

国产肉桂的化学成分研究

赵 凯¹, 姜 勇², 薛培凤¹, 屠鹏飞^{1,2*}

1. 内蒙古医科大学, 内蒙古 呼和浩特 010059

2. 北京大学药学院 天然药物及仿生药物国家重点实验室, 北京 100191

摘要: 目的 对国产肉桂 *Cinnamomum cassia* 的化学成分进行研究。方法 采用正、反相硅胶柱色谱、凝胶柱色谱及半制备液相色谱等方法进行分离纯化, 利用波谱分析结合理化性质鉴定化合物结构。结果 从国产肉桂的醋酸乙酯提取物中分离得到15个化合物, 分别鉴定为锡兰肉桂素(1)、脱水锡兰肉桂素(2)、脱水锡兰肉桂醇(3)、锡兰肉桂醇(4)、落叶脂素(5)、Evofofin B(6)、5'-甲氧基松脂醇(7)、(+)-丁香树脂素(8)、2-羟基肉桂酸(9)、1, 10-seco-4 ζ -hydroxy-murolene-1, 10-diketone(10)、(-)-表儿茶素(11)、山柰酚(12)、原花青素 A2(13)、豆甾醇(14)、硬脂酸(15)。结论 化合物5~7、10为首次从该种植物分离得到的木脂素成分, 化合物1~4为首次从国产肉桂中分离得到的瑞诺烷类二萜成分。

关键词: 国产肉桂; 锡兰肉桂素; 落叶脂素; 5'-甲氧基松脂醇; 瑞诺烷类二萜

中图分类号: R284.1 文献标志码: A 文章编号: 0253-2670(2013)17-2358-06

DOI: 10.7501/j.issn.0253-2670.2013.17.005

Chemical constituents from barks of *Cinnamomum cassia* growing in China

ZHAO Kai¹, YANG Yong², XUE Pei-feng¹, TU Peng-fei^{1,2}

1. Inner Mongolia Medical University, Hohhot 010059, China

2. State Key Laboratory of Natural and Biomimetic Drugs, School of Pharmaceutical Sciences, Peking University, Beijing 100191, China

Abstract: **Objective** To study the chemical constituents from the barks of *Cinnamomum cassia*. **Methods** Silica gel, ODS, Sephadex LH-20 column chromatography, and semi-preparative HPLC were used to isolate the compounds. The structures of the compounds were identified on the basis of their physicochemical properties, spectroscopic data, and with the literature. **Results** Fifteen compounds were isolated from the barks of *C. cassia* growing in China, including cinnzeylanine (1), anhydrocinnzeylanine (2), anhydrocinnzeylanol (3), cinnzeylanol (4), (-)-lariciresinol (5), evofolin B (6), 5'-medioresinol (7), (+)-syringaresinol (8), 2-hydroxyl cinnamic acid (9), 1, 10-seco-4 ζ -hydroxy-murol-ene-1, 10-diketone (10), (-)-epicatechin (11), kaempferol (12), proanthocyanidin A2 (13), stigmaterol (14), and stearic acid (15). **Conclusion** Compounds 5—7 and 10 are lignans isolated from the plant for the first time, and compounds 1—4 are ryanodanediterpene isolated from the barks of *C. cassia* growing in China for the first time.

Keywords: *Cinnamomum cassia* Presl growing in China; cinnzeylanine; (-)-lariciresinol; 5'-medioresinol; ryanodanediterpene

肉桂为樟科樟属 *Cinnamomum* Trew 植物肉桂 *Cinnamomum cassia* Presl 的干燥树皮, 其嫩枝(桂枝)、幼嫩果实(桂丁)、叶亦供药用。肉桂在历代本草中均有记载, 列为上品。其味辛、甘, 性大热, 归肾、脾、心、肝经。具有补火助阳、引火归元、散寒止痛、温通经脉等功效。用于治疗阳痿宫冷、腰膝冷痛、肾虚作喘、虚阳上浮、眩晕目赤、心腹冷痛、虚寒吐泻、寒疝腹痛、痛经经闭, 为名贵中药材之一^[1]。肉桂中含有抗补体活性的瑞诺烷类二

萜成分, 如肉桂新醇(cinnassols) A、B、C₁、C₂、C₃、D₁、D₂、D₃、D₄、E, 肉桂新醇 A、B、C₁、D₂-19-O- β -D-葡萄糖苷、肉桂新醇 D₄-2-O- β -D-葡萄糖苷等, 根据文献报道^[2-14], 产自日本、越南、斯里兰卡等地的肉桂中含有此类化学成分, 但对国产肉桂该类成分的研究还未见报道。另外, 国产肉桂中木脂素类成分也报道的比较少。为了阐明国产肉桂的主要化学成分, 为其深入开发利用奠定物质基础, 本实验对其化学成分进行了初步研究, 从国

收稿日期: 2013-03-01

基金项目: 国家重大新药创新专项(2012ZX09301002-002-002, 2012ZX09304-005, 2011ZX09201-201); 国家自然科学基金优秀青年基金(81222051)

作者简介: 赵 凯(1987—), 男, 汉族, 内蒙古呼和浩特人, 内蒙古医科大学药学院硕士研究生。E-mail: 2008zk2008zk@163.com

*通信作者 屠鹏飞 Tel: (010) 82802750 E-mail: pengfeitu@bjmu.edu.cn

产肉桂乙醇提取物的醋酸乙酯部位分离得到了 15 个化合物, 分别鉴定为锡兰肉桂素 (cinnzeylanine, 1)、脱水锡兰肉桂素 (anhydrocinnzeylanine, 2)、脱水锡兰肉桂醇 (anhydrocinnzeylanol, 3)、锡兰肉桂醇 (cinnzeylanol, 4)、落叶脂素 [(-)-lariciresinol, 5]、evofolin B (6)、5'-甲氧基松脂醇 (5'-medioresinol, 7)、(+)-丁香树脂素 [(+)-syringaresinol, 8]、2-羟基肉桂酸 (2-hydroxyl cinnamic acid, 9)、1, 10-seco-4 ζ -hydroxy-urol-ene-1, 10-diketone (10)、(-)-表儿茶素 [(-)-epicatechin, 11]、山柰酚 (kaempferol, 12)、原花青素 A2 (proanthocyanidin A2, 13)、豆甾醇 (stigmaterol, 14)、硬脂酸 (stearic acid, 15)。化合物 5~7、10 是首次从该种植物中分离得到的木脂素成分, 化合物 1~4 是首次从国产肉桂中分离得到的瑞诺烷类 (Ryanodane) 二萜成分。

1 仪器与材料

Waters 600 半制备高效液相色谱仪 (Waters 600 Controller, WatersTM 600 泵, Waters 2996 Photodiode Array Detector); LC3000 型半制备液相色谱仪 (北京创新通恒科技有限公司); Agilent 1100 高效液相色谱仪 (四元泵、在线脱气机、自动进样器、二极管阵列和可变波长紫外检测器); Varian Inova-500 MHz-FT-NMR 型核磁共振仪; Agilent 6320 型多级离子阱液质联用仪。D24 UV millipore 超纯水机。实验中所用分析纯试剂均为北京化工厂生产; 色谱纯甲醇、乙腈均由天津市西华特种试剂厂提供; 液质分析用 HPLC 级甲醇、乙腈均为美国 DIKMA Technologies 公司产品。实验用半制备色谱柱为 Agilent Zorbax SB-C₁₈ 色谱柱 (250 mm×9.4 mm, 5 μ m); 柱色谱用硅胶 (100~200、200~300 目) 及薄层色谱用硅胶 (GF254) 购自青岛海洋化工厂; Sephadex LH-20 (25~100 μ m) 为 Pharmacia 公司产品; ODS-C₁₈ 反相硅胶 (150~200 目) 为 Merk 公司产品。

实验用肉桂购自安国仁德兴医药公司, 产地为广东省, 经北京大学药学院屠鹏飞教授鉴定为肉桂 *Cinnamomum cassia* Presl. 的干燥树皮。

2 提取与分离

肉桂药材 15 kg, 粉碎至粗粉, 用 8 倍量 95% 乙醇回流提取 3 次, 每次 2 h; 药渣再用 8 倍量 60% 乙醇提取 2 次, 每次 2 h。合并 95% 和 60% 乙醇提取液, 浓缩至无醇味。将浓缩液加入适量水分散, 分别用石油醚、醋酸乙酯、水饱和正丁醇萃取, 得

到醋酸乙酯萃取物 132 g。

取醋酸乙酯萃取物经硅胶柱色谱, 以石油醚-醋酸乙酯 (10:1→1:30) 梯度洗脱, 合并相似馏分, 得 10 个部分 Fr. 1~10。Fr. 1 经硅胶柱色谱, 以石油醚-醋酸乙酯 (40:1→6:1) 梯度洗脱, 得到化合物 15 (10 mg); 经 Sephadex LH-20 凝胶柱色谱, 氯仿-甲醇 (1:1) 洗脱, 得到化合物 9 (50 mg); Fr. 2 经硅胶柱色谱, 石油醚-醋酸乙酯 (30:1→5:1) 梯度洗脱, 得到化合物 14 (5 mg); Fr. 3 经硅胶柱色谱, 氯仿-甲醇 (40:1→20:1) 梯度洗脱, 得到 Fr. 3a~3b, Fr. 3a 经硅胶柱色谱, 氯仿-甲醇 (99:1→40:1) 洗脱, 得到 Fr. 3a-1~3a-3, Fr. 3a-1 经硅胶柱色谱, 氯仿-甲醇 (40:1→20:1) 反复梯度洗脱, 得到化合物 8 (80 mg); Fr. 3a-2 经 ODS 柱色谱 (甲醇-水), 硅胶柱色谱 (石油醚-丙酮) 纯化, 得到化合物 7 (3.5 mg); Fr. 3a-3 经 ODS 柱色谱 (甲醇-水), Sephadex LH-20 凝胶柱色谱反复洗脱, 得到化合物 6 (5 mg); Fr. 3b 经反复 ODS 柱色谱 (甲醇-水)、半制备液相 (乙腈-水 1:3、甲醇-水 48:52) 纯化, 得到化合物 5 (8 mg)。Fr. 4 经硅胶柱色谱, 氯仿-甲醇 (99:1→40:1→20:1) 反复洗脱, 得到化合物 3 和 4 的粗品, 再经过硅胶柱色谱, 石油醚-醋酸乙酯 (3:2→1:1) 梯度洗脱, 得到化合物 4 (2 mg); 经过石油醚-丙酮 (7:2→3:1) 梯度洗脱, 得到化合物 3 (10 mg); Fr. 5 经硅胶柱色谱, 石油醚-氯仿 (1:2→1:20) 至氯仿-甲醇 (40:1→10:1) 梯度洗脱, 得到 1、2、10 的粗品, 即 Fr. 5a~5c。Fr. 5a 经硅胶柱色谱, 正己烷-丙酮 (4:1→2:1) 反复梯度洗脱, 再经过半制备液相 (甲醇-水 60:40) 纯化 2 次, 得到化合物 10 (3 mg); Fr. 5b 经硅胶柱色谱, 正己烷-丙酮 (3:1→1:1) 梯度洗脱, 再经过半制备液相 (甲醇-水 54:46) 纯化, 得到化合物 2 (15 mg); Fr. 5c 经硅胶柱色谱, 正己烷-丙酮 (3:1→1:1) 梯度洗脱, 再经过半制备液相 (甲醇-水 48:52) 纯化 2 次, 得到化合物 1 (11 mg)。Fr. 7 经硅胶柱色谱, 正己烷-丙酮 (4:1→2:1) 梯度洗脱, 得到 Fr. 7a~7e, Fr. 7e 经硅胶柱色谱, 正己烷-丙酮 (3:1→2:1) 梯度洗脱, 得到 Fr. 7e-1 和 7e-2, Fr. 7e-1 经硅胶柱色谱, 正己烷-丙酮 (5:1→2:1) 反复梯度洗脱, 得到化合物 11 (2 mg); Fr. 7e-2 经 Sephadex LH-20 凝胶柱色谱, 甲醇洗脱, 再经硅胶柱色谱, 氯仿-甲醇 (30:1→10:1) 洗脱, 得到化合物 12 (6 mg); Fr. 7d 经 ODS 柱色谱 (甲醇-

水)洗脱后,经半制备液相(甲醇-水 42:58)反复纯化,得到化合物 **13** (3 mg)。

3 结构鉴定

化合物 **1**: 白色晶体(甲醇-水), mp 277~278 °C, 5%浓硫酸-香草醛薄层检识呈微黄色斑点, 紫外检测无荧光。ESI-MS m/z : 427 $[M+H]^+$, 449 $[M+Na]^+$, 相对分子质量为 426, 结合 1H -NMR、 ^{13}C -NMR 确定分子式为 $C_{22}H_{34}O_8$ 。 1H -NMR (500 MHz, CD_3OD) δ : 0.84, 0.94, 1.00 (各 3H, $J = 6.0$ Hz, 19, 20, 15- CH_3), 1.33 (3H, s, 17- CH_3), 0.87 (3H, s, 16- CH_3), 2.06 (3H, s, 22- $OCOCH_3$), 5.26 (1H, d, $J = 10.0$ Hz, H-1), 1.73 (H, d, $J = 16.0$ Hz, H-14a), 2.39 (H, d, $J = 16.0$ Hz, H-14b), 1.91 (1H, m, H-18), 2.01 (1H, m, H-2), 1.75 (1H, d, $J = 14.0$ Hz, H-10a), 1.85 (1H, $J = 14.0$ Hz, H-10b), 1.56 (2H, m, H-3), 2.14 (1H, m, H-4a), 1.35 (1H, m, H-4b); ^{13}C -NMR (125 MHz, CD_3OD) δ : 74.5 (C-1), 34.2 (C-2), 29.2 (C-3), 27.2 (C-4), 86.4 (C-5), 86.8 (C-6), 97.6 (C-7), 90.2 (C-8), 49.6 (C-9), 43.3 (C-10), 102.5 (C-11), 66.3 (C-12), 83.5 (C-13), 48.5 (C-14), 18.5 (C-15), 11.2 (C-16), 9.8 (C-17), 34.3 (C-18), 18.8 (C-19), 19.1 (C-20), 172.9 (C-21), 21.5 (C-22)。以上数据与文献报道一致^[13,15], 故鉴定化合物 **1** 为锡兰肉桂素。

化合物 **2**: 白色晶体(甲醇-水), mp 195~197 °C, 5%浓硫酸-香草醛薄层检识呈黄绿色斑点, 紫外检测无荧光。ESI-MS m/z : 409 $[M+H]^+$, 431 $[M+Na]^+$, 相对分子质量为 408, 结合 1H -NMR、 ^{13}C -NMR 确定分子式为 $C_{22}H_{32}O_7$ 。 1H -NMR (500 MHz, CD_3OD) δ : 0.90, 0.95, 0.99 (各 3H, $J = 6.0$ Hz, 19, 20, 15- CH_3), 1.04 (3H, s, 16- CH_3), 1.69 (3H, brs, 17- CH_3), 2.10 (3H, s, 22- $OCOCH_3$), 2.38 (1H, d, $J = 14.0$ Hz, H-10a), 2.47 (1H, d, $J = 14.0$ Hz, H-10b), 1.98 (1H, m, H-2), 2.70 (1H, m, H-18), 5.57 (1H, d, $J = 10.0$ Hz, H-1), 2.07 (1H, d, $J = 16.0$ Hz, H-14a), 2.62 (1H, d, $J = 16.0$ Hz, H-14b); ^{13}C -NMR (125 MHz, CD_3OD) δ : 74.8 (C-1), 34.2 (C-2), 28.7 (C-3), 26.7 (C-4), 84.8 (C-5), 89.2 (C-6), 96.5 (C-7), 92.6 (C-8), 48.2 (C-9), 40.6 (C-10), 171.1 (C-11), 146.6 (C-12), 134.6 (C-13), 37.3 (C-14), 18.3 (C-15), 13.5 (C-16), 11.9 (C-17), 28.3 (C-18), 20.3 (C-19), 20.7 (C-20), 172.1 (C-21), 21.5 (C-22)。以上数据与文献报道一致^[11,15-16], 故鉴定化合物 **2** 为脱水锡兰肉桂素。

化合物 **3**: 白色晶体(石油醚-丙酮), mp 204~

207 °C, 5%浓硫酸-香草醛薄层检识呈黄绿色斑点, 紫外检测有微弱荧光。ESI-MS m/z : 367 $[M+H]^+$, 389 $[M+Na]^+$, 相对分子质量为 366, 结合 1H -NMR、 ^{13}C -NMR 确定分子式为 $C_{20}H_{30}O_6$ 。 1H -NMR (500 MHz, $CDCl_3$) δ : 0.96, 1.00, 1.12 (各 3H, $J = 6.0$ Hz, 19, 20, 15- CH_3), 1.09 (3H, s, 16- CH_3), 1.73 (3H, brs, 17- CH_3), 1.84 (1H, m, H-2), 2.39 (2H, s, H-10), 4.05 (1H, d, $J = 10.0$ Hz, H-1), 2.71 (1H, m, H-18), 2.16 (1H, d, $J = 16.0$ Hz, H-14a), 2.66 (1H, d, $J = 16.0$ Hz, H-14b); ^{13}C -NMR (125 MHz, CD_3OD) δ : 72.6 (C-1), 34.4 (C-2), 27.7 (C-3), 26.1 (C-4), 83.6 (C-5), 88.4 (C-6), 47.2 (C-9), 40.1 (C-10), 168.0 (C-11), 146.5 (C-12), 132.3 (C-13), 37.6 (C-14), 17.9 (C-15), 12.8 (C-16), 11.4 (C-17), 27.1 (C-18), 20.0 (C-19), 20.3 (C-20)。以上数据与文献报道一致^[11,15-16], 故鉴定化合物 **3** 为脱水锡兰肉桂醇。

化合物 **4**: 白色晶体(石油醚-醋酸乙酯), mp 139~142 °C, 5%浓硫酸-香草醛薄层检识呈微黄色斑点, 紫外检测有微弱荧光。ESI-MS m/z : 385 $[M+H]^+$, 407 $[M+Na]^+$, 相对分子质量为 384, 结合 1H -NMR、 ^{13}C -NMR 确定分子式为 $C_{20}H_{32}O_7$ 。 1H -NMR (500 MHz, $CDCl_3$) δ : 0.93, 0.97, 0.95 (各 3H, $J = 6.0$ Hz, 19, 20, 15- CH_3), 0.85 (3H, s, 16- CH_3), 1.32 (3H, s, 17- CH_3), 3.78 (1H, d, $J = 10.0$ Hz, H-1), 1.72 (1H, d, $J = 16.0$ Hz, H-14a), 2.40 (1H, d, $J = 16.0$ Hz, H-14b), 1.74 (1H, d, $J = 14.0$ Hz, H-10a), 1.82 (1H, d, $J = 14.0$ Hz, H-10b), 1.90 (1H, m, H-18), 2.01 (1H, m, H-2); ^{13}C -NMR (125 MHz, CD_3OD) δ : 74.8 (C-1), 33.2 (C-2), 29.2 (C-3), 27.2 (C-4), 86.3 (C-5), 87.7 (C-6), 98.6 (C-7), 90.2 (C-8), 49.6 (C-9), 43.3 (C-10), 102.5 (C-11), 66.3 (C-12), 83.5 (C-13), 49.4 (C-14), 18.5 (C-15), 11.1 (C-16), 9.7 (C-17), 34.3 (C-18), 19.0 (C-19), 19.1 (C-20)。以上数据与文献报道一致^[13,15], 故鉴定化合物 **4** 为锡兰肉桂醇。

化合物 **5**: 无色结晶(甲醇-水), 5%浓硫酸-香草醛薄层检识呈红色斑点。ESI-MS m/z : 361 $[M+H]^+$, 相对分子质量为 360, 结合 1H -NMR、 ^{13}C -NMR 确定分子式为 $C_{20}H_{24}O_6$ 。 1H -NMR (500 MHz, $CDCl_3$) δ : 6.70 (1H, brs, H-2), 6.85 (1H, d, $J = 8.0$ Hz, H-5), 6.71 (1H, brd, $J = 8.0$ Hz, H-6), 2.55 (1H, dd, $J = 13.5, 11.0$ Hz, H-7a), 2.92 (1H, dd, $J = 13.5, 5.0$ Hz, H-7b), 2.42 (1H, m, H-8), 3.75 (2H, dd, $J = 8.5, 6.5$ Hz, H-9a), 4.06 (2H, dd, $J = 8.5, 6.5$ Hz, H-9b), 6.87

(1H, brs, H-2'), 6.89 (1H, d, $J = 8.0$ Hz, H-5'), 6.81 (1H, brd, $J = 8.0$ Hz, H-6'), 4.80 (1H, d, $J = 7.0$ Hz, H-7'), 2.74 (1H, m, H-8'), 3.78 (1H, dd, $J = 11.0, 7.0$ Hz, H-9'a), 3.92 (1H, dd, $J = 11.0, 7.0$ Hz, H-9'b), 3.88 (3H, s, 3-OCH₃), 3.90 (3H, s, 3'-OCH₃), 5.53 (1H, brs, 4-OH), 5.61 (1H, brs, 4'-OH); ¹³C-NMR (125 MHz, CDCl₃) δ : 132.4 (C-1), 111.3 (C-2), 146.6 (C-3), 145.1 (C-4), 114.3 (C-5), 121.3 (C-6), 33.4 (C-7), 42.5 (C-8), 73.0 (C-9), 108.4 (C-2'), 146.7 (C-3'), 145.1 (C-4'), 114.5 (C-5'), 118.9 (C-6'), 82.9 (C-7'), 52.7 (C-8'), 61.0 (C-9'), 56.0 (3, 3'-OCH₃)。以上数据与文献报道一致^[17], 故鉴定化合物 **5** 为落叶脂素。

化合物 **6**: 无色结晶 (甲醇-水), 5%浓硫酸-香草醛薄层检识呈红色斑点。ESI-MS m/z : 319 [M+H]⁺, 相对分子质量为 318, 结合 ¹H-NMR、¹³C-NMR 确定分子式为 C₁₇H₁₈O₆。¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃) δ : 7.55 (1H, s, H-2), 6.86 (1H, d, $J = 7.6$ Hz, H-5), 7.53 (1H, d, $J = 7.6$ Hz, H-6), 4.67 (1H, dd, $J = 8.4, 4.8$ Hz, H-8), 3.86 (1H, dd, $J = 11.2, 4.8$ Hz, H-9a), 4.24 (1H, dd, $J = 11.2, 4.8$ Hz, H-9b), 6.72 (1H, d, $J = 2.0$ Hz, H-2'), 6.86 (1H, d, $J = 8.1$ Hz, H-5'), 6.81 (1H, dd, $J = 8.1, 2.0$ Hz, H-6'), 3.85 (3H, s, 3-OCH₃), 3.91 (3H, s, 3'-OCH₃), 5.55 (1H, brs, 4-OH), 6.03 (1H, brs, 4'-OH); ¹³C-NMR (125 MHz, CDCl₃) δ : 129.3 (C-1), 110.7 (C-2), 150.6 (C-3), 147.1 (C-4), 114.0 (C-5), 124.6 (C-6), 198.7 (C-7), 55.7 (C-8), 65.5 (C-9), 128.6 (C-1'), 110.3 (C-2'), 146.6 (C-3'), 145.2 (C-4'), 115.1 (C-5'), 121.7 (C-6'), 56.0 (3, 3'-OCH₃)。以上数据与文献报道一致^[17], 故鉴定化合物 **6** 为 evofolin B。

化合物 **7**: 无色结晶 (石油醚-丙酮), 5%浓硫酸-香草醛薄层检识呈紫红色斑点。ESI-MS m/z : 389 [M+H]⁺, 相对分子质量为 388, 结合 ¹H-NMR、¹³C-NMR 确定分子式为 C₂₁H₂₄O₇。¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃) δ : 6.90 (1H, brs, H-2), 6.89 (1H, d, $J = 8.4$ Hz, H-5), 6.82 (1H, brd, $J = 8.4$ Hz, H-6), 4.76 (1H, d, $J = 4.4$ Hz, H-7), 3.10 (2H, m, H-8, 8'), 3.86 (2H, m, H-9a, 9'a), 4.26 (2H, m, H-9b, 9'b), 6.58 (2H, s, H-2', 6'), 4.74 (1H, d, $J = 4.4$ Hz, H-7'), 3.90 (9H, s, 3, 3', 5'-OCH₃), 5.48 (1H, brs, 4-OH), 5.59 (1H, brs, 4'-OH); ¹³C-NMR (125 MHz, CDCl₃) δ : 133.0 (C-1), 108.9 (C-2), 146.6 (C-3), 145.6 (C-4), 114.6 (C-5),

119.2 (C-6), 86.0 (C-7), 54.4 (C-8), 71.9 (C-9), 132.8 (C-1'), 103.2 (C-2'), 147.0 (C-3'), 135.2 (C-4'), 147.0 (C-5'), 103.2 (C-6'), 86.3 (C-7'), 54.8 (C-8'), 72.3 (C-9'), 55.3 (3-OCH₃), 56.5 (3'-OCH₃), 56.5 (5'-OCH₃)。以上数据与文献报道一致^[17], 故鉴定化合物 **7** 为 5'-甲氧基松脂素。

化合物 **8**: 白色粉末 (氯仿-甲醇), 5%浓硫酸-香草醛薄层检识呈紫红色斑点。ESI-MS m/z : 419 [M+H]⁺, 相对分子质量为 418, 结合 ¹H-NMR、¹³C-NMR 确定分子式为 C₂₂H₂₆O₈。¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃) δ : 6.59 (4H, s, H-2, 2', 6, 6'), 4.74 (2H, d, $J = 4.0$ Hz, H-7, 7'), 3.10 (2H, m, H-8, 8'), 3.90 (2H, dd, $J = 8.8, 2.8$ Hz, H-9a, 9'a), 4.28 (2H, dd, $J = 8.8, 6.8$ Hz, H-9b, 9'b), 3.90 (12H, s, 3, 3', 5, 5'-OCH₃), 5.51 (2H, brs, 4, 4'-OH); ¹³C-NMR (125 MHz, CDCl₃) δ : 132.1 (C-1, 1'), 102.7 (C-2, 2'), 147.2 (C-3, 3'), 134.3 (C-4, 4'), 147.2 (C-5, 5'), 102.7 (C-6, 6'), 86.1 (C-7, 7'), 54.4 (C-8, 8'), 71.8 (C-9, 9'), 56.4 (3, 3'-OCH₃)。以上数据与文献报道一致^[17], 故鉴定化合物 **8** 为丁香树脂素。

化合物 **9**: 白色粉末 (石油醚-醋酸乙酯), 5%浓硫酸-香草醛薄层检识不显色。紫外线 254nm 下强吸收。ESI-MS m/z : 165 [M+H]⁺, 推断其相对分子质量为 164, 结合其 ¹H-NMR、¹³C-NMR 确定分子式为 C₉H₈O₃。¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃) δ : 6.44 (1H, d, $J = 10.0$ Hz, H-2), 7.72 (1H, d, $J = 10.0$ Hz, H-3), 7.50 (1H, d, $J = 8.0$ Hz, H-3'), 7.35 (1H, d, $J = 8.0$ Hz, H-4'), 6.91 (1H, m, H-5'), 7.29 (1H, m, H-6'); ¹³C-NMR (125 MHz, CDCl₃) δ : 160.8 (C-1), 127.9 (C-2), 143.5 (C-3), 119.0 (C-1'), 154.2 (C-2'), 116.8 (C-3'), 132.0 (C-4'), 117.0 (C-5'), 124.5 (C-6')。以上数据与文献报道一致^[18], 故鉴定化合物 **9** 为 2-羟基桂皮酸。

化合物 **10**: 白色粉末 (甲醇-水), 5%浓硫酸-香草醛薄层检识不显色。ESI-MS m/z : 253 [M+H]⁺, 相对分子质量为 252, 结合 ¹H-NMR、¹³C-NMR 确定分子式为 C₁₅H₂₄O₃。¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃) δ : 0.78 (3H, d, $J = 6.7$ Hz, H-12), 0.91 (3H, d, $J = 6.7$ Hz, H-13), 2.08 (3H, s, H-14), 1.41 (3H, s, H-15), 6.46 (1H, s, H-5), 2.45 (1H, m, H-7), 1.66 (1H, m, H-11), 2.60, 2.57 (2H, dt, $J = 16.0, 6.9$ Hz, H-2), 2.10, 1.04 (2H, s, H-3), 1.89, 1.61 (2H, m, H-8), 2.41, 2.27 (2H, m, H-9); ¹³C-NMR (125 MHz, CD₃OD) δ : 200.9 (C-1), 36.2 (C-2), 37.8 (C-3), 69.3 (C-4), 153.0 (C-5),

139.9 (C-6), 42.4 (C-7), 26.0 (C-8), 42.4 (C-9), 211.8 (C-10), 32.7 (C-11), 21.2 (C-12), 20.8 (C-13), 29.9 (C-14), 27.4 (C-15)。以上数据与文献报道一致^[19], 故鉴定化合物 **10** 为 1, 10-seco-4 ζ -hydroxy-muurole-1, 10-diketone。

化合物 **11**: 白色粉末 (正己烷-丙酮), 5%浓硫酸-香草醛 TLC 检识显橘红色。ESI-MS m/z : 289 $[M-H]^-$, 313 $[M+H]^+$, 相对分子质量为 290, 结合 1H -NMR、 ^{13}C -NMR 确定分子式为 $C_{15}H_{14}O_6$ 。 1H -NMR (500 MHz, DMSO- d_6) δ : 3.81 (1H, d, $J = 10.0$ Hz, H-2), 2.65 (1H, q, $J = 6.0$ Hz, H-3), 2.35 (2H, d, $J = 10.0$ Hz, H-4), 6.58 (1H, s, H-6), 6.60 (1H, s, H-8), 6.72 (1H, d, $J = 6.0$ Hz, H-2'), 5.88 (1H, d, $J = 6.0$ Hz, H-5'), 5.68 (1H, d, $J = 6.0$ Hz, H-6'), 9.15 (1H, brs, 5-OH), 8.91 (1H, brs, 7-OH), 8.83 (1H, brs, 3'-OH), 8.78 (1H, brs, 4'-OH), 4.47 (1H, brs, 3-OH)。以上数据与文献报道一致^[20], 并与(-)-表儿茶素对照品进行薄层色谱对照, 鉴定化合物 **11** 为表儿茶素。

化合物 **12**: 黄色粉末 (氯仿-甲醇), 5%浓硫酸-香草醛薄层检识显黄色。其 1H -NMR、 ^{13}C -NMR 和 MS 数据与文献报道一致^[21], 并与山柰酚对照品进行薄层对照, 鉴定化合物 **12** 为山柰酚。

化合物 **13**: 棕黄色结晶 (甲醇-水), 5%浓硫酸-香草醛薄层检识显橘红色。ESI-MS m/z : 599 $[M+Na]^+$, 575 $[M-H]^-$, 611 $[M+Cl]^-$, 推断其相对分子质量为 576, 结合 1H -NMR、 ^{13}C -NMR 确定分子式为 $C_{30}H_{24}O_{12}$ 。 1H -NMR (500 MHz, CD_3OD) δ : 7.15 (1H, d, $J = 1.5$ Hz, H-10), 7.13 (1H, d, $J = 2.5$ Hz, H-10'), 7.02 (1H, dd, $J = 2.0, 8.5$ Hz, H-14), 6.99 (1H, dd, $J = 2.0, 8.0$ Hz, H-14'), 6.82 (1H, d, $J = 8.5$ Hz, H-13), 6.81 (1H, d, $J = 8.0$ Hz, H-13'), 6.09 (1H, s, H-6'), 6.07 (1H, d, $J = 2.5$ Hz, H-8), 6.01 (1H, d, $J = 2.0$ Hz, H-6), 4.93 (1H, s, H-2'), 4.41 (1H, d, $J = 3.5$ Hz, H-4), 4.24 (1H, brs, H-3'), 4.06 (1H, d, $J = 3.5$ Hz, H-3), 2.95 (1H, dd, $J = 5.0, 17.0$ Hz, H-4' β), 2.77 (1H, dd, $J = 1.5, 17.5$ Hz, H-4' α); ^{13}C -NMR (125 MHz, CD_3OD) δ : 158.3 (C-7), 157.2 (C-5), 156.8 (C-5'), 154.4 (C-8a), 152.5 (C-7'), 152.3 (C-8'a), 146.9 (C-11'), 146.5 (C-12'), 145.8 (C-12), 132.6 (C-9), 131.4 (C-9'), 120.5 (C-14), 119.9 (C-14'), 116.2 (C-13), 116.1 (C-13'), 115.8 (C-10'), 115.8 (C-10), 107.4 (C-8'), 104.4 (C-4'a), 102.6 (C-4a), 100.3 (C-2), 98.5 (C-6), 96.8 (C-8), 96.7 (C-6'), 81.9 (C-2'), 68.3

(C-3), 67.2 (C-3'), 30.1 (C-4'), 29.4 (C-4)。以上数据与文献报道一致^[22], 故鉴定化合物 **13** 原花青素 A2。

化合物 **14**: 白色粉末 (石油醚-醋酸乙酯), 5%浓硫酸-香草醛 TLC 检识显紫红色, 与豆甾醇对照品进行薄层对照 (3 个展开系统), 结果基本一致, 故鉴定化合物 **14** 为豆甾醇。

化合物 **15**: 白色粉末 (石油醚-醋酸乙酯), 5%浓硫酸-香草醛 TLC 检识显粉红色, 与硬脂酸对照品进行薄层对照 (3 个展开系统), 结果基本一致, 故鉴定化合物 **15** 为硬脂酸。

参考文献

- [1] 夏 斌, 陈重明, 郭忠仁. 民族植物学和药用植物学 [M]. 南京: 东南大学出版社, 2006.
- [2] Akira Y, Nobutaka T, Toshihiro N, *et al.* The constituents of *Cinnamomi Cortex*. I. structures of cinncassiol A and its glucoside [J]. *Chem Pharm Bull*, 1980, 28(5): 1432-1436.
- [3] Nohara T, Nishioka I, Miyahara N K, *et al.* Cinncassiol C, a novel type of diterpene from *Cinnamomi Cortex* [J]. *Chem Pharm Bull*, 1980, 28(6): 1969-1970.
- [4] Nohara T, Tokubuchi N, Kuroiwa M, *et al.* The constituents of *Cinnamomi Cortex*. III. Structures of cinncassiol B and its glucoside [J]. *Chem Pharm Bull*, 1980, 28(9): 2682-2686.
- [5] Kashiwada Y, Nohara T, Tomimatsu T, *et al.* The constituents of *Cinnamomi Cortex*. IV. structures of cinncassiols C1 glucoside and C2, C3 [J]. *Chem Pharm Bull*, 1981, 29(9): 2686-2688.
- [6] Nohara T, Kashiwada Y, Murakami K, *et al.* The constituents of *Cinnamomi Cortex*. V. structures of five novel diterpenes, cinncassiols D1, D1 glucoside, D2, D2 glucoside and D3 [J]. *Chem Pharm Bull*, 1981, 29(9): 2451-2459.
- [7] Nohara T, Kashiwada Y, Tomimatsu T, *et al.* Two novel diterpenes from bark of *Cinnamomum Cassia* [J]. *Phytochemistry*, 1982, 21(8): 2130-2132.
- [8] Nohara T, Kashiwada Y, Nishioka I. Cinncassiol E, A diterpene from bark of *Cinnamomum Cassia* [J]. *Phytochemistry*, 1985, 24(8): 1849-1850.
- [9] Braulio M F, David T, Carmen G, *et al.* Minor diterpenes from *Persea indica*: their antifeedant activity [J]. *Phytochemistry*, 2001, (56): 315-312.
- [10] Marizeth L B, Juceni P D, Jorge M D, *et al.* Ryanodanediterpenes from two *Erythroxylum* species [J]. *Phytochemistry*, 2007, 68(13): 1735-1739.
- [11] Isogai A, Murakoshi S, Suzuki A, *et al.* Chemistry and

- biological activities of cinnzeylanin and cinnzeylanol, new insecticidal substances from *Cinnamomum zeylanicum* Nees [J]. *Agric Biol Chem*, 1997, 41(9): 1779-1784.
- [12] Azucena G. C, Melchor G H, Aurea P, *et al.* Chemical ecology of Canarian laurel forest: toxic diterpenes from *Persea indica* (Lauraceae) [J]. *J Chem Ecol*, 1990, 16(9): 2732-2733.
- [13] Azucena G. C, David T, Aurea P, *et al.* Insect antifeedant diterpenes from *Persea indica* [J]. *J Agric Food Chem*, 1996, 44(1): 296-300.
- [14] Ngo T M, Ha D T, Lee I S, *et al.* Two new diterpenes from the twigs of *Cinnamomum cassia* [J]. *Helvetica Chimica Acta*, 2009, 92(10): 2058-2062.
- [15] Yagi A, Tokubuchi N, Nohara T, *et al.* The constituents of *Cinnamomi Cortex*. I. structures of cinnassiol A and its glucoside [J]. *Chem Pharm Bull*, 1980, 28(5): 1432-1436.
- [16] Braulio M F, David T, Carmen G, *et al.* Minor diterpenes from *Persea indica*: their antifeedant activity [J]. *Phytochemistry*, 2001, 56: 315-312.
- [17] 张艳玲, 甘茂罗, 李 帅, 等. 大叶水团花茎枝的化学成分研究 [J]. 中国中药杂志, 2010, 35(5): 1261-1271.
- [18] Kwon B M, Cho Y K, Lee S H, *et al.* 2'-Hydroxycinnamaldehyde from stem bark of *Cinnamomum cassia* [J]. *Planta Medica*, 1996, 62(2): 183-184.
- [19] Ngo K S, Wong W T, Geoffrey D B. Muurolane Sesquiterpenes from *Illicium sangii* [J]. *J Nat Prod*, 1999, 62: 549-553.
- [20] 邱 挺, 林晓翠, 王碧玉. 仙草中表儿茶素的结构鉴定 [J]. 天然产物研究与开发, 2010, 22(5): 798-800.
- [21] 贾 陆, 敬林林, 周胜安, 等. 地桃花化学成分研究 I. 黄酮类化学成分 [J]. 中国医药工业杂志, 2009, 40(9): 662-704.
- [22] Hong X L, Yoshimitsu Y, Tsutomu S. *et al.* A-type proanthocyanidins from peanut skins [J]. *Phytochemistry*, 1999, 52(2): 297-308.