

杯菊精油成分的研究

沈佩琼

(中国科学院云南热带植物研究所)

丁靖垵* 吴 玉 钮芳娣

(中国科学院昆明植物研究所)

杯菊 [*Cyathocline purpurea* (Buch-Ham.) O. Ktze) 又名 (*C. lyrata* Cass.)] 属菊科杯菊属植物。广布于热带亚洲和热带非洲, 在我国南方的广西、贵州、云南均有野生分布。我国民间用于杀虫、清热解毒、消炎止血、除湿利尿等, 在一些地方性的本草图册中均有记载。印度学者^[1, 2] 对印度索加尔产的杯菊精油化学成份进行过研究, 其主要成份为倍半萜醇-杯菊醇(cyathoclol)及其乙酯, 约占精油的50%。本文报道云南南部产杯菊的精油化学成份, 其主要成份为百里香氢醌二甲醚(thymo-hydroquinone dimethyl ether) (约70%) 及异丁酸百里香酯(thymyl iso-butyrate) (约19%), 后者为首次从植物中分离到。证明化学成份与印度学者的分析结果全然不同。这说明一个广布的植物种, 由于地理环境及生态条件的差异, 其化学成分, 特别是精油成分差别甚大。

本项实验所用样品采自云南省勐腊县, 江城县海拔600—900米处的休耕水稻田及其边缘草地中, 采收季节为开花期, 精油均用鲜植株蒸馏而得。植物标本由云南热带植物研究所分类室鉴定。

实 验 与 结 果

杯菊精油为淡黄色液体, 有特殊香气。出油率: 0.14%, 比重 d_{4}^{20} 0.9766, 折光率 n_D^{21} 1.4983, 比旋度 $[\alpha]_D^{25} = -163^\circ$ 。

精油不经任何处理, 直接进行气相色谱/质谱分析。仪器为Finnigan-4510 GC/MS/DS。测定条件: SE-54石英毛细管柱, 30米 (美国J & W公司)。80—190°C程序升温 3°C/分。进样温度230°C, 分流比10: 1, 进样量0.1 μ l, 氦气柱前压4磅/平方英寸。EI, 离子源温度140°C, 电子能量70ev。各分离组分首先通过NIH/EPA/MSDB计算机

本文于1983年9月2日收到。

* 通讯联系人。

谱库(美国国家标准局NBB LIBRARY谱库)进行检索,并参考文献^[3,4]对其质谱图一一加以辨认。部分成分又用气相色谱法加入标准样品进行鉴定,其中含量最高的两个化合物还用柱层析法进行分离,并测定其IR, NMR等光谱数据确证,由此共鉴定了22个化合物(图1,表1)。鉴定的成分占精油总量的97%。

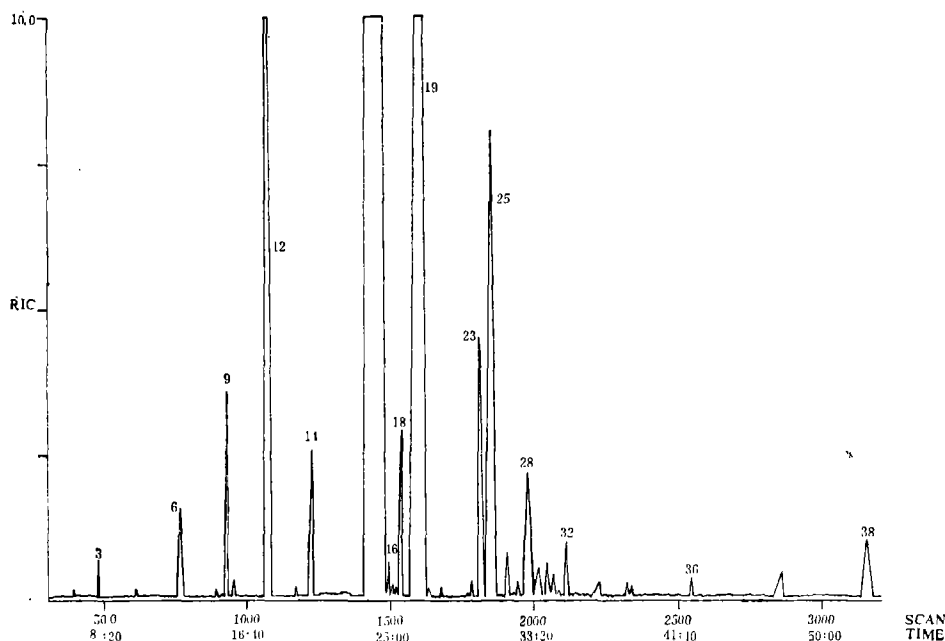


图1 杯菊精油总离子流图

化合物(I),(II)的分离 原油直接经硅胶(层析用,60—100目,上海五四农场化学试剂厂出品)柱层析分离,石油醚(60—90℃)洗脱,用气相色谱检查分离纯度,粗分物再用含7.5%硝酸银的硅胶柱层析进行净化,以石油醚及石油醚:乙酸乙酯(95:5)洗脱,得到纯品。

化合物(I)和(II)的结构鉴定 化合物(I)(色谱峰No:15);无色油状液体,具浓郁香味。由质谱测定,推定其分子式为 $C_{12}H_{18}O_2$ (M^+ 194)。从红外光谱
 $\nu_{\text{液膜}}$: 1512(强), 1503(强), 1648(强)和1450(强) cm^{-1} 的吸收以及 ^1H NMR (CDCl_3) δ 6.72, 6.68(各1H,单峰)的信号表明该化合物为一具两个芳氢的芳环类化合物;由 δ 6.72和6.68两个信号的裂分类型以及810, 860 cm^{-1} 的两个强吸收峰,进一步提示两个芳氢处于苯核的对位。由1210(强)和1048(强) cm^{-1} 的芳基甲醚吸收以及 ^1H NMR中于 δ 3.79和3.77(各3H)的两个单峰揭示了(I)中有两个甲氧基取代基。另外 ^1H NMR还表明了具有一个芳甲基 [δ 2.20 (3H, s, $=\overset{|}{\text{C}}-\text{CH}_3$)] 和一个异丙基 [δ 3.30 (1H, 七重峰, $J=7\text{Hz}$, $-\text{CH}-\begin{smallmatrix} \text{CH}_3 \\ \text{CH}_3 \end{smallmatrix}$) 和1.21 (6H, d, $J=7\text{Hz}$,

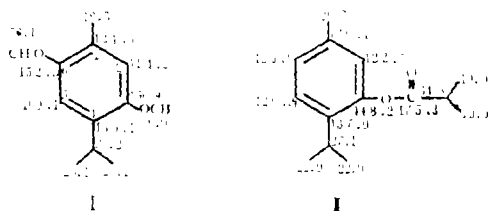
表 1

杯 菊 精 油 的 化 学 成 分

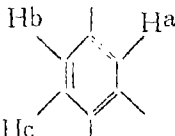
峰号	化 合 物		保留时间	含 量	鉴定方法
No	中 文 名	英 文 名	(分:秒)	(%)	
1	α -蒎烯	α -pinene	5:46	0.01	GC, MS
2	1-辛烯-3-醇	1-octen-5-ol	6:33	0.02	MS
3	对-聚伞花素	p-cymene	7:55	0.06	GC, MS
4	柠檬烯	limonene	8:05	微量	GC, MS
5	芳樟醇	linalool	10:10	0.03	GC, MS
6	薰衣草醇	lavandulol	12:45	0.16	MS
7	龙脑	borneol	12:54	0.04	GC, MS
8	橙花醇	nerol	14:55	0.02	MS
9	枯若酸	cumic acid	15:31	0.38	MS
10	百里香甲醚	thymol methylether	15:52	0.03	MS
11	乙酸橙花酯	neryl acetate	17:58	3.84	MS
12	百里香酚	thymol			MS
13	M ⁺ 204		19:35	0.02	
14	β -芹子烯	β -selinene	20:27	0.29	MS
15	百里香氢醌二甲醚	thymo-hydroquinone dimethyl ether	24:41	71.24	IR, NMR, MS
16	M ⁺ 192		24:56	0.06	
17	?		25:11	0.03	
18	α -葑草烯	α -humulene	25:40	0.32	MS
19	异丁酸百里香酯	thymyl iso-butyrate	27:01	19.77	IR, NMR, MS
20	?		27:18	0.03	
21	δ -杜松烯	δ -cadinene	27:57	0.02	MS
22	橙花叔醇	nerolidol	29:45	0.03	MS, GC
23	丙酸橙花酯	neryl propionate			MS
24	戊酸百里香酯	thymyl valerate	30:16	0.66	MS
25	?		30:59	1.35	
26					
27	M ⁺ 222		32:23	0.04	
28	δ -杜松醇	δ -cadinol	33:02	0.32	MS
37	邻苯二甲酸丁酯	dibutyl phthalate	47:37	0.10	MS

注: GC为用气相色谱, 加入标准样品来鉴定。

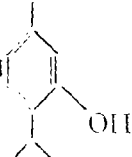
$-\text{CH} \begin{matrix} \text{CH}_3 \\ \text{CH}_3 \end{matrix}$ 取代基, 质谱测定结果为 m/z : 194 (M^+), 179 ($M^+ - \text{CH}_3$), 164 ($M^+ - 2 \times \text{CH}_3$), 149 ($M^+ - 3 \times \text{CH}_3$), 136 (164—CO), 119, 105, 91, 77。由以上光谱分析我们推定该化合物具有 (I) 式的化合结构。与文献^[5]所载百里香氢醌二甲醚 (thymo-hydroquinone dimethyl ether) 的光谱数据基本一致。经测定 ^{13}C NMR 并根据偏共振去偶和按 Savitsky^[6] 规则的计算结果相结合, 对化合物 (I) 中各碳的化学位移进行了指定 (见结构式 (I)), 从而进一步证实了化合物 (I) 的结构。

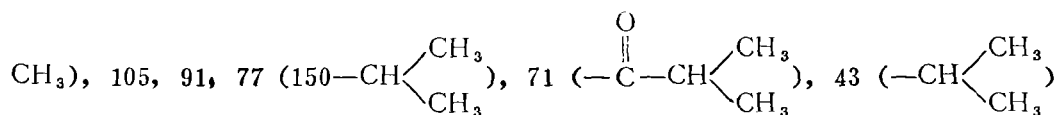


化合物 (II) (色谱峰 No. 19): 无色油状液体, 具芳香气味, $d_{4}^{25} 0.9988$, $n_D^{25} 1.478$, $[\alpha]_D^{25} \pm 0^\circ$ 。由质谱及 ^{13}C NMR 的测定, 其分子式推定为 $\text{C}_{14}\text{H}_{20}\text{O}_2$ ($M^+ 220$)。 $\nu_{\text{max}}^{\text{液膜}} 1623, 1576$ 和 1507 cm^{-1} 的红外吸收示 (II) 为一芳环化合物。 ^1H NMR (CDCl_3) 于 $\delta 6.78$ (1H, 宽单峰 Ha), 7.00 (1H, 宽二重峰, $J = 8 \text{ Hz}$, Hb) 和 7.20 (1H, 二重峰, $J = 8 \text{ Hz}$, Hc) 处显示有三个芳环质子, 并且质子 Hb 与 Hc 呈 AB 偶合关系, 这就

揭示了化合物 (II) 中存在有  部分结构。 ^1H NMR 还呈现有一个芳

甲基 [$\delta 2.30$ (3H, s, $=\text{C}-\text{CH}_3$)] 和一个异丙基 [$\delta 2.75$ (1H, 七重峰, $J = 7 \text{ Hz}$, $-\text{CH} \begin{matrix} \text{CH}_3 \\ \text{CH}_3 \end{matrix}$) 和 1.19 (6H, d, $J = 7 \text{ Hz}$, $-\text{CH} \begin{matrix} \text{CH}_3 \\ \text{CH}_3 \end{matrix}$)]。另外 1760 (强) 和 1232 (中), 1246 (中) cm^{-1} 的吸收提示化合物 (II) 还存在有一酯基。由 ^1H NMR 中还有另一个异丙基 [$\delta 2.90$ (1H, 七重峰, $J = 7 \text{ Hz}$, $-\text{CH} \begin{matrix} \text{CH}_3 \\ \text{CH}_3 \end{matrix}$) 和 1.33 (6H, d, $J = 7 \text{ Hz}$, $-\text{CH} \begin{matrix} \text{CH}_3 \\ \text{CH}_3 \end{matrix}$)] 信号的存在, 说明了化合物 II 中有一个异丁酰氧基 (isobutyronoxy) 取代基。根据质谱测定结果 (m/z): 220 (M^+), 205 ($M^+ - \text{CH}_3$), 177 (M^+

$-\text{CH} \begin{matrix} \text{CH}_3 \\ \text{CH}_3 \end{matrix}$), 150 ($M^+ - \text{CH} \begin{matrix} \text{CH}_3 \\ \text{CH}_3 \end{matrix}$), 135 (基峰) ($150 -$ ), 135 (基峰) ($150 -$



和这类化合物的生源, 异丁酰氧基应位于苯核的 3 位, 甲基和异丙基处于 1, 4-对位。综上所述我们推定该化合物是异丁酸百里香酯 (thymyl iso-butyrate), 其结构式应如 (I) 所示。 ^{13}C NMR 谱的测定进一步肯定了异丁酸百里香酯的结构, 各个碳的化学位移值见结构式 (I)。

本研究采用 GC-1B 气相色谱仪, SE-30 柱, $4\text{mm} \times 3\text{m}$, N_2 为载气, FID 检测, 柱温同 GC/MS 中的 GC; IR-450 型红外分光光度计; WH-90 核磁共振仪, TMS 为内标。

致谢: 热植所宋传德、邓万华等同志参加精油提取, 昆明所孙汉董、张壮鑫同志对本工作进行了有益的讨论, 在此一并致谢。

参 考 文 献

- [1] Nigam, S. S., et al., 1961: Chemical examination of the essential oil derived from the plant *cyathocline lyrata*. *Perfumery and Essential Oil Record*. 52: 555—557.
- [2] Nigam, S. S., et al., 1961: Studies on the constitution of "cyathocinol"; A new sesquiterpene alcohol isolated from the essential oil *Cyathocline lyrata*. *Ibid*. 52: 558—560.
- [3] Masada, Y., 1976: Analysis of essential oil by gas chromatography and mass spectrometry. Hirokawa Publishing Company, Inc. Tokyo.
- [4] Yakawa, Y., et al., 1973: Spectral atlas of terpenes and the related compounds. Hirokawa Publishing Company, Inc. Tokyo.
- [5] Park, R. J., et al., 1969: *Aust. J. Chem.*, 22(2), 495—496.
- [6] 田中诚之, 1979: 有机化合物的构造决定法, p.42. 产业图书株式会社出版。

STUDIES ON THE CONSTITUENTS OF THE ESSENTIAL OIL OF CYATHOCLINE PURPUREA

Sheng Peiqiong

(Yunnan Institute of Tropical Botany, Academia Sinica)

Ding Jingkai, Wu Yu and Niu Fangti

(Kunming Institute of Botany, Academia Sinica)

Abstract

This paper presents the chemical constituents of the essential oil of *Cyathocline purpurea* (Buch.-Ham.) O. Ktze., which is a folk drug and widely used as antiphlogistic, styptic, insecticide, diuretic etc. in China.

Twenty two compounds were qualitatively and quantitatively analysed from this essential oil on the basis of GC/MS/DS, showed in Table (1). Two of them were important components: thymohydroquinone dimethyl ether (I) (ca. 70%), and thymyl iso-butyrate (II) (ca. 19%), which were separated by chromatography and determined by the data of IR, PMR, CMR and MS. The thymyl iso-butyrate was first isolated from plant.