

满天香精油化学成分的研究

谢运昌 刘绍华 程菊英

(广西植物研究所, 桂林 541006)

摘要 采用Finnigan-4510型毛细管气相色谱/质谱/电子计算机联用(GC/MS/DS)技术, 辅以 ^1H NMR, ^{13}C NMR和化学的手段, 对广西龙州产满天香精油进行定性定量分析, 分离出37个组分, 鉴定了其中26个, 占精油总量的97.40%。其主要成分为薄荷酮(51.09%)、异满天酮(7.95%)、(+)-新薄荷醇(19.42%)、枞油烯(5.71%)、薄荷醇, β -水芹烯等。薄荷香是一种富含薄荷酮、薄荷醇的新资源植物。

关键词 芸香科; 满天香; 精油; 薄荷酮; 薄荷醇

满天香(*Murraya tetramera* Huang)系芸香科九里香属植物, 又名千只眼、穿花针, 分布于广西、云南等省。满天香全株清香, 民间用于泡茶。全草行气止痛、活血散瘀, 治疗跌打、瘀血肿痛、感冒发烧等^[1]。广西龙州制药厂以它为主要原料加工制成“痛肿灵”, 治感冒、头痛、肚痛、腹泻、晕车、中暑等, 外用治风湿骨痛、扭伤, 疗效显著。广西龙州产满天香具有特有的薄荷香气, 精油含量高。我们对该植物精油的化学成分作了研究, 发现其主要成分为薄荷酮和薄荷醇, 与云南产同种植物^[4]截然不同。至今, 在九里香属(*Murraya* 植物中还未见精油主成分为薄荷酮和薄荷醇的类似报道^[3-5, 7]。

实验与材料

本研究所用样品系广西龙州制药厂收购的干样, 经广西植物研究所分类室韦发南副研究员鉴定。阴干的满天香枝叶, 水中蒸馏得精油; 得率3.0—3.3%, 具薄荷气味的淡黄色油状液体, 理化常数为: d_4^{20} 0.9032, n_D^{20} 1.4595, $[\alpha]_D^{25}$ -1.23。

方法与条件

1. 精油的GC分析 分析仪器为日本岛津 GC-9A气相色谱仪, FID检测, 色谱柱为SE-54石英毛细管柱, 35m \times 0.25mm, 柱温80 $^{\circ}\text{C}$, 开始保留2分钟后, 以3 $^{\circ}\text{C}$ /分程序升温至200 $^{\circ}\text{C}$, 载气氮气, 1.6p/cm², 汽化室温度230 $^{\circ}\text{C}$, 进样量0.15 μl 。

2. 精油的GC/MS/DS分析鉴定 仪器为Finnigan Mat 4510 色谱/质谱/计算机联用仪。质谱条件: EI离子源, 电子能量70 eV, 发射电流0.25 mA, 倍增器电压1400V, 扫描周期1秒。

3. NMR条件 经无水Na₂SO₄干燥的精油, 直接作 ^1H NMR、 ^{13}C NMR分析。仪器为AC-80谱仪, 溶剂为CDCl₃。 ^1H NMR(80MHz), TMS为内标; ^{13}C NMR(20MHz), 宽带去偶, 以CDCl₃溶剂峰定标。

表1 满天香精油各化合物的鉴定方法和含量
Table 1 Methods of identification and contents of the essential oil from *Murraya tetramera*

峰号 Peak No	(扫描) (scan)	保留时间 Rt (min.)	化合物 Compounds	含量 content (%)	鉴定方法 Methods of identification
1	(357)	5:57	α -蒎烯 α -pinene	1.13	GC-MS
2	(375)	6:15	莰烯 camphene	0.01	GC-MS
3	(406)	6:46	香桉烯 sabinene	0.10	GC-MS
4	(427)	7:07	月桂烯 myrene	2.04	GC-MS
5	(447)	7:27	α -松油烯 α -terpinene	0.22	GC-MS
6	(463)	7:43	罗勒烯 ocimene	0.21	GC-MS
7	(499)	8:19	对聚伞花素 p-cymene	1.59	GC-MS
8	(506)	8:26	枞油烯 sylvestrene	5.71	GC-MS
9	(508)	8:28	β -水芹烯 β -phellandrene	3.11	GC-MS
10	(604)	10:04	未鉴定 unidentified	0.03	GC-MS
11	(621)	10:21	未鉴定 unidentified	0.30	GC-MS
12	(637)	10:37	芳樟醇 linalool	0.45	GC-MS
13	(811)	13:31	薄荷酮 menthone	51.09	GC-MS,NMR
14	(824)	13:44	异薄荷酮 isomenthone	7.95	GC-MS,NMR
15	(838)	13:58	(+)-新薄荷醇 (+)-neomenthol	19.42	GC-MS,NMR
16	(841)	14:01	未鉴定 unidentified	0.67	GC-MS
17	(852)	14:12	未鉴定 unidentified	0.15	GC-MS
18	(865)	14:25	薄荷醇 menthol	1.52	GC-MS
19	(867)	14:27	α -松油醇 α -terpineol	0.33	GC-MS
20	(917)	15:17	未鉴定 unidentified	0.58	GC-MS
21	(927)	15:27	香茅醇 citronellol	0.07	GC-MS
22	(966)	16:06	桔萜醛 cuminaldehyde	0.10	GC-MS
23	(967)	16:07	未鉴定 unidentified	0.14	GC-MS
24	(1009)	16:49	胡椒酮 piperitone	0.54	GC-MS
25	(1045)	17:25	乙酸薄荷酯 menthyl acetate	0.15	GC-MS
26	(1072)	17:52	乙酸二氢葛缕酯 dihydroarvyl acetate	0.03	GC-MS
27	(1099)	18:19	未鉴定 unidentified	1.03	GC-MS
28	(1101)	18:21	乙酸薄荷酯 menthyl acetate	0.79	GC-MS
29	(1129)	18:49	乙酸薄荷酯 menthyl acetate	0.02	GC-MS
30	(1228)	20:28	乙酸香茅酯 citronellyl acetate	0.12	GC-MS
31	(1256)	20:56	乙酸香叶酯 geranyl acetate	0.07	GC-MS
32	(1417)	23:37	β -丁香烯 β -caryophyllene	0.01	GC-MS
33	(1821)	30:21	未鉴定 unidentified	0.15	GC-MS
34	(1832)	30:32	未鉴定 unidentified	0.08	GC-MS
35	(2056)	34:16	未鉴定 unidentified	0.02	GC-MS
36	(2057)	44:17	邻苯二甲酸二丁酯 dibutyl phthalate	0.03	GC-MS
37	(2996)	49:56	未鉴定 unidentified	0.03	GC-MS

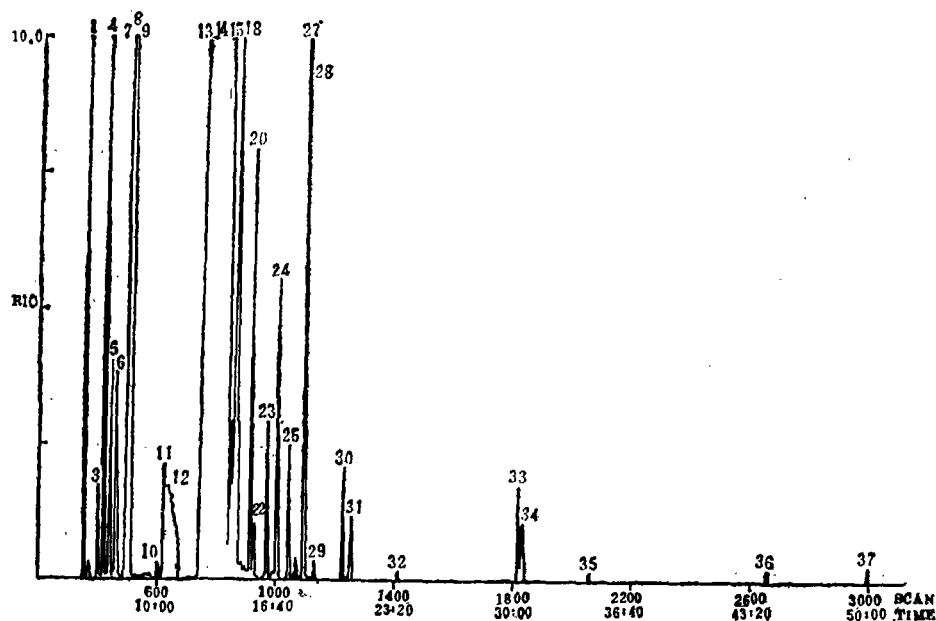


图1 满天香精油的总离子流图

Fig.1 Diagram of ion current of the essential oil from *M. tetramera*

表2 满天香精油主成分的质谱数据

化合物(峰号)	质谱数据(EI, 70 eV), m/z(%)
薄荷酮 (13)	154(M ⁺ , 32), 139(33), 112(81), 97(32), 83(28), 69(85), 56(40), 55(64), 41(100)
异薄荷酮 (14)	154(M ⁺ , 34), 139(30), 112(100), 97(36), 84(23), 69(70), 56(28), 41(58)
(+)-新薄荷醇(15)	156(M ⁺ , 7), 138(28), 123(15), 95(44), 81(44), 71(100), 55(32), 41(42)

表3 满天香精油主成分的¹³C NMR化学位移δ(ppm, CDCl₃)

Carbon	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
薄荷酮	211.4	55.6	27.7	33.7	35.1	50.5	25.7	18.4	20.8	21.9
异薄荷酮	213.4	56.8	26.6	29.3	33.9	47.8	26.4	20.5	20.8	19.5
(+)-新薄荷醇	67.1	47.9	23.9	35.0	28.9	42.6	25.5	20.5	20.8	22.1

样品经色谱/质谱分析, 所得各组分峰的质谱数据, 输入使用 INOC_S 数据系统的计算机, 并通过 NIH/EPA/MSDC 计算机谱库(美国国家标准局谱库 NBB Library) 进行检索, 并查阅有关质谱资料^[9,10] 进一步加以确定。主要化合物及其构型还用 ¹H NMR、¹³C NMR 再进一步确定^[12], 并以化学反应作辅助鉴定。

同时应用归一化法, 通过总离子流图, 计算各组分的百分含量。

结果与讨论

满天香精油经毛细管气相色谱/质谱/计算机联用仪分析, 总离子流图见图1。共定量检出37个组分, 结合¹H NMR、¹³C NMR数据, 鉴定了其中的26个组分, 占精油总量的97.4%; 主成分为薄荷酮、异薄荷酮和(+)-新薄荷醇, 占总组分的78.46% (见表1)。主成分的质谱数据见表2, 从精油的¹³C NMR谱参照有关文献^[6, 11, 12]归属的化学位移数据见表3。以上光谱数据与文献值基本一致^[6, 9-12]。

对精油作¹H NMR分析, 在 δ 0.7—1.1及1.2—2.4 ppm之间有两组主信号, 在 δ 2.4—7.5 ppm间的信号很小, 而在 δ 7.5 ppm以上无信号, 说明萜烯类或醛类不是该精油的主成分, 与已报道的九里香属各种植物精油的成分不同^[2-6], 而与薄荷酮和薄荷醇作为满天香精油主成分的鉴定结果相符。

另外, 满天香精油与2,4-DNP试剂反应, 生成大量黄色沉淀, 重结晶得针状体, mp. 142—144℃, 进一步证明了薄荷酮作为主成分的存在^[13]。

满天香 (*M. tetramera*) 经鉴定与豆叶九里香 (*M. euchrestifolia*) 同种^[2]。云南产干只眼与广西产豆叶九里香精油成分相似^[3, 4], 应为同种植物。我们的研究表明, 广西龙州产满天香与上述植物是不同的种, 这一问题值得植物分类专家探讨。

综上所述, 薄荷酮和薄荷醇作为芸香科九里香属植物精油的主成分为首次报道^[3, 4, 6, 7]。广西龙州产满天香是一种富含薄荷酮和薄荷醇的新资源植物。本研究结果对植物分类及满天香的进一步开发利用有重要的价值。

致谢 承中国科学院昆明植物所植化室仪器组喻学俭同志协作GC/MS/DS。广西植物研究所分类室韦发南副研究员鉴定植物标本。

参 考 文 献

- (1) 全国中草药汇编编写组, 1978: 全国中草药汇编, 下册。人民卫生出版社, 89—90。
- (2) 毕培曦、江润祥等, 1986: 国产芸香科九里香属化学分类。植物分类学报, 24(3): 186—192。
- (3) 纪晓多等, 1983: 豆叶九里香挥发油化学成分的研究。药学学报, 18(8): 628—629。
- (4) 戴云华等, 1986: 不同产地的干只眼精油化学成分的比较研究。云南植物研究, 8(4): 477—481。
- (5) 朱亮锋, 陆碧瑶等, 1988: 芳香植物及其化学成分。海南人民出版社, 71—76。
- (6) 龚运淮, 1986: 天然有机化合物的¹³C核磁共振化学位移。云南科技出版社, 58。
- (7) C. A., Vol. 76—112, 113(No. 1, 3, 5), 1972—1990。
- (8) K. Bauer, 1985: Common Fragrance and Flavor Materials, 38—39。
- (9) Heler, S. R., 1980: EPA/NIH/Mass Supplement 1。
- (10) Heler, S. R., 1978: EPA/NIH/Mass Spectral, Vols. 1—2。
- (11) E. Breitmaier, G. Haas, W. Voelter, 1979: Atlas of Carbon-13 NMR Data, Vols. 1—2。
- (12) V. Formacek, K-H. Kubeczka, 1982: ¹³C-NMR analysis of essential oils, in "Aromatic Plants" (N. Margaris et al. ed), 177—181。
- (13) Simonsen, Owen, 1953: The Terpenes, 2nd ed., Vol. 1, 314—315,

STUDIES ON CHEMICAL CONSTITUENTS OF THE ESSENTIAL OIL FROM MURRAYA TETRAMERA

Xie Yunchang, Liu Shaohua and Cheng Juying
(Guangxi Institute of Botany, Guilin 541006)

Abstract This paper shows the chemical constituents of the essential oil from *Murraya tetramera* Huang, which grows in Longzhou county of Guangxi. The properties of the essential oils were determined as follows: the yield of the essential oil is 3.0-3.3%; the physical properties of the oil are d_{20}^{20} 0.9030, n_D^{20} 1.4595, $[\alpha]_D^{11}$ 1.23. By the methods of capillary GC/MS/DS, ^1H NMR and ^{13}C NMR, 37 components were detected quantitatively and 26 of them were identified which making up about 97.4% of the total oil. Major components are: menthone (51.09%), isomenthone (7.95%), (+)-neomenthol(19.42%), sylvestrene(5.71%), β -phellandrene(3.11%), myrene(2.04%), menthol(1.52%), etc. The plant is a new resource plant rich in menthone and menthol.

Key words Rutaceae; *Murraya tetramera*; essential oil; menthone; menthol