

## 挥发油提取后薄荷地上部分的化学成分

房海灵, 李维林<sup>①</sup>, 梁呈元, 张涵庆, 任冰如, 王小敏

[江苏省·中国科学院植物研究所(南京中山植物园), 江苏 南京 210014]

**Chemical constituents from above-ground part of *Mentha haplocalyx* after extracting volatile oil** FANG Hai-ling, LI Wei-lin<sup>①</sup>, LIANG Cheng-yuan, ZHANG Han-qing, REN Bing-ru, WANG Xiao-min (Institute of Botany, Jiangsu Province and the Chinese Academy of Sciences, Nanjing 210014, China), *J. Plant Resour. & Environ.* 2007, 16(2): 73-74

**Abstract:** Four chemical compounds, such as diosmin (I), 5,8,4'-trihydroxy-6,7-dimethoxyflavone (II), 5,7,3'-trihydroxy-4'-methoxyflavone (III), octacosanoic acid (IV), are isolated from draff of above-ground part of *Mentha haplocalyx* Briq. after extracting volatile oil by silica gel and sephadex LH-20 column chromatography methods, and the structures of these compounds are elucidated by <sup>1</sup>H-NMR, <sup>13</sup>C-NMR and ESI-MS. The compounds of I, II and III are firstly isolated from draff of *M. haplocalyx*.

**关键词:** 薄荷; 化学成分; 香叶木苷

**Key words:** *Mentha haplocalyx* Briq.; chemical constituent; diosmin

**中图分类号:** S567.23<sup>+</sup>5; R931.6 **文献标识码:** A **文章编号:** 1004-0978(2007)02-0073-02

中药薄荷为唇形科植物薄荷(*Mentha haplocalyx* Briq.)的干燥地上部分,又称接骨草、野薄荷。薄荷性凉味辛,具有疏散风热、清头目和透疹之功效,常用于治疗风热感冒、风温初起、头痛、目赤、喉痹、口疮、风疹、麻疹及胸肋胀闷等症<sup>[1]</sup>,且对消化、中枢、生殖及呼吸系统等有明显的药理作用<sup>[2]</sup>。在薄荷产区,通常将提取挥发油后的残渣废弃,对薄荷药材资源造成严重浪费。目前,对薄荷的研究主要集中在挥发油成分及其功效方面<sup>[3,4]</sup>,对薄荷中非挥发性成分的研究报道较少<sup>[5,6]</sup>。作者对提取挥发油后薄荷残渣的非挥发性化学成分进行了分离和鉴定,以期为中药薄荷的综合利用提供科学依据。

### 1 材料和方法

#### 1.1 材料

供试薄荷采自南京中山植物园种质资源圃,于2005年7月采集薄荷茎叶,阴干后置于阴凉处保存备用。

使用仪器有Buchi B-540型显微熔点测定仪(温度未经校正);Packard 1100 MSD型质谱仪;AVANCE-AV-500型核磁共振仪(TMS为内标)。

柱层析用硅胶(100~200目和200~300目)和薄层色谱用硅胶(GF254)均由青岛海洋化工厂生产;Sephadex LH-20由上海化学试剂采购供应站分装厂出品;95%乙醇、甲醇、氯仿、石油醚、醋酸乙酯及丙酮等试剂均为国产分析纯。

#### 1.2 方法

将已提取挥发油的薄荷残渣晾干,粉碎后称取10 kg,用95%乙醇加热回流提取3次,合并提取液,减压回收乙醇。浸膏加适量蒸馏水混悬后,依次用石油醚和醋酸乙酯进行萃取,得石油醚、醋酸乙酯和水3个部分。

醋酸乙酯部分共83 g,经硅胶柱层析,用石油醚:醋酸乙酯(V/V,1:10~10:1)和醋酸乙酯:甲醇(V/V,1:10~10:1)进行梯度洗脱,每个梯度洗脱至薄层层析检测无新成分流出时,换下一个梯度。每流份500 mL,共300个流份,合并为A、B、C3个部分。A部分(流份1~30,约2.7 g)依次经石油醚:醋酸乙酯(V/V,1:10~10:1)和醋酸乙酯:甲醇(V/V,1:10~10:1)梯度洗脱后得化合物IV(5 mg)。B部分(流份31~109)在醋酸乙酯中直接析出沉淀,重结晶后得化合物III(10 mg);剩余部分浓缩(约6 g)后,经硅胶柱层析,石油醚:醋酸乙酯(V/V,1:10~10:1)和醋酸乙酯:甲醇(V/V,1:10~10:1)梯度洗脱,再经Sephadex LH-20柱层析(甲醇洗脱),丙酮重结晶后得化合物II(21 mg)。C部分(流份110~300)在醋酸乙酯溶液中直接析出沉淀,重结晶后得化合物I(7 mg)。

取少量上述化合物,分别分成2份。一份用50%甲醇溶解,质谱仪测定相对分子质量;另一份用无水氘代二甲基亚砜(DMSO-d<sub>6</sub>)溶解,核磁共振仪测定核磁共振波谱(TMS为内标),其中<sup>1</sup>H-NMR及<sup>13</sup>C-NMR均在500 MHz下测定。

### 2 结果和讨论

化合物I:黄色无定形粉末,mp,279℃~281℃,盐酸镁粉反应呈阳性。ESI-MS *m/z* (Negative): 607 [M-H]<sup>-</sup>, 相

收稿日期: 2006-12-22

基金项目: 江苏省高技术研究项目(BG2003314和BG2005317)

作者简介: 房海灵(1983-),女,山西晋中人,硕士研究生,主要从事药用植物资源的研究。

<sup>①</sup> 通讯作者 E-mail: lwlcnbq@mail.cnbg.net

对分子质量 608。结合<sup>1</sup>H-NMR 和<sup>13</sup>C-NMR 波谱数据得知该化合物分子式为 C<sub>28</sub>H<sub>32</sub>O<sub>15</sub>。<sup>1</sup>H-NMR (DMSO-d<sub>6</sub>, 500 MHz, TMS): δ 3.90(3H, s, 4'-OCH<sub>3</sub>), 6.80(1H, s, 3-H), 6.75(1H, d, J=2.0 Hz, 6-H), 6.98(1H, d, J=2.0 Hz, 8-H), 7.10(1H, d, J=9.0 Hz, 6'-H), 7.83(1H, s, 2'-H), 7.17(1H, d, J=8.7 Hz, 5'-H), 9.05(1H, s, 3'-OH), 12.91(1H, s, 5-OH), 5.62(1H, d, J=7.1 Hz, 1''-glucose), 4.64(1H, br, s, 1''-rhamnose), 1.08(3H, d, J=5.8 Hz, rha-CH<sub>3</sub>)。<sup>13</sup>C-NMR (DMSO-d<sub>6</sub>, 125 MHz, TMS): δ 165.1(C-2), 104.0(C-3), 182.0(C-4), 159.0(C-5), 100.5(C-6), 164.0(C-7), 95.5(C-8), 162.4(C-9), 104.0(C-10), 118.0(C-1'), 114.10(C-2'), 146.0(C-3'), 148.0(C-4'), 112.3(C-5'), 128.0(C-6'), 55.7(4'-OCH<sub>3</sub>); 葡萄糖: 103.3(C-1''), 75.5(C-2''), 78.3(C-3''), 70.7(C-4''), 78.3(C-5''), 68.3(C-6''); 鼠李糖: 103.0(C-1'''), 72.7(C-2'''), 72.9(C-3'''), 76.2(C-4'''), 69.6(C-5'''), 17.8(C-6''')。以上数据与文献[7]对比后, 鉴定该化合物为香叶木苷(diosmin)。

化合物 II: 黄色粉末, mp: 249 °C ~ 252 °C, 盐酸镁粉反应呈阳性。ESI-MS m/z (Negative): 329 [M-H]<sup>-</sup>, 相对分子质量 330。结合<sup>1</sup>H-NMR 和<sup>13</sup>C-NMR 波谱数据得知该化合物的分子式为 C<sub>17</sub>H<sub>14</sub>O<sub>7</sub>。<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>-d<sub>6</sub>, 500 MHz, TMS): δ 3.91(3H, s, 6-OCH<sub>3</sub>), 3.94(3H, s, 7-OCH<sub>3</sub>), 6.82(1H, s, 3-H), 6.95(2H, d, J=8.7 Hz, 3', 5'-H), 7.90(2H, d, J=8.7 Hz, 2', 6'-H), 9.06(1H, s, 8-OH), 10.37(1H, s, 4'-OH), 12.51(1H, s, 5-OH)。<sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>-d<sub>6</sub>, 125 MHz, TMS): δ 163.9(C-2), 102.3(C-3), 182.5(C-4), 143.8(C-5), 134.1(C-6), 148.0(C-7), 132.0(C-8), 141.7(C-9), 106.0(C-10), 121.3(C-1'), 128.0(C-2'), 116.0(C-3'), 161.3(C-4'), 60.87(6-OCH<sub>3</sub>), 61.80(7-OCH<sub>3</sub>)。以上数据与文献[8]进行对比, 发现仅在 3'位少 1 个甲氧基, 其余部分与文献报道完全一致, 故鉴定该化合物为 5, 8, 4'-三羟基-6, 7-二甲氧基黄酮(5, 8, 4'-trihydroxy-6, 7-dimethoxyflavone)。

化合物 III: 浅黄色粉末, mp: 240 °C ~ 243 °C, 盐酸镁粉反应呈阳性。ESI-MS m/z (Negative): 299 [M-H]<sup>-</sup>, 相对分子质量 300。结合<sup>1</sup>H-NMR 和<sup>13</sup>C-NMR 波谱数据得知该化合物的分子式为 C<sub>16</sub>H<sub>12</sub>O<sub>6</sub>。<sup>1</sup>H-NMR (DMSO-d<sub>6</sub>, 500 MHz, TMS): δ 3.95(3H, s, 4'-OCH<sub>3</sub>), 6.90(1H, d, J=2.0 Hz, 6-H), 6.98(1H, d, J=2.0 Hz, 8-H), 6.76(1H, s, 3-H), 7.10(1H, d, J=8.7 Hz, 5'-H), 7.4(1H, d, J=2.1 Hz, 2'-H), 7.59(1H, dd, J=9.0 Hz, 1.9 Hz, 6'-H), 9.07(1H, s, 3'-OH), 10.37(1H, s, 7-OH), 12.51(1H, s, 5-OH)。<sup>13</sup>C-NMR (DMSO-d<sub>6</sub>, 125 MHz, TMS): δ 164.14(C-2), 106.0(C-3), 182.0(C-4), 157.3(C-5), 93.8(C-6), 161.4(C-7), 94.0(C-8), 163.9(C-9), 104.0(C-10),

119.0(C-1'), 113.0(C-2'), 148.0(C-3'), 152.0(C-4'), 112.3(C-5'), 123.0(C-6'), 55.7(4'-OCH<sub>3</sub>)。以上数据与文献[9]的报道一致, 故鉴定该化合物为 5, 7, 3'-三羟基-4'-甲氧基黄酮(5, 7, 3'-trihydroxy-4'-methoxyflavone)。

化合物 IV: 白色粒状结晶, mp: 86 °C ~ 88 °C。ESI-MS m/z (Negative): 423 [M-H]<sup>-</sup>, 相对分子质量 424, 分子式 C<sub>28</sub>H<sub>56</sub>O<sub>2</sub>。<sup>1</sup>H-NMR (DMSO-d<sub>6</sub>, 500 MHz, TMS): δ 0.89(3H, t, CH<sub>3</sub>), 1.25(48H, m, 24 × CH<sub>2</sub>), 1.62(2H, m, β-CH<sub>2</sub>), 2.32(2H, m, α-CH<sub>2</sub>)。以上数据与文献[10]的报道一致, 故鉴定该化合物为二十八烷酸(octacosanoic acid)。

从薄荷提取挥发油后的残渣中分离并鉴定出 4 种化合物, 其中香叶木苷、5, 8, 4'-三羟基-6, 7-二甲氧基黄酮和 5, 7, 3'-三羟基-4'-甲氧基黄酮(香叶木素)是首次从薄荷属植物中分离到的化合物。有研究表明, 香叶木苷副作用小, 对动脉、静脉及淋巴系统疾病具有综合作用疗效<sup>[11, 12]</sup>。因此, 对挥发油提取后的薄荷残渣进行综合利用具有很好的开发前景。

#### 参考文献:

- [1] 国家药典委员会. 中华人民共和国药典 2000 年版(一部) [M]. 北京: 人民卫生出版社, 2000. 310.
- [2] 梁呈元, 李维林, 张涵庆, 等. 薄荷化学成分及其药理作用研究进展[J]. 中国野生植物资源, 2003, 22(3): 9-12.
- [3] 李铁纯, 张捷莉. 薄荷精油化学成分的分析[J]. 鞍山师范学院学报, 2000(2): 89-91.
- [4] 魏兴国, 董岩. 春季采野生薄荷挥发油化学成分分析[J]. 德州学院学报, 2005, 21(4): 4-6.
- [5] 张援虎, 刘颖, 胡峻, 等. 薄荷中黄酮类成分的研究[J]. 中草药, 2006, 37(4): 512-514.
- [6] 曾建伟, 钱士辉, 吴锦忠, 等. 薄荷非挥发性成分研究[J]. 中国中药杂志, 2006, 31(5): 400-403.
- [7] Wagner H, Chari V M, Sonnebichler J, et al. <sup>13</sup>C-NMR-spektrum natürlich vorkommender flavonoide [J]. Tetrahedron Letters, 1976, 21: 1799-1802.
- [8] Jahan N, Malik A, Mahammad P. New flavonoid from *Mentha longifolia* [J]. Heterocycles, 2001, 55(10): 1951-1955.
- [9] 郑健, 赵东升, 范春林, 等. 留兰香中化学成分的分离与鉴定[J]. 中国中药杂志, 2002, 27(10): 749-751.
- [10] 胡幼华, 李瑜. 灰菴蒿化学成分研究[J]. 中国中药杂志, 1994, 19(3): 164-165.
- [11] 王静, 卢卫红, 王伟明, 等. 香叶木苷对尾鼠大鼠血液系统的作用[J]. 中医药学报, 2006, 34(2): 50-51.
- [12] Ho Y H, Foo C L, Seow C F, et al. Prospective randomized controlled trial of a micronized flavonoid fraction to reduce bleeding after hemorrhoidectomy [J]. Br J Surg., 1995, 82: 1034-1035.