

苹儿香菊精油化学成分研究

袁 萍 王国亮 朱信强 袁炎明

(中国科学院武汉植物研究所 武汉 430074)

提 要 苹儿香菊是菊科菊属植物中一个新的栽培品种,是一种新香料和观赏植物。用 GC/MS/DS 方法从其花的精油中鉴定了 26 个已知成分,占精油总量的 92.4%;并用 IR、¹HNMR、MS 从其精油中鉴定了一个属菊香系的主香成分——菊醇。

关键词 苹儿香菊, 精油, 菊醇

苹儿香菊 [*Dendranthema indicum* (L.) Des Moul cv. 'Aromaticum'] 为菊科菊属中一个新的栽培品种,多年生草本植物。其花色金黄,香气浓郁,菊花香中略带果香香韵,是提取香料及制作菊花饮料的原料,有良好的开发前景(中国科学院武汉植物研究所通过杭州植物园从浙江磐安引种栽培成功)。我们首次对其鲜花精油成分进行了分析鉴定,为该植物的化学分类及开发利用提供了科学资料。

1 材料和方法

1.1 苹儿香菊精油制备

苹儿香菊鲜花采于中国科学院武汉植物研究所药园。用常规水蒸汽蒸馏法结合石油醚萃取得到淡黄色透明精油,菊香气浓郁纯正。出油率 1.1%。

1.2 精油成分的分析鉴定

色谱条件:日本岛津 GC-9A 型气相色谱仪;CR-3A 数据处理机, FID 检测器;色谱柱 OV-101 石英毛细管柱, 0.25 mm×50 m; 柱温 70~200℃, 程序升温 4℃/min; 载气 N₂; 柱前压 1 kg/cm², 分流比 70:1。

GC/MS/DS 分析条件: 使用仪器为 VG7070E-HF 型; OV-101 石英毛细管柱为 0.25 mm×50 m; 柱温 60~250℃, 程序升温 4℃/min; 柱前压 1.5 kg/cm²; 载气 He; 流量 85 mL/min, 分流比 100:1; EI 离子源, 分辨率 1 000, 电子能量 70 eV。计算机使用 INCOS 系统, 通过 NIH/EPA/MSDC 谱库对质谱所分析各组分的数据进行检索, 并补充查阅有关质谱资料^[1~3]。

气相色谱保留指数实验:为进一步核对 GC/MS/DS 技术所得结果,我们用气相色谱保留指数法对部分成分进行了测定,所得结果与有关文献进行了比较^[1~5]。

1.3 菊醇的纯化和鉴定

用 251 型精密自动旋带分馏仪(美国 PE 公司生产)按常规法分馏,取其中具有强烈菊花香气馏份,再用 GC-9A 气相色谱仪不锈钢制备柱进行制备纯化。不锈钢柱 $4\text{ m} \times 0.3\text{ cm}$,柱温 $100\sim 200\text{ }^{\circ}\text{C}$,程序升温 $4\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 。根据保留时间切割样品峰得到一油状单体。 $\text{IR}_{\text{v}_{\text{max}}^{\text{KBr}}\text{cm}^{-1}}$: 3320, 3020, 1670, 790, 显示有羟基及环内双键。 $^1\text{H}\text{NMR}$ (200XL 型核磁共振仪, TMS 为内标, CDCl_3, δ): 0.87(3H, s), 1.53(3H, s), 1.63(3H, dd), 3.93(1H, q), 5.15(1H, m)。MS(VG7070E-HF 型): 70 eV, 分子离子峰为 152, 主要离子峰为 137, 121, 109, 93, 91, 81, 69, 55。

2 结果

苹儿香菊精油密度(d_{25})0.9214, 折射率(n_D^{26}) 1.4780, 旋光度($[\alpha]_D^{20}$) -15° 。

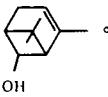
应用气相色谱法、GC/MS/DS 技术及气相色谱保留指数法鉴定出 26 个已知化合物成分(见表 1), 占精油总量的 92.4%, 其主要成分为反-菊醇(75%), 反-菊醇乙酸酯(5%), 顺-水合香桧烯(0.93%)。利用旋带分馏仪及制备气相色谱从其精油中分离纯化了一个结晶成分, 经 IR、 $^1\text{H}\text{NMR}$ 、MS 等波谱方法鉴定表明该单体为反-菊醇, 系菊香系的主要香成分, 其结构为 。

表 1 苹儿香菊精油成分

Table 1 Components of the essential oil from flowers of *Dendranthema indicum* (L.) Des Moul. cv. 'Aromaticum'

峰号 Peak No.	化合物名称 Compounds	保留指数 Retention index		相对含量(%) Relative content
		实测 Measured	文献 Literature	
1	Butanoic acid 2-methyl ester	904		0.15
2	2-butenoic acid 2-methyl ester	933		0.15
3	α -pinene	945	942	4.2
4	Butanoic 2-methyl,2-methyl propyl	952		0.16
5	Sabinene	977	976	0.71
7	β -pinene	985	981	0.21
8	Carnene-3	990		0.15
9	1,8-cineole	1 029	1 027	0.23
10	Cis-sabinene hydrate	1 069		0.93
11	Trans sabinene hydrate	1 083	1 087	0.13
12	(8)- α -menthene-9-ol	1 088		0.96
13	Chrysanthenone	1 126		0.26
14	Butanoic acid 2-methyl 2-methyl butyl ester	1 131		0.17
15	Isopulegol	1 149	1 145	0.22
16	Camphor	1 139	1 136	1.13
17	Cis chrysanthanol	1 194		0.25
18	Trans-chrysanthanol	1 209		75

续表1

峰号 Peak No.	化合物名称 Compounds	保留指数 Retention index		相对含量(%) Relative content
		实测 Experimental	文献 Literature	
21	Cis-chrysanthenyl acetate	1 264		0.21
22	Trans-chrysanthenyl acetate	1 273		5.0
23	Iso-bornyl acetate	1 281	1 279	0.39
25	Caryophyllene	1 428	1 428	0.63
26	Farnesene	1 458		0.43
29	Bicyclo(3.1.1),hept-2-ene,2,6 dimethyl-6-(4-methyl-buthyl)	1 494		0.38
30	1,3,6,10-dodecatetrene,3,7,11-trimethyl	1 511		0.16
31	α -bisabolene	1 522		0.18
32	Elemene	1 526		0.16

参 考 文 献

- 1 Heller S R, Milne Q W A. NIH/EPA/MASS Spectral Data Base. New York: U. S. Government Printing Office, 1978.
- 2 Takashi Akiyama, Yoshio Hirose, Yoshiyuki Hirose *et al.* Spectral Atlas of Terpenes and the Related Compounds. Tokyo: Hirokawa Publishing Company Inc, 1973.
- 3 Jennings W. Qualitative Analysis of Flavor and Fragrance Volatiles by Glass Capillary Gas Chromatography. New York: N. Y. Academic Press, 1980.
- 4 王国亮, 王金凤, 贾卫疆. 毛华菊净油化学成分研究. 武汉植物学研究, 1988, 6(2): 139~144.
- 5 王国亮, 王金凤, 贾卫疆. 神农香菊干花净油化学成分的研究. 武汉植物学研究, 1986, 4(1): 65~68.

STUDY ON CHEMICAL CONSTITUENTS OF THE ESSENTIAL OIL FROM *DENDRANTHEMA* *INDICUM*(L.) DES MOUL CV. 'AROMATICUM'

Yuan Ping Wang Guoliang Zhu Xinqiang Yuan Yanming

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

Abstract An aromatic ornamental plant, *Dendranthema indicum* (L.) Des Moul cv. 'Aromaticums' is a new cultivated variety of Compositae. 26 known compounds as 92.4% of essential oil from its flowers were identified by means of GC/MS/DS. Its main aromatic component was identified as chrysanthanol by means of IR, ¹HMNR and MS.

Key words *Dendranthema indicum* (L.) Des Moul cv. 'Aromaticum', Essential oil, Chrysanthanol