

广西九里香根部的化学成分

李 钊

(中山大学生物学系, 广州)

摘要 从广西九里香根中分离到两个哌吧唑生物碱和一个甾醇, 经波谱方法鉴定为九里香叶甲碱(1), 九里香碱(2)和 β -谷甾醇。

关键词 广西九里香; 芸香科; 哌吧唑生物碱; 化学分类学

前文我们分析了芸香科九里香属部分种类的化学成分, 根据生物碱、香豆素和萜类化合物的分布, 将九里香属划分为两个组^[1, 2]。为了研究广西九里香(*Murraya kwangsiensis* (Huang) Huang)在九里香属的分类位置, 作者过去分析了该种植物的精油的化学组成^[3], 其它化学成分尚未有报道。此次从广西九里香的干燥的根部材料中, 分离和鉴定了三种化合物, 其中两种为哌吧唑生物碱: 九里香叶甲碱(murrayafoline-A, 0.12%)(1), 九里香碱(murrayanine, 0.0038%)(2); 另一种为甾醇, 即 β -谷甾醇(β -sitosterol, 0.0017%)。薄层层析分析表明, 该种植物还含其它未鉴定的哌吧唑生物碱, 但未发现香豆素类化合物。

九里香属棕茎组(*Murraya sect. Bergera*)的特征是茎皮深棕色或黑色, 根部含哌吧唑生物碱而不含香豆素类, 以此区别于九里香组(*Murraya sect. Murraya*)。广西九里香的茎皮是黑色的, 挥发油的主要组成是单萜, 根部含哌吧唑生物碱而不含香豆素类, 说明该种应属棕茎组无疑。棕茎组的另一个种, 豆叶九里香(*M. euchrestifolia* Hayata)的主要成分也是九里香叶甲碱(1.15%)和九里香碱^[4]。所以广西九里香根部的化学成分及叶片的精油化学组成与豆叶九里香比较接近。

实 验 部 分

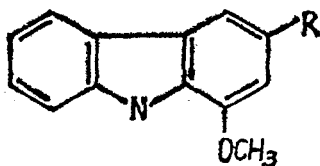
实验所用的植物根部材料采自广西武鸣县太平乡林浪村。材料阴干后切成细片。质谱用VG公司ZAB-HS型仪, 核磁共振谱用JEOL FX 90Q型仪, CDCl_3 作溶剂, TMS作内标。红外光谱用NICOLET 5DX型仪, 紫外光谱用BECK MAN DU 8B型仪。熔点用北京第三光学仪器厂X₄显微熔点测定仪测定, 未校正。

1. 提取分离 广西九里香干燥根2.4公斤, 用5.5升苯分两次浸泡, 每次5天, 得浸膏57克。用400克硅胶进行柱层析。用苯和丙酮梯度洗脱, 每份约接收30—40毫升, 得6个流分(A_1 — A_6)。

流分 A_2 (第5—13份)由苯洗脱得到, 多次重结晶得九里香叶甲碱8克(0.12%)。

流分 A_6 (第34—37份)用苯—丙酮(1:1)洗脱得到, 重5克, 取2.5克再用硅胶柱层析, 以氯仿作溶剂, 每流分约收集30毫升。得到的第5—7流分再用中性氧化铝柱层析, 用石油醚—乙醚(3:7)为溶剂洗脱, 每份接收20毫升, 第1—8份得九里香碱45毫克

(0.0038%); 第11—12份由乙醚洗脱得到, 重结晶得 β -谷甾醇5毫克。流分A。硅胶柱层析得到的第8—10流分 同样进行氧化铝柱层析, 又得 β -谷甾醇15毫克(0.0017%)。



(1) $R = CH_3$

(2) $R = CHO$

图1 九里香叶甲碱(1), 九里香甲碱(2)

薄层层析用Merck厂硅胶60 H254 荧光薄层板, 以苯为展开剂时九里香叶甲碱的 $R_f = 0.55$, 在360nm长波紫外光下为紫色斑点。以氯仿—石油醚(9:1)为展开剂时, 九里香碱的 $R_f = 0.43$, 长波紫外光下为蓝色荧光, 喷浓硫酸加热后变鲜黄色。

2. 九里香叶甲碱的鉴定 在正己烷—丙酮中得块状结晶, mp58.5—59.5℃。UV λ_{max} (MeOH) nm: 223 (log $\epsilon = 4.52$), 241 (4.63), 248 (4.45), 280 (3.85), 291 (4.05), 315 (3.39), 328 (3.51), 340 (3.45)。这是 1-甲氧基吡吧唑的特征吸收^[5]。

IR $\nu_{\frac{KBr}{max}}$ (cm^{-1}): 3420 (NH), 2940, 1390 (甲基), 3050, 1630, 1585, 1500 (芳香环), 830, 750 (分别是四取代、二取代苯的特征)。MS m/z (%): 211 (M^+ , 100), 196 ($M^+ - CH_3$, 54), 180 ($M^+ - OCH_3$, 8), 168 ($M^+ - CH_3 - CO$, 26), 167 (20), 149 ($M^+ - CH_3 - OCH_3 - NH - H$, 54)。 1H NMR δ (ppm): 2.51 (3H, s, CH_3), 3.96 (3H, s, OCH_3), 6.71 (1H, s, 2-H), 7.17—7.46 (4H, m, 4, 6-8-H), 8.00 (1H, d, $J = 7Hz$, 5-H), 8.12 (1H, br.s, NH), 加重水缓慢氘代。与文献值一致^[4]。

3. 九里香碱(2)的鉴定 从正己烷—丙酮中得白色针状结晶, mp170—172℃。UV λ_{max} (MeOH) nm: 222sh (log $\epsilon = 4.31$), 238 (4.48), 248 sh (4.31), 273 (4.56), 286 (4.37), 329 (4.17), 338 (4.17)。IR $\nu_{\frac{KBr}{max}}$ (cm^{-1}): 3480 (NH), 2850, 1660 (芳香环上甲醛), 3150, 1620, 1610, 1580 (芳香环), 850, 725 (四取代, 二取代苯的特征)。MS m/z (%): 225 (M^+ , 100), 210 ($M^+ - CH_3$, 50), 196 ($M^+ - CHO$, 5), 182 ($M^+ - CH_3 - CO$, 8), 154 ($M^+ - CH_3 - CO - CO$, 31)。 1H NMR ($CDCl_3$), δ (ppm): 10.05 (1H, s, CHO), 8.67 (1H, br. s, NH), 8.12—8.18 (2H, m, 4-5-H), 7.25—7.53 (4H, m, 2, 6-8-H), 4.09 (3H, s, OCH_3)。均与文献值^[4-6]一致。

4. β -谷甾醇的鉴定 白色粉末, mp 139.5—141.5℃。IR $\nu_{\frac{KBr}{max}}$ (cm^{-1}): 3480, 1060 (OH), 2950, 2870, 1640, 1470, 1380。MS m/z (%): 414 (M^+ , 100), 396, 381, 329, 303, 273, 255, 213, 159, 145。上列数据及核磁共振氢谱均与标准图谱一致。

致谢 本研究承张宏达教授、江润祥教授指导。得到中山大学科学研究基金部分资助。本校测试中心测定各种波谱数据。

参 考 文 献

- [1] 毕培曦等, 1986: 植物分类学报. 24(3): 186—192
[2] Li Q, Zhu L F, But P P H et al., 1988: Biochem Syst Ecol 16: 491—494
[3] 李 钊等, 1988: 云南植物研究. 10(3): 359—361
[4] Furukawa H, Wu T S, Ohto T et al., 1985: Chem Pharm Bull, 33(10): 4132—4138
[5] Chakraborty D P. 1977: Fortschritt Chem Org Naturst, 34: 299—371
[6] Chakraborty D P, Chowdhury B K. 1968: J Org Chem, 33: 1265

THE CHEMICAL CONSTITUENTS OF THE ROOTS
OF MURRAYA KWANGSIENSIS

Li Qian

(Department of Biology, Sun Yatsen University, Guangzhou)

Abstract From the roots of *Murraya kwangsiensis* (Huang) Huang, two carbazole alkaloids and a sterol have been isolated and identified by spectral experiments as murrayafoline-A, murrayanine, and β -sitosterol. The results indicate the chemical constituents of this species are similar to *M. euchrestifolia* Hayata.

Key words *Murraya kwangsiensis*; Rutaceae; carbazole alkaloid; Chemotaxonomy