

• 化学成分 •

桂枝中羧酸及其衍生物的化学成分研究

王 丹, 吴喜民, 张东东, 朱博荣, 贾 琦*, 李医明*

上海中医药大学中药学院, 上海 201203

摘 要: 目的 研究桂枝 *Cinnamomi Ramulus* 的化学成分。方法 采用硅胶柱色谱、凝胶柱色谱、制备高效液相色谱等现代分离方法和技术对其化学成分进行分离纯化, 并根据波谱数据进行结构鉴定。结果 从桂枝 70%乙醇提取物中分离得到 15 个羧酸及其衍生物, 分别鉴定为桂枝酸 A (1)、二氢红花菜豆酸 (2)、*rel*-5-(3*S*,8*S*-dihydroxy-1*R*,5*S*-dimethyl-7-oxa-6-oxobicyclo [3,2,1]-oct-8-yl)-3-methyl-2*Z*,4*E*-pentadienoic acid (3)、香草酸 (4)、丁香酸 (5)、对羟基苯甲酸 (6)、反式肉桂酸 (7)、反式邻羟基肉桂酸 (8)、*erythro*-guaiacylglycerol-8'-vanillic acid ether (9)、水杨酸 (10)、decumbic acid (11)、邻羟基苯丙酸 (12)、原儿茶酸 (13)、邻香豆酸葡萄糖苷 (14)、cryptamygin-B (15)。结论 化合物 1 为新化合物, 化合物 2、3、9~12 为首次从该植物中分离得到。

关键词: 桂枝; 羧酸; 桂枝酸 A; 二氢红花菜豆酸; 水杨酸; 邻羟基苯丙酸

中图分类号: R284.1 文献标志码: A 文章编号: 0253-2670(2019)01-0008-05

DOI: 10.7501/j.issn.0253-2670.2019.01.002

Chemical constituents of carboxylic acid and its derivatives in *Cinnamomi Ramulus*

WANG Dan, WU Xi-min, ZHANG Dong-dong, ZHU Bo-rong, JIA Qi, LI Yi-ming

School of Pharmacy, Shanghai University of Traditional Chinese Medicine, Shanghai 201203, China

Abstract: Objective To investigate the chemical constituents of *Cinnamomi Ramulus*. **Methods** Silica gel, Sephadex LH-20 column, and sp-HPLC chromatographies were applied to separate and purify the chemical constituents, followed by various spectral analyses to determine the chemical structures. **Results** Fifteen carboxylic acids and its derivatives were isolated, and their structures were identified as guizhi acid A (1), dihydrophaseic acid (2), *rel*-5-(3*S*,8*S*-dihydroxy-1*R*,5*S*-dimethyl-7-oxa-6-oxobicyclo [3,2,1]-oct-8-yl)-3-methyl-2*Z*,4*E*-pentadienoic acid (3), vanillic acid (4), syringic acid (5), 4-hydroxybenzoic acid (6), *E*-cinnamic acid (7), *E*-o-hydroxycinnamic acid (8), *erythro*-guaiacylglycerol-8'-vanillic acid ether (9), salicylic acid (10), decumbic acid (11), hydroxyphenylpropionic acid (12), protocatechuic acid (13), *E*-melilotoside (14), and cryptamygin-B (15), respectively. **Conclusion** Fifteen compounds were successfully identified from *Cinnamomi ramulus*, among which 1 is a new compound and compounds 2, 3, 9—12 are isolated from the plant for the first time.

Key words: *Cinnamomi Ramulus*; carboxylic acid; dihydrophaseic acid; salicylic acid; hydroxyphenylpropionic acid

桂枝 *Cinnamomi Ramulus* 为樟科植物肉桂 *Cinnamomum cassia* Presl 的干燥嫩枝, 主产于广东、广西、云南等省区^[1]。其始载于《神农本草经》, 味辛、甘, 性温, 具有散寒解表、温通经脉、通阳化气之功效。桂枝在临床上多用于风寒感冒、脘腹冷痛、血寒经闭、关节痹痛、痰饮、水肿、心悸、奔

豚等症; 现代药理研究表明桂枝具有缓和肠胃刺激、强心、改善微循环、抗炎、抗血小板凝集等多种生理活性^[2]。近年来国内外学者对桂枝的研究主要集中在药理作用方面, 对其化学成分的研究报道较少。桂枝具有多种药理活性, 但发挥药效的物质基础尚未明确, 为进一步阐明桂枝药效物质基础,

收稿日期: 2018-09-20

基金项目: 国家自然科学基金资助项目 (81773791); 上海市优秀学术带头人计划项目 (16XD1403500); 上海市“中药药效物质”E-研究院项目

作者简介: 王 丹 (1993—), 女, 在读硕士, 研究方向为中药化学成分研究。E-mail: 1515549757@qq.com

*通信作者 李医明, 男, 教授, 博士生导师。Tel: (021)51322191 E-mail: ymlius@163.com

贾 琦, 女, 副教授。Tel: (021)51322207 E-mail: q_jia@126.com

本实验对桂枝中羧酸及其衍生物成分进行研究,从中分离得到15个化合物,分别鉴定为桂枝酸A(guizhi acid A, **1**)、二氢红花菜豆酸(dihydrophaseic acid, **2**)、*rel*-5-(3*S*,8*S*-dihydroxy-1*R*,5*S*-dimethyl-7-oxa-6-oxobicyclo [3,2,1]-oct-8-yl)-3-methyl-2*Z*,4*E*-pentadienoic acid (**3**)、香草酸(vanillic acid, **4**)、丁香酸(syringic acid, **5**)、对羟基苯甲酸(4-hydroxybenzoic acid, **6**)、反式肉桂酸(*E*-cinnamic acid, **7**)、反式邻羟基肉桂酸(*E*-*o*-hydroxycinnamic acid, **8**)、*erythro*-guaiacylglycerol-8'-vanillic acid ether(**9**)、水杨酸(salicylic acid, **10**)、decumbic acid(**11**)、邻羟基苯丙酸(hydroxyphenylpropionic acid, **12**)、原儿茶酸(proto catechuic acid, **13**)、邻香豆酸葡萄糖苷(*E*-melilotoside, **14**)、cryptamycin-B(**15**)。其中化合物**1**为新化合物,化合物**2**、**3**、**9**~**12**为首次从桂枝植物中分离得到。

1 仪器与材料

Bruker avance 600 或 Bruker avance 400 核磁共振仪、Bruker Esquire 3000 plus and Finnigan LC QDECA mass spectrometers (瑞士 Bruker 公司); 超高效液相色谱-质谱联用仪(美国赛默飞世尔科技公司); Agilent 1200 型高效液相色谱仪、Agilent ZORBAX SB-C₁₈ 半制备色谱柱(250 mm×9.4 mm, 5 μm)、Agilent 1260 型半制备液相色谱仪(美国安捷伦公司); Alpha 1-2 LD plus 低温冷冻干燥仪(德国 Christ 公司); Sephadex LH-20 (美国 GE 公司); 反相硅胶(日本 Fuji 硅胶化工有限公司); 三菱化学 MCI 填料(日本三菱公司); 大孔树脂 D101 (国药集团化学试剂有限公司)。

桂枝购买于北京市双桥燕京中药饮片厂(产地广东,批号 1606050),经上海中医药大学中药学院宋龙博士鉴定为樟科植物肉桂 *Cinnamomum cassia* Presl 的干燥嫩枝。标本(GZ-20170105)保存于上海中医药大学中药学院中药化学教研室。

2 提取与分离

桂枝药材 15 kg 粉碎后,用 10 倍量 70%乙醇 45 °C 提取 3 次,合并提取液浓缩至无醇味,得到浓缩液约 25 L。依次用石油醚、二氯甲烷、醋酸乙酯、正丁醇萃取,回收溶剂后得石油醚部位 247.5 g、二氯甲烷部位 135.5 g、醋酸乙酯部位 134.9 g、正丁醇部位 208.32 g。取醋酸乙酯部位 134.9 g,经大孔树脂 D101 富集纯化,依次用水及 35%、60%、80%、95%乙醇梯度洗脱,通过薄层色谱检测,合并相同

流分得到 4 个部分(Fr. 1~4)。Fr. 2 (77 g) 经 MCI 柱色谱分离,依次用 15%、25%、35%、60%、95%乙醇梯度洗脱,得到 6 个流分(Fr. 2.1~2.6)。Fr. 2.1 (18.99 g) 经反相硅胶柱色谱分离,依次用水和 5%、8%、10%、15%、20%、30%、100%乙腈洗脱,得到 26 个流分(Fr. 2.1.1~2.1.26)。Fr. 2.1.8 (363.3 mg) 经反相硅胶柱色谱,以 0~20%乙腈-水梯度洗脱,再经半制备高效液相色谱,以 8%~16%乙腈-0.1%乙酸水梯度洗脱分别得到化合物 **2** (25.7 mg, t_R = 24~25 min)、**3** (44.9 mg, t_R = 27~28 min)、**4** (21.9 mg, t_R = 14 min)、**5** (2.0 mg, t_R = 15 min)、**6** (12.1 mg, t_R = 11 min); Fr. 2.1.9 (579.7 mg) 经反相硅胶柱色谱,以 0~20%乙腈-水梯度洗脱,得到的不同流分再分别经半制备高效液相色谱,以 14%~18%乙腈-0.1%甲酸水梯度洗脱得到化合物 **9** (1.9 mg, t_R = 10 min); 经半制备高效液相色谱,以 14%乙腈-0.1%甲酸水等度洗脱得到化合物 **1** (4.6 mg, t_R = 18 min); 经半制备高效液相色谱,以 15%~18%乙腈-0.1%甲酸水梯度洗脱得到化合物 **10** (1.7 mg, t_R = 25 min)、**11** (1.7 mg, t_R = 29 min)。Fr. 2.1.10 (422.5 mg) 反复经反相硅胶柱色谱,以 0~20%乙腈-水梯度洗脱,得到的不同流分分别经半制备高效液相色谱,以 15%~29%乙腈-0.1%甲酸水梯度洗脱得到化合物 **8** (9.4 mg, t_R = 18 min), 经半制备薄层色谱及凝胶柱色谱甲醇洗脱纯化得到化合物 **12** (29.5 mg); Fr. 2.1.11 (498.1 mg), 反复经反相硅胶柱色谱,以 0~20%乙腈-水梯度洗脱,得到的不同流分分别经半制备薄层色谱及凝胶柱色谱纯化得到化合物 **14** (36.4 mg)、**15** (4.5 mg); Fr. 2.1.13 (125.3 mg) 反复经反相硅胶柱色谱,以 0%~20%乙腈-水梯度洗脱得到化合物 **7** (14.6 mg); Fr. 2.1.1 (1.08 g) 反复经硅胶柱色谱,以 0~20%乙腈-水梯度洗脱,最后经半制备高效液相色谱,以 20%~29%乙腈-0.1%甲酸水梯度洗脱得到化合物 **13** (2.7 mg, t_R = 14 min)。

3 结构鉴定

化合物 **1**: 白色无定形粉末。IR $\nu_{\max}^{\text{KBr}}$ (cm⁻¹): 3 365, 2 933, 1 679, 1 511, 1 421, 1 376, 1 317, 1 263, 1 203, 1 135, 1 031, 952, 838, 800, 721, 601。由 HR-ESI-MS m/z 271.118 0 [M+H]⁺ (计算值 271.117 6) 结合 NMR 数据推测化合物 **1** 的分子式为 C₁₃H₁₈O₆。¹H-NMR (600 MHz, DMSO-*d*₆, 表 1) 中: δ_H 6.93 (1H, d, J = 8.2 Hz), 6.84 (1H, d, J = 2.3 Hz), 6.69 (1H, dd, J = 8.2, 2.3 Hz) 显示该化合物含有 1 个 ABX 取代类型

表 1 化合物 1 的 ^1H -NMR 和 ^{13}C -NMR 数据
Table 1 ^1H -NMR and ^{13}C -NMR data of compound 1

碳位	δ_{H}	δ_{C}	Dept 135
1		134.6	C
2	6.84 (1H, d, $J = 2.2$ Hz)	113.3	CH
3		150.2	C
4		146.3	C
5	6.93 (1H, d, $J = 8.2$ Hz)	116.7	CH
6	6.69 (1H, dd, $J = 8.2, 2.2$ Hz)	120.5	CH
7	2.74 (2H, t, $J = 7.7$ Hz)	30.5	CH_2
8	2.51 (2H, overlapped)	36.0	CH_2
9-COOH	12.13 (1H, s)	174.3	C
1',3'	3.52~3.57 (4H, m)	60.6	CH_2
2'	4.07 (1H, m)	81.7	CH
3-OCH ₃	3.73 (3H, s)	56.0	CH_3
1',3'-OH	4.67 (2H, t, $J = 5.6$ Hz)		

苯环; δ_{H} 12.13 (1H, s), 3.73 (3H, s) 分别为-COOH、-OCH₃ 信号; ^{13}C -NMR (150 MHz, DMSO- d_6 , 表 1) 中共给出 13 组碳信号, 其中 δ_{C} 113.3 (C-2), 116.7 (C-5), 120.5 (C-6), 134.6 (C-1), 146.3 (C-4), 150.2 (C-3) 归属为苯环信号, 174.3 (C-9) 为 9 位羧基碳信号, δ_{C} 55.9 归属为 C-3 位甲氧基信号。以上数据与文献中报道的 4-*O*-(2-hydroxy-1-hydroxymethylethyl)-dihydroconiferyl alcohol^[3]对比发现二者数据基本一致, 所不同的是化合物 1 的 C-9 位羧基取代。以上推测均经过二维谱图和质谱数据分析进行验证。通过 HSQC 谱对化合物 1 的碳氢数据 (表 1) 进行全归属。在 ^1H - ^1H COSY 谱图 (图 1) 中, H-5/H-6; H-8/H-7 结合 HMBC 谱图 (图 1) 中, H-7/C-1, C-2, C-6; H-8/C-9; H-6/C-2, C-4; 3-OCH₃/C-3 确定化合物 1 母核为二氢阿魏酸。 ^1H - ^1H COSY 图谱中显示 H-1'/H-2'/H-3', 结合碳谱化学位移 60.6 (C-1'), 81.7 (C-2'), 60.6 (C-3') 推断结构中存在丙三醇片段; 在 HMBC 谱图中 H-2'/C-4 (146.3) 确定丙三醇的 2 位连接在母核的 C-4 位; 由于化合物 1 的相对分子质量 (270) 比化合物 4-*O*-(2-hydroxy-1-hydroxymethylethyl)-dihydroconiferyl alcohol 相对分子质量 (256) 大 14, 并且化合物 1 的 C-1 位向低场位移至 174.3, 证明化合物 1 的 C-9 位为羧基。所以化合物 1 的最终结构确定为 3-(4-((1,3-dihydroxypropan-2-yl) oxy)-3-methoxyphenyl) propanoic acid, 命名为桂枝酸 A。其 NMR 数据见表 1, 化学结构及主要二维相关信号见图 1。

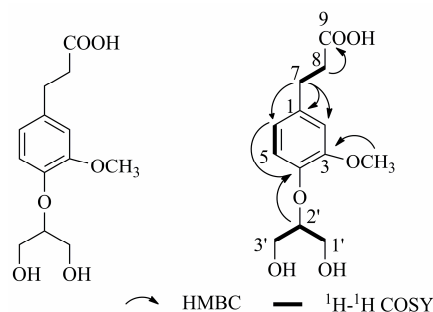


图 1 化合物 1 的化学结构、HMBC 和 ^1H - ^1H COSY 主要相关信号

Fig. 1 Chemical structure, key HMBC and ^1H - ^1H COSY correlations of compound 1

化合物 2: 白色无定形粉末 (甲醇)。分子式 $\text{C}_{15}\text{H}_{22}\text{O}_5$, 不饱和度 5。ESI-MS m/z : 281.2 $[\text{M}-\text{H}]^-$, 563.0 $[2\text{M}-\text{H}]^-$; ^1H -NMR (600 MHz, DMSO- d_6) δ : 7.88 (1H, d, $J = 15.7$ Hz, H-4), 6.34 (1H, d, $J = 15.7$ Hz, H-5), 5.69 (1H, s, H-2), 4.50 (1H, s, 9-OH), 3.90 (1H, m, H-9), 3.62 (1H, d, $J = 7.1$ Hz, H-12a), 3.54 (1H, d, $J = 7.1$ Hz, H-12b), 1.97 (3H, s, H-15), 1.85 (1H, dd, $J = 13.4, 6.8$ Hz, H-8a), 1.69 (1H, dd, $J = 13.4, 6.8$ Hz, H-10a), 1.61 (1H, dd, $J = 13.4, 10.3$ Hz, H-8b), 1.53 (1H, dd, $J = 13.4, 11.8$ Hz, H-10b), 0.99 (3H, s, H-14), 0.79 (3H, s, H-13); ^{13}C -NMR (150 MHz, DMSO- d_6) δ : 168.6 (C-1), 147.2 (C-3), 134.1 (C-5), 130.1 (C-4), 121.0 (C-2), 86.2 (C-7), 81.9 (C-6), 75.7 (C-12), 64.3 (C-9), 48.4 (C-11), 45.9 (C-8), 44.3 (C-10), 21.2 (C-15), 20.0 (C-14), 16.6 (C-13)。以上数据与文献报道^[4]中的化合物 8 对比基本一致, 但是氢谱数据 H-2 δ 5.69 (1H, s) 与文献数据^[4] δ 5.67 (3H, s) 氢原子个数不同。综上, 化合物 2 鉴定为二氢红花菜豆酸。

化合物 3: 白色无定形粉末 (甲醇)。分子式 $\text{C}_{15}\text{H}_{20}\text{O}_6$, 不饱和度 6。ESI-MS m/z : 295.3 $[\text{M}-\text{H}]^-$, 591.0 $[2\text{M}-\text{H}]^-$; ^1H -NMR (600 MHz, DMSO- d_6) δ : 7.94 (1H, d, $J = 16.0$ Hz, H-4), 6.29 (1H, d, $J = 16.0$ Hz, H-5), 5.76 (1H, s, H-2), 5.51 (1H, s, 4'-OH), 3.63 (1H, m, H-4'), 2.12 (1H, dd, $J = 6.8, 14.1$ Hz, H-3'), 1.99 (3H, s, H-6), 1.77 (1H, m, H-3'), 1.73 (1H, m, H-5'), 1.63 (1H, m, H-5'), 1.24 (3H, s, H-7'), 0.95 (3H, s, H-9'); ^{13}C -NMR (150 MHz, DMSO- d_6) δ : 178.4 (C-8'), 146.4 (C-3), 131.5 (C-4), 130.7 (C-5), 121.6 (C-2), 88.0 (C-2'), 81.1 (C-1'), 63.3 (C-4'), 51.8 (C-6'), 41.4 (3'-CH₂), 40.0 (5'-CH₂), 20.6 (6-CH₃), 18.2

(7'-CH₃), 14.3 (9'-CH₃)。氢谱、碳谱数据与文献中对比基本一致^[5], 结合 HMBC、HMQC、COSY 鉴定化合物 **3** 为 *rel*-5-(3*S*,8*S*-dihydroxy-1*R*,5*S*-dimethyl-7-oxa-6-oxobicyclo [3,2,1]-oct-8-yl)-3-methyl-2*Z*,4*E*-pentadienoic acid。

化合物 **4**: 白色针晶 (丙酮)。分子式 C₈H₈O₄, 不饱和度 5。ESI-MS *m/z*: 169.0 [M+H]⁺, 167.1 [M-H]⁻; ¹H-NMR (600 MHz, DMSO-*d*₆) δ : 12.43 (1H, s, -COOH), 9.88 (1H, s, -OH), 7.44 (1H, s, H-2), 7.43 (1H, d, *J* = 8.1 Hz, H-6), 6.83 (1H, d, *J* = 8.1 Hz, H-5), 3.80 (3H, s, -OCH₃); ¹³C-NMR (150 MHz, DMSO-*d*₆) δ : 167.8 (-COOH), 151.2 (C-4), 147.6 (C-3), 123.8 (C-6), 123.1 (C-1), 115.4 (C-2), 113.3 (C-5), 56.0 (-OCH₃)。以上数据与文献对比基本一致^[6], 故鉴定化合物 **4** 为 3-甲氧基-4-羟基苯甲酸。

化合物 **5**: 白色无定形粉末 (甲醇)。分子式 C₉H₁₀O₅, 不饱和度 5。ESI-MS *m/z*: 197.1 [M-H]⁻; ¹H-NMR (600 MHz, DMSO-*d*₆) δ : 7.21 (2H, s, H-2, 6), 3.79 (6H, s, 3, 5-OCH₃)。 ¹³C-NMR (150 MHz, DMSO-*d*₆) δ : 168.1 (-COOH), 147.8 (C-3, 5), 140.3 (C-4), 121.7 (C-1), 107.3 (C-2, 6), 56.4 (3, 5-OCH₃)。以上数据与文献对比基本一致^[7], 故鉴定化合物 **5** 为 4-羟基-3,5-二甲氧基苯甲酸。

化合物 **6**: 白色针状结晶 (甲醇)。分子式 C₇H₆O₃, 不饱和度 5。ESI-MS *m/z*: 137.0 [M-H]⁻; ¹H-NMR (600 MHz, DMSO-*d*₆) δ : 7.78 (2H, d, *J* = 7.1 Hz, H-2, 6), 6.80 (2H, d, *J* = 7.1 Hz, H-3, 5)。 ¹³C-NMR (150 MHz, DMSO-*d*₆) δ : 170.1 (-COOH), 161.4 (C-4), 131.9 (C-2, 6), 122.7 (C-1), 115.4 (C-3, 5)。以上数据与文献对比基本一致^[8], 故鉴定 **6** 为对羟基苯甲酸。

化合物 **7**: 无色针状晶体 (三氯甲烷)。分子式 C₉H₈O₂, 不饱和度 6。ESI-MS *m/z*: 147.1 [M-H]⁻; ¹H-NMR (600 MHz, DMSO-*d*₆) δ : 7.49 (2H, d, *J* = 7.4 Hz, H-2, 6), 7.31 (3H, m, H-3, 4, 5), 7.26 (1H, d, *J* = 14.8 Hz, H-7), 6.44 (1H, d, *J* = 14.8 Hz, H-8); ¹³C-NMR (150 MHz, DMSO-*d*₆) δ : 172.1 (C-9), 148.1 (C-7), 136.6 (C-1), 129.2 (C-3, C-5), 128.9 (C-4), 127.6 (C-2, C-6), 118.9 (C-8)。以上数据与文献对比基本一致^[9], 故鉴定化合物 **7** 为反式肉桂酸。

化合物 **8**: 白色无定形粉末 (甲醇)。分子式 C₉H₈O₃, 不饱和度 6。ESI-MS *m/z*: 163.1 [M-H]⁻; ¹H-NMR (600 MHz, DMSO-*d*₆) δ : 10.43 (1H, s,

-COOH), 7.81 (1H, d, *J* = 16.1 Hz, H-7), 7.56 (1H, d, *J* = 7.7 Hz, H-6), 7.21 (1H, t, *J* = 8.1 Hz, H-4), 6.90 (1H, d, *J* = 8.1 Hz, H-3), 6.82 (1H, t, *J* = 7.7 Hz, H-5), 6.51 (1H, d, *J* = 16.1 Hz, H-8); ¹³C-NMR (150 MHz, DMSO-*d*₆) δ : 168.2 (C-9), 156.7 (C-2), 139.5 (C-7), 131.4 (C-4), 128.7 (C-6), 121.0 (C-1), 119.4 (C-5), 118.4 (C-8), 116.2 (C-3)。以上数据与文献对比基本一致^[10], 故鉴定化合物 **8** 为反式邻羟基肉桂酸。

化合物 **9**: 黄色无定形粉末 (甲醇)。分子式 C₁₈H₂₀O₈, 不饱和度 9。ESI-MS *m/z*: 363.2 [M-H]⁻, 726.9 [2M-H]⁻; ¹H-NMR (600 MHz, DMSO-*d*₆) δ : 7.45 (1H, dd, *J* = 8.6, 1.8 Hz, H-6), 7.38 (1H, d, *J* = 1.8 Hz, H-2), 7.06 (1H, d, *J* = 8.6 Hz, H-5), 6.99 (1H, d, *J* = 1.7 Hz, H-2'), 6.77 (1H, dd, *J* = 8.1, 1.7 Hz, H-6'), 6.65 (1H, d, *J* = 8.0 Hz, H-5'), 5.38 (1H, s, -OH), 4.69 (1H, d, *J* = 5.2 Hz, H-7'), 4.46 (1H, dd, *J* = 9.6, 5.5 Hz, H-8'), 3.74 (3H, s, -OCH₃), 3.71 (3H, s, -OCH₃), 3.61 (1H, dd, *J* = 11.8, 3.7 Hz, H-9'), 3.32 (1H, dd, *J* = 11.8, 6.9 Hz, H-9'); ¹³C-NMR (150 MHz, DMSO-*d*₆) δ : 166.7 (-COOH), 151.9 (C-4), 148.7 (C-4'), 147.0 (C-3), 145.3 (C-3'), 132.8 (C-1'), 123.0 (C-1), 123.0 (C-6), 119.5 (C-6'), 114.4 (C-5), 113.7 (C-5'), 112.4 (C-2), 111.4 (C-2'), 83.6 (C-8'), 71.3 (C-7'), 60.2 (C-9'), 55.5 (-OCH₃), 55.4 (-OCH₃)。以上数据与文献对比基本一致^[11], 故鉴定化合物 **9** 为 *erythro*-guaiacylglycerol-8'-vanillic acid ether。

化合物 **10**: 白色无定形粉末 (甲醇)。分子式 C₇H₆O₃, 不饱和度 5。ESI-MS *m/z*: 137.0 [M-H]⁻; ¹H-NMR (500 MHz, CD₃OD) δ : 7.85 (1H, d, *J* = 7.3 Hz, H-6), 7.44 (1H, t, *J* = 7.7 Hz, H-4), 6.89 (2H, m, H-3, 5); ¹³C-NMR (125 MHz, CD₃OD) δ : 172.0 (-COOH), 161.4 (C-2), 134.6 (C-4), 129.7 (C-6), 118.1 (C-5), 116.2 (C-1), 112.4 (C-3)。以上数据与文献对比基本一致^[12], 故鉴定化合物 **10** 为邻羟基苯甲酸。

化合物 **11**: 无色片状结晶 (甲醇)。分子式 C₉H₁₂O₄, 不饱和度 4。ESI-MS *m/z*: 183.1 [M-H]⁻, 367.0 [2M-H]⁻, 207.5 [M+Na]⁺; ¹H-NMR (500 MHz, CD₃OD) δ : 5.18 (1H, m, H-4), 2.16 (3H, d, *J* = 2.1 Hz, H-8), 2.11 (1H, m, H-5), 1.62 (1H, m, H-5), 1.44 (2H, m, H-6), 0.98 (3H, t, *J* = 7.4 Hz, H-7); ¹³C-NMR (125 MHz, CD₃OD) δ : 175.2 (C-1), 164.8 (C-9), 150.7 (C-3), 137.1 (C-2), 83.0 (C-4), 35.7 (C-5), 19.1 (C-6), 14.1 (C-7), 10.6 (C-8)。以上数据与文献对比

基本一致^[13], 故鉴定化合物 **11** 为 decumbic acid。

化合物 **12**: 白色无定形粉末 (甲醇)。分子式 $C_9H_{10}O_3$, 不饱和度 5。ESI-MS m/z : 165.0 $[M-H]^-$; 1H -NMR (600 MHz, CD_3OD) δ : 7.06 (1H, dd, $J = 7.8, 1.7$ Hz, H-6), 6.98 (1H, td, $J = 7.7, 1.7$ Hz, H-4), 6.73 (2H, m, H-3, 5), 2.84 (2H, t, $J = 7.0$ Hz, H-7), 2.48 (2H, t, $J = 7.0$ Hz, H-8)。以上数据与文献对比基本一致^[14], 故鉴定化合物 **12** 为邻羟基苯丙酸。

化合物 **13**: 白色针状结晶 (甲醇)。分子式 $C_7H_6O_4$, 不饱和度 5。 1H -NMR (500 MHz, CD_3OD) δ : 7.43 (1H, dd, $J = 8.0, 1.8$ Hz, H-6), 7.41 (1H, d, $J = 1.8$ Hz, H-2), 6.79 (1H, d, $J = 8.0$ Hz, H-5); ^{13}C -NMR (125 MHz, CD_3OD) δ : 170.3 (-COOH), 151.5 (C-4), 146.1 (C-3), 123.9 (C-1), 123.2 (C-6), 117.7 (C-2), 115.8 (C-5)。以上数据与文献对比基本一致^[10], 故鉴定化合物 **13** 为原儿茶酸。

化合物 **14**: 白色针状晶体 (甲醇)。分子式 $C_{15}H_{18}O_8$, 不饱和度 7。 1H -NMR (600 MHz, CD_3OD) δ : 7.84 (1H, d, $J = 16.3$ Hz, H-7), 7.56 (1H, d, $J = 7.3$ Hz, H-6), 7.28 (1H, td, $J = 7.2, 1.0$ Hz, H-4), 7.23 (1H, d, $J = 8.2$ Hz, H-3), 7.01 (1H, t, $J = 7.3$ Hz, H-5), 6.50 (1H, d, $J = 16.3$ Hz, H-8), 4.87 (1H, d, $J = 7.1$ Hz, Glc-H-1'); ^{13}C -NMR (150 MHz, CD_3OD) δ : 176.2 (C-9), 157.2 (C-2), 135.5 (C-7), 131.3 (C-4), 127.8 (C-6), 126.8 (C-1), 123.5 (C-5), 116.8 (C-8), 114.1 (C-3), 103.2 (C-1'), 78.2 (C-3'), 77.7 (C-5'), 74.9 (C-2'), 71.4 (C-4'), 62.5 (C-6')。以上数据与文献中的 *E*-melilotoside 对比基本一致^[15], 与文献报道^[16]中的化合物 **10** 对比基本一致, 但碳谱 δ_C 116.8 (C-8) 与 δ_C 126.86 (C-8)^[16]存在差异。综上, 鉴定化合物 **14** 为邻香豆酸葡萄糖苷。

化合物 **15**: 白色无定形粉末 (甲醇)。分子式 $C_{15}H_{20}O_8$, 不饱和度 6。 1H -NMR (600 MHz, $DMSO-d_6$) δ : 7.14 (2H, d, $J = 7.4$ Hz, H-4', 6'), 7.07 (1H, dd, $J = 7.4, 1.0$ Hz, H-3'), 6.90 (1H, td, $J = 7.4, 1.0$ Hz, H-5'), 5.06 (1H, d, $J = 4.2$ Hz, OH), 5.02 (1H, d, $J = 5.4$ Hz, OH), 4.81 (1H, d, $J = 7.5$ Hz, H-1''), 3.70 (1H, dd, $J = 11.7, 2.4$ Hz, H-6''), 3.46 (1H, dd, $J = 11.7, 5.6$ Hz, H-6''), 3.15~3.32 (4H, m, H-2''~5''), 2.82 (2H, m, H-3), 2.53 (2H, m, H-2); ^{13}C -NMR (150 MHz, $DMSO-d_6$) δ : 174.3 (C-1), 155.5 (C-2'), 129.7 (C-1', 4'), 127.4 (C-6'), 121.7 (C-5'), 114.6 (C-3'), 100.9 (C-1''), 77.1 (C-5''), 76.8 (C-3''), 73.5

(C-2''), 69.8 (C-4''), 60.8 (C-6''), 33.8 (C-2), 25.4 (C-3)。以上数据与文献对比基本一致^[17], 故鉴定化合物 **15** 为 cryptamygin-B。

参考文献

- [1] 许源, 宿树兰, 王团结, 等. 桂枝的化学成分与药理活性研究进展 [J]. 中药材, 2013, 36(4): 674-678.
- [2] 肖培根. 新编中药志 (第3卷) [M]. 北京: 化学工业出版社, 2002.
- [3] Kouno I, Yanagida Y, Shimono S, *et al.* Phenylpropanoids from the barks of *Illicium difengpi* [J]. *Chem Pharm Bull*, 2008, 40(9): 2461-2464.
- [4] 张建斌, 柳军玺, 查飞, 等. 青龙衣的化学成分研究 [J]. 中草药, 2009, 40(6): 847-849.
- [5] 李春梅, 吴春华, 王涛, 等. 中药北刘寄奴中化学成分的分离与鉴定 [J]. 沈阳药科大学学报, 2012, 29(5): 434-437.
- [6] 陈泉, 吴立军, 阮丽军. 中药淡竹叶的化学成分研究 (II) [J]. 沈阳药科大学学报, 2002, 19(1): 23-24.
- [7] 周惠燕, 章辉, 李士敏. 竹叶化学成分研究 I [J]. 中国中药杂志, 2005, 30(24): 1933-1934.
- [8] 曹跃, 王丽, 陈昱竹, 等. 火绒草中酚类成分的分离与鉴定 [J]. 沈阳药科大学学报, 2012, 29(8): 606-608.
- [9] 杨丽娟, 羊晓东, 李良. 藏药云南兔耳草的化学成分研究 [J]. 中药材, 2005, 28(9): 767-768.
- [10] 杨琳, 赵庆春, 谭菁菁, 等. 桂枝的化学成分研究 [J]. 实用药物与临床, 2010, 13(3): 183-184.
- [11] Sakushima A, Coskun M, Maoka T, *et al.* Separation of guaiacylglycerol-8'-vanillic acid ether isomers from *Boreava orientalis* [J]. *Nat Prod Lett*, 1997, 11(1): 31-36.
- [12] 陈剑, Mangelinckx S, 吕寒, 等. 白子菜醋酸乙酯部位的化学成分研究 [J]. 中草药, 2013, 44(5): 524-527.
- [13] 卢汝梅, 曹敏, 廖彭莹, 等. 壮药龙骨风化学成分研究 [J]. 中草药, 2013, 44(16): 2195-2199.
- [14] Marumoto S, Miyazawa M. Microbial reduction of coumarin, psoralen, and xanthyletin by *Glomerella cingulata* [J]. *Tetrahedron*, 2011, 67(2): 495-500.
- [15] Afshar F H, Delazar A, Nazemiyeh H, *et al.* Melilotoside derivatives from *Artemisia splendens* (Asteraceae) [J]. *Rec Nat Prod*, 2017, 11(1): 43-50.
- [16] 李希哲, 黄海燕, 赵威, 等. 桂枝化合物的分离与鉴定及神经保护作用 [J]. 沈阳药科大学学报, 2016, 33(1): 14-19.
- [17] Chan Y Y, Wu C H, Wu S J, *et al.* The constituents and synthesis of cryptamygin-A from the stem bark of *Cryptocarya amygdalina* [J]. *J Chin Chem Soc*, 2013, 49(2): 263-268.