云 南 植 物 研 究 6(2):223—228, 1984
Acta Botanica Yunnanica

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)

丁靖垲* 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。广佈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：0.11%，比重 d_{22}^{22} 0.9766，折光率 n_D^{22} 1.1983，比旋度 $[\alpha]_D^{23} = -163°$。

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0.1μl，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1982年9月2日收到。

* 通讯联系人。

© 1994-2010 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

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%。

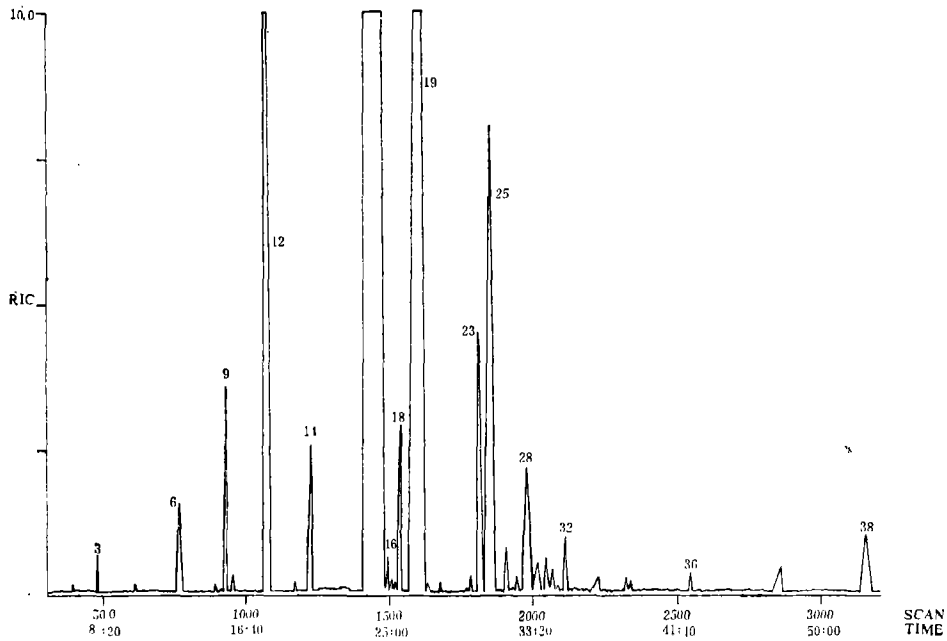


图1 杯菊精油总离子流图

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°C）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$\nu_{max}^{液膜}$：1512（强），1503（强），1648（强）和1450（强）cm^{-1}的吸收以及^1H NMR（$CDCl_3$）δ6.72，6.68（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δ6.72和6.68两个信号的裂分类型以及810，860cm^{-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δ3.79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〔δ2.20（3H，s，$=\overset{|}{C}-CH_3$）〕和一个异丙基〔δ3.30（1H，七重峰，J＝7Hz，$-CH\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}$）和1.21（6H，d，J＝7Hz，

© 1994-2010 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

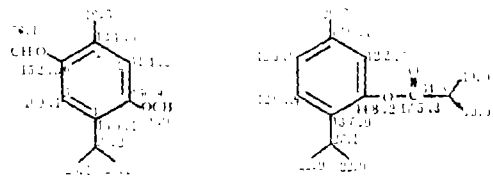
表 1　　杯菊精油的化学成分

峰号	化合物		保留时间（分:秒）	含量（%）	鉴定方法
№	中文名	英文名			
1	α-蒎烯	α-pinene	5:46	0.01	GC, MS
2	1-辛烯-3-醇	1-octen-5-o 1	6:33	0.02	MS
3	对一聚伞花素	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	枯茗酸	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-葎草烯	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	30:16	0.66	MS
24	戊酸百里香酯	thymyl valerate			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。

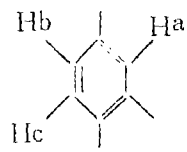
© 1994-2010 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved.　http://www.cnki.net

$-CH\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}$〕取代基，质谱测定结果为m/z：194（$M^+$），179（$M^+-CH_3$），164（$M^+-2\times CH_3$），149（$M^+-3\times CH_3$），136（164—CO），119，105，91，77。由以上光谱分析我们推定该化物合具有（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Savistky[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。

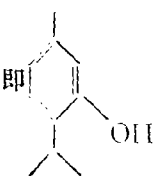


Ⅰ　　Ⅱ

化合物（Ⅱ）（色谱峰No：19）：无色油状液体，具芳香气味，d_{23}^{23} 0.9988，n_D^{23} 1.478，$[\alpha]_D\pm0°$。由质谱及^{13}C NMR的测定，其分子式推定为$C_{14}H_{20}O_2$（M^+220）。$\nu_{max}^{液膜}$1623，1576和1507cm^{-1}的红外吸收示（Ⅱ）为一芳环化合物。^1H NMR（$CDCl_3$）于δ6.78（1H，宽单峰Ha），7.00（1H，宽二重峰，J＝8Hz，Hb）和7.20（1H，二重峰，J＝8Hz，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〔δ2.30（3H，s，$=C-CH_3$）〕和一个异丙基〔δ2.75（1H 七重峰，J＝7Hz，$-CH\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}$）和1.19（6H，d，J＝7Hz，$-CH\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}$）〕。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〔δ2.90（1H，七重峰，J＝7Hz，$-CH\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}$）和1.33（6H，d，J＝7Hz，$-CH\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}$）〕信号的存在，说明了化合物Ⅱ中有一个异丁酰氧基（isobutyroxy）取代基。根据质谱测定结果（m/z）：220（M^+），205（M^+-CH_3），177（$M^+-CH\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}$），150（$M^+-\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}>C=C=O$，即



），135（基峰）（150—

© 1994-2010 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved.　http://www.cnki.net

CH_3), 105, 91, 77 (150—$CH\langle^{CH_3}_{CH_3}$), 71 (—$\overset{O}{\overset{\|}{C}}$—$CH\langle^{CH_3}_{CH_3}$), 43 (—$CH\langle^{CH_3}_{CH_3}$)

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）。

本项研究采用GC-1B气相色谱仪，SE-30柱，4mm × 3 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 "cyathoclol"; A new sesquiterpene alcohol isolated from the essentila 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。

© 1994-2010 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved.　http://www.cnki.net

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

© 1994-2010 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net