

# 肉桂水溶性部位的化学成分研究

苗林林<sup>1,2</sup>, 杨春静<sup>3</sup>, 罗奇<sup>2</sup>, 王心龙<sup>2</sup>, 韦唯<sup>2</sup>, 程永现<sup>2\*</sup>

<sup>1</sup>河南中医学院, 郑州 450046; <sup>2</sup>中国科学院昆明植物研究所植物化学与西部植物资源持续利用国家重点实验室, 昆明 650204; <sup>3</sup>河南中医学院第三附属医院, 郑州 450000

**摘要:** 采用多种色谱方法从肉桂水溶性提取物中共分离得到 9 个化合物, 它们的结构经波谱学方法分别鉴定为 *erythro*-1-phenylpropane-1, 2, 3-triol (**1**)、3-methoxy-4-hydroxy-phenylethanol (**2**)、苯乙二醇 (**3**)、anti-1-phenyl-1, 2-propanediol (**4**)、l-phenyl-1, 3-propanediol (**5**)、(*S*)-1-(2-methoxyphenyl) ethane-1, 2-diol (**6**)、2-(3-甲氧基-4-羟基苯基)-丙烷-1, 3-二醇 (**7**)、(-)-lyoniresinol 3*α*-*O*- $\beta$ -D-glucopyranoside (**8**) 和 (-)-Isolariciresinol 3*α*-*O*- $\beta$ -D-glucopyranoside (**9**)。除化合物 **8** 外, 其余化合物均系首次从该种中药中分离得到。本研究为进一步认识肉桂的有效成分提供了重要基础。

**关键词:** 肉桂; 水溶性成分

中图分类号: R93

文献标识码: A

DOI: 10.16333/j.1001-6880.2015.S.005

## Water-soluble Constituents from *Cinnamomum cassia* Barks

MIAO Lin-lin<sup>1,2</sup>, YANG Chun-jing<sup>3</sup>, LUO Qi<sup>2</sup>, WANG Xin-long<sup>2</sup>, WEI Wei<sup>2</sup>, CHENG Yong-xian<sup>2\*</sup>

<sup>1</sup>College of Pharmaceutical Sciences, Henan College of Traditional Chinese Medicine, Zhengzhou, 450046, China;

<sup>2</sup>State Key Laboratory of Phytochemistry and Plant Resources in West China, Kunming

Institute of Botany, Chinese Academy of Sciences, Kunming, 650204, China; <sup>3</sup>The Third Affiliated

Hospital of Henan College of Traditional Chinese Medicine, Zhengzhou 450000, China

**Abstract:** Nine compounds were isolated from the water-soluble extract of *Cinnamomum cassia* barks. Their structures were respectively identified as *erythro*-1-phenylpropane-1, 2, 3-triol (**1**), 3-methoxy-4-hydroxy-phenylethanol (**2**), 1-phenylethane-1, 2-diol (**3**), anti-1-phenyl-1, 2-propanediol (**4**), l-phenyl-1, 3-propanediol (**5**), (*S*)-1-(2-methoxyphenyl) ethane-1, 2-diol (**6**), 2-(3-methoxy-4-hydroxyphenyl)-propane-1, 3-diol (**7**), (-)-lyoniresinol 3*α*-*O*- $\beta$ -D-glucopyranoside (**8**), and (-)-Isolariciresinol 3*α*-*O*- $\beta$ -D-glucopyranoside (**9**) on the basis of spectral data and comparison with literatures. Compounds **1-7**, and **9** were isolated from this species for the first time.

**Key words:** *Cinnamomum cassia*; water-soluble constituents

辨证施治是中医调治疾病的特色,但近些年,中医的扶阳思想在国内外却颇为盛行。扶阳思想的流行是因为其在临床上突出的疗效。笔者认为,由于时代的变化,致使疾病的主要病理也在悄然发生着变化或趋同性增加。环境污染、饮食安全、精神压力、睡眠不足等诸多与时代相关的因素导致人体阳气少生,阳气消耗,因此阳虚特点在临床上,具有一定的普遍性或共性。四逆汤见于《伤寒杂病论》,具回阳之力,也是当今临床常用扶阳之方。我们注意到临床上在运用扶阳理念时常常用温阳之肉桂以增加效果。肉桂作为一种辛香调料,研究颇多,迄今已

经从肉桂及其同属植物中发现了二萜、倍半萜、苯丙素、黄酮和多酚等<sup>[1-4]</sup>。肉桂中的多酚被认为对糖尿病有益,新近,研究发现肉桂醛可通过激活 Nr1f2 降低糖尿病导致的肾损害<sup>[5]</sup>。除此之外,关于肉桂药理活性研究还远远不够。我们认为肉桂化学成分的认识还有待深入,化学成分新的发现将是逐步认识肉桂温里作用的基础。为此,本文对肉桂的水溶性成分进行了研究。

## 1 仪器与材料

VG AUTO Spec-3000 (英国 VG 公司)及 Finnigan MAT 90 质谱仪 (德国 Finnigan 公司); Avance III 600 MHz 核磁共振仪 (TMS 作为内标,  $\delta$  为 ppm,  $J$  为 Hz); 柱色谱用硅胶和 GF<sub>254</sub> 薄层色谱用硅胶 (青

岛海洋化工厂);MCI gel CHP 20P(日本三菱公司产品);Sephadex LH-20(Pharmacia 公司);RP-18(日本Daiso);RP-18 HPLC(Agilent, 9.4 × 250 mm);5 μm RP-18 HPLC(Agilent, 6 × 150 mm)。氯仿、乙酸乙酯、丙酮、甲醇等有机溶剂均为化学纯经重蒸使用。

肉桂皮于2010年7月购自云南向辉生物科技有限公司,由向辉生物科技有限公司谢福寿工程师鉴定。标本(CHYX0173)存于中国科学院昆明植物研究所植物化学与西部植物资源持续利用国家重点实验室。

## 2 提取与分离

干燥桂皮 50 kg,粉碎,80%乙醇 160 L 冷浸,动态提取 3 次,过滤,减压回收乙醇得浸膏 I(7.5 kg)。浸膏 I 用丙酮溶解,过滤,减压回收丙酮得浸膏 II(5.0 kg)。浸膏 II 加水悬浮后依次用石油醚和乙酸乙酯进行萃取,浓缩水层得到 1.5 kg,通过类似切割柱的方法(20 × 120 cm,7.5 kg,硅胶 200 ~ 300 目),以氯仿-甲醇-水(80:20:2.5,25 L,*v/v*)洗脱划分三段(Fr. 1 ~ Fr. 3)。各组份经 MCI gel CHP 20P、Sephadex LH-20(甲醇)、RP-18 反复柱层析及 Preparative TLC 从 Fr. 1 中获得 **2**(1.4 mg)、**3**(1.3 mg),从 Fr. 2 中获得 **1**(4.7 mg)、**5**(2.0 mg)、**6**(1.5 mg)和 **7**(1.8 mg),以及从 Fr. 3 中获得 **4**(3.2 mg)、**8**(1.7 mg)、**9**(2.1 mg)。

## 3 结构鉴定

**化合物 1** 白色粉末。<sup>1</sup>H NMR (600 MHz, CD<sub>3</sub>OD) δ: 7.40 (2H, d, *J* = 7.5 Hz, H-2, H-6), 7.33 (2H, t, *J* = 7.6 Hz, H-3, H-5), 7.25 (1H, t-like, *J* = 7.3 Hz, H-4), 4.61 (1H, d, *J* = 6.3 Hz, H-7), 3.57 ~ 3.67 (1H, m, H-8), 3.51 (1H, dd, *J* = 11.8, 6.8 Hz, H-9a), 3.75 (1H, dd, *J* = 11.8, 3.1 Hz, H-9b); <sup>13</sup>C NMR (150 MHz, CD<sub>3</sub>OD) δ: 143.6 (C-1), 128.4 (C-2, C-6), 129.2 (C-3, C-5), 128.6 (C-4), 76.8 (C-7), 76.3 (C-8), 64.5 (C-9)。以上数据与文献数值相符<sup>[6]</sup>,故结构鉴定为 *Erythro*-1-phenylpropane-1,2,3-triol。

**化合物 2** 白色粉末。<sup>1</sup>H NMR (600 MHz, CD<sub>3</sub>OD) δ: 6.80 (1H, d, *J* = 1.7 Hz, H-2), 6.70 (1H, d, *J* = 8.0 Hz, H-5), 6.64 (1H, dd, *J* = 8.0, 1.7 Hz, H-6), 2.73 (2H, t, *J* = 7.2 Hz, H-7), 3.70 (2H, t, H-8), 3.84 (3H, s, -OCH<sub>3</sub>); <sup>13</sup>C NMR (150

MHz, CD<sub>3</sub>OD) δ: 131.9 (C-1), 113.7 (C-2), 148.9 (C-3), 146.0 (C-4), 115.5 (C-5), 122.5 (C-6), 40.0 (C-7), 64.7 (C-8), 56.4 (-OCH<sub>3</sub>)。以上数据与文献数值相符<sup>[7]</sup>,故结构鉴定为 3-Methoxy-4-hydroxy-phenylethanol。

**化合物 3** 无色针状结晶。<sup>1</sup>H NMR (600 MHz, CD<sub>3</sub>OD) δ: 7.38 (2H, d, *J* = 7.5 Hz, H-2, H-6), 7.32 (2H, t, *J* = 7.5 Hz, H-3, H-5), 7.24 (1H, t-like, *J* = 7.5 Hz, H-4), 4.68 (1H, m, H-7), 3.62 (2H, m, H-8); <sup>13</sup>C NMR (150 MHz, CD<sub>3</sub>OD) δ: 143.5 (C-1), 127.6 (C-2, C-6), 129.4 (C-3, C-5), 128.7 (C-4), 76.1 (C-7), 68.9 (C-8)。以上数据与文献数值相符<sup>[8]</sup>,故结构鉴定为苯乙二醇。

**化合物 4** 白色粉末。<sup>1</sup>H NMR (600 MHz, CD<sub>3</sub>OD) δ: 7.40 (2H, d, *J* = 7.5 Hz, H-2, H-6), 7.33 (2H, t, *J* = 7.6 Hz, H-3, H-5), 7.25 (1H, t-like, *J* = 7.3 Hz, H-4), 4.50 (1H, d, *J* = 5.2 Hz, H-7), 3.86 (1H, m, H-8), 3.35 (3H, d, *J* = 3.6 Hz, H-9); <sup>13</sup>C NMR (150 MHz, CD<sub>3</sub>OD) δ: 143.6 (C-1), 128.2 (C-2, C-6), 129.2 (C-3, C-5), 128.4 (C-4), 79.2 (C-7), 72.6 (C-8), 18.3 (C-9), 以上数据与文献数值相符<sup>[9]</sup>。故结构鉴定为 *Anti*-1-phenyl-1,2-propanediol。

**化合物 5** 白色粉末。<sup>1</sup>H NMR (600 MHz, CD<sub>3</sub>OD) δ: 7.40 (2H, d, *J* = 7.5 Hz, H-2, H-6), 7.33 (2H, t, *J* = 7.6 Hz, H-3, H-5), 7.25 (1H, t-like, *J* = 7.3 Hz, H-4), 4.80 (1H, m, H-7), 1.71 ~ 1.98 (2H, m, H-8), 3.57 ~ 3.67 (2H, m, H-9); <sup>13</sup>C NMR (150 MHz, CD<sub>3</sub>OD) δ: 146.6 (C-1), 127.1 (C-2, C-6), 129.5 (C-3, C-5), 128.6 (C-4), 72.4 (C-7), 43.0 (C-8), 60.2 (C-9)。以上数据与文献数值相符<sup>[10]</sup>,故结构鉴定为 1-Phenyl-1,3-propanediol。

**化合物 6** 淡黄色油状物。<sup>1</sup>H NMR (600 MHz, CD<sub>3</sub>OD) δ: 7.25 (2H, m, H-3, H-5), 7.23 (2H, t, *J* = 7.6 Hz, H-4), 7.44 (1H, d, *J* = 7.2 Hz, H-6), 5.10 (1H, m, H-7), 3.43 ~ 3.69 (2H, m, H-8), 3.83 (3H, s, 2-OCH<sub>3</sub>); <sup>13</sup>C NMR (150 MHz, CD<sub>3</sub>OD) δ: 131.1 (C-1), 157.8 (C-2), 111.4 (C-3), 129.6 (C-4), 121.6 (C-5), 127.9 (C-6), 70.7 (C-7), 67.7 (C-8), 55.9 (2-OCH<sub>3</sub>)。以上数据与文献数值相符<sup>[11]</sup>,故结构鉴定为 (*S*)-1-(2-Methoxyphenyl) ethane-1,2-diol。

**化合物 7** 白色粉末。<sup>1</sup>H NMR (600 MHz, CD<sub>3</sub>OD) δ: 6.76 (1H, d, *J* = 1.8 Hz, H-2), 6.67 (1H, d, *J* = 8.0 Hz, H-5), 6.61 (1H, dd, *J* = 8.0, 1.8 Hz, H-6), 2.78 (1H, m, H-7), 3.66 (2H, dd, *J* = 10.9, 6.8 Hz, H-8a, H-9a), 3.75 (2H, dd, *J* = 10.9, 6.8 Hz, H-8b, H-9b), 3.78 (3H, s, 3-OCH<sub>3</sub>); <sup>13</sup>C NMR (150 MHz, CD<sub>3</sub>OD) δ: 133.6 (C-1), 112.9 (C-2), 148.8 (C-3), 146.2 (C-4), 116.1 (C-5), 121.6 (C-6), 51.7 (C-7), 65.1 (C-8), 65.1 (C-9), 56.3 (3-OCH<sub>3</sub>)。以上数据和文献数据基本一致<sup>[12]</sup>,故结构鉴定为 2-(3-甲氧基-4-羟基苯基)-丙烷-1,3-二醇。

**化合物 8** 淡黄色油状物。<sup>1</sup>H NMR (600 MHz, CD<sub>3</sub>OD) δ: 2.61 (2H, m, H-1a, H-1b), 1.62 (1H, m, H-2), 2.06 (1H, m, H-3), 4.17 (1H, d, *J* = 6.6 Hz, H-4), 6.51 (1H, s, H-8), 6.34 (2H, s, H-2', H-6'), 4.06 (1H, d, *J* = 7.8 Hz, H-1''), 3.44 (1H, dd, *J* = 11.2, 6.0 Hz, H-6''), 3.52 ~ 3.62 (overlap), 3.08 ~ 3.13 (2H, m), 3.79 (3H, s, OCH<sub>3</sub>), 3.68 (6H, s, 2 × OCH<sub>3</sub>), 3.26 (3H, overlap, OCH<sub>3</sub>); <sup>13</sup>C NMR (150 MHz, CD<sub>3</sub>OD) δ: 33.9 (C-1), 41.2 (C-2), 66.1 (C-2a), 46.6 (C-3), 71.4 (C-3a), 43.3 (C-4), 148.6 (C-5), 138.9 (C-6), 147.6 (C-7), 107.7 (C-8), 130.1 (C-9), 126.4 (C-10), 139.5 (C-1'), 106.8 (C-2'), 149.0 (C-3'), 134.5 (C-4'), 149.0 (C-5'), 106.9 (C-6'), 104.2 (C-1''), 75.2 (C-2''), 78.0 (C-3''), 71.7 (C-4''), 78.1 (C-5''), 62.6 (C-6''), 60.0 (5-OCH<sub>3</sub>), 56.5 (7-OCH<sub>3</sub>), 56.8 (3'-OCH<sub>3</sub>), 56.8 (5'-OCH<sub>3</sub>)。以上数据与文献数值相符<sup>[13]</sup>,故结构鉴定为 (-)-Lyoniresinol 3a-O-β-D-glucopyranoside。

**化合物 9** 淡黄色油状物。<sup>1</sup>H NMR (600 MHz, CD<sub>3</sub>OD) δ: 2.81 (1H, dd, *J* = 16.0, 10.0 Hz, H-1a), 2.68 (1H, dd, *J* = 16.0, 4.6 Hz, H-1b), 1.90 (2H, m, H-2, H-3), 6.11 (1H, s, H-5), 6.62 (1H, d, *J* = 1.8 Hz, H-2'), 6.67 (1H, d, *J* = 8.0 Hz, H-5'), 6.58 (2H, overlap, H-6', H-8), 3.97 (1H, d, *J* = 7.9 Hz, H-1''), 3.51 (1H, dd, *J* = 11.2, 4.9 Hz, H-6''), 3.44 (1H, dd, *J* = 11.2, 6.0 Hz, H-6''), 3.10 (1H, m, Ha-2a), 2.98 (1H, m, Hb-2a), 3.58 ~ 3.72 (m, overlap), 3.74 (3H, s, -OCH<sub>3</sub>), 3.72 (3H, s, -OCH<sub>3</sub>); <sup>13</sup>C NMR (150 MHz, CD<sub>3</sub>OD) δ: 33.6 (C-1), 41.0 (C-2), 65.4 (C-2a), 45.2 (C-3), 70.6 (C-

3a), 48.4 (C-4), 117.3 (C-5), 145.8 (C-6), 147.2 (C-7), 112.2 (C-8), 129.2 (C-9), 133.6 (C-10), 138.8 (C-1'), 113.8 (C-2'), 149.0 (C-3'), 145.1 (C-4'), 115.9 (C-5'), 123.4 (C-6'), 103.7 (C-1''), 74.9 (C-2''), 77.7 (C-3''), 71.2 (C-4''), 78.1 (C-5''), 62.3 (C-6''), 56.3 (3'-OCH<sub>3</sub>), 56.4 (7-OCH<sub>3</sub>)。以上数据和文献数据基本一致<sup>[14]</sup>,故结构鉴定为 (-)-Lsolariciresinol 3α-O-β-D-glucopyranoside。

肉桂在临床上较为常用,其也是国内外市场上销售量较大的辛香料之一,因此,过去关于肉桂的研究相对较多。尽管如此,本次研究中获得的 9 个化合物中,除了化合物 8 外,其余均为首次从该原料中获得,这对于进一步认识肉桂的化学成分谱将提供有益的帮助。化合物 1~9 中,除了 2 个为木脂素苷外,其余均为多羟基取代的芳环衍生物。芳环衍生物的结构虽较为简单,但作用却较为广泛,如临床上广泛使用的阿司匹林、具有适应原样性作用的红景天中的苯丙素、具有 Nrf2 调节作用的肉桂醛、具有神经调节作用的多巴胺等等。因此,我们认为芳环衍生物可能在生物医学中扮演着重要角色。本次研究中获得的多个芳环衍生物一定意义上提示了肉桂水溶性成分的某种共性,这些共性成分是否同其它植物中的芳环一样,具有重要的药理价值? 是否是扶阳中药肉桂的药效物质基础之一? 均值得进一步探索。

**致谢:**中国科学院昆明植物研究所植物化学与西部植物资源持续利用国家重点实验室分析中心测试所有图谱。

#### 参考文献

- 1 Nohara T, Kashiwada Y, Tomimatsu T, *et al.* Two novel diterpenes from bark of *Cinnamomum cassia*. *Phytochemistry*, 1982, 21: 2130-2132.
- 2 Lin RJ, Cheng MJ, Huang JC, *et al.* Cytotoxic compounds from the stems of *Cinnamomum tenuifolium*. *J Nat Prod*, 2009, 72: 1816-1824.
- 3 Ngoc TM, Lee I, Ha DT, *et al.* Tyrosinase-inhibitory constituents from the twigs of *Cinnamomum cassia*. *J Nat Prod*, 2009, 72: 1205-1208.
- 4 Prasad KN, Yang B, Dong X, *et al.* Flavonoid contents and antioxidant activities from *Cinnamomum* species. *Innov Food Sci Emerg Tech*, 2009, 10: 627-632.