

## بررسی ترکیبهای تشکیل دهنده کاکوتی کوهی *Ziziphora clinopodioides Lam.*

محل جمع آوری گیاه: پلور

فصل جمع آوری گیاه: تابستان

اندام مورد استفاده: قسمت های هوایی گیاه

روش اسانس گیری: تقطیر با آب و بخار با دستگاه Kaiser & Lang

بازده اسانس: ۱/۲ درصد نسبت به وزن گیاه خشک

ترکیبهای اصلی: پولگون (۰.۲۴/۷)، نئومنتول (۰.۱۳/)

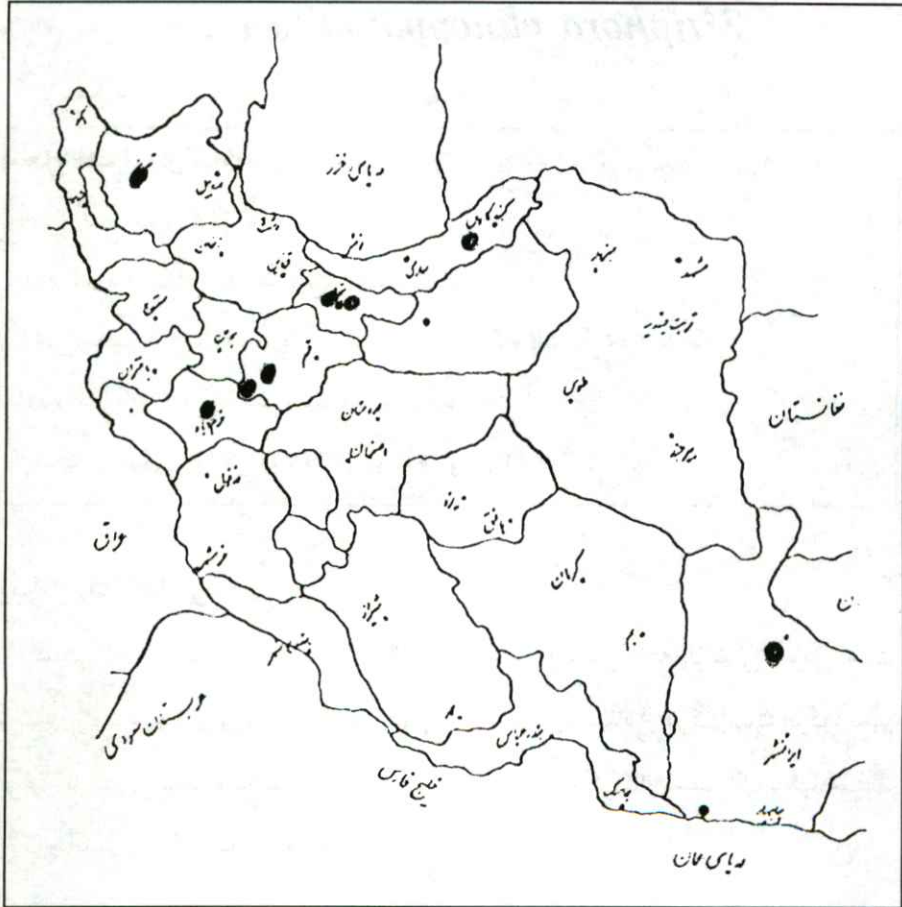
### ویژگیهای گیاهی:

گیاهی است چندساله به بلندی ۴۰-۱۰ سانتیمتر، پایین ساقه آن کمی چوبی است برگهای آن پوشیده از کرک و گلهای آن کوچک سفید و پوشیده از کرک است. برگها تخم مرغی یا بیضی کشیده یا سرنیزه ای، کاسه گل مخملی یا کرکدار است. گلبرگها سفید رنگ و اندکی از طول کاسه بلندترند.

### پراکنش جغرافیایی:

گرگان، دماوند، کرج، میشوداغ، در اطراف تبریز و تفرش و اراک، در کوه شاهزند، اشترانکوه، لرستان و در بلوچستان بطور وحشی می روید.

پراکنش جغرافیایی گاکوتی در ایران



### استفاده‌های درمانی:

برای معالجهٔ تیفوس، تقویت معده و رفع درد و ناراحتی‌ها آن بکار می‌رود. خیساندهٔ آن در آب، جهت رفع ناراحتی‌های قلبی به صورت ناشتا بکار می‌رفته است. همچنین به عنوان ضد عفونی کننده و ضد التهاب و به صورت بخور برای رفع سرماخوردگی استفاده می‌شود.

### ترکیبهای شیمیایی:

گونه‌های مختلفی از *Ziziphora* در جمهوری آذربایجان از نظر محتوای ترکیبهای تشکیل دهندهٔ اسانس مورد بررسی قرار گرفته است که خلاصه نتایج آن در جدول I آمده است.

قابل ذکر است که گونهٔ *Z. clinopodiodes* در میان گونه‌های مورد بررسی در جمهوری آذربایجان نبوده است.

TABLE 1. Comparative Component Compositions of the Essential Oils of Species of the Genus *Ziziphora*

Spices of <i>Ziziphora</i> and region where raw material was collected	Amount of essential oil, % on the air-dry weight of the plant	Physicochem. constants	Number of components	Components identified
<i>capitata</i> (Apareron region, Ilkhydag)	0.23-0.32	$n_D^{20}$ 1.4872 $d_4^{20}$ 0.8267 A.no. 5.49 E.no. 17.71 E.no.s.a. 46,31	19	Cinneole, menthone, isomenthone, neoisomenthone, pulegone, piperitone, cis-piperitol, piperitenone, thymol, carvacrol
serpyllaceae (Divichi region, environs of the village of Ugakh)	0.90-1.13	$n_D^{20}$ 1.4860 $d_4^{20}$ 0.8457 A.no. 4.96 E.no. 27.23 E.no.s.a. 53,44	22	$\alpha$ -Pinene, camphene, $\beta$ -pinene, sabinene, $\alpha$ -terpinene, limonene, cineol, menthone, isomenthone, neoisomenthone, pulegone, cis-piperitol, piperitenone, piperitenone oxide, thymol, carvacrol
persica (Zangelan region, environs of the village of Zangelan)	0.82-1.15	$n_D^{20}$ 1.4908 $d_4^{20}$ 0.9207 A.no. 3.78 E.no. 21.67 E.no.s.a. 47,64	12	$\alpha$ -Pinene, camphene, $\beta$ -pinene, sabinene, myrcene, menthone, isomenthone, pulegone, piperitone, thymol, carvacrol
puschkimii (Shemakha region, environs of the village of Astrakhanovka)	0.45-0.60	$n_D^{20}$ 1.4890 $d_4^{20}$ 0.9168 A.no. 4.43 E.no. 28.71 E.no.s.a. 50,49	20	$\alpha$ -Pinene, camphene, $\beta$ -pinene, sabinene, $\alpha$ -terpinene, limonene, cymene, p-cymene, terpinole, menthone, isomenthone, $\beta$ -isomenthone, cis-piperitone, pulegone, piperitone, piperitenone, piperitenone oxide, thymol, carvacrol
rigida (Sheki region, environs of the S. Ordzhonikidze communal farm, hill of Bayan)	0.86-0.99	$n_D^{20}$ 1.4900 $d_4^{20}$ 0.9338 A.no. 6.52 E.no. 21.93 E.no.s.a. 74,66	18	$\alpha$ -Pinene, camphene, $\beta$ -pinene, sabinene, $\beta$ -myrcene, $\alpha$ -terpinene, limonene, cineol, p-cymene, artemisia ketone, menthone, isomenthone, neoisomenthone, pulegone, piperitol, cis-piperitol, piperitenone, piperitenone oxide, thymol, carvacrol
denticulata (Stepanakert region, Chembabulag)	0.85-0.96	$n_D^{20}$ 1.4870 $d_4^{20}$ 0.9202 A.no. 5.63 E.no. 19.75 E.no.s.a. 67,43	21	Cinneol, menthone, isomenthone, neoisomenthone, pulegone, piperitone, cis-piperitol, piperitenone, piperitenone oxide, thymol, carvacrol, a sesquiterpene alcohol

V. L. Komarov Institute of Botany of the Azerbaïdzhan Academy of Sciences, Baku. Translated from *Khimiya Prirodnykh Soedinenii*, No. 5, pp. 760-761, September-October, 1987. Original article submitted February 20, 1987.

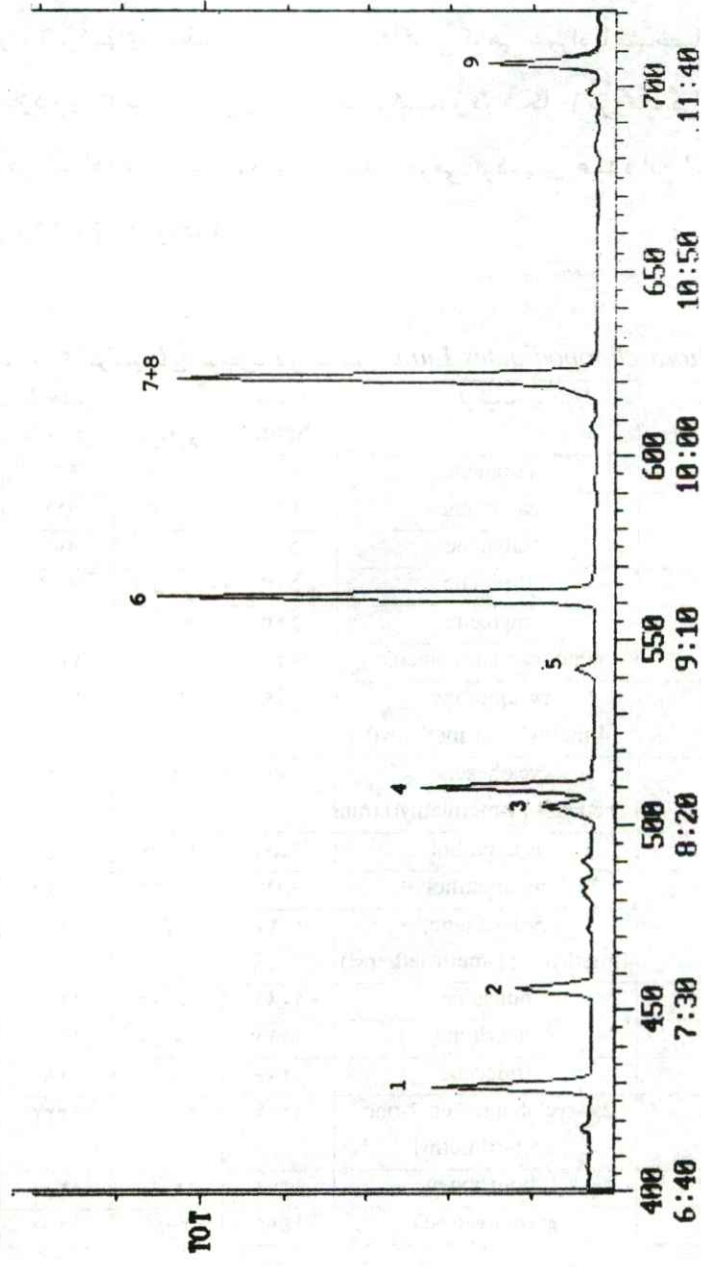
نتایج

در جدول ۲ ترکیبهای تشکیل دهنده اسانس کاکوتی کوهی همراه با مشخصات طیفی مانند زمان بازداری اندیس کواتس و درصد هر ترکیب، و در شکل ۱ کروماتوگرام اسانس کاکوتی کوهی مشاهده می شود. در ضمن طیف جرمی ترکیبهای عمده این اسانس در صفحه های ۱۱۱ تا ۱۱۲ آورده شده است.

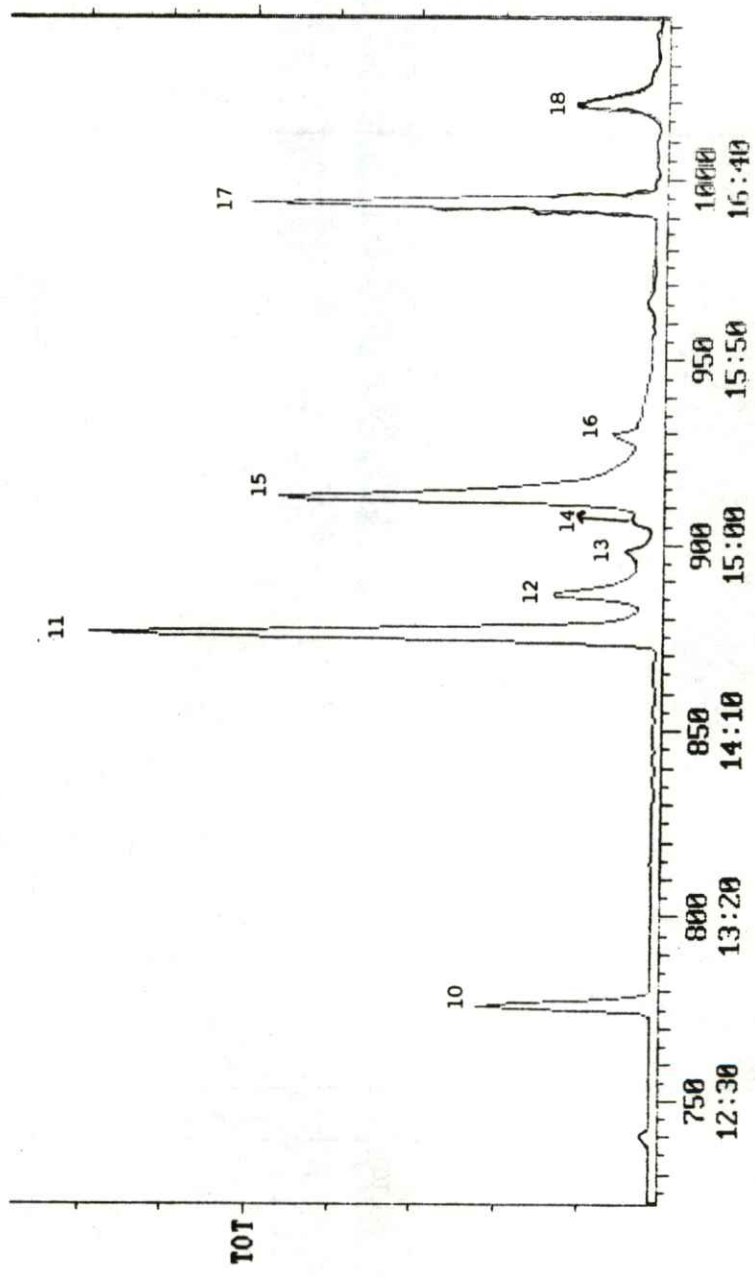
جدول شماره ۲: ترکیبهای موجود در اسانس *Ziziphora clinopodioides* Lam.

شماره	ترکیب	شماره Scan	زمان بازداری	شاخص بازداری	درصد
۱	$\alpha$ -pinene	۴۳۱	۷/۱۵	۹۳۰	۱/۲
۲	camphene	۴۵۸	۷/۶۳	۹۴۳	۰/۶
۳	sabinene	۵۰۷	۸/۴۱	۹۷۱	۰/۶
۴	$\beta$ -pinene	۵۱۳	۸/۵	۹۷۲	۱/۴
۵	myrcene	۵۴۳	۹/۰۳	۹۸۷	۰/۱۵
۶	limonene + 1,8 cineole	۶۲۰	۱۰/۳۳	۱۰۲۴	۴/۲
۷	cyclohexane, 4-methyl-1-(1-methenyl)	۷۰۹	۱۱/۷۸	۱۰۶۶	۱
۸	cyclohexene, 5-methyl-3-(1-methlethyl).trans	۸۷۶	۱۴/۶	۱۱۴۴	۱۲
۹	isomenthol	۸۸۶	۱۴/۷۶	۱۱۵۰	۲/۶
۱۰	neomenthol	۹۱۳	۱۵/۲۲	۱۱۶۱	۱۳
۱۱	cyclohexene, 4-methyl-1-(1-methylethenyl)	۱۰۲۰	۱۷/۰۰	۱۲۱۰	۲/۷
۱۲	pulegone	۱۰۸۱	۱۸/۰۲	۱۲۳۸	۲۴/۷
۱۳	piperitone	۱۱۱۱	۱۸/۵۲	۱۲۵۲	۴/۲
۱۴	tridecane	۱۲۰۶	۲۰/۱	۱۲۹۷	۰/۸
۱۵	2,4-cycloheptadien-1-one, 3,6,6-trimethyl	۱۲۸۲	۲۱/۳۶	۱۳۳۳	۹/۵
۱۶	$\beta$ -bourbonene	۱۳۷۸	۲۲/۹۶	۱۳۸۰	۰/۴
۱۷	germacrene-D	۱۵۶۶	۲۶/۱	۱۴۷۸	۰/۳



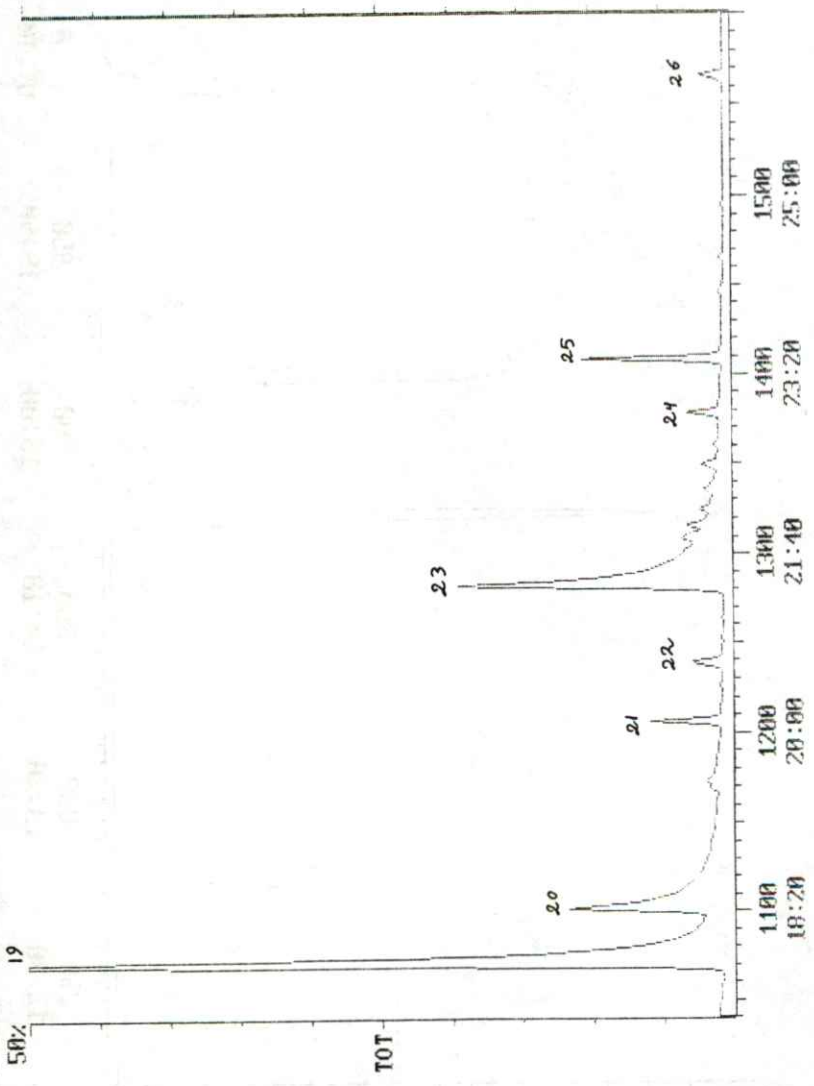


شکل ۱- میکروماتوگرام / اسانس کاکوتی کوهی *Ziziphora clinopodioides* Lam.



درمه شکل ۱ -

Chromatogram Plot  
File: 0:\ZIZI-4 Date: 25 Jan 1994 12:06:41  
Comment: ZIZIPHORA CLINOPODIODES  
Scan No: 1600 Retention Time: 26:40 Mass Range: 40 150  
Plotted: 1040 to 1600 Range: 1 to 2400 100% = 1558306

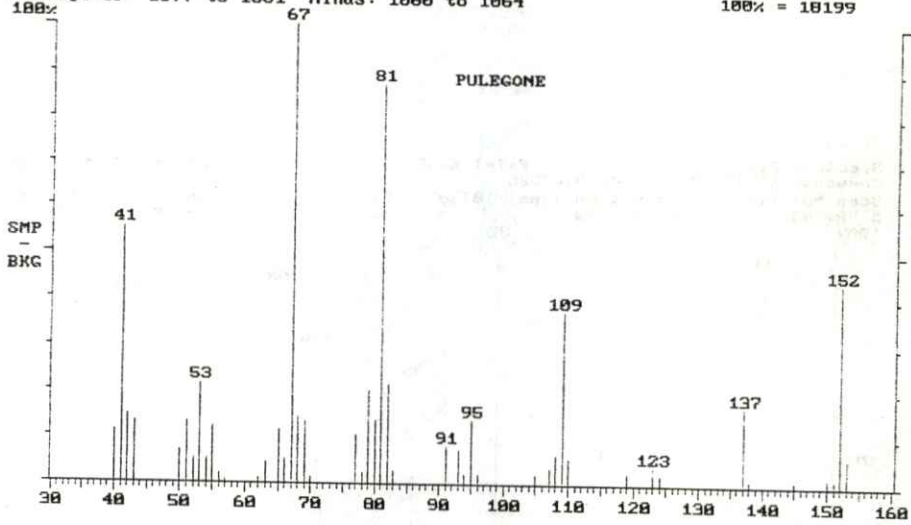


ادامه شکل ۱ -

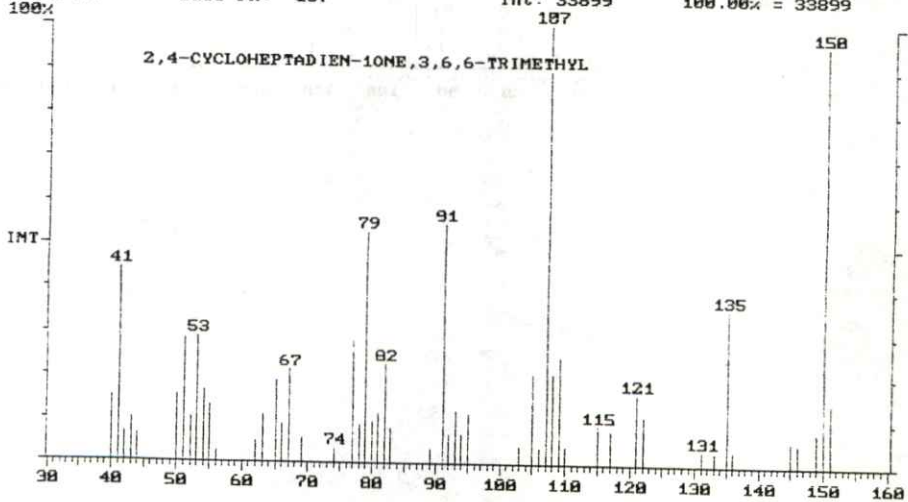


تحقیقات گیاهان دارویی و معطر ۱۱۱

Background Subtract File: E:\DATA\ZIZI-4 Date: 25 Jan 1994 12:06:41  
Comment: ZIZIPHORA CLINOPODIOIDES  
Average of: 1077 to 1081 Minus: 1060 to 1064 100% = 18199

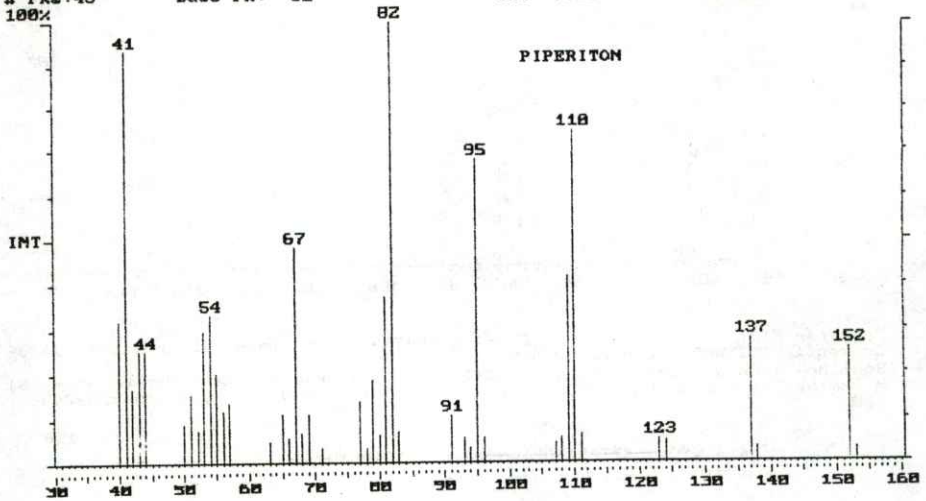


Spectrum Plot File: E:\DATA\ZIZI-4 Date: 25 Jan 1994 12:06:41  
Comment: ZIZIPHORA CLINOPODIOIDES  
Scan No: 1282 Retention Time: 21:22 RIC: 381688 Mass Range: 40 - 151  
# Pks: 52 Base Pk: 107 Int: 33899 100.00% = 33899



تحقیقات گیاهان دارویی و معطر ۱۱۲

Spectrum Plot File: E:\DATA\ZIZI-1 Date: 25 Jan 1994 12:06:41  
Comment: ZIZIPHORA CLINOPODIOIDES  
Scan No: 1118 Retention Time: 18:38 RIC: 69184 Mass Range: 40 - 153  
# Pks: 43 Base Pk: 82 Int: 7725 100.00% = 7725



## بحث

حاصل این کار تحقیقاتی که با مطالعه و بررسی دقیق زمان بازداری ( $t_R$ ) ترکیبات، اندیس‌های بازداری کواتس (KI)، طیف‌های جرمی و مقایسه کلیه این پارامترها با ترکیبات استاندارد که همگی به صورت مجزا به GC/MS تزریق شده و مشخصات آنها ثبت گردیده انجام شده است شناسایی ۲۶ ترکیب مختلف با غلظتی بیش از ۰/۲٪ بوده است.

از این میان، ترکیبات زیر بالاترین درصد را داشته و مجموعاً ۷۰/۹٪ از اسانس را تشکیل داده‌اند.

۱- پولگون ۲۴/۷٪

۲- نئومنتول ۱۳٪

۳- ۵- متیل - ۳ (۱- متیل اتیل) سیکلوهگزان ۱۲٪

۴- ۲، ۴- سیکلو... ۹/۵٪

۵- دودکان ۷/۵٪

۶- لیمونن و سینثول ۴/۲٪

بقیه ترکیبات تشکیل دهنده این اسانس همراه با مشخصات لازم شامل عدد کواتس، زمان بازداری، Scan No، شماره فراکسیون که بیشترین درصد را در آن داشته‌اند و درصد کمی آنها در جدول II مشاهده می‌شوند.

پولگون با فرمول بسته  $C_{10}H_{16}O$  یک منوترپن اکسیژن‌دار حلقوی و نوعی ترکیب کتونی است. پولگون مایعی روغنی با بوی مطبوع است که در دمای  $104-108^{\circ}C$  می‌جوشد. در حضور کاتالیست نیکل هیدروژنه می‌شود و منتون تولید می‌کند پولگون اگر با سدیم و الکل کاهش یابد منتول تولید می‌کند.

پولگون کمی سمی است و لذا برای دفع شپش از بدن از طریق استعمال خارجی

مورد استفاده قرار می‌گرفته است. به علاوه از پولگون در ساخت اسانسهای مصنوعی، صابونهای عطری، در طعم دهنده‌ها و حدواسطهای شیمیایی استفاده می‌شود پراکندگی پولگون در فضا نیز دافع حشرات است.

### **Gas Chromatography:**

Gas chromatography was done on a shimadzu GC-9A equipped with a CBP-5 shimadzu capillary column (25m× 0.32 mm ID, 0.5  $\mu$ m film thickness). Detector FID at 250°C and temperature program was 40-250°C at 4°C/min. Peaks were integrated by a chromatopac C-R3A data processor and quantitation was carried out by area normalization method neglecting response factors.

### **Gas Chromatography-Mass spectrometry**

The GC/MS unit consist of a 3400 Varian gas chromatograph, equipped with a DB-5 Fused silica column (30 m × 250  $\mu$ m i.d., film thickness 0.5  $\mu$ m., J & W scientific Inc.) and interfaced with a varian ion trap detector. Column temperature was programmed 40-200°C at 4°C/min, injector & ransfer line temperature was 210°C and 220°C; carrier gas. helium; carrier gas at flow rate of 40 ml/min; splitting ratio 1:13; Ionization energy 70 ev, Mass range 40-400 and scan mode EI.

### **Result & Discussion**

Careful analysis by GC and GC/MS of the essential oil from *Z. clinopodioides* allowed us to identify most components. Their identification was assigned on the basis of comparison with authentic material, GC Retention time, Mass spectra and kovats indices. The chromatogram showed the presence of 17 compounds which they have concentration above 0.2% (Table II). The results of analysis revealed the presence of pulegone (24.7%), neomenthol (13%), piperitone (4.2%), limonene, 1,8-cineole (4.2%) 2,4-cycloheptadiene - 1 - one, 3,6,6- trimethyl, ... (9.5%) and  $\beta$ -pinene (1.49%) as the major componenets in this plant.



**Essential oil composition of *Ziziphora clinopodioides lam* (subsp. *rigida*) (Boiss) Rech. f.)**

*Ziziphora clinopodioides*<sup>1</sup> from labiatae family which is distributed in Gorgan, Baluchestan, Lorestan & some parts of central provinces of Iran. The essential oil from this plant is full of pulegone & neomenthol. Pulegone is used in formulation of soap, artificial essential oil, flavouring and also in insecticides. This plant are locally used as anti-inflammation and antiseptic.

As part of a screening programme on the aromatic plants of Iran, we are going to report the chemical composition of the essential oil from this plant which is named locally "Avishan-e barik".

**Isolation the essential oil**

The aerial parts of plant were collected from plore in north of Iran during the summer. The essential oil were obtained by 3-hours water and steam distillation in a Kaiser & Lang apparatus. The distillate was separated and the solvent (Diethyl ether) was removed at 25°C under a gentle stream of N<sub>2</sub>. A yellow oily residue was obtained and the oil yield was 1.2% W/W.

**Fractionation of the essential oil**

The essential oil (0.1 ml) was submitted to column chromatography over silica gel (70-230 mesh, E. Merck) using a glass column of 50 cm (1 cm i.d.). Elution was carried out by using Hexane, Hexane-Diethyl ether (different portions), Diethyl ether & Diethyl ether-Ethanol (unit 75% ether, 25% Ethanol). Fractions of about 5 ml were collected in 20 test tubes to ease the identification of the oil components.

---

1- Refer to pp 139-140 for complete information