

四数九里香的化学成分研究

Study on the Chemical Constituent from *Murraya tetramera* Huang

牙启康, 卢文杰*, 陈家源, 谭 晓

YA Qi-kang, LU Wen-jie, CHEN Jia-yuan, TAN Xiao

(广西中医药研究院, 广西南宁 530022)

(Guangxi Institute of Traditional Medical and Pharmaceutical Sciences, Nanning, Guangxi, 530022, China)

摘要:采用硅胶柱层析和重结晶方法对四数九里香 (*Murraya tetramera* Huang in Acta Phytotax. Sin.) 的非挥发油成分进行分离和纯化, 通过理化性质和波谱技术鉴定化合物结构。结果分离并鉴定出 5 个化合物: 补骨脂素、槲皮素 3-O- β -D-吡喃葡萄糖苷、咖啡酸、正三十一烷、正三十四烷醇。5 个化合物均为首次从该植物中分离得到。

关键词:成分分析 四数九里香 分离 鉴定

中图分类号: O657.7, R284.1 文献标识码: A 文章编号: 1005-9164(2010)04-0347-02

Abstract: To study the chemical constituents from *Murraya tetramera* Huang, psoralene, quercetin-3-O- β -D-glucopyranoside, caffeic acid, *n*-hentriacontane and tetratriacontanol were isolated by using silica gel column chromatography and recrystallization. Their structures were identified on the basis of physicochemical properties and spectroscopic analysis. All of these 5 compounds were isolated from this plant for the first time.

Key words: constituent analysis, *Murraya tetramera*, isolate, identification

四数九里香 (*Murraya tetramera* Huang in Acta Phytotax. Sin.) 为芸香科植物, 是一种落叶乔木, 产于广西的百色、德保和云南东部的砚山、富宁、文山、西畴, 常见于石灰岩山顶阳光充足的地方^[1]。四数九里香入药, 辛、微苦, 性微温, 具有祛风解表、行气止痛、活血散瘀、抗炎、镇痛、解热之功效, 用于治疗感冒发热、咳嗽气喘、胃痛、风湿痹痛、跌打淤肿、皮肤瘙痒、湿疹等症^[2]。有关四数九里香化学成分的报道, 只见其同一学名植物精油化学成分的报道^[3~5], 其它成分尚未见报道。为了进一步研究此中药, 作者对其非挥发油成分进行了研究, 从其醇提取物中分离得到 5 个化合物, 均为首次从该植物中分离得到。

1 主要原料与仪器

四数九里香于 2008 年 10 月采集于广西德保县。样品经广西中医药研究院黄云峰助理研究员鉴定为四数九里香 (*Murraya tetramera* Huang in Acta Phytotax. Sin.)。样品保存于广西中医药研究院。熔点用国产 X-4 熔点仪 (上海荆和分析仪器有限公司生产, 产品型号: X-4, 未校正) 测定。红外光谱 (溴化钾压片) 用 Nicolet 4700 FTIR 型仪器测定。核磁共振谱用 Bruker Am-600 MHz 型仪器测定。EI-MS 质谱用 Agilent 1100 LC-MSD TRAPSL 型仪器测定。柱层析色谱和薄层色谱用硅胶由青岛海洋化工厂生产。所用试剂均为国产分析纯。

2 提取与分离

阴干四数九里香 2 kg, 加水提取挥发油 6h, 收集挥发油, 水液及药渣滤过, 药渣用乙醇回流并浓缩醇液得醇提物, 加水使之溶解成混悬液, 依次用石油醚 (60~90℃)、氯仿和乙酸乙酯萃取, 回收溶剂后得

收稿日期: 2010-07-15

修回日期: 2010-09-14

作者简介: 牙启康 (1978-), 男, 助理研究员, 从事植物化学研究。

*: 通讯作者。

石油醚萃取物 35g, 氯仿和乙酸乙酯萃取物共 61.5g。氯仿和乙酸乙酯萃取物经硅胶柱层析, 氯仿-甲醇 (100 : 0 → 95 : 5) 梯度洗脱, 共收集 331 个流份 (1000ml/份)。8~13 流份重结晶得结晶化合物 1 (1378 mg)、97~106 流份重结晶得化合物 2 (23 mg)、202~244 流份重结晶得化合物 3 (27 mg)。石油醚提取物经硅胶柱层析, 石油醚-乙酸乙酯 (99 : 1 → 90 : 10) 梯度洗脱, 得 154 个流份 (每份 1000 ml), 第 1 流份经反复硅胶柱层析和重结晶得化合物 4 (37 mg), 第 20~22 流份经重结晶得化合物 5 (21 mg)。

3 结构鉴定

化合物 1 为白色针状结晶 (氯仿-石油醚), mp. 162~164°C。¹H NMR (CDCl₃, 600 MHz) δ: 7.81 (1H, d, J=9.6 Hz, H-4), 7.70 (1H, d, J=2.3 Hz, H-2'), 7.69 (1H, s, H-5), 7.48 (1H, s, H-8), 6.83 (1H, d, J=2.3 Hz, H-3'), 6.37 (1H, d, J=9.6 Hz, H-3)。¹³C NMR (CDCl₃, 150 MHz) δ: 161.0 (C-2), 156.4 (C-7), 152.1 (C-9), 146.9 (C-2'), 144.1 (C-4), 124.9 (C-6), 119.8 (C-5), 115.4 (C-10), 114.7 (C-3), 106.4 (C-3'), 99.9 (C-8)。以上数据与文献[6]数据一致, 鉴定为补骨脂素, 结构式见图 1。

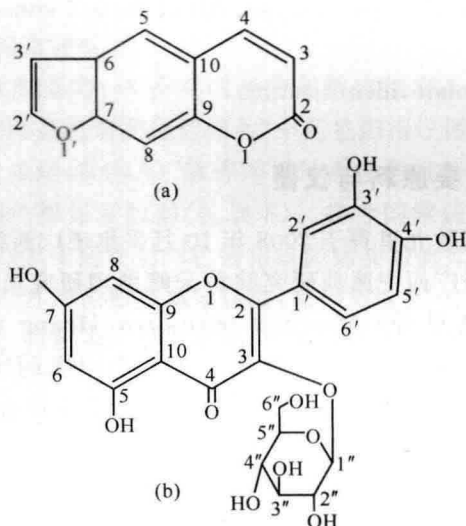


图 1 化合物 1(a) 和 2(b) 的结构式

Fig. 1 Structure of Compounds 1(a) and 2(b)

化合物 2 为黄色针状结晶 (乙酸乙酯-甲醇), mp. > 250°C。¹H NMR (DMSO-d₆, 600 MHz) δ: 12.65 (5-OH), 6.20 (1H, d, J=2.1 Hz, H-6), 6.41 (1H, d, J=2.1 Hz, H-8), 7.59 (1H, d, J=9.0 Hz, H-6'), 7.58 (1H, d, brs, H-2''), 6.85 (1H, d, J=9.0 Hz, H-5'), 5.47 (1H, d, J=7.4, H-1''). ¹³C NMR (150 MHz, DMSO-d₆) δ: 156.6 (C-

2), 133.8 (C-3), 177.9 (C-4), 161.7 (C-5), 99.1 (C-6), 164.6 (C-7), 94.0 (C-8), 156.8 (C-9), 104.4 (C-10), 122.1 (C-1'), 115.7 (C-2'), 145.3 (C-3'), 148.9 (C-4'), 116.7 (C-5'), 121.6 (C-6'), 101.3 (C-1''), 74.6 (C-2''), 77.0 (C-3''), 70.4 (C-4''), 78.0 (C-5''), 61.4 (C-6'')。以上数据与文献[7]数据一致, 鉴定为槲皮素 3-O-β-D-吡喃葡萄糖苷, 结构式见图 1。

化合物 3 为棕色针状结晶 (乙酸乙酯-甲醇), mp. 167.5~168.5°C。¹H NMR (DMSO-d₆, 600 MHz) δ: 12.12 (1H, s, -COOH), 9.53, 9.13 (each 1H, s, OH), 6.18 (1H, d, J=15.8 Hz, H-8), 7.43 (1H, d, J=15.8 Hz, H-7), 6.76 (1H, d, J=8.2 Hz, H-5), 6.97 (1H, dd, J=2.1, 8.2 Hz, H-6), 7.02 (1H, d, J=2.1 Hz, H-2)。以上数据与文献[8]数据一致, 鉴定为咖啡酸。

化合物 4 白色针状结晶 (氯仿), mp. 58~59°C。EI-MS m/z: 436 [M]⁺, 408, 349, 380, 365, 351, 337, 323, 309, 295, 281, 267, 253, 239, 225, 211, 197, 193, 169, 155, 141, 127, 113, 99, 85, 71, 57, 43, 29。以上数据与文献[9]报道的数据一致, 鉴定为正三十一烷。

化合物 5 白色腊状固体, mp. 81.5~82°C。¹H NMR 和 ¹³C NMR 显示特征的长链脂肪醇的信号, 由 ¹H-NMR 信号积分值推测可能是三十四烷醇, EI-MS 可见准分子离子峰 m/z: 477 [M-OH]⁺, 红外光谱与正三十四烷醇一致。IR (KBr) cm⁻¹: 3350, 2920, 2850, 1468, 1460, 1060, 735, 720。EI-MS m/z: 477 [M-OH] (0.5), 153 (18), 139 (22), 125 (38), 111 (62), 97 (90), 83 (95), 69 (78), 57 (100)。¹H NMR (CDCl₃, 500 MHz) δ: 3.62 (2H, t, J=6.5 Hz), 1.57 (4H, m), 1.23 (60H, br, s), 0.86 (3H, t, J=6.5 Hz)。¹³C NMR (CDCl₃) δ: 63.1, 32.8, 31.9, 29.7, 29.6, 29.4, 25.7, 22.7, 14.1。与文献[10]报道数据一致, 鉴定为正三十四烷醇。

4 结论

通过硅胶柱层析和重结晶方法从四数九里香乙醇提取物中分离得到 5 个单体化合物, 经理化分析和波谱解析鉴定为: 补骨脂素, 槲皮素 3-O-β-D-吡喃葡萄糖苷, 咖啡酸, 正三十一烷和正三十四烷醇。5 个化合物均为首次从该植物中分离鉴定。本研究结果为合理开发和利用该植物资源提供了科学依据。

(下转第 352 页 Continue on page 352)

表 2 磷酸钴铵热分解反应反应 β 的基础数据

Table 2 Basic data for the reaction β in the decomposition of $\text{NH}_4\text{CoPO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$

$\beta=5\text{K}/\text{min}$		$\beta=10\text{K}/\text{min}$		$\beta=15\text{K}/\text{min}$		$\beta=20\text{K}/\text{min}$	
$a(T)$	T/K	$a(T)$	T/K	$a(T)$	T/K	$a(T)$	$T(\text{K})$
0.20	535.365	0.20	557.538	0.20	565.872	0.20	571.616
0.30	550.365	0.30	569.538	0.30	578.872	0.30	584.616
0.40	561.365	0.40	578.538	0.40	587.872	0.40	594.616
0.50	568.365	0.50	586.538	0.50	595.872	0.50	601.616
0.60	575.365	0.60	592.538	0.60	601.872	0.60	609.616
0.70	581.365	0.70	598.538	0.70	608.872	0.70	616.616
0.80	587.365	0.80	605.538	0.80	615.872	0.80	623.616

3 结论

用低热固相反应制备 $\text{NH}_4\text{CoPO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, 并利用热重-差热结果对其进行热分解动力学研究表明: $\text{NH}_4\text{CoPO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 热分解有 2 个显著的失重过程。这 2 个失重过程机理函数所对应的活化能、频率因子 ($\ln A$) 及热分解机理函数分别为: (a) $E = 97.83\text{kJ}/\text{mol}$, $\ln A = 23.26 \text{ s}^{-1}$, $[-\ln(1-a)]$; (b) $E = 87.36\text{kJ}/\text{mol}$, $\ln A = 15.60 \text{ s}^{-1}$, $1-(1-a)^{1/2}$ 。

参考文献:

[1] Neeraj S, Natarajan S, Rao C N R. A novel open-framework zinc phosphate with intersecting helical channels [M]. Chem Commun, 1999; 165-166.
 [2] Garcia-Serrano L A, Rey F, Pérez-Pariente J, et al. Thermal analysis of large pore microporous zincophosphates[J]. Thermochim Acta, 2001, 376:155-162.
 [3] Bu X, Gier T E, Stucky G D. A new polymorph of lithium zinc phosphate with the cristobalite-type framework topology[J]. J Solid State Chem, 1998, 138: 126-130.
 [4] Bensalem A. Synthesis and characterization of a new layered lithium zinc phosphate hydrate[J]. J Solid State Chem, 2001, 162: 29-33.
 [5] Jensen T R, Hazell R G, Christensen A N, et al. Hydrothermal synthesis of lithium zinc phosphates: structural investigation of twinned $\alpha\text{-Li}_4\text{Zn}(\text{PO}_4)_2$ and a high temperature polymorph $\beta\text{-Li}_4\text{Zn}(\text{PO}_4)_2$ [J]. J Solid State

Chem, 2002, 166: 341-351.

[6] ConCeicao Cruz Costa M, Hodson L F, Johnstone R A W, et al. The mechanism of gas-phase dehydration of cyclohexanol and the methylcyclohexanols catalysed by zirconium phosphate and zirconium phosphite [J]. J Mol Catal A: Chemical, 1999, 142: 349-360.
 [7] Huang Xiang, Ma Junfeng, Wu Pingwei, et al. Hydrothermal synthesis of LiCoPO_4 cathode materials for rechargeable lithium ion batteries[J]. Mater Lett, 2005, 59(5):578-582.
 [8] 周益明, 忻新泉. 低热固相合成化学[J]. 无机化学学报, 1999, 15(3): 273-292.
 [9] 孙雅博, 吴文伟, 吴昆, 等. 固相反应合成多元微肥缓释磷酸锌铵及其表征[J]. 无机盐工业, 2005, 37(12): 12-14.
 [10] 吴洪特, 廖森, 吴文伟, 等. 低热固相合成磷酸铵铜微肥及信噪比控制合成[J]. 化工学报, 2007, 58(5): 1215-1219.
 [11] 廖敏, 廖森, 孙雅博, 等. 磷酸亚铁铵多元微肥的固相合成与表征[J]. 化工技术与开发, 2006, 35(8): 1-3.
 [12] Liao Sen, Wu Wenwei, Sun Yabo, et al. A simple and novel route for the preparation of chiral sodium zincophosphate[J]. Chin J Chem, 2008, 26: 281-286.
 [13] Liao Sen, Tian Xiaozhen, Wu Wenwei, et al. Synthesis and regulation between $\text{NaH}(\text{ZnPO}_4)_2$ and α -hopeite via a solid state reaction at low-heating temperatures[J]. Chin J Chem, 2008, 26: 1837-1842.
 [14] Liao Sen, Chen Zhipeng, Tian Xiaozhen, et al. Synthesis and regulation of $\alpha\text{-LiZnPO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ via a solid state reaction at low-heating temperatures[J]. Mater Res Bull, 2009, 44: 428-431.
 [15] 周龙昌, 吴洪特, 廖森, 等. 手性磷酸锌钠的低热固相合成及调控[J]. 化工学报, 2008, 59(9): 2401-2406.
 [16] 廖森, 陈智鹏, 田晓珍, 等. 固相反应合成掺铜磷酸锌锂[J]. 科学通报, 2009, 54(11): 1524-1528.
 [17] 荣祖, 史启祯. 热分析动力学[M]. 北京: 科学出版社, 2001.
 [18] Gabal M A. Kinetics of the thermal decomposition of $\text{Cu}_2\text{O} \cdot \text{Zn}_2\text{O}_4$ mixture in air[J]. Thermochim Acta, 2003, 402(1/2): 199-208.

(责任编辑: 邓大玉)

(上接第 348 页 Continue from page 348)

参考文献:

[1] 中国科学院中国植物志编辑部委员会. 中国植物志 [M]. 北京: 科学技术出版社, 1997: 145-146.
 [2] 中华本草编委会. 中华本草 [M]. 上海: 上海科技出版社出版, 1998: 947-948.
 [3] 赵文报, 李统茂, 魏秀枝. 四数花九里香精油化学成分研究[J]. 广西农业大学学报, 1993, 12(2): 60-63.
 [4] 谢运昌, 刘招华, 程菊英. 满天香精油化学成分研究[J]. 广西植物, 1992, 12(1): 83-87.
 [5] 戴云华, 梁晓原, 徐力, 等. 不同产地的千只眼精油化学

成分的比较研究[J]. 1986, 8(4): 477-481.

[6] 轧霖, 张晓琦, 王英, 等. 五指毛桃黄酮和香豆素类成分研究[J]. 林产化学与工业, 2008, 28(6): 49-52.
 [7] 潘妮, 刘红霞, 庄玉磊, 等. 仙鹤草中黄酮类化学成分研究[J]. 中国中药杂志, 2008, 33(24): 2925-2928.
 [8] 于志斌, 吴霞, 叶蕴华, 等. 连钱草化学成分研究[J]. 天然产物研究与开发, 2008, 20(2): 262-264.
 [9] 刘香, 郭林, 吴春高. 扬子毛茛化学成分研究[J]. 药物分析杂志, 2006, 26(8): 1085-1087.
 [10] 梁爽, 陈海生, 王厚鹏, 等. 二权狗牙花化学成分的研究(II) [J]. 第二军医大学学报, 2007, 28(4): 425-426.

(责任编辑: 邓大玉)