

罗汉松叶精油化学成分的研究*

苏应娟¹ 王 舷² 张宏达²

(1 中国科学院武汉植物研究所 武汉 430074)

(2 中山大学生命科学学院 广州 510275)

A STUDY ON CHEMICAL CONSTITUENTS OF ESSENTIAL OIL FROM *PODOCARPUS MACROPHYLLUS*

Su Yingjuan Wang Ting Zhang Hongda

(1 Wuhan Institute of Botany, The Chinese Academy of Sciences Wuhan 430074)

(2 School of Life Sciences, Zhongshan University Guangzhou 510275)

关键词 罗汉松, 精油, 化学分类

Key words *Podocarpus macrophyllus*, Essential oil, Chemotaxonomy

罗汉松(*Podocarpus macrophyllus*)属罗汉松科(*Podocarpaceae*)罗汉松属(*Podocarpus*)。罗汉松叶的精油成分目前尚未见报道。为了从化学分类上对罗汉松科的系统学研究提供依据,本文对罗汉松叶的精油成分进行了分析。

1 材料和方法

(1) 实验材料取自中山大学校园内。将叶切碎进行水蒸气蒸馏,用二氯甲烷萃取,分出油层并以无水硫酸钠干燥,挥去二氯甲烷,得淡黄色液体,得油率为0.03%。

(2) 气相色谱-质谱-计算机联用条件

HPGC5980型气相色谱仪:HP-1型色谱柱,柱长12m,内径0.2mm;柱温90—240℃,每分钟升温8℃;载气:氦气,柱前压50kPa;进样量1.0 μl。

HP5988A型质谱仪:电离方式EI,电子能量70eV,离子源温度240℃,连接线温度260℃,进样方式GC,扫描范围28—350a.m.u。

2 实验结果

罗汉松叶精油的气相色谱-质谱分析的总离子流色谱图与标准质谱图对照^(1—3),并用仪器配备的标准质谱计算机谱库检索归一化计算,得到30个组分的化学成分和相对含量(表1)。

3 讨论

罗汉松科是裸子植物中的一个重要科,在研究穗花杉属(*Amentotaxus*)、红豆杉科(*Taxaceae*)和三

收稿日:1994-09-04,修回日:1995-04-06

* 广东省自然科学基金资助项目。中国广州分析测试中心协助完成部分测试工作,特表谢意!

尖杉科(Cephalotaxaceae)的系统位置及亲缘关系方面起着重要的作用。

表1 罗汉松叶精油分析鉴定结果

Table 1 Analytical results of the essential oil of *Podocarpus macrophyllus* leaves

| 峰号 Peak No. | 化合物名称 Compounds | 分子式 Molecular formula | 分子量 Molecular weight | 相对含量 Relative content(%) |
|-------------------|--|--|----------------------------|--------------------------------|
| 1 | 3-Hexene-1-ol(Z) | C ₆ H ₁₂ O | 100 | 1.32 |
| 2 | Benzene ethyl | C ₈ H ₁₀ | 106 | 0.30 |
| 3 | Hexanoic acid | C ₆ H ₁₂ O ₂ | 116 | 0.40 |
| 4 | 1-Nonene-3-ol | C ₉ H ₁₈ O | 142 | 0.81 |
| 5 | Benzene methanol | C ₇ H ₈ O | 108 | 1.17 |
| 6 | Benzene methanol, α -... α -dimethyl | C ₉ H ₁₂ O | 136 | 0.14 |
| 7 | Benzeneethanol | C ₈ H ₁₀ O | 122 | 0.13 |
| 8 | Nonanoic acid | C ₉ H ₁₈ O ₂ | 158 | 0.28 |
| 9 | Benzoic acid,2-hydroxy methyl ester | C ₈ H ₈ O ₃ | 152 | 0.11 |
| 10 | Naphthalene | C ₁₀ H ₈ | 128 | 0.76 |
| 11 | 1,2-Benzisothiazole | C ₇ H ₅ NS | 135 | 0.15 |
| 12 | 1H-Cyclopenta[1,3]cyclopropane[1,2]benzene,3a,3b,4,5,6,7-hexahydro-3,7-dimethyl-4-(1-methylethyl),(3aa,3ba,4a,7 β ,7aR-(-) | C ₁₅ H ₂₄ | 204 | 0.34 |
| 13 | Tricyclo[4,4,0,0 ^{2,7}]dec-3-ene,1,3-dimethyl-8-(1-methylethyl) | C ₁₅ H ₂₄ | 204 | 0.65 |
| 14 | Cyclohexane,1-ethenyl-1-methyl-2,4-bis(1-methylethylene)-[1S-(1 α ,2 β ,4 β)] | C ₁₅ H ₂₄ | 204 | 0.64 |
| 15 | Bicyclo[7.2.0]undec-4-ene,4,11,11-trimethyl-8-methylene | C ₁₅ H ₂₄ | 204 | 3.56 |
| 16 | 1H-Cycloprop[e]azulene, decahydro-1,1,7-trimethyl-4-methylene-[1aR-(1 α ,4 α β ,7 α ,7 β ,7ba)] | C ₁₅ H ₂₄ | 204 | 0.44 |
| 17 | 1,4,8-Cycloundecatriene,2,6,6,9-tetramethyl-(E,E,E) | C ₁₅ H ₂₄ | 204 | 0.93 |
| 18 | Naphthalene,1,2,3,4,4a,5,6,8a-octahydro-7-methyl-4-methylene-1-(1-methylethyl)-(1 α ,4 α ,8 α) | C ₁₅ H ₂₄ | 204 | 0.17 |
| 19 | Unidentified | — | — | — |
| 20 | Cyclohexane,1-ethenyl-1-methyl-2-(1-methylethylene)-4-(1-methylethylidene) | C ₁₅ H ₂₄ | 204 | 0.86 |
| 21 | Unidentified | — | — | 0.31 |
| 22 | Unidentified | — | — | 1.60 |
| 23 | Unidentified | — | — | 1.86 |
| 24 | Cyclohexanol,3-ethenyl-3-methyl-2-(1-methylethylene)-6-(1-methylethyl),acetate,[1R-(1 α ,2 α ,3 β ,6 α)] | C ₁₇ H ₂₈ O ₂ | 264 | 0.58 |
| 25 | 1-Naphthalenol,decahydro-4a-methyl-8-methylene-2-(1-methylethyl)-,acetate,[1S-(1 α ,2 β ,4 α ,8 α)] | C ₁₇ H ₂₈ O ₂ | 264 | 0.69 |
| 26 | Unidentified | — | — | 0.24 |
| 27 | Unidentified | — | — | 1.58 |
| 28 | Unidentified | — | — | 0.48 |
| 29 | Unidentified | — | — | 0.67 |
| 30 | Unidentified | — | — | 0.35 |
| 31 | Unidentified | — | — | 0.42 |
| 32 | 2(1H)-Phenanthrenone,3,4,4a,9,10,10a-hexahydro-7-methoxyl-1,1,4a-trimethyl | C ₁₈ H ₂₄ O ₂ | 272 | 8.82 |
| 33 | Unidentified | — | — | 1.57 |
| 34 | 1,2-Benzenedicarboxylic acid bis(2-methoxyethyl)ester | C ₁₄ H ₁₈ O ₆ | 282 | 1.62 |
| 35 | Phenanthrene,7-ethenyl-1,2,3,4,4a,5,6,7,8,9,10,10a-dodecahydro-1,1,4a,7-tetramethyl | C ₂₀ H ₃₂ | 272 | 1.69 |

续表 1

| 峰号 Peak No. | 化合物名称 Compounds | 分子式 Molecular formula | 分子量 Molecular weight | 相对含量 Relative content(%) |
|-------------------|---|--|----------------------------|--------------------------------|
| 36 | 1-Naphthalenopropanol, α -... α -ethenyldecahydro-5,5,8a-tetra-methyl-2-methylene-{1S-[1 α (R $^+$),4 α β ,8 α]} | C ₂₀ H ₃₄ O | 290 | 0.88 |
| 37 | Kour-16-ene | C ₂₀ H ₃₂ | 272 | 23.62 |
| 38 | 2-Naphthalenamine, N-Phenyl | C ₁₆ H ₁₃ N | 219 | 0.52 |
| 39 | 2-Phenanthrenol, 4b, 5, 6, 7, 8, 8a, 9, 10-octahydro-4b, 8, 8-trimethyl-1-(1-methylethyl)-(4bs-trans) | C ₂₀ H ₃₀ O | 286 | 0.33 |
| 40 | 2-Phenanthrenol, 4b, 5, 6, 7, 8, 8a, 9, 10-octahydro-4b, 8, 8-trimethyl-1-(1-methylethyl)-(4bs-trans) | C ₂₀ H ₃₀ O | 286 | 0.59 |
| 41 | 1,2-Benzenedicarboxylic acid, diisooctyl | C ₂₄ H ₃₈ O ₄ | 390 | 0.51 |

穗花杉最早是被 Hance 归于罗汉松科罗汉松属的 1 个种——*Podocarpus argotaenia* (Hance), 此后的一百多年来, 其归类归属一直是分类学家反复争论的问题。从叶精油成分上穗花杉⁽⁴⁾与罗汉松相同成分较少, 主要是 1,2-苯二羧酸二异辛酯, 不支持 Hance 将穗花杉归属于罗汉松科的观点。

将罗汉松叶的精油成分与南方红豆杉⁽⁵⁾、三尖杉⁽⁶⁾叶的精油成分相比较, 发现罗汉松与南方红豆杉更相近一些, 主要相同成分是苯甲醇、苯乙醇、N-苯基-1-萘胺, 1,2-苯二羧酸二异辛酯。罗汉松与三尖杉相同成分亦较少, 主要是 1,2-苯二羧酸二异辛酯。

一般认为罗汉松科与红豆杉科、三尖杉科的亲缘关系较近。从叶精油成分上看, 似乎罗汉松科与红豆杉科的亲缘关系较三尖杉科的亲缘关系更近一些。

罗汉松叶精油成分的特点是萜类成分含量少, 已鉴定的 30 个成分中仅有 1 种是萜类成分——贝壳杉烯, 烃类占 13 种, 含氧化合物占 16 种。

参 考 文 献

- 1 Heller S R, Milne G W A. EPA/NIH Mass Spectral Data Base, Vol. 1-2, Washington, U. S: Government Printing Office, 1978
- 2 Japan Perfumer and Flavouring Association. Spectral Atlas of Terpenes and the Related Compounds. Tokyo: Hirokawa, 1973
- 3 Mesada Y. Analysis of Essential Oil by Gas Chromatography and Mass Spectrometry. Tokyo: Hirokawa, 1975
- 4 苏应娟, 王艇, 张宏达. 穗花杉叶精油化学成分的研究. 武汉植物学研究, 1995, 13(2): 188—192
- 5 王艇, 苏应娟, 张宏达. 南方红豆杉叶精油化学成分的研究. 武汉植物学研究, 1995, 13(2): 167—170
- 6 苏应娟, 王艇, 张宏达. 三尖杉叶精油化学成分的研究. 武汉植物学研究, 1995, 13(3): 280—282