

香樟叶化学成分的研究

孙崇鲁*, 汤小蕾, 周静峰, 吴浩

浙江医药高等专科学校, 宁波 315100

摘要:采用硅胶色谱柱层析、聚酰胺色谱柱层析、制备薄层色谱及其它分离手段从香樟叶(*Cinnamomum camphora* Leaves)70%乙醇提取中分离得到9个化合物,根据化合物理化性质和波谱数据分别鉴定为:邻苯二甲酸二丁酯(1)、1-细辛脂素(2)、(8*R*,8'*R*)-3,3',4,4'-四甲氧基-9-氧代-8-8',9-*O*-9'-木脂素(3)、槲皮素-3-*O*- β -D-葡萄糖苷(4)、山柰酚-3-*O*- β -芸香糖苷(5)、山柰酚-3-*O*- α -L-吡喃鼠李糖苷(6)、槲皮素-3-*O*- α -L-鼠李糖苷(7)、芦丁(8)、异鼠李素-3-*O*- β -芸香糖苷(9)。其中化合物1,2,6和9为首次从该种植物叶中分离得到。

关键词:香樟叶;化学成分;结构解析;木脂素;黄酮;

中图分类号:R284.1

文献标识码:A

Study on Chemical Constituents of *Cinnamomum Camphora* Leaves

SUN Chong-lu*, TANG Xiao-lei, ZHOU Jing-feng, WU Hao

Zhejiang Pharmaceutical College, Ningbo Zhejiang 315100, China

Abstract: Nine compounds were isolated from the 70% ethanol extract of the *Cinnamomum camphora* leaves by Silica gel column chromatography, polyamide column chromatography, preparative TLC and other isolation techniques. These compounds were identified as dibutyl phthalate(1), 1-asarinin(2), (8*R*,8'*R*)-3,3',4,4'-tetramethoxy-9-oxo-8-8',9-*O*-9'-lignans(3), quercetin-3-*O*- β -D-glucopyranoside(4), kaempferol-3-*O*- β -rutoside(5), kaempferol-3-*O*- α -L-rhamnopyr-anoside(6), Quercetin-3-*O*- α -L-rhamnoside(7), rutin(8), isorhamnetin-3-*O*- β -rutoside(9) on the basis of the spectral analysis and chemical evidence. Compounds 1,2,6 and 9 were isolated from *Cinnamomum camphora* Leaves for the first time.

Key words: *Cinnamomum camphora* leaves; chemical constituents; structure identification; lignans; flavones

樟树系樟科樟属,为亚热带常绿乔木植物,是我国亚热带阔叶林的主要树种之一,属药用植物^[1,2]。它在我国资源丰富。樟属植物富含挥发油,普遍具有芳香健胃作用。樟具有杀虫解毒,抗血栓、动脉硬化、肿瘤、氧化衰老等作用,主治风湿痹痛,水火烫伤,疮疡肿毒,疥癣皮肤瘙痒,毒虫咬伤^[3]。樟树叶有提取色素、香料等用来制成植物农药,制备氧化剂和医药产品等。且樟树叶为可再生资源,其应用前景广阔^[1]。

目前国内对香樟叶的挥发油成分报道较多^[4,5],其主要含有桉叶素、芳樟醇、 α -蒎烯、 β -蒎烯、蒎烯、黄樟素等挥发油,而对其它成分研究较少。本实验对香樟叶70%的乙醇提取物进行了研究,利用各种色谱和波谱技术分离纯化并鉴定了9个化合

物,分别鉴定为:邻苯二甲酸二丁酯(1),1-细辛脂素(2),(8*R*,8'*R*)-3,3',4,4'-四甲氧基-9-氧代-8-8',9-*O*-9'-木脂素(3),槲皮素-3-*O*- β -D-葡萄糖苷(4),山柰酚-3-*O*- β -芸香糖苷(5),山柰酚-3-*O*- α -L-吡喃鼠李糖苷(6),槲皮素-3-*O*- α -L-鼠李糖苷(7),芦丁(8),异鼠李素-3-*O*- β -芸香糖苷(9)。

1 主要仪器与试剂

香樟叶采自浙江医药高等专科学校校园内,经中南林业科技大学黄克瀛教授鉴定为香樟叶。核磁共振波谱仪:德国 BrukerAM-400;液相色谱-质谱联用仪:安捷伦科技有限公司;AL204 电子天平:梅特勒托利多仪器有限公司;LABOROTA 4000 旋转蒸发器:德国海道夫公司;SHZ-III 型循环水真空泵:上海亚荣生化仪器有限公司;DHG-9070A 型电热鼓风干燥箱:宁波江南仪器厂;实验试剂为分析纯:宁波奥博科学仪器有限公司;柱层析用硅胶(200~300目):青岛海洋化工厂分厂;氘代氯仿、氘代二甲亚

收稿日期:2013-08-19 接受日期:2013-12-12

基金项目:浙江医药高等专科学校校级资助项目(KZXZ2011010)

*通讯作者 Tel:86-574-88222743;E-mail:Sunchonglu267@163.com

碱:J&K CHEMICAL LTD;数显恒温水浴锅:郑州长城科工贸有限公司;超声波清洗器:Sigma 仪器有限公司。

2 提取和分离

取干燥的香樟叶 5 kg,粉碎,用 70% 乙醇回流提取 3 次,合并提取液,减压浓缩得浸膏,将浸膏混悬于适量的水中,分别用石油醚、氯仿、正丁醇进行萃取。氯仿部分经硅胶柱色谱,以石油醚-乙酸乙酯(20:1~1:1)梯度洗脱依次得到 3 个流分(Fr. 1~Fr. 3)。流分 Fr. 1~Fr. 3 经硅胶柱,制备薄层色谱和重结晶的方法反复分离纯化得到化合物 **1**(850 mg),**2**(300 mg),**3**(800 mg);正丁醇部分经硅胶柱色谱,以氯仿-甲醇(20:1~1:1)梯度洗脱,得到 6 个流分(Fr. 4~Fr. 9)。流分 Fr. 4~Fr. 9 经硅胶色谱柱层析、聚酰胺色谱柱层析,制备薄层色谱分离纯化得化合物 **4**(20 mg),**5**(38 mg),**6**(54 mg),**7**(66 mg),**8**(122 mg),**9**(11 mg)。

3 结构鉴定

化合物 1 无色油状物,易溶于氯仿,乙酸乙酯,溶于甲醇。薄层色谱上 10% H_2SO_4 -MeOH 试剂反应显紫红色,提示该化合物可能是萜类化合物。ESI-MS(m/z):279[M + H]⁺,579[2M + Na]⁺。¹H NMR($CDCl_3$, 600 MHz) δ :7.53(2H, m, H-4, 5), 7.72(2H, m, H-3, 6), 4.21(4H, t, $J = 6.6$ Hz, H-8, 8'), 1.63(4H, m, H-9, 9'), 1.38(4H, m, H-10, 10'), 0.88(6H, t, $J = 7.8$ Hz, H-11, 11');¹³C NMR($CDCl_3$, 400 MHz) δ :167.8(C-7, 7'), 132.4(C-3, 4), 131.0(C-1, 6), 128.9(C-2, 5), 65.6(C-8, 8'), 30.7(C-9, 9'), 19.3(C-10, 10'), 13.8(C-11, 11')。以上数据与文献^[6]报道基本一致,故鉴定为邻苯二甲酸二丁酯。

化合物 2 白色针晶(PE),易溶于氯仿,乙酸乙酯,溶于甲醇。ESI-MS(m/z):352[M - H]⁺。¹H NMR(400 MHz, $CDCl_3$) δ :2.83(1H, m, H-8'), 3.09~3.22(2H, m, H-8, H-9' β), 3.83~3.92(2H, m, H-9 α , H-9' α), 4.10(1H, d, $J = 9.6$ Hz, H-9 β), 4.69(1H, d, $J = 7.2$ Hz, H-7'), 4.83(1H, d, $J = 5.0$ Hz, H-7), 5.95(4H, s, OCH₂O), 6.78~6.86(6H, m, H-2', H-5', H-6', H-2, H-5, H-6)。¹³C NMR(100 MHz, $CDCl_3$) δ :134.7(C-1'), 106.4(C-2'), 147.8(C-3'), 146.8(C-4'), 108.2(C-5'), 119.2(C-

6'), 83.2(C-7'), 53.1(C-8'), 72.2(C-9'), 135.3(C-1), 106.5(C-2), 148.0(C-3), 147.3(C-4), 108.1(C-5), 119.2(C-6), 88.1(C-7), 54.1(C-8), 70.5(C-9), 101.1(2OCH₂O)。以上光谱数据与文献报道的 1-细辛脂素数据一致^[7],故确定该化合物为 1-细辛脂素(1-asarinin)。

化合物 3 $C_{22}H_{26}O_6$,白色晶体,ESI-MS(m/z):387[M + H]⁺,409[M + Na]⁺。¹H NMR(400 MHz, $CDCl_3$) δ :6.65(2H, t, $J = 15.6$ Hz, H-2, H-5), 6.55(2H, $J = 17.2$ Hz, H-2', H-5'), 6.42(1H, dd, $J = 10.0, 8.0$ Hz, H-6), 6.34(1H, d, $J = 2.0$ Hz, H-6'), 4.01(1H, dd, $J = 16.0, 2.0$ Hz, H-8), 3.74(12H, s, 3, 3', 4, 4'-OCH₃), 2.83(2H, $J = 12.8$ Hz, H-9'), 2.46(4H, m, H-8, H-8'), 1.51(1H, s, H-8')。¹³C NMR(100 MHz, $CDCl_3$) δ :178.9(C-9), 148.9(C-3), 148.9(C-3'), 147.9(C-4), 147.9(C-4'), 130.2(C-1), 130.2(C-1'), 121.7(C-6), 120.8(C-6'), 112.4(C-2), 112.1(C-2'), 112.1(C-5), 112.6(C-5'), 71.2(C-9'), 56.7(CH₃O-C4), 56.7(CH₃O-C4'), 56.7(CH₃O-C3), 56.7(CH₃O-C3'), 46.9(C-8), 41.7(C-8'), 38.9(C-7'), 35.6(C-7)。上述波谱数据与文献^[8]一致,确定化合物 **2** 为(8R, 8'R)-3, 3', 4, 4'-四甲氧基-9-氧代-8-8', 9-O-9'-木脂素。

化合物 4 黄色粉末,mp. 231~232 °C,盐酸-镁粉反应阳性, Molish 反应呈阳性,ESI-MS(m/z):465[M + H]⁺。¹H NMR(DMSO- d_6 , 400 Hz) δ :7.58(1H, d, $J = 2.5$ Hz, H-2'), 7.48(1H, dd, $J = 8.5, 2.5$ Hz, H-6'), 6.81(1H, d, $J = 8.5$ Hz, H-5'), 6.40(1H, d, $J = 2.5$ Hz, H-8), 6.20(1H, d, $J = 2.5$ Hz, H-6), 5.37(1H, d, $J = 7.0$ Hz, H-1G), 糖部分其它质子 δ :3.08~4.32;¹³C NMR(DMSO- d_6) δ :177.6(C-4), 164.1(C-7), 161.4(C-5), 156.4(C-9), 98.9(C-6), 93.7(C-8), 156.3(C-2), 148.5(C-4'), 144.9(C-3'), 133.4(C-3), 121.6(C-1'), 121.3(C-6'), 116.3(C-5'), 115.3(C-2'), 104.0(C-10), 100.9(C-1-G), 77.6(C-5-G), 76.5(C-3-G), 74.2(C-2-G), 70.0(C-4-G), 61.1(C-6-G)。以上数据与文献^[9]报道的槲皮素-3-O- β -D-葡萄糖苷的数据一致,故确定化合物 **4** 为槲皮素-3-O- β -D-葡萄糖苷。

化合物 5 黄色粉末,mp. 187~189 °C,盐酸-镁粉反应阳性, Molish 反应阳性;ESI-MS(m/z):595.1[M + H]⁺。¹H NMR(DMSO- d_6 , 400 Hz) δ :7.97(2H, d, $J = 8.6$ Hz, H-2', 6'), 6.81(2H, d, $J = 8.7$

Hz, H-3', 5'), 6.12 (1H, s, H-6), 6.31 (1H, s, H-8), 5.20 (1H, d, $J = 7.0$ Hz, H-1G), 4.50 (1H, d, $J = 1.0$ Hz, H-1R), 3.15 ~ 3.80 (m, 均为糖上氢原子的信号), 0.99 (3H, d, $J = 6.0$ Hz, CH₃-R)。¹³C NMR (DMSO-*d*₆, 400Hz) δ : 156.7 (C-2), 133.6 (C-3), 177.6 (C-4), 161.2 (C-5), 98.9 (C-6), 164.1 (C-7), 93.5 (C-8), 156.3 (C-9), 103.8 (C-10), 121.3 (C-1'), 130.4 (C-2', 6'), 115.7 (C-3', 5'), 159.8 (C-4'), 101.2 (C1-G), 74.1 (C2-G), 76.5 (C3-G), 70.4 (C4-G), 75.8 (C5-G), 67.1 (C6-G), 100.8 (C1-R), 70.2 (C2-R), 70.9 (C3-R), 71.6 (C4-R), 68.4 (C5-R), 17.5 (C6-R)。以上数据与文献报道的山奈酚-3-O- β -D-[α -L-吡喃鼠李糖(1 \rightarrow 6)]-吡喃葡萄糖苷(即山奈酚-3-O- β -芸香糖苷)数据基本一致^[10]。我们可以确定化合物**5**为山奈酚-3-O- β -芸香糖苷。

化合物6 黄色粉末, 盐酸-镁粉反应阳性, Molish 反应阳性, 分子式 C₂₃H₂₂O₁₁。ESI-MS (m/z): 432.9 [M + H]⁺, 287 [M-Rha + H]⁺; ¹H NMR (DMSO-*d*₆, 400 Hz) δ : 7.97 (2H, d, $J = 8.6$ Hz, H-2', 6'), 6.81 (2H, d, $J = 8.7$ Hz, H-3', 5'), 6.12 (1H, s, H-6), 6.31 (1H, s, H-8), 5.49 (1H, d, $J = 1.2$ Hz, H-1R), 0.99 (3H, d, $J = 6.0$ Hz, CH₃-R)。¹³C NMR (DMSO-*d*₆, 400 Hz) δ : 156.4 (C-2), 134.3 (C-3), 177.7 (C-4), 161.4 (C-5), 98.9 (C-6), 164.1 (C-7), 93.9 (C-8), 156.6 (C-9), 104.2 (C-10), 120.6 (C-1'), 130.7 (C-2', 6'), 115.4 (C-3', 5'), 159.9 (C-4'), 101.8 (C1-R), 70.2 (C2-R), 70.4 (C3-R), 71.3 (C4-R), 69.7 (C5-R), 17.4 (C6-R)。以上数据与文献^[11]对照基本一致, 故鉴定化合物**6**为山奈酚-3-O- α -L-吡喃鼠李糖苷(kaempferol-3-O- α -L-rhamopyranoside)。

化合物7 黄色粉末, mp. 182 ~ 184 °C, 盐酸-镁粉反应呈阳性, Molish 反应阳性, 分子式 C₂₁H₂₀O₁₁。ESI-MS (m/z): 449 [M + H]⁺, 303 (水解掉糖后生成的槲皮素苷元)等。¹H NMR (DMSO-*d*₆) δ : 7.58 (1H, d, $J = 2.5$ Hz, H-2'), 7.48 (1H, dd, $J = 8.5, 2.5$ Hz, H-6'), 6.81 (1H, d, $J = 8.5$ Hz, H-5'), 6.40 (1H, d, $J = 2.5$ Hz, H-8), 6.20 (1H, d, $J = 2.5$ Hz, H-6), 5.27 (1H, d, $J = 1.3$ Hz, H-1R), 糖部分其它质子 δ : 3.08-4.32。¹³C NMR (DMSO-*d*₆) δ : 156.7 (C-2), 133.5 (C-3), 177.7 (C-4), 161.2 (C-5), 98.7 (C-6), 164.1 (C-7), 93.7 (C-8), 157.1 (C-9), 104.1 (C-10), 121.2 (C-1'), 115.9 (C-2'), 144.9 (C-3'),

148.5 (C-4'), 116.3 (C-5'), 121.7 (C-6'), 101.8 (C1-R), 70.3 (C2-R), 70.8 (C3-R), 71.3 (C4-R), 69.7 (C5-R), 17.5 (C6-R)。以上波谱数据与文献报道^[12]一致, 故鉴定为槲皮素-3-O- α -L-鼠李糖苷(querceetin-3-O- α -L-rhamnoside), 即槲皮苷(Quercitrin)。

化合物8 黄色粉末, mp. 185 ~ 188 °C。盐酸-镁粉反应阳性, Molish 反应阳性, 分子式 C₂₇H₃₀O₁₆。ESI-MS (m/z): 611.1 [M + H]⁺, 由其¹H NMR 和¹³C NMR 可知为黄酮苷类化合物。¹H NMR (DMSO-*d*₆) δ : 6.11 (1H, d, $J = 1.5$ Hz, C6-H), 6.29 (1H, d, $J = 1.5$ Hz, C8-H), 7.57 (1H, d, $J = 2.0$ Hz, C2'-H), 6.79 (1H, d, $J = 8.0$ Hz, H-5'), 7.53 (1H, dd, $J = 8.0, 2.0$ Hz, H-6'), 5.33 (1H, d, $J = 8.0$ Hz, H1-G), 4.38 (1H, d, $J = 1.0$ Hz, H-1R), 0.99 (3H, d, $J = 6.0$ Hz, CH₃-R)。¹³C NMR (DMSO-*d*₆) δ : 156.8 (C-2), 133.6 (C-3), 177.7 (C-4), 161.3 (C-5), 98.7 (C-6), 164.1 (C-7), 93.7 (C-8), 156.7 (C-9), 104.0 (C-10), 122.2 (C-1'), 115.9 (C-2'), 144.8 (C-3'), 148.5 (C-4'), 116.3 (C-5'), 121.9 (C-6'), 101.2 (C1-G), 74.1 (C2-G), 76.5 (C3-G), 70.4 (C4-G), 75.9 (C5-G), 67.1 (C6-G), 101.8 (C1-R), 70.2 (C2-R), 70.9 (C3-R), 71.3 (C4-R), 68.7 (C5-R), 17.4 (C6-R)。与芦丁共薄层, R_f 值及显色均一致, NMR 数据与文献报道^[13]的数据吻合, 故确定化合物**8**为芦丁。

化合物9 淡黄色粉末, mp. 168 ~ 169 °C, 盐酸-镁粉反应阳性, Molish 反应阳性, 分子式 C₂₈H₃₂O₁₆。ESI-MS (m/z): 625.1 [M + H]⁺; ¹H NMR (DMSO-*d*₆) δ : 7.64 (1H, d, $J = 2.1$ Hz, H-2'), 7.53 (1H, dd, $J = 8.7, 2.1$ Hz, H-6'), 6.83 (1H, d, $J = 8.7$ Hz, H-5'), 6.31 (1H, d, $J = 2.1$ Hz, H-8), 6.19 (1H, d, $J = 2.1$ Hz, H-6), 5.43 (1H, d, $J = 6.9$ Hz, glu-1-H), 4.41 (1H, d, $J = 1.2$ Hz, H-1R), 3.83 (3H, s, OCH₃), 0.96 (3H, d, $J = 6.0$ Hz, CH₃-R); ¹³C NMR (DMSO-*d*₆) δ : 156.6 (C-2), 133.3 (C-3), 177.5 (C-4), 161.3 (C-5), 98.7 (C-6), 164.1 (C-7), 93.7 (C-8), 156.6 (C-9), 104.0 (C-10), 121.1 (C-1'), 113.4 (C-2'), 149.8 (C-3'), 146.5 (C-4'), 115.3 (C-5'), 121.9 (C-6'), 55.9 (CH₃O-3'), 100.8 (C1-G), 74.2 (C2-G), 76.5 (C3-G), 70.2 (C4-G), 75.9 (C5-G), 67.1 (C6-G), 100.9 (C1-R), 70.2 (C2-R), 70.8 (C3-R), 71.5 (C4-R), 68.5 (C5-R), 17.5 (C6-R)。以上

数据与文献报道一致^[14],该化合物鉴定为异鼠李素-3-O- β -芸香糖苷。

4 讨论

本文通过对香樟叶化合物的分离鉴定发现,正丁醇萃取层中主要以黄酮类化合物为主要成分,氯仿萃取层中主要以木脂素类化合物为主要成分,且含量较大。以往对香樟叶的开发利用,主要利用了其挥发油类成分,开发香精香料等产品。而其所含有的大量的木脂素及黄酮类化合物成分的活性则开发的不够,如抗氧化,抑菌等活性。因此以成分分离为基础,并进一步明确香樟叶中所含黄酮及木脂素类成分的药理作用,可以为进一步开发利用香樟叶奠定基础。

参考文献

- 1 Wang ZS(王中生). Study on the Lauraceae ornamental tree species resources and Landscaping Utilization. *Chin Wild Plant Res*(中国野生植物资源),2001,20:31-33.
- 2 Tao GF(陶光复). *Cinnamomum* Resources in Hubei province. *J Wuhan Botanical Res*(武汉植物学研究),2001,19:489-496.
- 3 Jiangshu New Medical college(江苏新医学院). Dictionary of traditional Chinese Medicine. Shanghai:Shanghai People's Publishing House,1979. 28-31.
- 4 Sun CL(孙崇鲁),Huang KY(黄克瀛),Chen CJ(陈丛瑾),*et al.* Analysis of chemical composition of volatile oil in *Cinnamomum camphora* leaves and branches by GC-MS. *Flavour Fragrance Cosmetic*(香精香料化妆品),2007:7-9.
- 5 Zhou X(周翔),Mo JG(莫建光),Xie YX(谢一兴),*et al.* Study on the chemical constituents of essential oil from linool type of *Cinnamomum camphorastem* in Guangxi. *Food Sci Tech*(食品科技),2011,36:282-285.
- 6 Qing S(青山),Zeng GR(曾光尧),Tan JB(谭健兵),*et al.* Lipophilic constituents from the seeds of *Vitex negundo* L. *Centr South Pharm*(中南药学),2011,9:492-494.
- 7 Cai SQ(蔡少青),Wang H(王禾). Studies on the non-volatile chemical constituents of *A sarum heterotropoides var. mandshuricum*. *J Beijing Med Univ*(北京医科大学学报),1996,28:228.
- 8 Ren YL(任玉琳),Yang JS(杨峻山). The Spectroscopic Features of Dibenzylbutyrolactone Lignans. *Chin J Magn Reson*(波谱学杂志),2002,19:15-24.
- 9 Tang YP(唐于平),Wang Y(王颖),Lou FC(楼凤昌),*et al.* Flavonol glycosides from the leaves of *Ginkgo biloba*. *Acta Pharm Sin*(药学学报),2000,35:363.
- 10 Olaleye Olgjide,Li SS(李珊珊),Liu HT(刘海涛). Studies on chemical constituents and DHHP free radical scavenging activity of *Carthamus tinctorius* L. 2014,26:60-63,32.
- 11 Shen YP(沈玉萍),Zhong XX(钟雄雄),Yu XJ(余筱洁),*et al.* Chemical constituents of *Toona sinensis* leaves. *Chin Pharm J*(中国药学杂志),2013,48:22-24.
- 12 Wang YG(王永刚),Dan M(淡墨),Li YH(李咏华),*et al.* Studies on the chemical constituents of *Pithecellobium clypearia*. *J Chin Med Mater*(中药材),2005,28:774-775.
- 13 Yan ZW(闫兆威),Zhou MM(周明媚),Lu D(卢丹),*et al.* Chemical constituents from the pulp of *Acanthopanax senticosus*(Rupr. et Maxin) Harms. *Nat Prod Res Dev*(天然产物研究与开发),2010,22:1015-1017.
- 14 Wang ZH(王智慧),Ling TJ(凌铁军),Zhang L(张梁),*et al.* A study on the chemical constituents in the leaves of *Cinnamomum camphora*. *Nat Prod Res Dev*(天然产物研究与开发),2014,26:860-863.