

八角枫挥发油化学成分研究

龚复俊¹ 王国亮¹ 张银华² 南 蓬¹ 袁 萍¹

(1 中国科学院武汉植物研究所 武汉 430074) (2 中国科学院水生生物研究所 武汉 430072)

提 要 八角枫是八角枫科八角枫属药用植物, 分布较广。用气相色谱/质谱/计算机联用技术(GC/MS/DS)分析了水蒸气蒸馏得到的八角枫挥发油, 鉴定出 59 种化学成分, 其主要成分为: 1, 8-桉叶素 (43.325%)、 β -侧柏烯 (10.713%)、丁香酚甲醚 (7.088%)、 α -松油醇 (7.017%)、 α -蒎烯 (5.830%) 等 5 种化合物。被鉴定的 59 种成分, 共占挥发油总量的 97.04%。

关键词 八角枫, 挥发油, 化学成分

八角枫 (*A. langium chinense* (Lour.) Hams.) 系八角枫科八角枫属植物, 广泛分布于湖北省^[1], 在珠江流域及长江流域各省区均有分布, 东南亚及非洲东部也有分布^[2]。近年的药理实验与临床实验证明, 其须根(白龙须)具有良好的肌肉松弛作用, 可单独或其他药物配合, 作为中药麻醉药, 用于多种外科手术^[3]。从须根中曾分离到多种生物碱成分, 如士-毒藜碱, 也称八角枫碱、新烟碱、加木碱^[3], 是松弛肌肉的活性成分。其叶子的化学成分曾经有人研究过, 主要含有 β -amyrin acetate, triacontanol 和 β -sitosterol 等生物碱类成分^[4], 但是其枝叶的挥发油成分至今未见报道。为此, 我们对八角枫枝叶的挥发油化学成分进行了鉴定。

1 材料与方法

1.1 八角枫枝叶挥发油制备

八角枫枝叶采自中国科学院武汉植物研究所武汉植物园。

挥发油的制备: 新采集的八角枫枝叶 1 kg, 切碎, 常压水蒸气蒸馏 6 h; 所得的油水混合物用 NaCl 饱和, 正戊烷多次萃取; 萃取液用无水 Na_2SO_4 干燥, 过滤, 蒸去溶剂即得浅黄色挥发油, 出油率为 0.6%。该挥发油物理常数为: d_{20}^{20} 0.963 2, n_D^{20} 1.471 8。

1.2 挥发油成分的分析鉴定

气相色谱仪分析条件 岛津 GC-9A 色谱仪, 并配有 C-R 3A 数据处理机。DB-5 弹性石英毛细管柱, 柱长 50 m, 内径 0.28 mm, 汽化温度 250 , 检测器 FID, 温度 260 , 线性程序升温, 初始温度 50 , 恒温 2 min, 升温速率 4 /min, 终止温度 240 , 恒温 10 min, 载气为高纯氮。

气相色谱/质谱联用仪 美国 HP 公司 HP 5790A 气相色谱仪与英国 VG 公司 VG 7070E-HF 双聚焦磁质谱联用仪。色谱条件: DB-5 弹性石英毛细管柱, 柱长 30 m, 内径 0.28 mm, 汽化温度 280 , GC/MS 接口温度 250 , 线性程序升温, 初始温度 50 , 恒温 2 min, 升温速率 6 /min, 终止温度 280 , 恒

收稿日: 1998-05-11, 修回日: 1999-05-12。第一作者: 男, 1964 年 4 月出生, 助理研究员, 从事资源植物化学方面的研究。

温 10 m in, 载气为高纯氦。质谱条件: 电子轰击离子源, 电子能量 70 eV, 离子源温度 200 , 扫描范围 40~ 800 am u, 扫描时间 1. 30 s, 分辨率 1 000, 加速电压 6 kV。北京 KYKY GC/MS/DS2 数据处理系统, 并附有南开大学 N KMA S 质谱数据库(约 50 000 张标准质谱图)供检索使用。

2 结果与讨论

八角枫挥发油中各组分的定量是从总离子流图中用峰面积归一化方法计算而得。其化学成分分析结果见表 1。此挥发油约有 86 种组分, 其中含量最高的是: 1, 8-桉叶素(43. 325%)、 β 侧柏烯(10. 713%)、丁香酚甲醚(7. 088%)、 α -松油醇(7. 017%)、 α -蒎烯(5. 830%)等 5 种化合物。一共鉴定了 59 种成分, 其含量共占挥发油总含量的 97. 04%。

单萜烃类化合物的鉴定: 单萜烃类化合物在植物挥发油中普遍存在, 常常有多种单萜烃类化合物存在于同一种挥发油中。它们互为异构体, 其质谱图非常相似, 难以用计算机检索进行定性。计算机可以

表 1 八角枫挥发油的 GC/MS 分析结果
Table 1 The GC/MS results of volatile oil from *A langium chinese*(Lour.)Ham s

扫描号 Scanning No	分子量 M. W.	分子式 Formula	化合物名称 Compound	面积(%) Area	扫描号 Scanning No	分子量 M. W.	分子式 Formula	化合物名称 Compound	面积(%) Area
292	136	C ₁₀ H ₁₆	1, 7, 7-Trimethyl-tricyclo [2, 2, 1, 0 ^{2, 6}]heptane	0. 006	571	168	C ₁₀ H ₁₆ O ₂	Diisphenol	0. 169
295	136	C ₁₀ H ₁₆	α -Thujene(b. p. 151~ 153)	1. 219	584	162	C ₁₀ H ₁₆ O ₂	Safrrole(b. p. 232~ 234)	1. 187
303	136	C ₁₀ H ₁₆	α -Pinene(b. p. 156)	5. 830	587	150	C ₁₀ H ₁₄ O	Thymol(b. p. 232)	0. 116
312	134	C ₁₀ H ₁₄	2-Methylpropylbenzene	0. 024	594	150	C ₁₀ H ₁₄ O	Carvacrol(b. p. 236~ 237)	0. 433
317	136	C ₁₀ H ₁₆	Camphene(b. p. 160)	0. 795	597	156	C ₁₀ H ₂₀ O	Menthol(b. p. 212)	0. 243
326	106	C ₇ H ₆ O	Benzaldehyde	0. 017	605	170	C ₁₀ H ₁₆ O ₂	2-Hydroxymenthone	0. 311
339	136	C ₁₀ H ₁₆	Sabinene(b. p. 163~ 165)	10. 713	609	152	C ₁₀ H ₁₆ O	γ -Terpinen-7-ol	0. 043
343	136	C ₁₀ H ₁₆	β -Pinene(b. p. 164~ 165)	3. 943	627	168	C ₁₀ H ₁₆ O ₂	3-Isopropyl-6-oxo-2-heptenal	0. 104
349	136	C ₁₀ H ₁₆	β -Myrcene(b. p. 167)	0. 941	644	170	C ₁₀ H ₁₆ O ₂	Trans-sobrerol	0. 144
353	152	C ₁₀ H ₁₆ O	2, 3-Dehydro-1, 8-cineole	0. 015	654	178	C ₁₁ H ₁₄ O ₂	Eugenol methyl ether (b. p. 254~ 255)	7. 088
364	136	C ₁₀ H ₁₆	2-Carene(b. p. 167~ 168)	0. 111	675	168	C ₁₀ H ₁₆ O ₂	8-Hydroxycarvotanacetone	0. 150
375	136	C ₁₀ H ₁₆	α -Terpinene(b. p. 173~ 175)	0. 260	682	182	C ₉ H ₁₀ O ₄	Methyl vanillate (b. p. 285~ 287)	0. 126
383	134	C ₁₀ H ₁₄	p-Cymene	4. 854	701	182	C ₉ H ₁₀ O ₄	Methyl isovanillate	0. 066
391	154	C ₁₀ H ₁₆ O	1, 8-Cineole	43. 325	704	166	C ₉ H ₁₀ O ₃	Veratraldehyde	0. 243
409	154	C ₁₀ H ₁₆ O	4-Thujol	0. 426	713	178	C ₁₁ H ₁₄ O ₂	Isoeugenol methyl ether (b. p. 270)	0. 120
417	154	C ₁₀ H ₁₆ O	cisp-2-Menthen-1-ol	0. 180	730	176	C ₁₂ H ₁₆ O	2-(2-Methoxy-1-propenyl)-1, 4-dimethylbenzene	0. 110
433	154	C ₁₀ H ₁₆ O	3-Thujol	0. 134	746	208	C ₁₂ H ₁₆ O ₃	α -Asarone	0. 058
434	132	C ₁₀ H ₁₂	3, 5-Dimethylstyrene	0. 130	752	204	C ₁₅ H ₂₄	Elemene	0. 042
439	154	C ₁₀ H ₁₆ O	Linalol	0. 073	773	220	C ₁₅ H ₂₆ O	Spathulenol	0. 065
452	134	C ₁₀ H ₁₄	1, 3, 8-p-Menthatriene	0. 035	787	192	C ₁₁ H ₁₂ O ₃	3-(3, 4-Dimethoxyphenyl)-2-propenal	0. 019
472	134	C ₉ H ₁₀ O	Benzenepropanal	0. 030	800	204	C ₁₅ H ₂₄	α -Cubebene	0. 140
477	152	C ₁₀ H ₁₆ O	Pinocarveol	0. 037	815	222	C ₁₅ H ₂₆ O	Elemol	0. 064
482	152	C ₁₀ H ₁₆ O	Camphor	0. 044	873	192	C ₁₁ H ₁₂ O ₃	3-(3, 4-Dimethoxyphenyl)-2-propenal	0. 363
496	154	C ₁₀ H ₁₆ O	Myrcen-2-ol	1. 070	912	210	C ₁₁ H ₁₄ O ₄	3, 4, 5-Trimethoxyacetophenone	0. 012
498	154	C ₁₀ H ₁₆ O	Isoborneol	0. 037	918	278	C ₁₆ H ₂₂ O ₄	Diisobutyl phthalate	0. 188
505	154	C ₁₀ H ₁₆ O	Terpinen-4-ol	2. 520	937	260	C ₁₆ H ₃₂	2-Phenyltridecane	0. 024
515	154	C ₁₀ H ₁₆ O	α -Terpinol	7. 017	964	278	C ₁₆ H ₂₂ O ₄	Butyl isobutyl phthalate	0. 546
520	152	C ₁₀ H ₁₆ O	Myrtenal	0. 257					
530	150	C ₁₀ H ₁₄ O	Verbenone	0. 055					
538	168	C ₁₀ H ₁₆ O ₂	Ascaridole	0. 382					
547	150	C ₁₀ H ₁₄ O	Carvone	0. 132					
550	148	C ₁₀ H ₁₂ O	3, 4-Dimethylbenzeneacetone	0. 249					

对 α -蒎烯、苈烯和 β -蒎烯进行准确定性,而对其它单萜烃类化合物则给出多个检索结果(图 1),难以定性。我们根据同系物和同分异构体的气相色谱保留指数与沸点呈线性关系^[5,6]的原理,推导出单萜烃类化合物在非极性色谱柱上的流出顺序是按照其沸点从低到高先后流出的,将图 1 中与沸点从低到高顺序不相符合的结果舍去,得出正确的定性结果(见表 1 分子量为 136 的化合物)。

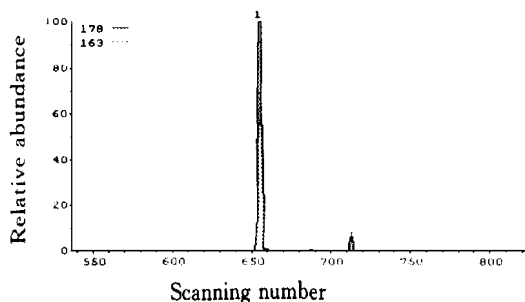


图 1 单萜化合物 m/z 136 质量色谱图

Fig. 1 The m/z 136 mass chromatogram of monoterpene

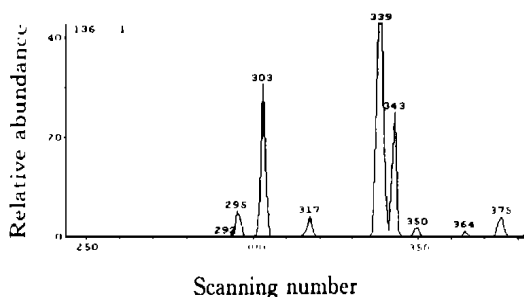


图 2 丁香酚甲醚和异丁香酚甲醚的 m/z 178 和 m/z 163 质量色谱图

Fig. 2 The m/z 178 and 163 mass chromatogram of Eugenol methyl ether and isoeugenol methyl ether

丁香酚甲醚和异丁香酚甲醚的定性: 丁香酚甲醚有一个异构体异丁香酚甲醚,两者的质谱图非常相似,难以定性。沸点数据为,丁香酚甲醚(b. p. 254~255) < 异丁香酚甲醚(b. p. 270),则丁香酚甲醚的保留指数小,先流出。我们将图 2 中峰 1 定为丁香酚甲醚,峰 2 定为异丁香酚甲醚。

参 考 文 献

- 1 郑重 湖北植物大全 武汉: 武汉大学出版社, 1993
- 2 中国科学院植物研究所主编 中国高等植物图鉴, 第 2 册 北京: 科学出版社, 1972 985
- 3 国家医药管理局中草药情报中心站 植物药有效成分手册 北京: 人民卫生出版社, 1985 51
- 4 Manandhar K, Manandhar M, Angala D. Chemical examination of the leaves of *Alangium chinense* J Nepal Chem Soc, 1981, 1(1): 97~99
- 5 Boneva S. Gas chromatographic retention indices for C6 alcohols on OV-101 and Carbowax 20m capillary columns Chromatographia, 1987, 23(1): 50~52
- 6 Bemjio J, Blanco C G, Diez M A et al. The chromatographic behavior of cycloolefins on stationary phases of different polarity. Prediction of their retention indices and boiling points Chromatographia, 1987, 23(1): 33~37

STUDY ON CHEMICAL CONSTITUENTS OF THE VOLATILE OIL OF ALANGIUM CHINENSE (LOUR) HAM S

Gong Fujun¹ Wang Guoliang¹ Zhang Yinhua² Nan Peng¹ Yuan Ping¹

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

(2 Institute of Hydrobiology, The Chinese Academy of Sciences Wuhan 430072)

Abstract The chemical compositions of the volatile oil from *Alangium chinense* (Lour.) Ham s grown in Wuhan Botany Garden were analyzed by GC/MS/DS technique. Fifty-nine components have been identified. The major components were 1, 8-Cineole (43.325%), Sabinene (10.713%), Eugenol methyl ether (7.088%), α -Terpinol (7.017%), α -Pinene (5.830%). The total content of above components is 97.04% of the volatile oil

Key words *Alangium chinense* (Lour.) Ham, Volatile oil, Chemical compounds