



天然产物化学

# 萜类和挥发油

Terpenoids and volatile oils

# 一、萜的定义和分类

## 1. 定义

- 萜类化合物（Terpenoids）是一类骨架多样、数量庞大、生物活性广泛的一类重要的天然化学成分。从化学结构看，它是异戊二烯的聚合体及其衍生物，其骨架一般以五个碳为基本单位，少数也有例外。
- 凡是由甲戊二羧酸衍生、且分子式符合 $(C_5H_8)_n$ 通式的衍生物均称为萜类化合物，其烃类化合物常称之为萜烯。

## 2. 特点

(1) 开链萜烯具有 $(C_5H_8)_n$ 通式，碳原子数一般为5的倍数，而氢的比例多数不是8的倍数。

(2) 绝大多数萜类化合物为**含氧衍生物**，包括醇、醚、酮、酸、酯、内酯、亚甲二氧基等含氧基团。

(3) 有的萜类化合物以苷的形式存在，如环烯醚萜苷类成分；有的萜类化合物分子中含有氮原子，称为**萜类生物碱**，如乌头碱。

### 3. 分布

萜类化合物在自然界分布十分广泛，种类繁多，是各类天然物质中最最多的一类成分。据统计，1970年有萜类化合物10000余种，至1991年已超过22000种。

萜类存在最多的是种子植物，尤其是被子植物。

萜类化合物经常与树脂、树胶共生，与生物碱相排斥。

## 4. 生物活性

萜类化合物的生物活性也十分重要。如穿心莲(穿心莲内酯:抗菌痢); 青蒿(青蒿素:抗疟活性), 紫杉(紫杉醇:治疗卵巢癌、乳腺癌和肺癌)等。

## 5. 分类

(1) 萜类化合物主要还是沿用**经验异戊二烯法则**分类，即按照异戊二烯碳架的数目进行分类。

(2) 同时根据各萜类分子结构中碳环的有无和数目的多少，进一步分为：链萜、单环萜、双环萜、三环萜、四环萜等。

(3) 萜类多是含氧衍生物，所以萜类化合物又可分为醇、醛、酮、羧酸、酯及苷等萜类。

## 萜类化合物的分类及分布

分 类	碳原子数	通式 (C <sub>5</sub> H <sub>8</sub> ) <sub>n</sub>	存 在
半 萜	5	n=1	植物叶
单 萜	10	n=2	挥发油
倍 半 萜	15	n=3	挥发油
二 萜	20	n=4	树脂、苦味质、植物醇
二倍半萜	25	n=5	海绵、植物病菌，昆虫代谢物
三 萜	30	n=6	皂苷、树脂、植物 乳汁
四 萜	40	n=8	植物胡萝卜素
多 聚 萜	~7.5×10 <sup>3</sup> 至 ~3×10 <sup>5</sup>	(C <sub>5</sub> H <sub>8</sub> ) <sub>n</sub>	橡胶、硬橡胶

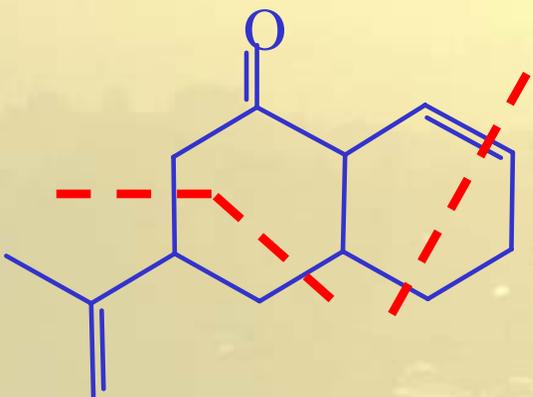
## 二、萜类的生源途径

### 1. 经验异戊二烯法则

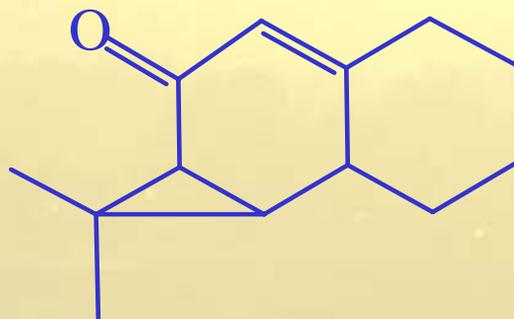
自然界中萜类化合物的结构研究发现，绝大多数萜类物质可以看作是由异戊二烯首尾相连形成的聚合体。

认为自然界存在的萜类化合物都是由异戊二烯衍变而来，是异戊二烯的聚合体或衍生物，并以是否符合异戊二烯法则作为判断萜类物质的一个重要原则。

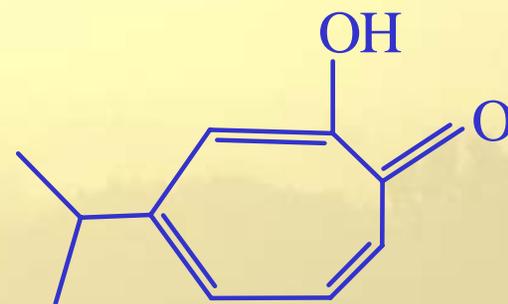
- 后来发现有许多萜类化合物的碳架结构无法用异戊二烯的基本单元来划分；



艾里木酚酮



土青木香酮



扁柏酚

- 当时在植物的代谢过程中也很难找到异戊二烯的存在。

## 2. 生源异戊二烯法则

生源异戊二烯法则的基本理论是：萜类化合物的形成起源于生物代谢的最基本的物质葡萄糖；葡萄糖在酶的作用下产生乙酸，三分子的乙酸经生物合成产生甲戊二羧酸（MVA），甲戊二羧酸被认为是萜类形成的真正的基本单元；甲戊二羧酸经高能的三磷酸腺苷（ATP）作用生成甲戊二羧酸焦磷酸酯，再经脱羧、脱水形成焦磷酸异戊烯酯，焦磷酸异戊烯酯可互变异构化为焦磷酸 $\gamma$ 、 $\gamma$ -二甲基烯丙酯，这两个化合物被认为是萜类成分在生物体内形成的真正前体，即生物体内的“活性异戊二烯法则”物质。

根据生源异戊二烯法则，各类萜类化合物的生物合成途径如下：

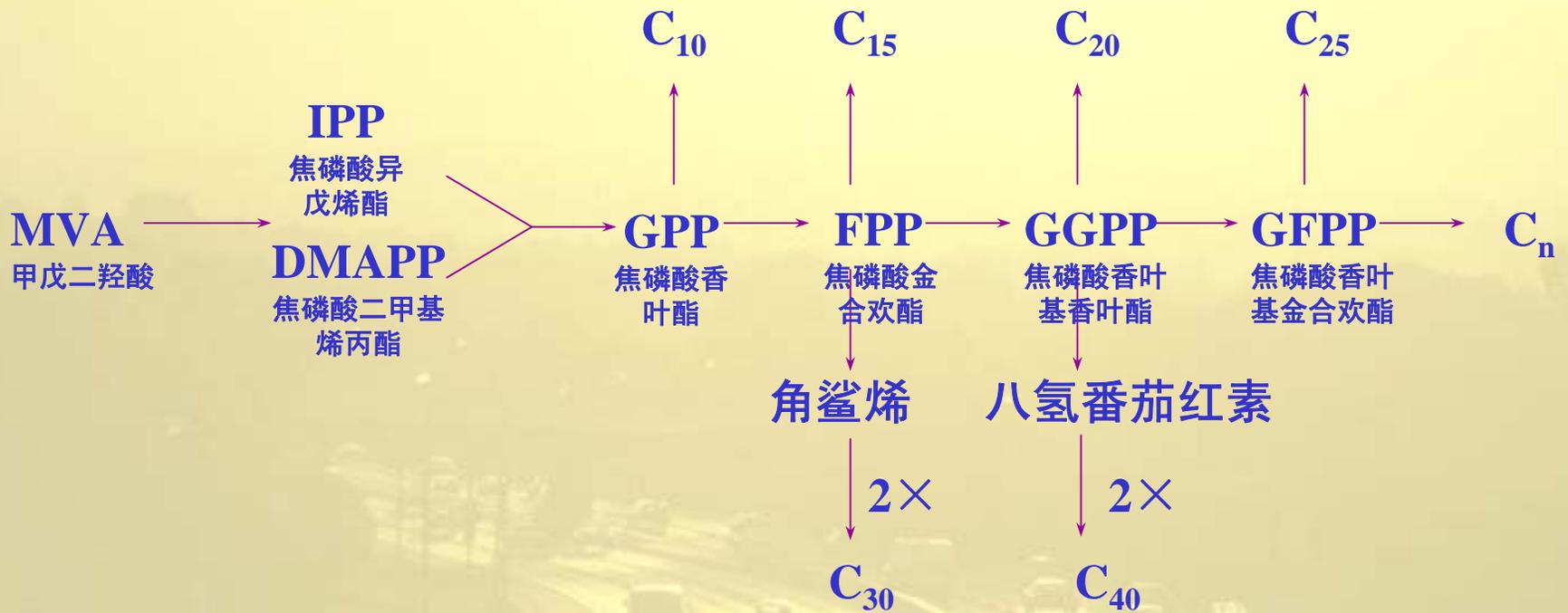


图9-1 萜类化合物生物合成的中心途径

## 几种不符合异戊二烯法则的情况

- 少数萜类结构不符合异戊二烯法则，是因为在转变过程中产生异构化或发生降解反应的结果。
- 天然的异戊二烯属半萜类(hemiterpenoids)，可在植物的叶绿体中形成，虽广泛存在，但其量极微，其生源途径尚不清楚。

■自然界常有一些半萜结合在非萜类化合物结构的母核上，形成异戊烯基或异戊基支链，而成为一种混杂的萜类化合物，多见于黄酮和苯丙素类化合物中。

## 三、萜类的结构类型及重要代表物

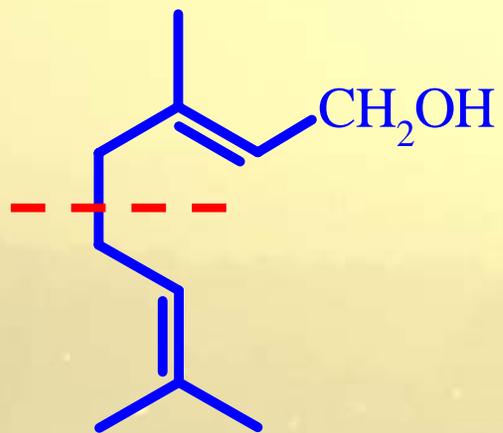
### (一) 单萜

单萜类是由2个异戊二烯单位构成、含10个碳原子的化合物及其衍生物，典型单萜的分子式为 $C_{10}H_{16}$ ，有3个不饱和度。可形成链状单萜、单环单萜、双环单萜等结构。

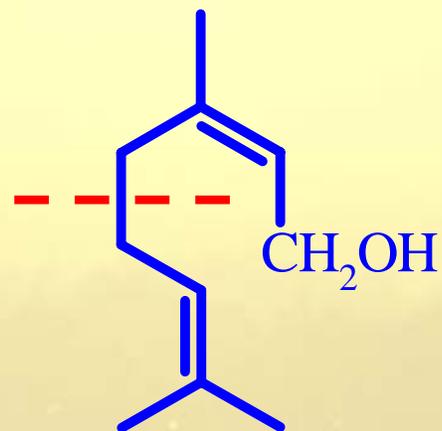
## 单萜的分布

广泛分布于高等植物的腺体、油室和树脂道等分泌组织中，是植物挥发油的主要组成成分，在昆虫激素及海洋生物中也有存在。

# 1. 链状单萜

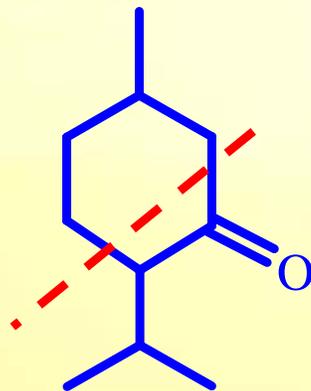


香叶醇：抗菌

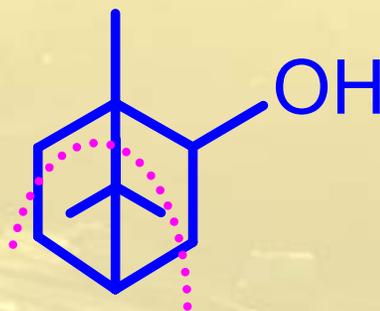


橙花醇

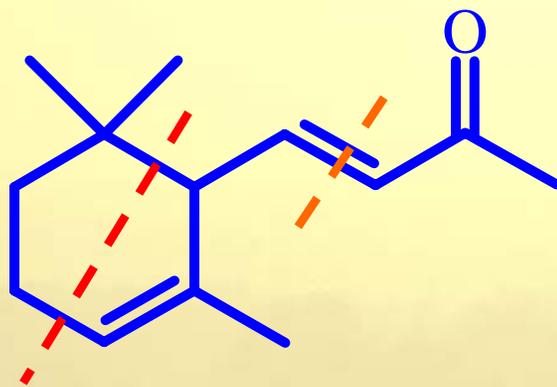
## 2. 环状单萜



薄荷酮：平喘、止咳、抗菌



龙脑（俗称：冰片）：发汗、兴奋、镇静、驱虫



$\alpha$ -紫罗兰酮 : 香料

### 3.卓酚酮

卓酚酮类化合物是一类变形的单萜，它们的碳架不符合异戊二烯法则，具有如下的特性：

(1)卓酚酮具有芳香化合物性质，具有酚的通性，也显酸性，其酸性介于酚类和羧酸之间，即酚 < 卓酚酮 < 羧酸。

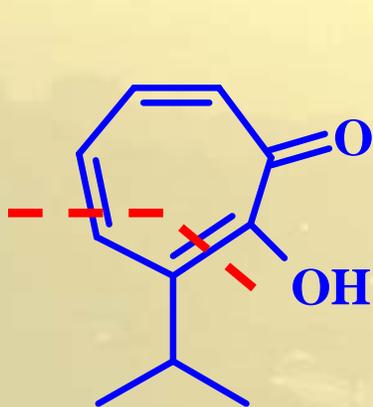
(2)分子中的酚羟基易于甲基化，但不易酰化。

(3)分子中的羰基类似于羧酸中的羰基的性质，但不能和一般的羰基试剂反应。IR：羰基（1600-1650  $\text{cm}^{-1}$ ）、羟基（3100-3200 $\text{cm}^{-1}$ ）较一般化合物中的羰基略有区别。

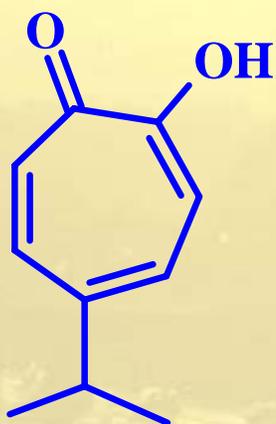
(4)能与多种金属离子形成络合物结晶体，并显示不同颜色，以资区别。如铜络合物为绿色结晶，铁络合物为赤红色结晶。

**分布：**卓酚酮类化合物存在于真菌的代谢产物；柏科的心材。

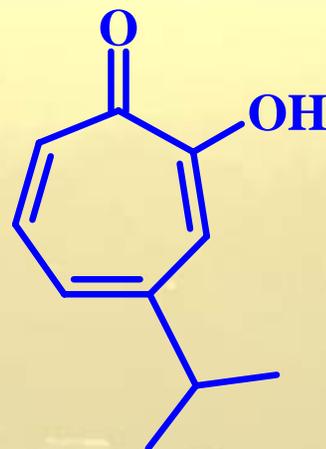
**活性：**抗真菌，但同时多有毒性。



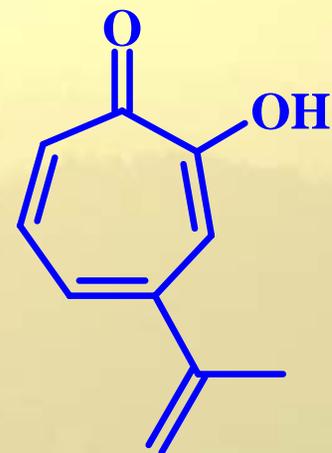
$\alpha$ -崖柏素



$\gamma$ -崖柏素



$\beta$ -崖柏素



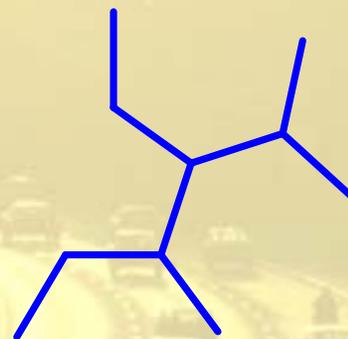
$\beta$ -dolabrin

## 4. 环烯醚萜

环烯醚萜苷类属于单萜类化合物，其基本母核的是环烯醚萜醇，根据其环戊烷结构部分的环合与否，又可分为环烯醚萜苷和裂环环烯醚萜苷两种基本碳架，主要以苷的形式存在。



环烯醚萜骨架

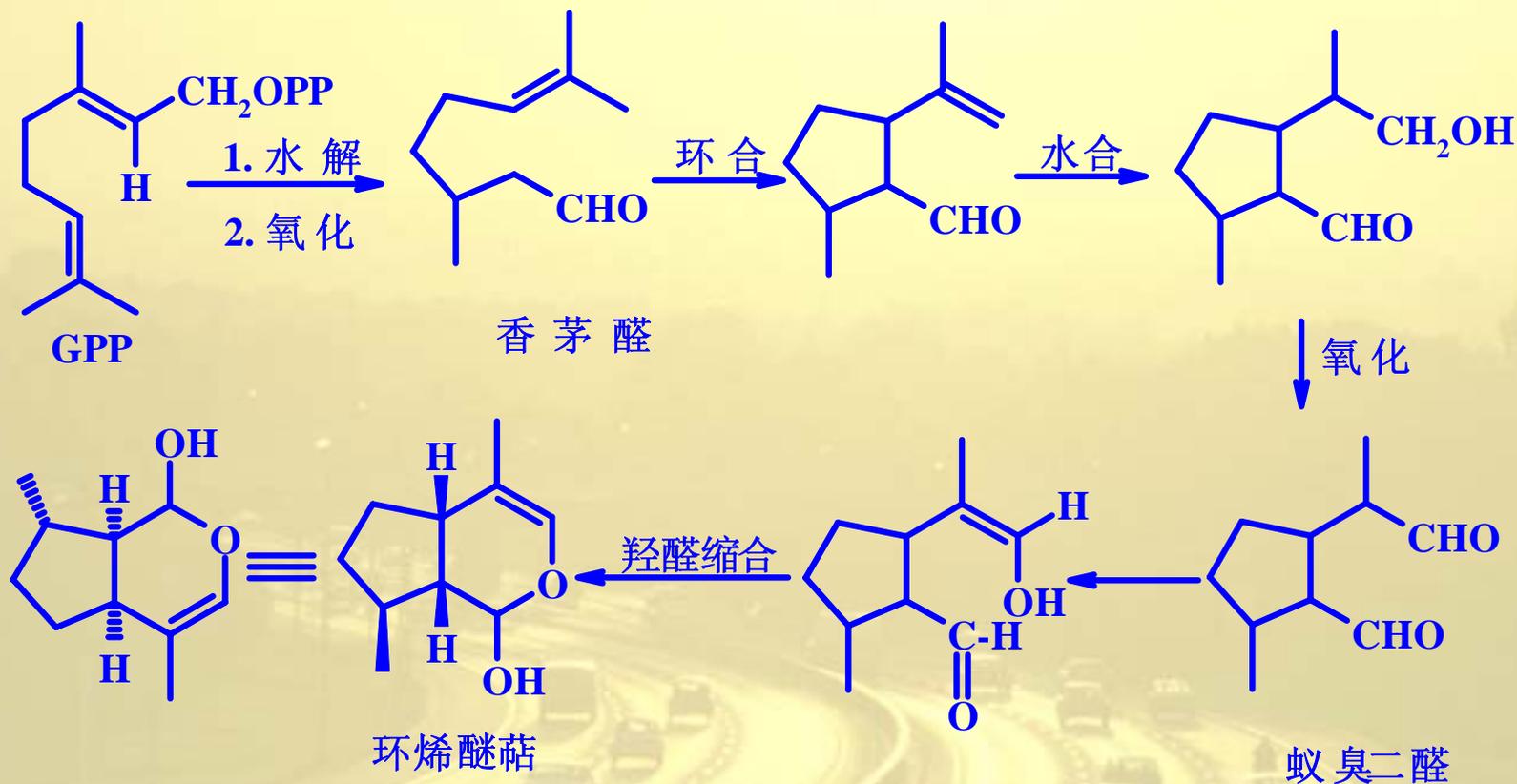


裂环环烯醚萜骨架

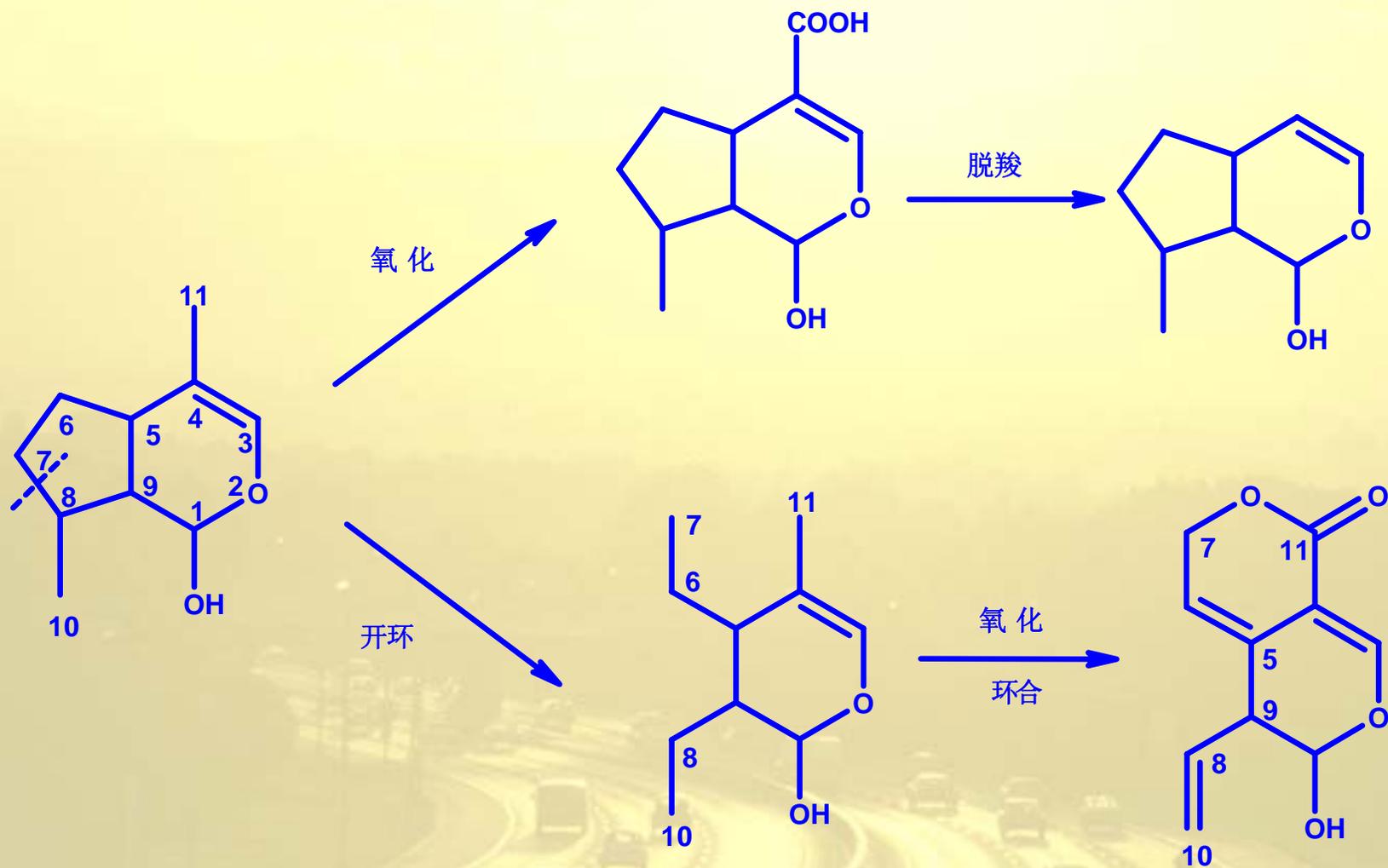
## (1) 生源途径

环烯醚萜是由活性焦磷酸香叶酯（GPP）衍生而成，是焦磷酸香叶酯（GPP）经水解脱去焦磷酸后，经氧化形成香茅醛，香茅醛在化合过程中发生双键转位，再水合成一个伯醇基，伯醇基进一步被氧化，衍生为蚁臭二醛。蚁臭二醛发生烯醇化后，再进行分子内的羟醛缩合，即产生环烯醚萜，其生物合成途径如下：

(一般单萜是经由脱去焦磷酸香叶酯GPP分子中焦磷酸基而直接产生闭环反应)



环烯醚萜类生物合成途径



## (2) 结构与分类

### ① 结构特点

C-1位一般连有官能团，多为羟基；C-3和C-4位间大多连有双键；C<sub>4</sub>-CH<sub>3</sub>和C<sub>8</sub>-CH<sub>3</sub>易被氧化成CH<sub>2</sub>OH、COOH等。

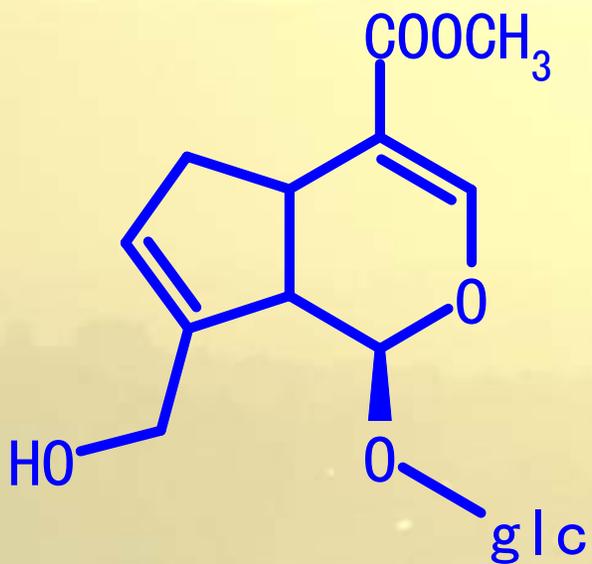
C<sub>1</sub>-OH为半缩醛羟基，性质活泼，易与糖结合成苷，天然界的环烯醚萜多以苷的形式存在，其结构类型主要分为环烯醚萜苷和裂环环烯醚萜苷。

## ②结构类型

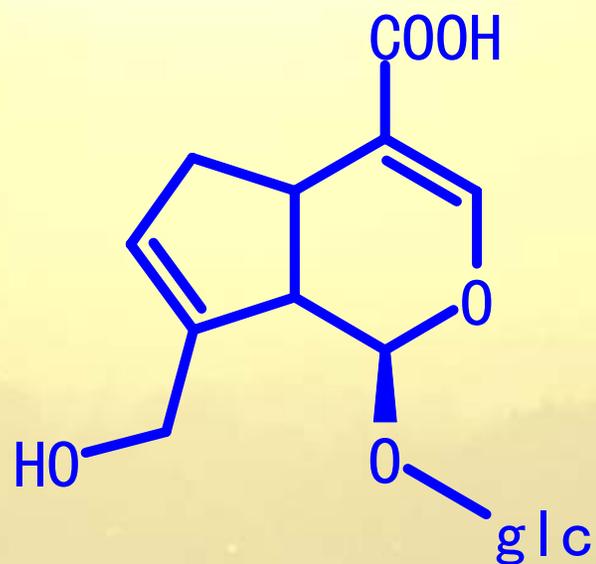
### I 环烯醚萜苷

这类环烯醚萜苷数目较多，根据其结构上C-4位有无取代基由可分为两小类：

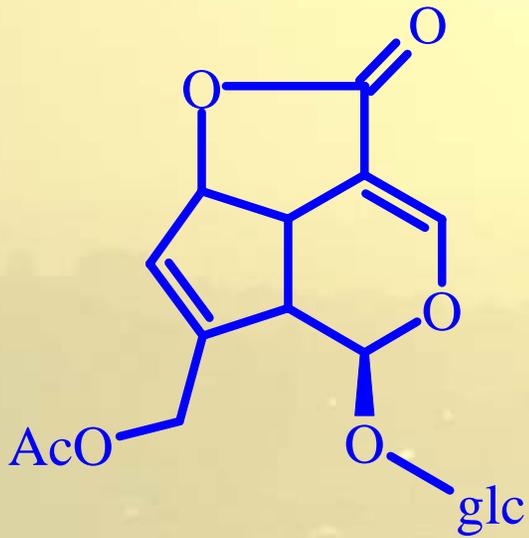
( I ) C-4位有取代的环烯醚萜苷，其取代基一般为甲基、羧基、酯基、内酯等。如京尼平苷。



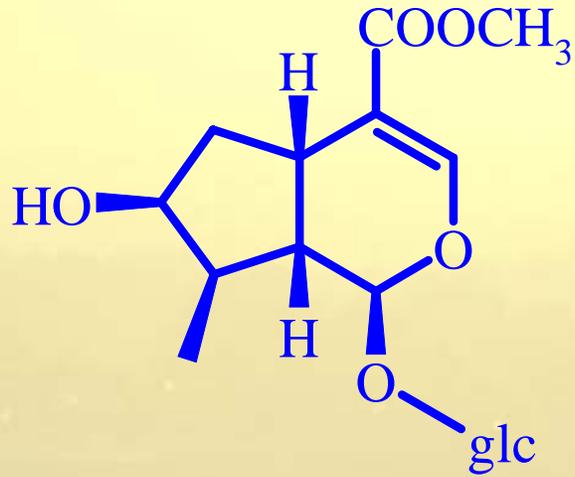
京尼平苷  
geniposide



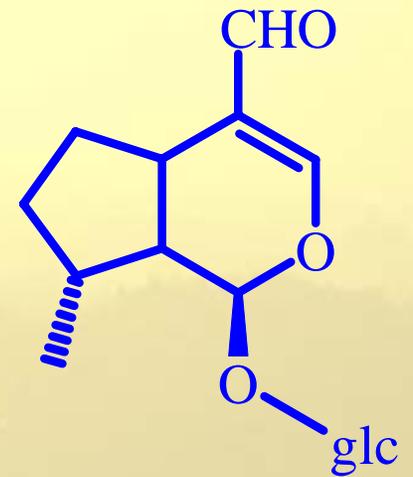
京尼平苷酸  
geniposidic acid



车叶草苷  
asperuloside

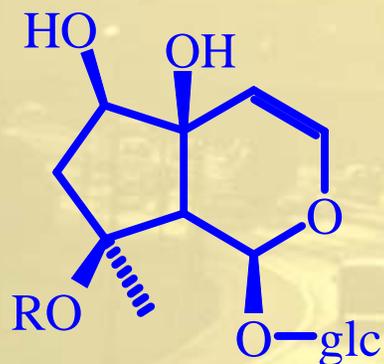


番木鳖苷 (马钱素)  
loganin

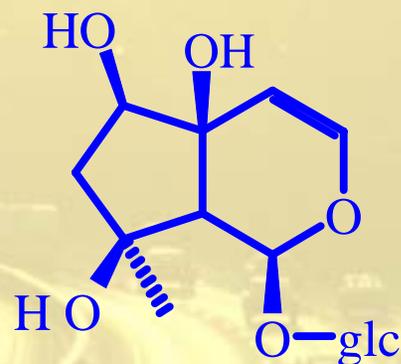


肉苁蓉苷  
boschnaloside

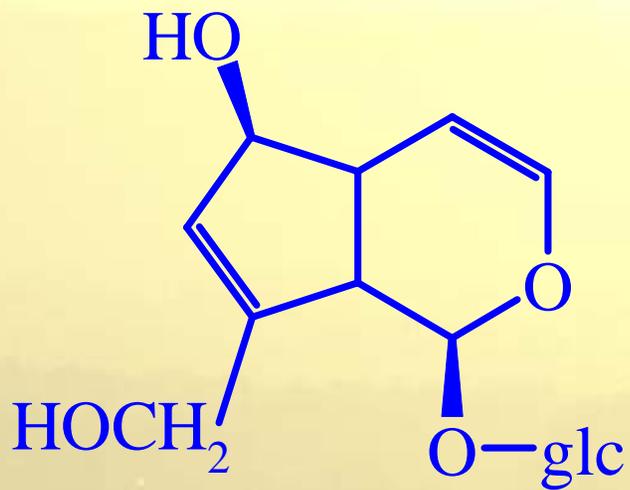
(II) C-4位无取代的环烯醚萜苷，其基本母核只有9个碳原子，是由于其C-4位羧基在植物体内生物合成过程中脱羧所致。如车前草中的桃叶珊瑚苷。



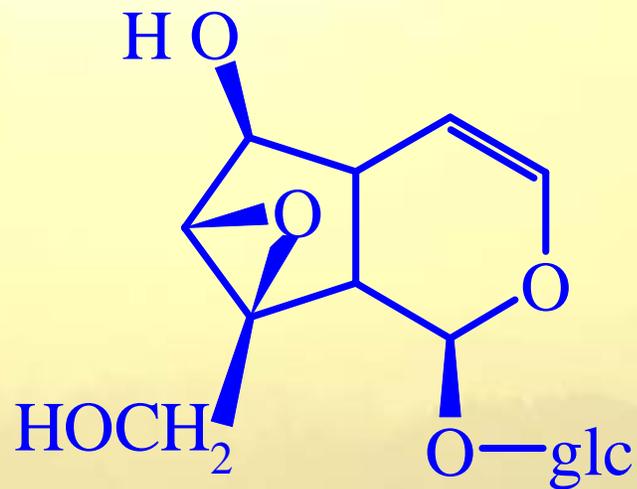
玄参苷  
 $R = E\text{-COCH=CHC}_6\text{H}_5$



哈帕苷  
harpagide



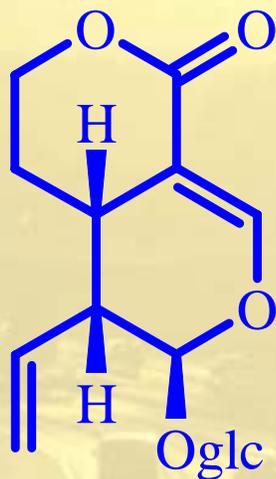
桃叶珊瑚苷  
aucubin



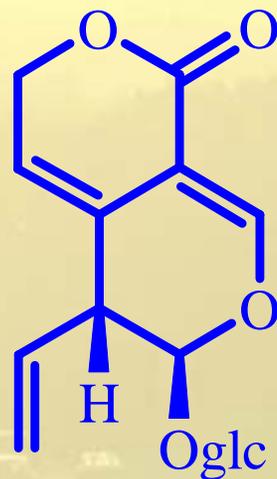
梓醇  
catalpol

## II 裂环环烯醚萜苷

裂环环烯醚萜苷可看成是由环烯醚萜苷在C-7和C-8键断裂开环衍变而成的化合物。如当药苷、龙胆苦苷。



当药苷  
sweroside



龙胆苦苷  
gentiopicroside

### (3). 理化性质

①性状：环烯醚萜苷类大多数为白色结晶或粉末，多数具有旋光性，吸湿性，味苦。

②溶解性：环烯醚萜苷类易溶于水和甲醇，可溶于乙醇、丙酮、正丁醇，难溶于氯仿、乙醚、苯等亲酯性有机溶剂。

③**鉴别反应**：这类成分的分子结构中具有半缩醛羟基，性质很活泼，能与一些试剂产生颜色反应，可用于环烯醚萜及其苷类的鉴别。

**酸水解反应**：环烯醚萜苷对酸很敏感，其苷键极易被水解，产生的苷元很不稳定，容易发生聚合反应，在不同的水解条件下（温度、酸度等），产生不同颜色的变化或沉淀。若用酶水解，则显深蓝色，也不易得到结晶性苷元。如车叶草苷。

**氨基酸反应：**在加热条件下与氨基酸作用产生蓝色沉淀。因此，与皮肤接触，也能使皮肤染成蓝色。

**乙酸-铜离子反应：**将样品溶于冰乙酸，加入少量的铜离子试液，加热后即产生蓝色反应。

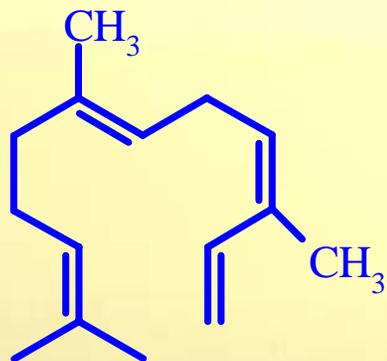
## (二) 倍半萜

倍半萜类是由3个异戊二烯单位构成、含15个碳原子的化合物类群。骨架复杂多变的倍半萜类，生源上都是由前体物焦磷酸金合欢酯（FPP）衍生而成。

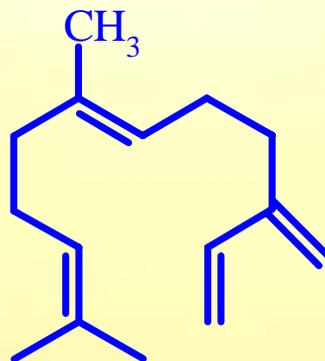
## 1.分类

理论上可分为链状、单环、双环、三环和四环等五种倍半萜结构类型，但植物中多以单环、双环倍半萜的含氧衍生物为主，而三环、四环倍半萜数目较少。

# 链状倍半萜：麝香子油，香料成分；



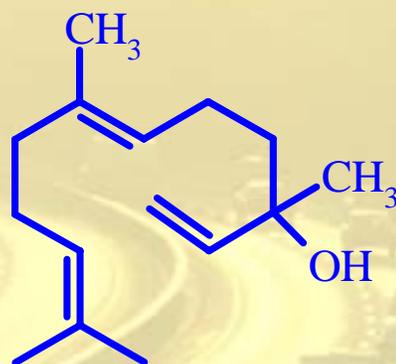
α-金合欢烯



β-金合欢烯

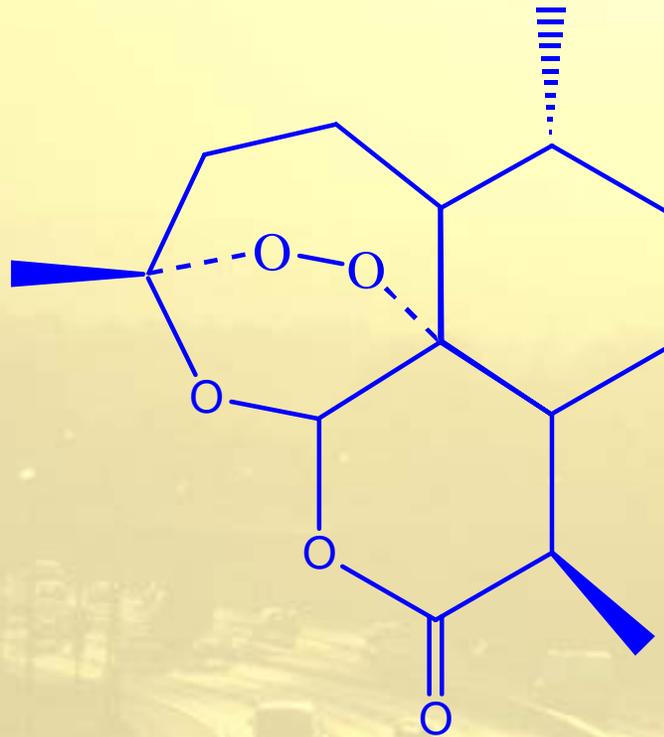


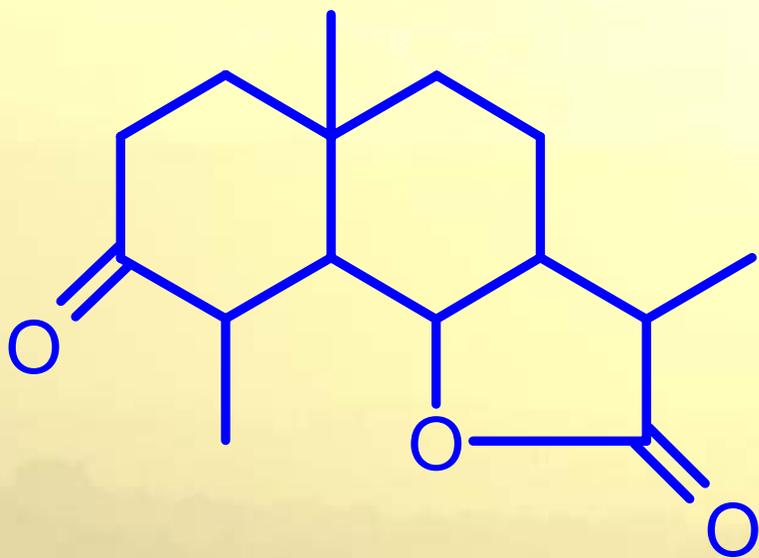
金合欢醇



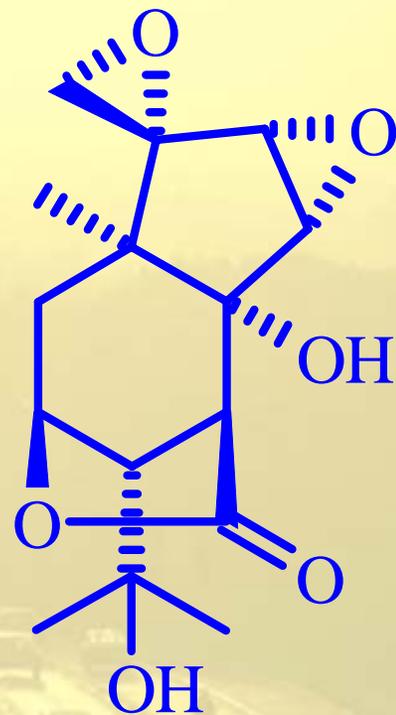
橙花醇

单环：青蒿素，抗恶性疟疾；





双环： $\alpha$ -山道年，驱蛔；

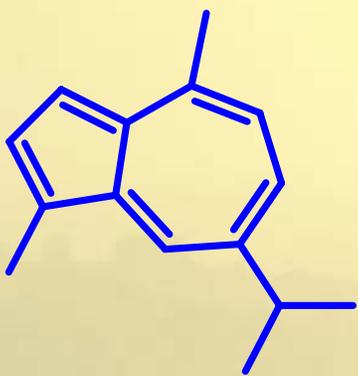


马桑毒素

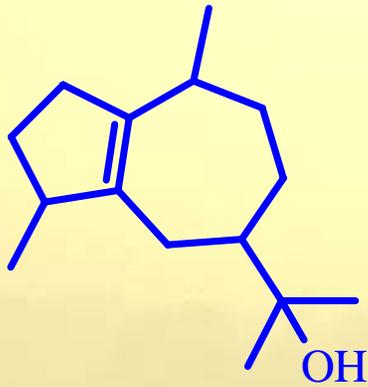
## 2. 萹类衍生物

凡是由五元环与七元环骈合而成的萹芳环骨架都称为萹类化合物。这类化合物多具有抑菌、抗肿瘤、杀虫等生物活性。

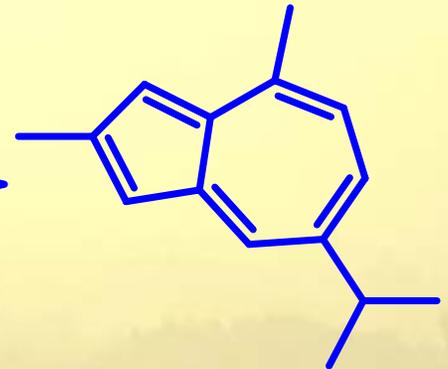
植物中的倍半萹类衍生物多半是其氢化衍生物，这些氢化衍生物多数失去芳香性，其结构以愈创木烷骨架类型较多。



愈创木萘



愈创木醇



2,4-二甲基-7-异丙基萘

## (1) 物理性质:

1) 萘类化合物溶于石油醚、乙醚、乙醇、甲醇等有机溶剂，不溶于水，溶于强酸。故可用60%~65%硫酸或磷酸提取萘类成分，硫酸或磷酸提取液加水稀释后，萘类成分即沉淀析出。

2) 萘类化合物的沸点较高，一般在 $250\sim 300^{\circ}\text{C}$ ，在挥发油分馏时，高沸点馏分可见到美丽的蓝色、紫色、或绿色的现象时，表示可能有萘类化合物的存在。

## (2) 化学性质

- 1) 与苦味酸或三硝基苯试剂作用，形成有敏锐熔点的 $\pi$ -络合物，可共鉴别用。
- 2) Sabety反应：取挥发油1滴溶于1mL氯仿中，加入5%溴的氯仿溶液，若产生蓝紫色或绿色时，表明有萹类化合物存在。
- 3) 与Ehrlich试剂反应：与Ehrlich试剂（对-二甲胺基苯甲醛浓硫酸）反应产生紫色或红色时，亦可证实挥发油中有萹类化合物存在。

### (三) 二萜

二萜类是由4个异戊二烯单位构成、含20个碳原子的化合物类群。

链状：西红花苷, 植物醇, 维生素A;

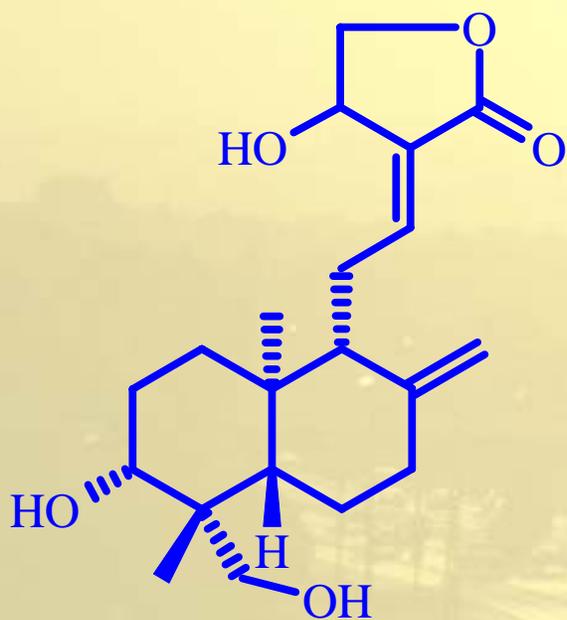


西红花苷-I  $R_1 = R_2 = \text{glc}(6 \rightarrow 1)\text{glc}$

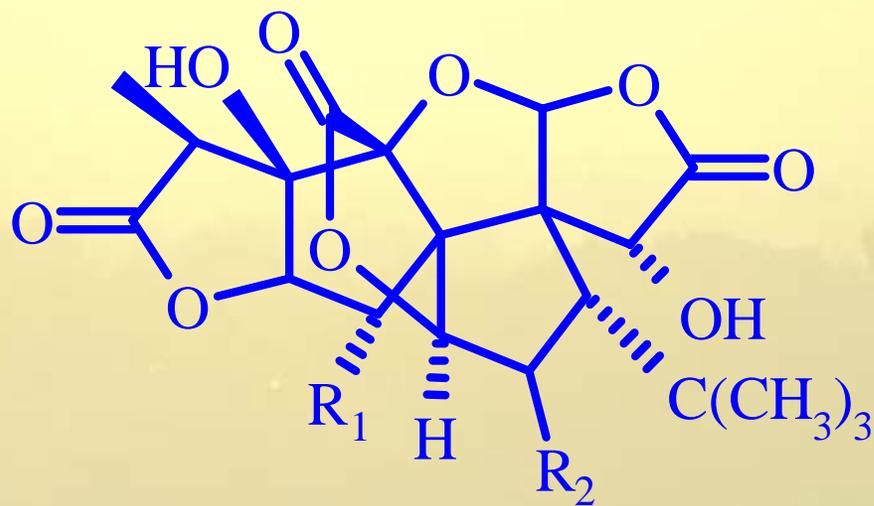
西红花苷-II  $R_1 = \text{glc}(6 \rightarrow 1)\text{glc}, R_2 = \text{glc}$

西红花苷-V  $R_1 = X, R_2 = H$

环状：穿心莲内酯，银杏内酯，雷公藤内酯，紫杉醇，甜菊苷等。

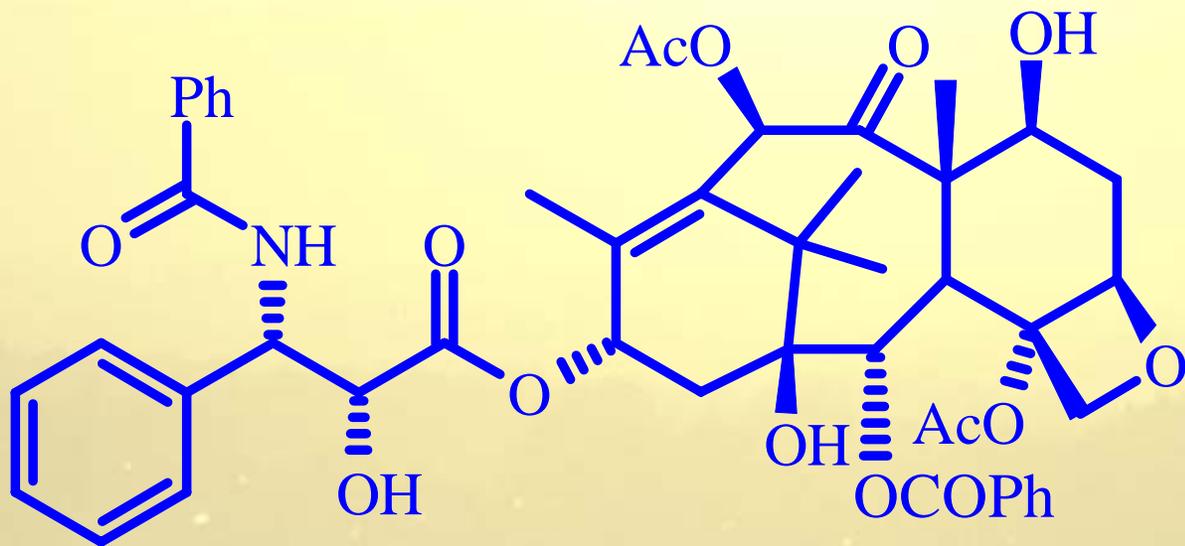


穿心莲内酯

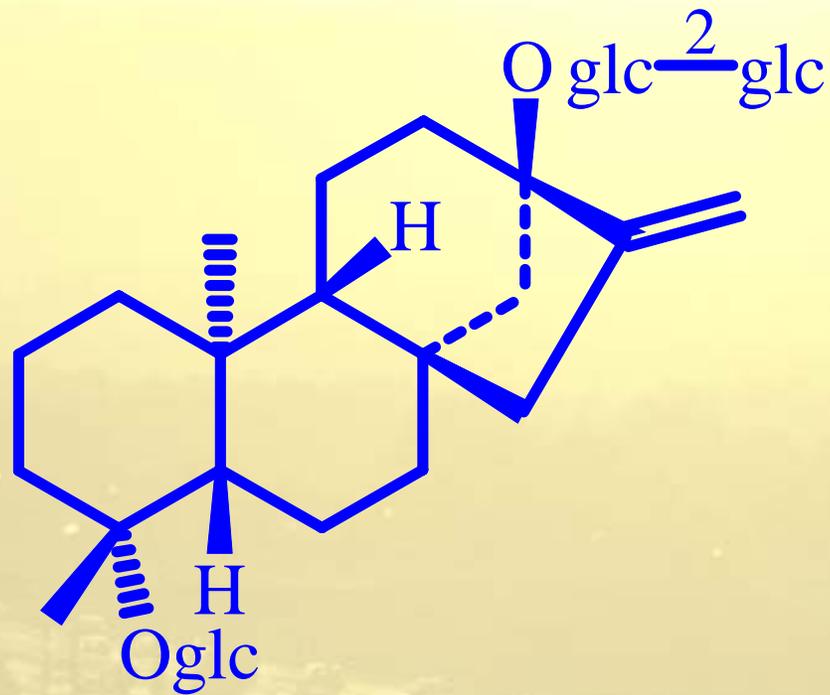


	$R_1$	$R_2$		$R_1$	$R_2$
银杏内酯A	H	H	银杏内酯B	OH	H
银杏内酯C	OH	OH	银杏内酯J	H	OH





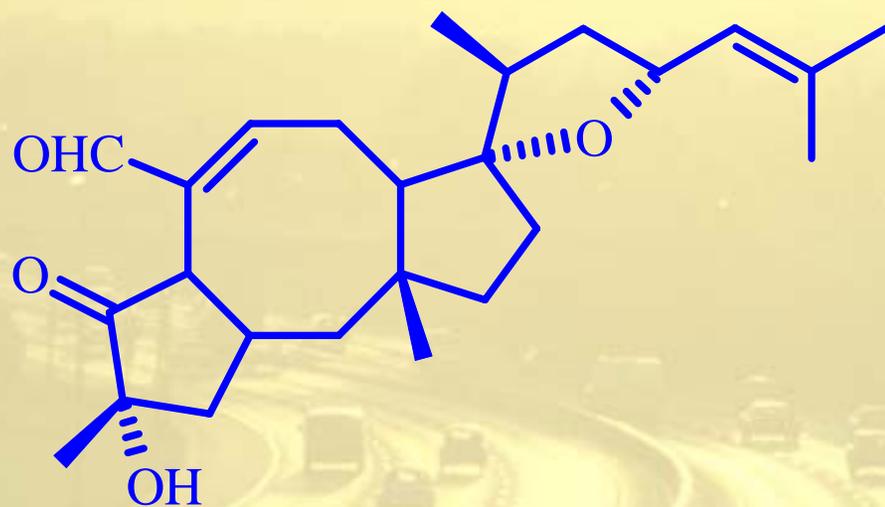
紫杉醇



甜 菊 苷

## (四) 二倍半萜

二倍半萜是由5个异戊二烯单位构成、含25个碳原子的化合物类群。1965年发现第一个二倍半萜。



蛇孢假壳素

### 三、萜类化合物的理化性质

某些特殊结构的萜类，如卓酚酮类、环烯醚萜类、甾类等化合物的特性已如前述，不再赘述。

萜类分子中绝大多数具有双键、共轭双键、活泼氢原子，较多萜类具有内酯结构，因而有一些相同的理化性质及化学反应，归纳如下：

## (一) 萜类化合物的物理性质

### 1. 性状

(1) 形态 低分子量的萜类化合物如单萜、倍半萜类化合物通常为液态，具挥发性，是挥发油的组分；分子量较高的萜类化合物为固态，多数可形成结晶体，不具挥发性。随分子量和双键的增加，功能基的增多，化合物的挥发性降低，熔点和沸点相应增高。

(2) 味 多具苦味，所以萜类化合物又称苦味素；但有的具有强烈的甜味，如甜菊苷的甜味是蔗糖的300倍。

(3) 旋光性和折光性：大多数萜类一般具有多个不对称碳原子，故具旋光性。低分子萜类具有较高的折光率。

## 2. 溶解性

萜类化合物一般为亲脂性成分，难溶于水，易溶于亲脂性有机溶剂，可溶于醇。但萜类化合物若与糖成苷，则具亲水性，易溶于水，难溶于亲脂性有机溶剂。

## (二) 萜类化合物的化学性质

### 1. 双键加成反应

萜类化合物的分子结构中多存在双键，可与卤素、卤化氢、亚硝酰氯等试剂发生加成反应。如柠檬烯与氯的加成反应。

## 2. 羰基加成反应

(1) 与亚硫酸氢钠加成：反应生成结晶形加成物，复加酸或加碱使其分解，生成原来的反应产物。

(2) 与硝基苯肼加成：与对硝基苯肼或2, 4-二硝基苯肼在磷酸中发生反应，生成对硝基苯肼或2, 4-二硝基苯肼的加成物。

3) 与吉拉德 ( Girard ) 试剂加成: 将吉拉德试剂 (带有季铵基团酰肼) 的乙醇溶液加入含羰基的萜类化合物中, 再加入10%醋酸促进反应, 加热回流。反应完毕后加水稀释, 分取水层, 加酸酸化, 再用乙醚萃取, 蒸去乙醚后复得原羰基化合物。

### 3. 氧化反应

氧化反应是早期萜类化合物的结构研究的重要手段，尤以臭氧对萜类的氧化方法应用较多。

### 4. 脱氢反应

脱氢反应可用作萜类化合物的结构测定，常用于结构母核的确定。

## 四、提取分离

### (一) 提取

#### 1. 溶剂提取法

- 1) 苷类化合物的提取
- 2) 非苷类化合物的提取

#### 2. 吸附法

- 1) 活性炭吸附法
- 2) 大孔树脂吸附法

## (二) 分离

1. 结晶法分离
2. 柱层析分离
3. 利用结构中的特殊功能团进行分离

雷公藤制剂T<sub>II</sub> (54 g)

硅胶柱 (1.0 kg, 11×90 cm)  
CHCl<sub>3</sub>-MeOH (99 : 1, 95 : 5, 9 : 1,  
MeOH)

Fr. 1~4

Fr. 5 (16.5 g)

Fr. 6~10

硅胶柱 (6×80 cm)  
己烷-EtOAc (1:1; 1:2; 1:4)

Fr. 5.1~5.8

Fr. 5.9 (3 g)

Fr. 5.10~5.12

Sephadex LH-20 (MeOH)

Fr. 5.9.1 (2 g)

Fr. 5.9.4~5

## Fr. 5.9.1

制备 ODS (20.0×250  
mm)  
MeOH-H<sub>2</sub>O (8 : 2)

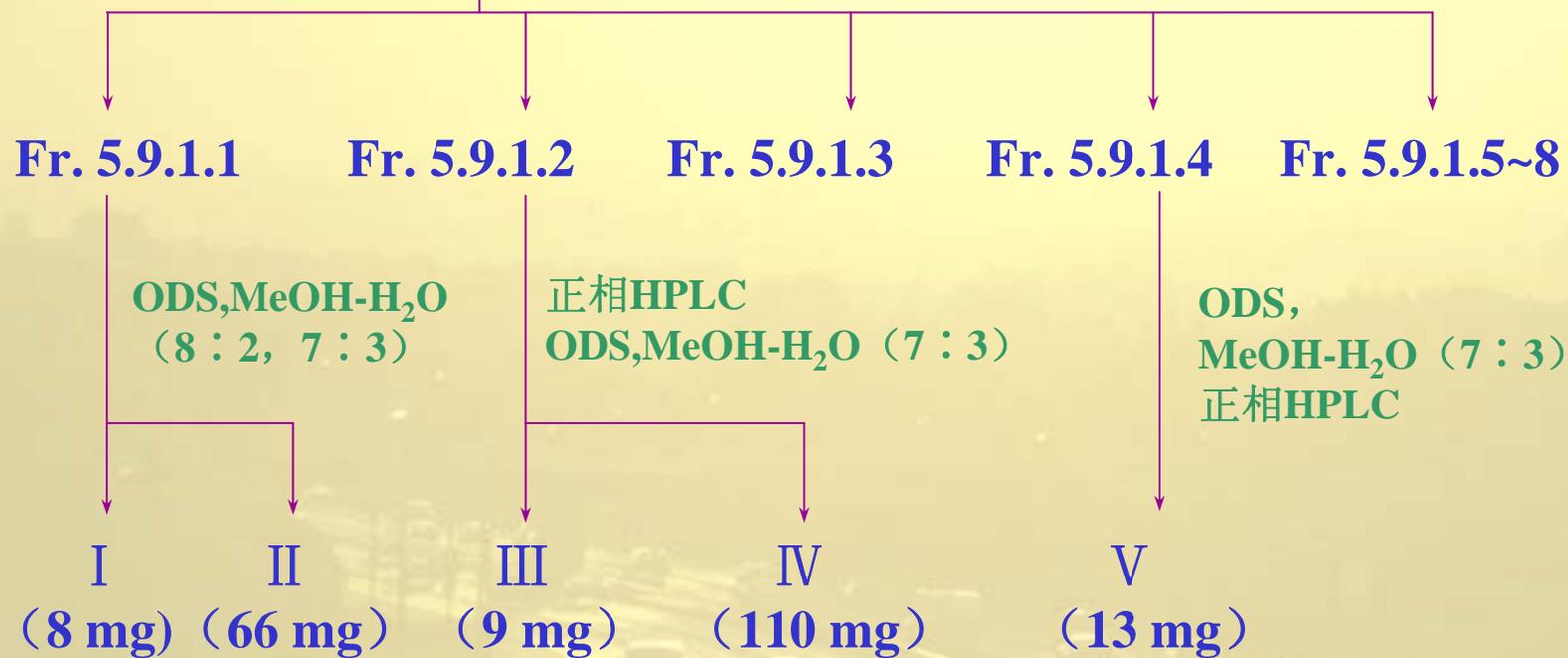


图9-13 雷公藤中大环倍半萜成分的提取分离工艺流程

## 五、检识与结构鉴定

### (一) 波谱法在萜类结构鉴定中的应用

1. UV

2. IR

3. MS

4. NMR

### (二) 结构鉴定实例

## 六、挥发油

**概念：**挥发油又称为精油，是存在于植物中的一类具有芳香气味、可随水蒸汽蒸馏出来而又与水不相混溶的挥发性油状成分的总称。

### （一）组成与分类

挥发油为一混合物，其组分较为复杂，一种挥发油常常由数百种成分组成。其组分大致可分为以下几类：

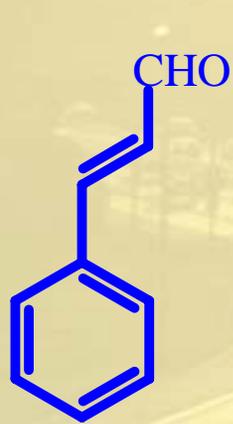
## 1. 萜类化合物

主要是单萜、倍半萜、和它们含氧衍生物，而且含氧衍生物多半是生物活性较强或具有芳香气味的主要成分。如松节油中的蒎烯含量为80%左右；薄荷油含薄荷醇8%左右；樟脑油含樟脑约为50%左右。

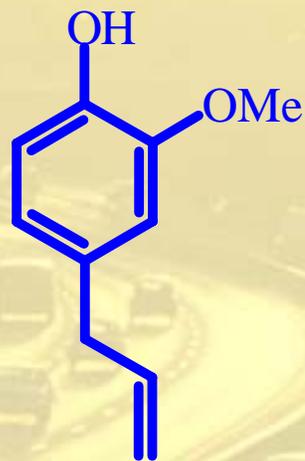
## 2. 脂肪族成分

多为一些小分子化合物，具有挥发性。如正庚烷、辛烯乙酸乙酯等。鱼腥草中所含挥发油主要有效成分为葵酰乙醛，具有抗菌作用，有鱼腥气味。

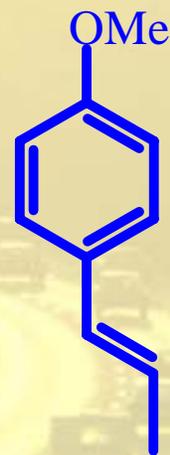
3. 芳香族成分 数量仅次于萜类，存在也相当广泛。有的为萜源衍生物，如麝香草酚；有的为一般含氧衍生物，如苯乙醇、水杨酸、水杨酸甲酯等；但大多数为苯丙素类衍生物，如丁香挥发油中具有抑菌和镇静作用的丁香酚。



桂皮醛



丁香酚

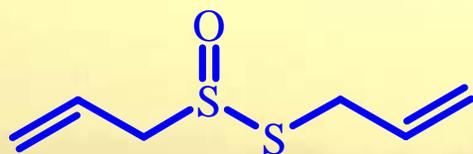


茴香脑

4. 其它成分 其它还有一些挥发油样物质，如芥子油、挥发杏仁油、原白头翁素、大蒜油等，也能随水蒸气蒸馏，故也称之为“挥发油”。



异硫氰酸烯丙酯(芥子油)



大蒜辣素



大蒜新素

此外，川芎嗪、烟碱、毒藜碱等生物碱虽也是能随水蒸气蒸馏的液体，但这些化合物往往不作挥发油类成分对待。

## （二）理化性质

### 1. 性状

（1）颜色 挥发油大多为无色或淡黄色液体，有些挥发油含有奥类成分，或溶有色素，而显特殊颜色。

（2）形态 挥发油在常温下为透明液体。低温放置，挥发油所含主要成分可能结晶析出，这种析出物习称为“脑”，如薄荷脑、樟脑等。

(3) 气味 挥发油具有特殊的气味，大多数为香味。也有少数为挥发油具有异味，如鱼腥草挥发油具有不愉快的臭味。

(4) 挥发性 挥发油均具有挥发性，可随水蒸气蒸馏，这是挥发油的重要性质，可以此区别脂肪油。

## 2. 溶解度

挥发油为亲脂性的物质，难溶于水，可溶于高浓度乙醇，易溶于乙醚、二硫化碳、石油醚等亲脂性的有机溶剂，在低浓度乙醇中溶度较小。

## 3. 物理常数

(1) 相对密度 多数挥发油比水轻，习称“轻油”；也有少数挥发油比水重，习称“重油”。其相对密度一般在0.850~1.065之间。

(2) 折光性 挥发油具有较强的折光性，其折光率一般在1.43~1.61之间。

(3) 挥发性 挥发油几乎均有旋光性，其比旋度一般在+97~117°的范围内。

(4) 沸点 挥发油的沸点一般在70~300℃之间。

## （三）提取分离

### 1. 提取

（1）水蒸气蒸馏 利用挥发油的挥发性和与水不相混溶的性质进行的提取。在加热过程中，当挥发油和水两者蒸气压之和与大气压相等时，挥发油即可随水蒸气蒸馏出来。这是从植物中提取挥发油最常用的方法。



八角茴香油的提取.swf

## (2) 浸取法

不宜用水蒸气蒸馏法提取的挥发油原料，可以直接用有机溶剂进行提取。

**油脂吸收法** 油脂类一般具有吸收挥发油的性质，往往利用此性质提取贵重的挥发油，如玫瑰油、茉莉花油等。

**溶剂提取法** 用石油醚、乙醚等有机溶剂，采用连续回流提取法或冷浸法进行提取。本法提取的挥发油含有较多的亲脂性杂质，需进一步处理。

**超临界流体萃取法** 二氧化碳超临界流体萃取法用于提取挥发油，具有防止氧化、热解及提高品质的突出优点。所得芳香挥发油气味与原料相同，明显优于其它方法。

### (3) 冷压法

此方法使用于含油量较高的新鲜植物药材的提取。通常将压榨后的药材再用水蒸气蒸馏法提取残留挥发油。

## 2. 分离

### (1) 冷冻处理

将挥发油置于 $0^{\circ}\text{C}$ 以下使析出结晶，如无结晶析出可将温度降至 $-20^{\circ}\text{C}$ ，继续放置。取出结晶再经重结晶可得纯品。如薄荷脑。

## (2) 分馏法

由于类别不同，分子量大小、双键的多少、含氧取代基等方面有一定的差异，因此它们的沸点各异。以此作为分离的依据。由于挥发油的组分多对热及空气中的氧较敏感，因此常采用减压分馏法分离挥发性成分。

### (3) 化学分离法

根据挥发油中各组分所连的官能团不同，选择适当的化学方法处理，使各组分达到分离的方法。

**碱性成分的分离** 将挥发油溶于乙醚，用1%硫酸或盐酸萃取，得酸水液经碱化后再用乙醚萃取，蒸去乙醚即得碱性成分。

酸、酚性成分的分离 将分出碱性成分的挥发油乙醚母液，再分别用5%碳酸氢钠和2%氢氧化钠萃取，所得碱性水溶液分别酸化后用乙醚萃取，前者可得酸性成分，后者可得酚性成分。

## 醛、酮成分的分离

含这两种官能团成分的分离方法如下：

(I) 将分出碱性、酸性、酚性成分的挥发油乙醚母液经水洗至中性，以无水硫酸钠干燥后，加亚硫酸氢钠饱和溶液，分出水层或加成物结晶，加酸或碱液处理，以乙醚萃取，可得醛类成分和甲基酮类成分；

(II) 将分出碱性、酸性、酚性、含醛和甲基酮等成分的挥发油乙醚母液，回收乙醚，在挥发油中加入适量的Girard T或Girard P试剂的乙醇溶液和10%乙酸，加热回流1h，待反应完成后加适量水稀释，用乙醚除去不具羰基的组份，分取水层，酸化后再用乙醚萃取，可获得含羰基类成分。

## 醇类成分的分离

将挥发油与丙二酸单酰氯或邻苯二甲酸酐或丁二酸酐反应生成酸性酯，再将生成物溶于碳酸钠溶液，用乙酸洗去未作用的挥发油，碱溶液经酸化后用乙醚萃取出所生成的酯，蒸去乙醚，残留物经皂化反应，再用乙醚萃取出挥发油中醇类成分。

## (4) 层析分离方法

### 吸附色谱法：

一般是将分馏法或化学分离法得到的部位用吸附色谱法进一步分离。

吸附剂：氧化铝或硅胶；

洗脱剂：石油醚、乙酸乙酯等按一定的比例组成溶剂系统；

## 硝酸银络合薄层:

依据其双键的数目和位置的不同，与硝酸银形成 $\pi$ -络合物的难易及稳定性的差异进行分离。

一般来说，双键多的化合物易形成络合物；末端双键较其他双键形成的络合物稳定；顺式双键大于反式双键的络合能力。如 $\alpha$ -细辛醚、 $\beta$ -细辛醚、欧细辛醚。

其他色谱：

制备性气-液色谱法；

制备性薄层色谱。

## （四）挥发油成分的鉴定

### 1. 物理常数的测定

相对密度、比旋度、折光率和凝固点等是鉴定挥发油常测的物理常数。

### 2. 化学常数的测定

酸值、皂化值、酯值是重要的化学常数，也是表示质量的重要指标。

(1) **酸值**：酸值是代表挥发油中游离羧酸和酚类成分的含量。以中和1g挥发油中含有游离的羧酸和酚类所需要氢氧化钾毫克数目来表示。

(2) **酯值**：代表挥发油中酯类成分含量，以水解1g挥发油所需氢氧化钾毫克数来表示。

(3) **皂化值**：以皂化1g挥发油所需氢氧化钾毫克数来表示。事实上，皂化值等于酸值和酯值之和。

### 3. 官能团的鉴定

(1) 酚类

(2) 羰基化合物

(3) 不饱和化合物和萹类衍生物

(4) 内酯类化合物 于挥发油的吡啶溶液

中，加入亚硝酰氰化钠试剂及氢氧化钠溶液，如出现红色并逐渐消失，表示油中含有 $\alpha$ 、 $\beta$ 不饱和和内酯化合物。

## 4. 层析法

(1) 薄层层析 TLC法

吸附剂：硅胶

展开剂：石油醚-乙酸乙酯

(2) 气相色谱法

(3) 气相色谱-质谱 (GC-MS) 联用法

## (五)、精油生物活性及应用

精油不仅在医药及农药上具有重要的作用，而且在香料工业、日用食品工业及化学工业上也是重要的原料。

精油是中草药中一类常见的重要成分，多具有祛痰、止咳、平喘、驱风、健胃、解热、镇痛、抗菌、消炎等作用，对慢性肺病和急性支气管炎有显著的疗效。例如柴胡精油制备的注射液，有较好的退热效果；丁香油有局部麻醉止痛作用；土荆芥油有驱虫作用；薄荷油有清凉、镇痛、消炎、局麻作用，还可用于治疗应激性肠综合症、非溃疡性消化不良和神经性头痛。

$\beta$ -榄香烯对许多肿瘤有杀伤效力，可用于治疗肝癌、肺癌、食道癌、宫颈癌、皮肤癌、白血病等，目前已用于临床。

$\alpha$ -柠烯是柑属果皮（如橘皮、柠檬）精油的主要成分，可抑制蛋白异戊二烯化，同时有体内抗肿瘤活性。 $\alpha$ -柠烯还有明显的癌化学预防作用，在啮齿动物可抑制由活性致癌物诱发的乳腺癌、肺癌、前胃癌和肝癌，它还是有效的化学治疗剂，可使80%左右的化学致癌物引起的大鼠乳腺癌完全消退。其抗肿瘤活性可能源于对细胞生长有关的G蛋白（如Ras）异戊二烯化的抑制。

麝香草酚和香芹酚组成一些植物精油的主要活性组分。精油中含70%为佳，两者的比率 $\geq 10$ 。可用于防治家禽球虫病、人慢性乳腺炎或葡萄球菌或链球菌引起的乳腺炎、皮肤真菌感染、炎症、耳部感染、眼睛发炎、肺炎及肾炎。还可用于治疗由病原菌引起的腹部疾病。

麝香草、欧薄荷、牛至、欧百里香等植物精油适于治疗由广谱细菌和真菌引起的胃肠感染。也用于农作物灭虫及抗真菌病，还可用做食品和动物饲料的防腐剂。该精油为天然制剂，可取代磺胺类、抗生素类和皮质激素类等合成药物。在人体内或动物肉、奶中不会产生有害残余物，不产生耐药性，无毒、无诱变，不致畸。

植物精油是植物源杀虫剂研究中的一个热点。植物精油含有多种杀虫、抑菌和对药剂有增效作用的成分，近年来在用于防治贮粮害虫方面有较深入的研究。

肉豆蔻种子精油对赤拟谷盗和玉米象均有拒食作用；唇形科的百里香属、麝香草、薄荷、欧薄荷对桃蚜具有很强的拒食活性；薰衣草（*Lavandula vera*）精油、菊科海滨蒿（*Artemisiar maritime*）精油对马铃薯叶甲有作用；樟油则对金龟科昆虫有拒食作用。

樟科植物精油中对赤拟谷盗及玉米象起拒食作用的主要成分是肉桂醛，其拒食效力随浓度的升高而增强。从菖蒲（*Acorus calamus* L.）根茎分离出的 $\beta$ -细辛醚或（*Z*）-细辛脑在0.5mL/100g的低浓度时，即引起豆象科昆虫*Callasobruchus chinensis*的饮食阻滞；而右旋香芹酮在选择性实验中，浓度达到1  $\mu$ g/mL时，即对好斗象甲*Hylcbius pales*有显著拒食活性。芸香科的花椒提取物对举腹蚁属*Crematogaster*的昆虫具有拒食作用；

从中分离出的薄荷酮拒食作用最强，浓度为0.13 g/L；沉香醇为0.56g/L；松油烯-4-醇为0.71g/L；1,8-桉树脑为0.64 g/L； $\alpha$ -沉香醇为0.45 g/L；另外薄荷醇对白松脂象甲 *Pissodes strobi*，松油烯-4-醇对蝉及马铃薯叶甲均有拒食作用。

猪毛蒿 (*Artemisia scoparia*) 及茵陈 (*A. capillaris*) 精油中杀虫有效成分为茵陈二炔 (capillene)，并具有明显的光活化杀虫作用。

植物源杀菌剂被认为是化学合成杀菌剂替代品最好的开发资源。有的已被开发为农药，如黄花蒿种子精油中的主要成分黄蒿酮 (artemisia ketone) 是一个不规则的单萜，它已被荷兰一家公司以Talent™商品名注册上市。

香料工业中，尚有芳香浸膏（concrete）、净油（absolute）、香膏（balsam）、头香等制品，大多是利用低沸点的溶剂浸提而得。芳香浸膏是以香花为原料，经浸提、浓缩而得的制品。净油是将浸膏再经乙醇处理，所得乙醇溶液及其浓缩物，能完全溶于乙醇。香膏是指某些芳香植物以乙醇提取后的浓缩产品。鲜花的浸提一般不直接用乙醇为溶剂。如桂花、茉莉花等浸膏多采用石油醚、苯冷浸制备，如用脂肪吸收法制备则称“香脂”。

岩蔷薇枝叶所制备的香膏是通常所用的固香剂，就是用乙醇热浸、浸取液浓缩后再用苯萃取而得的产物，所含物质的沸点较高，加入香料中以使易挥发的芳香物质在使用后尽可能地保持较长时间。这些制品的主要成分仍为精油类物质，但常混有较多的不挥发性成分。头香是用冷法或树脂吸附法所得到的鲜花芳香成分，这种头香成分多系鲜花中低沸点的组分，往往能真实地反映鲜花天然香气的组成成分，而且可能是一般水蒸气蒸馏或乙醇提取法所损失的成分。头香组分的研究，对开发鲜花芳香制品有一定意义。

一般“香精”商品是指芳香精油或人工合成品5%~10%的乙醇溶液，如玫瑰香精、柠檬香精等。“香水”则多系调配的混合香料。一般由主要香料、辅助香料及固香剂三部分组成。

## 思考题：

1. 根据碳原子个数，可将萜分为几类？每一类举出一个代表性的化合物并写出其结构式。
2. 简述挥发油的化学组成及主要功能基。
3. 简述环烯醚萜、卓酚酮、萹类衍生物的结构特点，试根据其结构讨论其应具备的化学性质。
4. 采用 $\text{NaHSO}_3$ 法从挥发油中分离含羰基化合物时，应注意的主要问题是什么？其应用范围和Girard试剂有何不同？