVA G D F, DUARTE L P, et al. Two epimeric friedelane triterpenes isolated from *Maytenus truncata* Reiss: <sup>1</sup>H and <sup>13</sup>C chemical shift assignments [J]. Magnetic Resonance in Chemistry, 2000, 38: 977-980.
- [6] 丁云云, 刘 锋, 施 超, 等. 桑黄化学成分及体外抗肿瘤活性研究[J]. 中国中药杂志, 2016, 41(16): 3042-3048.
- [7] GUO W J, GUO S X, YANG J S, et al. Triterpenes and steroids from *Armillaria mellea* Vahl. ex Fr. [J]. Biochemical Systematics and Ecology, 2007, 35: 790-793.
- [8] 杨世海, 郭洪祝, 果德安, 等. 决明毛状根化学成分研究[J]. 中国中药杂志, 2006, 31(3): 217-219.
- [9] 张 嵘, 刘卓刚. 木栓酮调控 K562 细胞增殖和细胞周期机制的初步研究[J]. 山西医药杂志, 2012, 41(11): 1093-1095.
- [10] 魏鉴腾. 齐墩果酸的抗肿瘤作用及其作用机制研究[D]. 青岛: 中国科学院海洋研究所, 2012: 31-32.
- [11] 林明珠, 赵 岩, 蔡恩博, 等.  $\beta$ -谷甾醇对 H<sub>22</sub> 荷瘤小鼠体内抗肿瘤作用[J]. 中国公共卫生, 2017, 33(12): 1797-1800.
- [12] 宋冬雪, 汲晨锋, 季宇彬. 植物甾醇抗肿瘤作用研究进展[J]. 牡丹江医学院学报, 2011, 32(4): 79-81.

(责任编辑: 佟金凤)