

木棉花中的 1 个新的三萜苷元

罗福康, 陈 芳, 廖国超, 吴 鹏*

广州中医药大学中药学院, 中医药防治肿瘤转化医学研究国际合作联合实验室, 广东 广州 510006

摘要:目的 研究木棉 *Bombax malabaricum* 花的化学成分。方法 通过硅胶和凝胶柱色谱进行化合物的分离与纯化, 结合波谱数据和 X-ray 单晶衍射的方法进行结构解析。结果 从木棉花中分离得到 1 个新化合物, 鉴定为 3 β -乙酰氧基-22 α ,30-二羟基熊果-20-烯。结论 化合物 1 是熊果烷型三萜类化合物, 命名为木棉萜 A。

关键词: 木棉花; 木棉属; 三萜类; 木棉萜 A; X-ray 单晶衍射

中图分类号: R284.1 文献标志码: A 文章编号: 0253-2670(2019)07-1532-03

DOI: 10.7501/j.issn.0253-2670.2019.07.005

A new triterpenoid sapogenin from flowers of *Bombax malabaricum*

LUO Fu-kang, CHEN Fang, LIAO Guo-chao, WU Peng

International Joint Laboratory for Translational Cancer Research of Chinese Medicine of Ministry of Education, School of Chinese Materia Medica, University of Chinese Medicine, Guangzhou 510006, China

Abstract: Objective To study the chemical constituents from the flowers of *Bombax malabaricum*. **Methods** The compound was separated and purified by silica gel and gel column chromatography. The structure of the new compound was identified by NMR, HRMS (EIS), IR, UV, and single crystal X-ray diffraction. **Results** A new compound was isolated from the flowers of *B. malabaricum* and identified as 3 β -acetoxy-22 α ,30-dihydroxyurs-20-ene. **Conclusion** Compound 1 was a ursane-type triterpenoid and named as mumian terpene A.

Key words: flowers of *Bombax malabaricum* DC.; *Bombax* Linn.; triterpenoid; mumian terpene A; single crystal X-ray diffraction

木棉花是木棉科 (Bombacaceae) 木棉属植物木棉 *Bombax malabaricum* DC. 的花, 产于云南、广东、福建、台湾等亚热带地区。在中国传统医药中, 木棉花可食用, 也可入药^[1]。根据中医理论, 木棉花味甘、淡, 性凉, 用于治疗泄泻、痢疾、痔疮、出血^[2]。药理学评估进一步证实, 木棉花有多种生物活性, 如抗炎^[3]、抗血管生成^[4]、抗氧化^[3]和降血压^[5]等。根据前人研究可知木棉花中主要含有黄酮、倍半萜烯和苯丙酸类化合物^[6-7]。本课题组在木棉花的前期研究中, 分离出了 3 种新的酚类化合物和 20 种已知化合物, 并对其抗氧化活性进行了评价^[3]。本实验对其活性提取部位进一步研究, 从中分离出了 1 个新的熊果烷型三萜类化合物, 通过波谱解析和 X-ray 单晶衍射法鉴定其为 3 β -乙酰氧基-22 α ,30-

二羟基熊果-20-烯 (3 β -acetoxy-22 α ,30-dihydroxyurs-20-ene, 1), 命名为木棉萜 A。

1 仪器与材料

Agilent Q-TOF 6210 系列的飞行时间质谱仪 (美国 Agilent 公司); Bruker 核磁共振仪 (德国 Bruker 公司); JASCO FT/IR-480 系列红外光谱仪和 JASCO-1020 系列旋光仪 (日本 Jasco 公司); 硅胶 (200~300 目, 青岛海洋化工有限公司); Sephadex LH-20 凝胶 (25~100 μ m, 瑞典 E Healthcare 公司); Gemini S Ultra 单晶 X 射线衍射仪 (日本 Oxford Diffraction Ltd 公司); 所有试剂均购自天津大茂化学试剂公司。

木棉花于 2010 年 5 月在中国广东省广州市收集, 该植物由暨南大学药学院周光雄教授鉴定为木

收稿日期: 2019-01-02

基金项目: 国家自然科学基金资助项目 (81503224); 广东省科技计划项目 (2016A050502052); 广东省教育厅基金项目 (2016KZDXM031); 广州市科技计划基金项目 (201707010467)

作者简介: 罗福康 (1992—), 女, 湖北襄阳人, 硕士研究生, 研究方向为天然产物的分离与鉴定。

*通信作者 吴 鹏 Tel: 15989114635 E-mail: wupeng@gzucm.edu.cn

棉属植物木棉 *Bombax malabaricum* DC. 的花, 凭证样本 (2010051520) 存放于暨南大学中药与天然产物研究所。

2 提取与分离

干燥的木棉花粉末 (过 60 目筛, 2.6 kg) 用 95% 乙醇水 (2×60 L) 反复回流提取 3 次, 提取液经过减压浓缩后, 得浸膏 956.0 g, 浸膏依次用石油醚和醋酸乙酯萃取, 取醋酸乙酯萃取部位 (72.0 g) 经硅胶柱 (10 cm×40 cm, 200~300 目, 1.0 kg) 色谱, 石油醚-醋酸乙酯 (100:0→50:50) 梯度洗脱, 通过 TLC 检测合并得到 7 个馏份 Fa~g, 其中馏份 Fb (5.3 g) 经硅胶柱色谱 (2.5 cm×80 cm, 200~300 目) 分离, 石油醚-醋酸乙酯 (98:2→80:20) 再次纯化, 得到 4 个馏份 Fb. 1~4, Fb. 3 进一步用 Sephadex LH-20 纯化, 三氯甲烷-甲醇 (50:50) 洗脱, 最终得到化合物 **1** (2.0 mg)。

3 结构鉴定

化合物 **1**: 透明晶体 (吡啶)。通过核磁谱图和质谱数据 HR-TOF-MS m/z : 523.376 28 $[M+Na]^+$ (计算值 $C_{32}H_{52}O_4Na$, 523.375 78) 确定化合物 **1** 的分子式为 $C_{32}H_{52}O_4$ 。IR 光谱图显示该化合物含有羰基 ($1\,706\text{ cm}^{-1}$)、羟基 ($3\,446\text{ cm}^{-1}$)、烷基 ($2\,960\text{ cm}^{-1}$)、碳原子之间的双键 ($1\,647\text{ cm}^{-1}$)。UV 光谱显示该化合物的最大吸收波长在 204 nm 处。旋光数据为 $[\alpha]_D^{27} +40.2^\circ$ ($c\,0.41$, $CHCl_3$)。

1H -NMR 谱图 (表 1) 显示 7 个角甲基的单峰质子信号 $\delta\,2.10$ (3H, s), 1.13 (3H, s), 1.06 (3H, s), 0.94 (3H, s), 0.93 (3H, s), 0.89 (3H, s), 0.88 (3H, s), 2 个连氧亚甲基质子信号 $\delta\,4.48$ (1H, d, $J=14.0$ Hz) 和 4.54 (1H, d, $J=14.0$ Hz), 2 个连氧次甲基质子信号 $\delta\,4.74$ (1H, dd, $J=11.6, 5.2$ Hz) 和 3.82 (1H, d, $J=6.4$ Hz), 1 个烯烃质子信号 $\delta\,6.42$ (1H, d, $J=6.4$ Hz), 1 个双峰的甲基质子信号 $\delta\,1.27$ (3H, d, $J=6.4$ Hz)。 ^{13}C -NMR 谱图 (表 1) 显示 32 个碳信号, $\delta\,148.8, 122.7$ 是 1 组双键信号, $\delta\,81.2, 73.7$ 是 2 个连氧次甲基信号, $\delta\,64.9$ 是 1 个连氧亚甲基信号, $\delta\,171.1$ 是 1 个羰基信号。以上数据表明化合物 **1** 是熊果烷型三萜类化合物。

与文献对比, 发现化合物 **1** 的核磁数据与 urs-20-en-3 β -acetoxy-22 α -ol^[8] 的数据, 除了 C-30 的化学位移变化比较大, 其他数据变化不大。C-30 的化学位移从 $\delta_C\,21.6/\delta_H\,1.66$ 变成 $\delta_C\,64.9/\delta_H\,4.54, 4.48$, 表明 C-30 被羟基化。根据 DEPT-135 谱图,

表 1 化合物 **1** 的 1H - 和 ^{13}C -NMR 数据 (400/100 MHz, Pyr- d_5)

Table 1 1H - and ^{13}C -NMR data (400/100 MHz, Pyr- d_5) of compound **1**

碳位	δ_C	δ_H
1	39.0	1.61 (1H, m), 0.91 (1H, m)
2	24.6	1.73 (2H, m)
3	81.2	4.74 (1H, dd, $J=11.6, 5.2$ Hz)
4	38.5	—
5	56.0	0.80 (1H, m)
6	18.9	1.44 (1H, m), 1.36 (1H, m)
7	35.0	1.36 (2H, m)
8	41.8	—
9	51.0	1.31 (1H, m)
10	37.7	—
11	22.3	1.48 (2H, m)
12	28.5	1.69 (1H, m), 1.31 (1H, m)
13	39.5	1.78 (1H, m)
14	43.1	—
15	27.8	1.83 (1H, m), 1.15 (1H, m)
16	31.1	2.55 (1H, dt, $J=12.8, 4.0$ Hz) 1.18 (1H, m)
17	39.4	—
18	41.8	2.03 (1H, dd, $J=10.8, 7.6$ Hz)
19	33.2	2.21 (2H, t, $J=7.2$ Hz)
20	148.8	—
21	122.7	6.42 (1H, d, $J=6.4$ Hz)
22	73.7	3.82 (1H, d, $J=6.4$ Hz)
23	28.5	0.93 (3H, s)
24	17.3	0.94 (3H, s)
25	19.2	0.88 (3H, s)
26	16.7	1.06 (3H, s)
27	15.4	1.13 (3H, s)
28	16.9	0.89 (3H, s)
29	23.3	1.27 (3H, d, $J=6.4$ Hz)
30	64.9	4.54 (1H, d, $J=14.0$ Hz) 4.48 (1H, d, $J=14.0$ Hz)
31	171.1	—
32	21.6	2.10 (3H, s)

可知 C-30 是 $-CH_2$; 同时由 1H - 1H COSY (图 1) 可知, H-22 ($\delta_H\,3.82$) 与 H-21 ($\delta_H\,6.42$) 相关, H-29 ($\delta_H\,1.27$) 与 H-19 ($\delta_H\,2.21$) 相关; 由 HMBC (图 1) 可知, H-29 ($\delta_H\,2.21$) 与 C-20 ($\delta_C\,148.8$) 相关, $\delta_H\,4.48$

(1H, d, $J = 14.0$ Hz), 4.54 (1H, d, $J = 14.0$ Hz) 均与 C-21 (δ_C 122.7) 和 C-20 (δ_C 148.8) 相关; 再根据 HSQC 可得 H-30 的化学位移为 δ_H 4.48, 4.54。因此推测化合物 **1** 的结构为 3 β -乙酰氧基-22 α ,30-二羟基熊果-20-烯。

通过 X-ray 单晶衍射的方法鉴定化合物 **1** 的结构 (CCDC. 1 043 829), 见图 2。X-ray 单晶衍射数

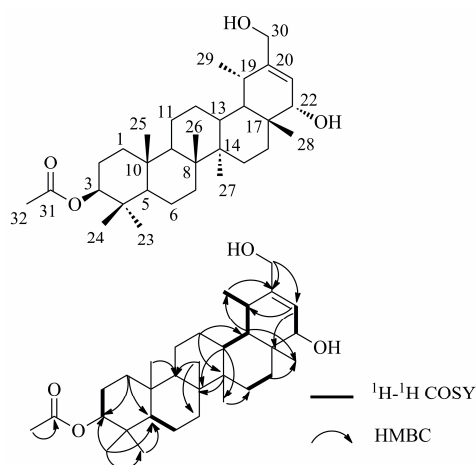


图 1 化合物 **1** 的主要 HMBC 和 ^1H - ^1H COSY 相关
Fig. 1 Key HMBC and ^1H - ^1H COSY correlations of compound **1**

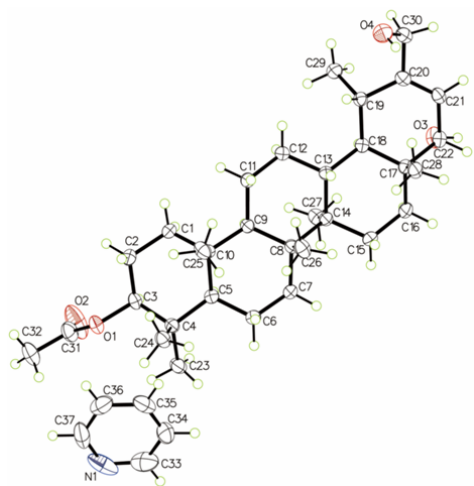


图 2 化合物 **1** 的单晶结构
Fig. 2 X-ray crystal structure of compound **1**

据分析: 分子式 $\text{C}_{32}\text{H}_{52}\text{O}_4$, 无色棱柱, $M_r=579.84$, 单斜晶系, $a=0.649\ 370$ (10) nm, $b=1.380\ 33$ (2) nm, $c=3.609\ 84$ (5) nm, $V=3.235\ 66$ (8) nm³, $T=173$, $Z=4$, $d_x=1.190$ g/cm³, $F(000)=1\ 272$, $\mu(\text{Cu K}\alpha)=0.588$ mm⁻¹。在 SMART CCD 探测仪上使用石墨单色辐射法 ($\lambda=0.154\ 178$ nm) 进行数据收集, 在 $\theta_{\max}=62.77^\circ$ 时, 共收集到 3 235 个独立衍射点, 其中有 2 424 个可观测点 [$F^2>4\sigma(F^2)$] 可以用于数据的处理。晶体结构通过直接方法在 SHELXS-97 软件上进行解析, 并将各向异性热参数和全部非氢原子的坐标都通过全矩阵最小二乘法进行修正, 得到以下数据: 偏差因子为 $R=0.034\ 7$ 和 $R_w=0.090\ 1$, 拟合优度为 $S=1.086$, 确证化合物 **1** 的结构为 3 β -乙酰氧基-22 α ,30-二羟基熊果-20-烯。经检索, 化合物 **1** 为 1 个新化合物, 命名为木棉蒽 A。

参考文献

- [1] 中国科学院中国植物志编辑委员会. 中国植物志 [M]. 北京: 科学出版社, 1996.
- [2] 中国药典 [S]. 一部. 2015.
- [3] Zhang Y B, Wu P, Zhang X L, *et al.* Phenolic compounds from the flowers of *Bombax malabaricum* and their antioxidant and antiviral activities [J]. *Molecules*, 2015, 20(11): 19947-19957.
- [4] You Y J, Nam N H, Kim Y, *et al.* Antiangiogenic activity of lupeol from *Bombax ceiba* [J]. *Phytother Res*, 2003, 17(4): 341-344.
- [5] Saleem R, Ahmad S I, Ahmed M, *et al.* Hypotensive activity and toxicology of constituents from *Bombax ceiba* stem bark [J]. *Biol Pharm Bull*, 2003, 26(1): 41-46.
- [6] Wu J, Zhang X H, Zhang S W, *et al.* Three novel compounds from the flowers of *Bombax malabaricum* [J]. *Helv Chim Acta*, 2008, 91(1): 136-143.
- [7] Zhang X H, Zhu H L, Zhang S W, *et al.* Sesquiterpenoids from *Bombax malabaricum* [J]. *J Nat Prod*, 2007, 70(9): 1526-1528.
- [8] Wu S H, Luo X D, Ma Y B, *et al.* A new ursene type triterpenoid from *Crepis napifera* [J]. *Chin Chem Lett*, 2000, 11(8): 711-712.