傣药木棉树皮的化学成分研究

冯 峰^{1,2}, 宋启示², 杨剑坤³, 胡祖艳², 范青飞², 李蓉涛¹, 张玉梅^{2*}

(1. 昆明理工大学生命科学与技术学院, 云南 昆明 650500;

2. 中国科学院西双版纳热带植物园 热带植物资源可持续利用重点实验室, 云南 昆明 650223;

3. 云南省环境科学研究院, 云南 昆明 650034)

摘要:目的 研究傣药木棉树皮中的化学成分。方法 采用 85% 丙酮水提取 硅胶柱、反向 C-18 柱及凝胶柱等柱层析方法从木棉树皮中分离化学成分, 并通过 MS 和 NMR 等波谱学方法进行结构鉴定。结果 分离得到 5 个化合物, 分别为 eriodictyol (1)、(2S, 3R, 4E, 8Z)-3-hydroxy-2-[(2R)-2-hydroxyoctadecanoylamino]-1-β-D-glucopyranosyloxy-4, 8-octadiene (2)、β-sitosterol laminaribioside (3)、2, 6-dimethoxybenzoquinone (4) 和 p-hydroxybenzoic acid (5)。结论 此 5 个化合物均为在该植物中首次分离得到, 活性测试结果显示木棉树皮 85% 丙酮水提取物在体外人肿瘤细胞株 Hela 上具有一定细胞毒活性, 其 IC₅₀ 值为 21.30 μg/ml。

关键词: 木棉; 化学成分

DOI 标识: doi: 10.3969/j.issn.1008-0805.2014.12.003

中图分类号: R284.1 文献标识码: A 文章编号: 1008-0805(2014)12-2826-02

Chemical Constituents from the Barks of *Bombax malabaricum*

FENG Feng^{1,2}, SONG Qi-shi², YANG Jian-kun³, HU Zu-yan², FAN Qing-fei², LI Rong-tao¹, ZHANG Yu-mei^{2*}

(1. Faculty of Life Science and Technology, Kunming University of Science and Technology, Kunming 650500, China; 2. Key Laboratory of Tropical Plant Resource and Sustainable Use, Xishuangbanna Tropical Botanical Garden, Chinese Academy of Sciences, Kunming 650223, China; 3. Yunnan Institute of Environmental Sciences, Kunming 650034, China)

Abstract: Objective To study the chemical constituents of the barks of *Bombax malabaricum*. **Methods** SiO₂, Rp-C18 and Sephadex LH-20 column chromatography techniques were applied for the isolation and purification of the 85% acetone/water extract of the barks of *Bombax malabaricum*. The structures were mainly elucidated by spectral methods (MS and NMR). **Results** Five compounds were isolated and identified as eriodictyol (1), (2S, 3R, 4E, 8Z)-3-hydroxy-2-[(2R)-2-hydroxyoctadecanoylamino]-1-β-D-glucopyranosyloxy-4, 8-octadiene (2), β-sitosterol laminaribioside (3), 2, 6-dimethoxybenzoquinone (4) and p-hydroxybenzoic acid (5). **Conclusion** All the five compounds (1-5) were isolated from this species for the first time, and the 85% acetone/water extract showed cytotoxicity against human cancer cell line Hela with an IC₅₀ value of 21.30 μg/ml.

Key words: *Bombax malabaricum*; Chemical constituents

木棉 *Bombax malabaricum* 为木棉科木棉属植物, 原产地为中国、越南、缅甸、印度等地, 中国主要分布于广西、广东、四川、贵州和云南等省区。傣药中其花、树皮与根均可入药, 具有清火利水、消肿止痛、凉血止血以及润肠通便等功效^[1, 2]。现代药理证明其具有抗菌、抗炎、抗肿瘤以及保肝等作用^[3, 4]。前人对木棉的研究表明, 其化学成分主要有挥发性成分、三萜类化合物及黄酮等类型化合物^[1]。为了进一步明确木棉的化学成分和药效物质基础, 我们对采自四川攀枝花的木棉树皮进行了进一步的化学成分研究工作, 从其树皮的 85% 丙酮水提取物中首次分离得到了 eriodictyol (1)、(2S, 3R, 4E, 8Z)-3-hydroxy-2-[(2R)-2-

hydroxyoctadecanoylamino]-1-β-D-glucopyranosyloxy-4, 8-octadiene (2)、β-sitosterol laminaribioside (3)、2, 6-dimethoxybenzoquinone (4) 和 p-hydroxybenzoic acid (5) 等 5 个化合物。

1 仪器与材料

MS 用液相离子阱色质谱联用仪 BRUKER HCT/ESQUIRE 测定。NMR 用 Bruker AM-400 和 Bruker DRX-500 超导核磁共振仪测定, TMS 为内标。凝胶 Sephadex LH-20 为瑞士 Pharmacia 公司生产, 柱层析硅胶为青岛化工厂生产, RP-C18 柱层析材料为德国 Merck 公司生产。TCL 薄层板为青岛化工厂生产, 显色方法为 254, 365 nm 荧光, 8% 硫酸乙醇溶液显色。

木棉树皮于 2012 年 11 月采自四川攀枝花, 经中国科学院西双版纳热带植物园张玉梅副研究员鉴定为木棉 *Bombax malabaricum* (DC.) Merr. 标本保存于中国科学院西双版纳热带植物园民族药研究组。

2 方法与结果

2.1 提取分离 木棉树皮 3kg 晾干粉碎后用 85% 丙酮水 10L 冷浸提取 3 次, 3 天/次, 合并减压回收丙酮水得浸膏 190g。将浸膏 (190 g) 通过硅胶柱 (200~300 目), 用石油醚/丙酮 (1: 0~0:

收稿日期: 2014-01-03; 修订日期: 2014-06-11

基金项目: 云南省中青年学术技术带头人后备人才项目 (No. 2010CI048); 国家自然科学基金 (No. 20972168)

作者简介: 冯 峰 (1989-), 男 (汉族), 山东临沂人, 昆明理工大学生命科学与技术学院硕士研究生, 主要从事天然药物化学研究工作。

* 通讯作者简介: 张玉梅 (1973-), 女 (汉族), 四川南充人, 西双版纳热带植物园副研究员, 硕士研究生导师, 博士学位, 主要从事天然药物化学研究工作。

1) 梯度洗脱, 得到 9 个流分 (Fr1 ~ Fr9)。Fr2 以硅胶柱 (SiO₂, 石油醚/丙酮 = 6: 1) 反复柱层析, 得到化合物 3 (15 mg)。Fr4 分别以硅胶柱 (200 ~ 300 目, 氯仿/甲醇 = 1: 0 ~ 0: 1)、反相柱 (Rp-C18, 甲醇/水 = 6: 4 ~ 8: 2) 及凝胶柱 (Sephadex LH-20, 氯仿/甲醇 = 1: 1) 反复柱层析, 得到化合物 1 (22 mg)、4 (12 mg) 和 5 (9 mg)。Fr7 分别通过硅胶柱 (200 ~ 300 目, 氯仿/甲醇 = 5: 1 ~ 0: 1)、凝胶柱 (Sephadex LH-20, 氯仿/甲醇 = 1: 1) 及反相柱 (Rp-C18, 甲醇/水 = 5: 5 ~ 7: 3) 分离纯化, 得到化合物 2 (5 mg)。

2.2 结构鉴定

2.2.1 化合物 1 黄色粉末, C₁₅H₁₂O₆, ESI⁺ - MS: 289 [M + H]⁺; ¹H NMR (600 MHz, MeOD) δ: 6.90 (1H, d, J = 2.4 Hz, H-2'), 6.80 (1H, d, J = 9.6 Hz, H-5'), 6.77 (1H, dd, J = 9.6, 2.4 Hz, H-6'), 5.92 (1H, s, H-6), 5.91 (1H, s, H-8), 5.25 (1H, dd, J = 13.0, 2.9 Hz, H-2), 3.05 (1H, dd, J = 17.2, 13.1 Hz, H-3α), 2.69 (1H, dd, J = 17.2, 3.0 Hz, H-3β); ¹³C NMR (150 MHz, MeOD) δ: 80.0 (C-2), 43.8 (C-3), 197.2 (C-4), 165.1 (C-5), 97.1 (C-6), 167.7 (C-7), 96.1 (C-8), 164.2 (C-9), 103.1 (C-10), 130.9 (C-1), 114.3 (C-2), 146.3 (C-3), 145.9 (C-4), 116.0 (C-5), 119.0 (C-6)。以上数据与文献[5]报道一致, 故化合物 1 鉴定为 eriodictyol。

2.2.2 化合物 2 白色针晶, C₄₂H₇₉NO₉, ESI⁺ - MS: 765 [M + Na + H]⁺; ¹H NMR (600 MHz, MeOD) δ: 5.76 (1H, m, H-4), 5.50 (1H, m, H-5), 5.46 (1H, m, H-9 or H-8), 5.41 (1H, m, H-8 or H-9), 4.30 (1H, d, J = 6.8 Hz, H-1), 4.16 (2H, m, H-1b, H-3), 4.02 (2H, m, H-2, H-2), 3.71-3.89 (3H, m, H-6, H-1a), 3.30-3.39 (3H, m, H-3, 4, H-5), 3.22 (1H, dd, J = 9.1, 7.9 Hz, H-2), 2.00-2.11 (6H, m, H-6a, H-6b, H-7a, H-7b, H-10a, H-10b), 1.32-1.75 (40H, m, CH₂), 0.95 (6H, t, J = 6.5 Hz, Me-18, Me-18); ¹³C NMR (150 MHz, MeOD) δ: 69.7 (C-1), 54.6 (C-2), 72.8 (C-3), 132.0 (C-4), 134.5 (C-5), 33.2 (C-6), 27.9 (C-7), 130.7 (C-8 or C-9), 131.2 (C-9 or C-8), 28.3 (C-10), 14.4 (C-18), 177.6 (C-1), 73.1 (C-2), 35.9 (C-3), 26.2 (C-4), 23.8 (C-17), 14.4 (C-18), 104.7 (C-1), 74.9 (C-2), 78.0-77.9 (C-3, C-4), 71.5 (C-5), 62.6 (C-6), 30.9 (CH₂), 30.7 (CH₂), 30.5 (CH₂), 30.4 (CH₂)。以上数据与文献[6]报道一致, 故化合物 2 鉴定为 (2S, 3R, 4E, 8Z) - 3-hydroxy-2-(2R)-2-hydroxyoctadecanoylamino-1-β-D-glucopyranosyloxy-4,8-octadiene。

2.2.3 化合物 3 白色粉末, C₄₁H₇₀O₁₁, ESI⁺ - MS: 761 [M + Na]⁺; ¹H NMR (600 MHz, C₅D₅N) δ: 5.39 (1H, m, H-6), 4.58 (1H, d, J = 8.1 Hz, H-1), 4.51 (1H, d, J = 7.9 Hz, H-1), 3.92 (1H, t, J = 11.6 Hz, H-3), 1.22 (3H, s, H-19), 0.99 (3H, d, J = 4.4 Hz, H-21), 0.89 (3H, t, J = 6.4

Hz, H-29), 0.83 (6H, d, J = 2.4 Hz, H-26, 27), 0.66 (3H, s, H-18); ¹³C NMR (150 MHz, C₅D₅N) δ: 37.8 (C-1), 30.6 (C-2), 89.1 (C-3), 39.6 (C-4), 141.1 (C-5), 122.4 (C-6), 32.4 (C-7), 32.5 (C-8), 50.6 (C-9), 37.2 (C-10), 23.7 (C-11), 40.3 (C-12), 42.8 (C-13), 57.2 (C-14), 26.6 (C-15), 28.9 (C-16), 56.6 (C-17), 12.3 (C-18), 19.8 (C-19), 36.8 (C-20), 19.4 (C-21), 34.5 (C-22), 26.6 (C-23), 46.4 (C-24), 29.8 (C-25), 20.4 (C-26), 19.5 (C-27), 24.9 (C-28), 12.5 (C-29), 106.4 (C-1), 79.1 (C-2), 78.5 (C-3), 78.5 (C-4), 74.4 (C-5), 62.8 (C-6), 102.5 (C-1), 78.6 (C-2), 79.2 (C-3), 76.1 (C-4), 70.1 (C-5), 62.8 (C-6)。以上数据与文献[7]报道一致, 故化合物 3 鉴定为 β-sitosterol laminaribioside。

2.2.4 化合物 4 黄色针晶, C₈H₈O₄, ESI⁺ - MS: 337 [2M + H]⁺; ¹H NMR (600 MHz, CD₃OD) δ: 5.83 (2H, s, H-3, 5), 3.80 (6H, s, H-OCH₃)。 ¹³C NMR (150 MHz, CD₃OD) δ: 177.0 (C-1), 157.5 (C-2, 6), 107.6 (C-3, 5), 187.1 (C-4), 56.7 (C-OCH₃)。以上数据与文献[8]报道一致, 故化合物 4 鉴定为 2,6-dimethoxybenzoquinone。

2.2.5 化合物 5 无色粉末, C₇H₆O₃, ESI⁺ - MS: 139 [M + H]⁺; ¹H NMR (600 MHz, CD₃OD) δ: 9.7 (1H, s, H-COOH), 7.9 (2H, d, J = 8.8 Hz, H-2, 6), 6.8 (2H, d, J = 8.8 Hz, H-3, 5)。 ¹³C NMR (150 MHz, CD₃OD) δ: 123.0 (C-1), 116.2 (C-2, 6), 133.2 (C-3, 5), 163.5 (C-4), 170.35 (C-COOH)。以上数据与文献[9]报道一致, 故化合物 5 鉴定为 p-hydroxybenzoic acid。

参考文献:

- [1] 国家中医药管理局《中华本草》编委会. 中华本草. 傣药卷[M]. 上海: 上海科学技术出版社, 2005: 66.
- [2] 苏秀芳, 黄长军. 木棉的化学成分及药理作用的研究进展[J]. 广西民族师范学院学报, 2010, 27(5): 13.
- [3] 余红英, 尹艳, 吴雅红, 等. 木棉花色素的微波提取及其抗菌作用[J]. 食品与发酵工业, 2004, 30(5): 92.
- [4] 齐一萍, 郭舜民. 木棉的化学成分与药理作用研究[J]. 福建医药杂志, 2002, 24(3): 119.
- [5] Zhou LG, Li D, Wang JG. Antibacterial phenolic compounds from the spines of *Gleditsia sinensis* Lam. [J]. Nat Prod Res, 2007, 21(4): 283.
- [6] Achenbach H, Lottes M, Waibel R. Alkaloids and other compounds from *Psychotria correae* [J]. Phytochemistry, 1995, 38(6): 1537.
- [7] 杨丹, 马青云, 刘玉清, 等. 地蕊的化学成分[J]. 天然产物研究与开发, 2010, 22(6): 940.
- [8] 徐文, 周光雄, 戴毅, 等. 木荷茎的化学成分研究[J]. 中草药, 2010, 41(6): 863.
- [9] 郎素梅, 朱丹妮, 余伯阳, 等. 中药鬼箭羽降糖有效部位的药效学和化学研究[J]. 中国药科大学学报, 2003, 34(2): 128.