

桂枝的化学成分研究

刘江云, 杨学东, 徐丽珍, 杨世林*

(中国医学科学院 中国协和医科大学药用植物研究所, 北京 100094)

摘要: 目的 对桂枝的化学成分进行系统研究。方法 利用各种色谱技术进行分离纯化, 并根据理化常数和光谱解析 (UV, IR, MS, NMR) 鉴定各化合物结构。从桂枝 95% 乙醇浸膏的氯仿和乙酸乙酯部分中, 共分离得到 11 个化合物。结果 分别鉴定为: 肉桂酸 (I), 2-甲氧基肉桂酸 (II), 1, 4-二苯基-丁二酮 (III), 香豆素 (IV), β -谷甾醇 (V), 丁香醛 (VI), 5α , 8α -过氧化麦角甾醇 (VII), 2-甲氧基苯甲酸 (VIII), β -羟基-4-烯-3-豆甾酮 (IX), 原儿茶酸 (X), 胡萝卜苷 (XI)。结论 化合物 II、III、VIII 为首次从天然界分离得到, 化合物 VII 为首次从高等植物中分离得到, 化合物 VI、IX 为首次从本属植物中分离得到。

关键词: 桂枝; 邻-甲氧基肉桂酸; 1, 4-二苯基-丁二酮; 5α , 8α -过氧化麦角甾醇

中图分类号: R284.1 文献标识码: A 文章编号: 0253-2670(2002)08-0681-03

Studies on chemical constituents in dried tender stem of *Cinnamomum cassia*

LIU Jiang-yun, YANG Xue-dong, XU Li-zhen, YANG Shi-lin

(Institute of Medicinal Plant Development, Chinese Academy of Medical Sciences & Peking Union Medical College, Beijing 100094, China)

Abstract **Object** To study the chemical constituents in the dried tender stem of *Cinnamomum cassia* Presl systematically. **Methods** Eleven compounds were isolated from the CHCl₃ and EtOAc fractions of 95% ethanol extract with column chromatography repeatedly and identified on the basis of their physico-chemical properties and spectral data (UV, IR, MS, NMR). **Results** They were respectively identified as cinnamic acid (I), 2-methoxy cinnamic acid (II), 1, 4-diphenyl-butane-dione (III), coumarin (IV), β -sitosterol (V), syringaldehyde (VI), ergosterol 5α , 8α -peroxide (VII), 2-methoxy benzoic acid (VIII), stigmast-4-en-6 β -ol-3-one (IX), protocatechuric acid (X), β -daucosterol (XI). **Conclusion** Among them, compounds II, III, VIII are isolated from the natural plants, VII from higher plant, and VI, IX from the plants of *Cinnamomum* Trew. for the first time, respectively.

Key words the dried tender stem of *Cinnamomum cassia* Presl; 2-methoxy cinnamic acid; 1, 4-diphenyl-butane-dione; ergosterol 5α , 8α -peroxide

桂枝与肉桂均为常用中药品种, 并为历版《中华人民共和国药典》所收载^[1]。二药基原相同但药用部位有异, 桂枝为樟科樟属植物肉桂 *Cinnamomum cassia* Presl 的干燥嫩茎, 肉桂为其干燥树皮。桂枝用于解表散寒、温经通脉、化气行水等, 而肉桂主用于引火归源、祛寒温经等元阳不足之脏腑里证, 在功用上各有所侧重^[1]。目前对肉桂的化学和药理研究已比较深入, 但对桂枝的化学研究较少, 主要集中在挥发油、有机酸等低极性部位^[2]。本实验报道从桂枝 95% 乙醇浸膏的氯仿和乙酸乙酯部分中, 共分得 11 个化合物。经理化常数和光谱解析 (UV, IR, MS,

NMR) 鉴定为: 肉桂酸 (I), 2-甲氧基肉桂酸 (II), 1, 4-二苯基-丁二酮 (III), 香豆素 (IV), β -谷甾醇 (V), 丁香醛 (VI), 5α , 8α -过氧化麦角甾醇 (VII), 2-甲氧基苯甲酸 (VIII), β -羟基-4-烯-3-豆甾酮 (IX), 原儿茶酸 (X), 胡萝卜苷 (XI)。其中化合物 II、III、VIII 为首次从天然界分得, 化合物 VII 为首次从高等植物中分得, 化合物 VI、IX 为首次从本属植物中分得。

1 仪器与材料

Fisher-Johns 熔点仪 (温度计未经校正); Philips PYE Union PU8800 紫外光谱仪; Perkin-Elmer 938 G 红外光谱仪, KBr 压片; ARX 400 核磁

* 收稿日期: 2001-09-29

基金项目: 北京市自然科学基金重点项目 (7011003)

作者简介: 刘江云 (1972-), 男, 云南广南县人, 1994 年毕业于北京医科大学药学院, 现为中国协和医科大学在读博士生, 研究方向为天然产物化学。Tel (010) 62899705 E-mail jiangyunliu@263.net

共振仪, TMS为内标; VG ZAB-2F质谱仪; Perkin Elmer Polarimeter 341旋光仪。Sephadex LH20凝胶; 100~200目层析硅胶(青岛海洋化工厂生产); 有机溶剂石油醚、乙酸乙酯、氯仿、甲醇等均为化学纯; 显色剂为 5% 磷钼酸乙醇溶液。碘或 0.2% 香草醛-硫酸溶液。商品桂枝购自河北安国, 原产地广西, 经本所资源室潘瑞乐同志鉴定为樟科樟属植物肉桂的干燥嫩茎。

2 提取与分离

商品桂枝 10 kg, 依次用 95%, 50% 乙醇回流提取, 提取液分别浓缩得棕色浸膏 A、B。浸膏 A (270 g) 经索氏提取器提取, 依次用石油醚、氯仿、乙酸乙酯、丙酮、甲醇回流洗脱, 洗脱液浓缩后得相应各部分浸膏。其中氯仿部分浸膏 (42 g) 经硅胶柱层析, 石油醚-乙酸乙酯系统梯度洗脱 (10: 0~7: 3), 共分得 30 份, 经 TLC 检识后合并成 10 份 (fr 1~10)。再经反复硅胶柱层析石油醚-乙酸乙酯洗脱, 重结晶纯化, 由 fr 2 分得化合物 I; 由 fr 3 分得化合物 II 和 III; 由 fr 5 分得化合物 IV; 由 fr 6 分得化合物 V; 由 fr 9 分得化合物 VI、VII 和 VIII。乙酸乙酯部分浸膏 (80.5 g) 经硅胶柱层析, 氯仿-甲醇系统梯度洗脱 (10: 0~9: 1), 共分得 48 份, 经 TLC 检识后, 合并成 11 份 (fr 1~11)。再经反复硅胶柱层析, 氯仿-甲醇、石油醚-丙酮等洗脱, Sephadex LH20 纯化, 重结晶, 由 fr 2 分得化合物 IX; 由 fr 8 分得化合物 X; 由 fr 9 分得化合物 XI。

3 鉴定

化合物 I: 无色片晶 (石油醚-乙酸乙酯), mp 119℃。UV, IR, EI-MS¹HNMR 的光谱数据与文献报道肉桂酸^[3]一致。

化合物 II: 白色无定形粉末 (氯仿), mp 250℃ (炭化)。UV, IR, EI-MS¹HNMR 的光谱数据与文献^[4]报道的 2-甲氧基肉桂酸结构相符。

化合物 III: 无色针晶 (氯仿), mp 142℃~144℃。UV, IR, EI-MS¹H, ¹³CNMR 数据可确定化合物 III 为 1,4-二苯基-丁二酮, 与化学合成品^[5]一致。

化合物 IV: 无色簇晶 (石油醚-乙酸乙酯), mp 71℃。UV, IR, EI-MS¹HNMR 的光谱数据与文献报道香豆素^[3]一致。

化合物 V: 无色针晶 (石油醚-乙酸乙酯), mp 140℃~141℃。EI-MS 给出 414 (M⁺, 100), 与 β-谷甾醇标准品 EI-MS 图谱对照一致, 二者混合测熔点不下降, 共薄层层析 R_f 值相同。

化合物 VI: 无色针晶 (石油醚-乙酸乙酯), mp

106℃。其 EI-MS¹HNMR 数据与文献^[6]报道的丁香醛一致。

化合物 VII: 无色针晶 (石油醚-乙酸乙酯), mp 171℃~172℃, [α]_D²⁰ = -8.9 (c, 0.0225, in CHCl₃)。IR, EI-MS¹HNMR, ¹³CNMR 数据与文献报道 5α, 8α-过氧化麦角甾醇^[7,8]一致。

化合物 VIII: 无色针晶 (石油醚-乙酸乙酯), mp 98℃~99℃。UV λ_{max} (nm): 288 (MeOH)。IR ν_{max} (cm⁻¹): 3400~2200 (COOH), 1690 (CO), 1670, 1600, 1580, 1490, 1460, 1400, 1260, 1170, 1090, 1020, 760, 660。EI-MS m/z (%): 152 (M⁺, 60), 135 (32), 123 (56), 105 (100), 92 (36), 78 (39), 77 (65), 57 (32)。¹HNMR (CDCl₃): 11.7~9.9 (1H, br, COOH), 8.2 (1H, dd, 8.0, 1.8 Hz, H-6), 7.6 (1H, td, 8.0, 1.8 Hz, H-4), 7.2 (1H, t, 8.0 Hz, H-5), 7.1 (1H, d, 8.0 Hz, H-3), 4.1 (3H, s, OCH₃)。以上数据可确定该化合物为 2-甲氧基苯甲酸。

化合物 IX: 无色针晶 (石油醚-乙酸乙酯), mp 195℃~197℃, [α]_D²⁰ = +28.0 (c, 0.06, in CHCl₃)。UV, IR, EI-MS¹HNMR 的光谱数据与文献报道 6-羟基-4-烯-3-豆甾酮^[9]一致。

化合物 X: 无色针晶 (石油醚-乙酸乙酯), mp 168℃~170℃。UV, IR, EI-MS¹HNMR 数据与文献报道原儿茶酸^[3]一致。

化合物 XI: 白色无定形粉末 (氯仿-甲醇), mp 285℃ (炭化)。EIMS 给出 396 (M⁺ - Glc), 与胡萝卜苷标准品 IR 图谱一致, 二者混合测熔点不下降, 共薄层层析 R_f 值相同。

致谢: 北京大学潘景岐、吕木坚等老师代测核磁共振谱, 中国医学科学院药物研究所代测质谱, 本所宋洪涛和张琪老师代测红外、紫外、旋光。

参考文献:

- [1] 中国药典 [S]. 2000 年版. 一部.
- [2] 袁阿兴, 覃凌, 韦善新, 等. 中药桂枝化学成分的研究 [J]. 中药通报, 1984, 9(3): 31-32.
- [3] 国家医药管理局中草药情报中心站. 植物药有效成分手册 [M]. 北京: 人民卫生出版社, 1986.
- [4] Wheeler O H, Covarrubias C B. Ultraviolet spectra and polarographic reduction potentials of some cinnamic acids [J]. J Org Chem, 1963, 28: 2015-2018.
- [5] 王茜, 祝介平, 李裕林, 等. 双黄酮类化合物的合成研究 I: 芳香族 1,4-二酮的合成 [J]. 兰州大学学报 (自然科学版), 1989, 25: 60-63.
- [6] Manchand P S, Belica P S, Wong H S. Synthesis of 3, 4, 5-trimethoxybenzaldehyde [J]. Synth Commun, 1990, 20(17): 2659-2666.
- [7] Gunatilaka A A L, Gopichand Y, Schmitz F J, et al. Minor and trace sterols in marine invertebrates 26 Isolation and

structure elucidation of nine new Δ^5 , Δ^8 -epidioxy sterols from four marine organisms [J]. J Org Chem, 1981, 46: 3860-3866.

[8] Kahlos K, Kangas L, Hiltunen R. Ergosterol peroxide An

active compound from *Inonotus radiatus* [J]. Planta Med, 1989, 55: 389-390.

[9] Greca M D, Monaco P, Previtera L. Stigmasterols from *Typha latifolia* [J]. J Nat Prod, 1990, 53(6): 1430-1435.

兴安升麻的化学成分研究

张庆文¹, 叶文才^{1*}, 赵守训¹, 车镇涛^{2*}

(1. 中国药科大学 天然药物化学教研室, 江苏 南京 210009; 2. 香港中文大学中医学院, 香港)

摘要:目的 对兴安升麻 *Cimicifuga dahurica* 根茎的化学成分进行分离、鉴定。方法 采用不同的层析技术进行分离, 用 IR, MS, ¹H NMR, ¹³C NMR 和 2DNMR 等波谱技术确定化合物的结构。结果 分离鉴定了 10 个化合物: 升麻醇(I), 24-表-7, 8-去氢升麻醇 3-O β -D-吡喃木糖苷(II), 7, 8-去氢升麻醇 3-O β -D-吡喃木糖苷(III), 25-O-乙酰基-7, 8-去氢升麻醇 3-O β -D-吡喃木糖苷(IV), 3-arabinosyl-24-O-acetylhydroshengmanol 15-glucoside(V); 异阿魏酸(VI), (E)-3-(3'-甲基-2'-亚丁烯基)-2-吡啶酮(VII), 蔗糖(VIII), β -谷甾醇(IX)和豆甾醇葡萄糖苷(X)。结论 化合物II, III, IV 和 X 为首次从兴安升麻中分离得到。

关键词: 毛茛科; 兴安升麻; 环波萝蜜烷型三萜; 皂苷

中图分类号: R284.1 文献标识码: A 文章编号: 0253-2670(2002)08-0683-03

Studies on chemical constituents of *Cimicifuga dahurica*

ZHANG Qing-wen¹, YE Wen-cai¹, ZHAO Shou-xun¹, CHE Zhen-tao²

(1. Department of Phytochemistry, China Pharmaceutical University, Nanjing 210009, China;

2. School of Chinese Medicine, Chinese University of Hong Kong, China)

Abstract **Object** To isolate and identify the chemical constituents from the rhizome of *Cimicifuga dahurica* (Turcz.) Maxim. **Methods** The different chromatographic techniques were used to isolate ten constituents, and the spectral methods, such as IR, MS, ¹H NMR, ¹³C NMR and 2DNMR, were used to identify the structures. **Results** Their structures were identified as cimigenol (I), 24-*epi*-7, 8-didehydrocimigenol 3-O β -D-xylopyranoside (II), 7, 8-didehydrocimigenol 3-O β -D-xylopyranoside (III), 25-O-acetyl-7, 8-didehydrocimigenol 3-O β -D-xylopyranoside (IV), 3-arabinosyl-24-O-acetylhydroshengmanol 15-glucoside (V), isoferulic acid (VI), (E)-3-(3'-methyl-2'-butenylidene)-2-indolinone (VII), sucrose (VIII), β -sitosterol (IX) and stigmasterol 3-O β -D-glucopyranoside (X), respectively. **Conclusion** Compounds II, IV, X are isolated for the first time from the title plant.

Key words Ranunculaceae; *Cimicifuga dahurica* (Turcz.) Maxim.; cycloartane triterpene; saponins

毛茛科升麻属多种植物的根茎在我国传统中药中作为治疗妇女崩漏、子宫下坠等症的妇科良药^[1]。在欧洲, 升麻属植物总状升麻 *Cimicifuga racemosa* (Turcz.) Maxim. 也用于治疗妇女更年期综合症, 其提取物制成的产品 REMIFEMIN® 已在欧美上市^[2,3]。最近研究表明升麻提取物能阻卵巢切除大鼠的骨丢失, 说明升麻提取物可预防和治疗绝经妇女的骨质疏松症^[4]。因此, 从资源丰富的传统中药升麻中开发治疗妇女更年期综合症及绝经妇女的骨质疏

松症的药物, 具有广阔的前景。

本研究小组在对小升麻 *C. acerina* (Sieb. et Zucc.) Tanaka 化学成分研究的基础上^[5,6], 现对《中华人民共和国药典》收载的升麻品种兴安升麻 *C. dahurica* (Turcz.) Maxim. 的化学成分进行了研究。从兴安升麻根茎的乙醇提取物中分离得到了 10 个化合物, 通过化学和波谱分析鉴定它们的结构分别为升麻醇(cimigenol, I), 24-表-7, 8-去氢升麻醇 3-O β -D-吡喃木糖苷(24-*epi*-7, 8-didehy-

* 收稿日期: 2002-02-02

作者简介: 张庆文, 男, 浙江人, 2000年毕业于中国药科大学, 获博士学位, 现在美国 Arizona State University 作博士后研究。

* 通讯作者 Tel (025) 5322132 E-mail chywc@yahoo.com.cn