

阴香叶油化学成分的研究*

化学系有机化学教研室

摘 要

根据初步研究的结果,广东惠东县产的阴香叶油(Leaf oil of *Cinnamomum Burmai Blume*, *Cinnamomum kiar i* Nees)中所含单萜类化合物的主要成分是5个单萜烃,其中经过鉴定的为 α -蒎烯, d-蒎烯, 蒎烯, 含氧的单萜化合物经过鉴定的有桉叶油素, d-龙脑, d-芳樟醇。含量较多的是d-龙脑(约占全油的28—30%),桉叶油素(约占全油的20%)及芳樟醇(约占全油的5%)。还含有倍半萜类化合物,迄今尚未加以分离鉴定。从桉叶油素, d-龙脑及d-芳樟醇的含量看来此挥发油有开发价值。

阴香树在我国广东、广西、江西、福建等省均有生长。广东分布较广,尤以海南及惠阳专区的产量为大。本研究所用的阴香叶油系产于广东省惠东县,经中国科学院华南植物研究所鉴定属于 *Cinnamomum Burmai Blume* (*Cinnamomum Kiami* Nees)。在生产季节,出油率一般为0.6—0.7%,有时可达0.9%;在非生产季节(秋天以后),一般出油率只有0.3—0.4%。

P.A.Rowaan⁽¹⁾曾研究过一种产自印度尼西亚苏门答腊具有同一学名的挥发油(*Elatern des Padang Zimtbaumes Cinnamomum Burmai Blume*),并确定来自这个植物叶片中挥发油的主要成份为45—62%肉桂醛和大约10%的丁香酚。但他对其余的化学组分未加仔细分析研究。

我们所研究的阴香叶油的物理化学性质经过测定⁽²⁾所得结果如下:比重(d_4^{20}) 0.9158;折光率(n_D^{20}) 1.4824;旋光度(α_D^{20}) + 22.55;在19°C时可使1—2体积的油全溶于80%的乙醇中,但超过2体积时便呈乳浊状;酸值2.46;酯值16.45;乙酰化后的酯值(乙酸酐法)142;蒎烯化合物含量(羟胺法,当作肉桂醛计算)3.39%。上述这些结果与 P.A.Rowaan 所报导的全然不同。因此,我们认为广东省惠东所产的

*1973.9.1接稿

阴香叶油在化学组分上与 P.A.Rowaan 所研究的苏门答腊产的阴香叶油根本不同。

我们曾将少量的油用0.5N KOH-甲醇溶液皂化，结果发现油变粘稠，颜色变深。把另一部分油样先将单萜烯部分蒸出后，便发现蒸馏瓶中有结晶析出。考虑到这些情况，我们按照下列的程序将比较大量的油(600克)加以处理并用卫德门分馏柱进行初步分馏。所获得的结果列于表(I)中。

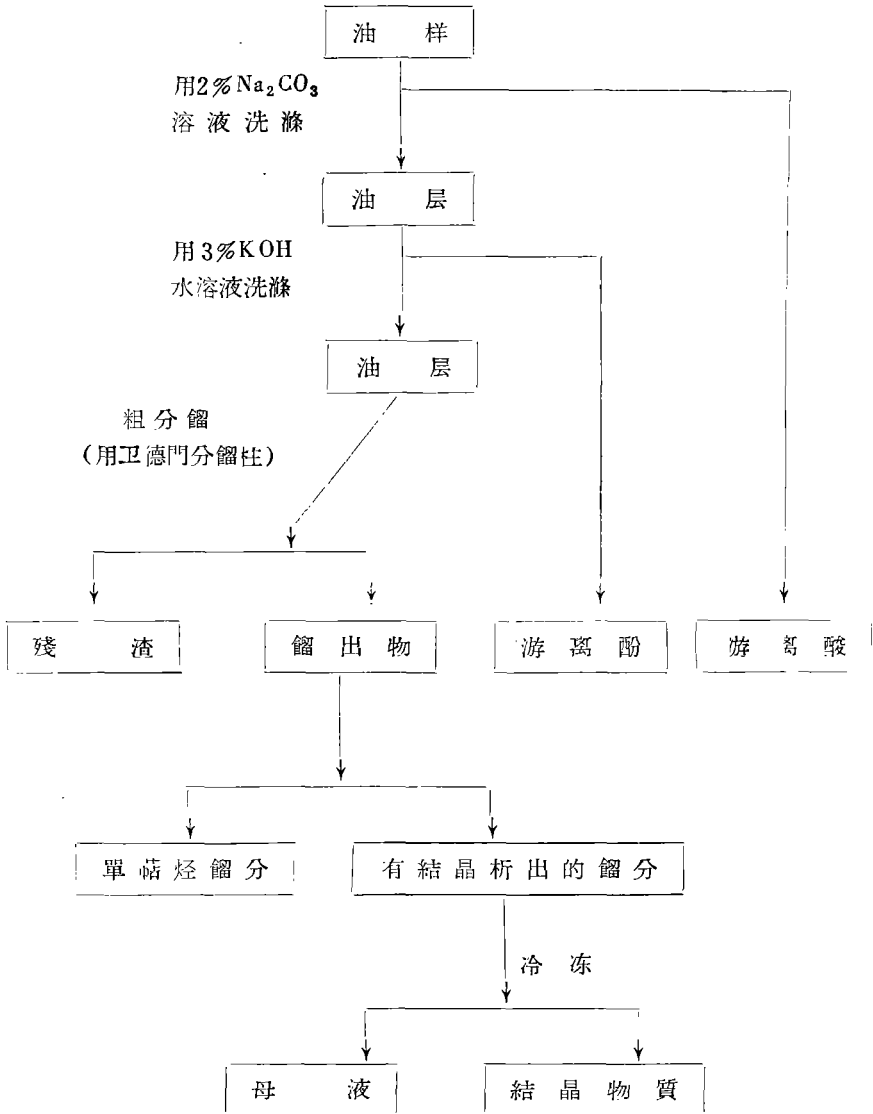


表 I 初步处理及粗分馏的结果

油 份	含 量		备 注	
	重 量 (克)	含 量 比 例 %		
游离酸	2.4	0.4	以600克原油为基础计算	
游离酚	2.0	0.3		
分出游离酸及酚后的油层(干燥)	553	92.5		
损 耗	41.0	6.9		
单萜烃馏分(包括一部分桉叶油素 (69°/32.5m·m~84°/14m·m))	226.7	41.0	以553克干燥的油层为基础计算	
有结晶析出的馏分 {	结晶物质	94.4		17.1
	母 液	92.5		16.7
蒸馏后的残渣(包括含氧单萜 类化合物及倍半萜化合物)	95.5	17.3		
蒸馏过程中的损耗	43.9	7.9		

[注] 开始处理时的油样为600克

将前所得的粗馏分利用精细分馏及柱层析进行进一步分离并用薄层层析加以鉴别, 所得结果列于表(II)。

表 II 精馏及柱层析的分析结果

单 萜 名 称	含 量				含 量	
	单萜烃 馏分 (克)	单萜烃馏 分经精细 分馏后的 残渣(克)	析出 d- 龙脑后的 母液 (克)	析出的 d-龙脑 (克)	重 量 (克)	%
单萜烃类: 包括α-蒎 烯, d-萜烯, 蒎烯等	112.9	—	—	—	112.9	20.4
桉叶油素	94.4	1.3	4.6	—	100.3	18.1
d-龙脑	—	7.6	55.5	94.4	156.9	28.4
d-芳樟醇	—	3.5	20.7	—	24.2	4.4
倍半萜类	—	—	4.6	—	—	—

- (注) 1. 上述含量中的百分比是以除去游离酸及酚后的干燥油层(即553克)为基础计算。
 2. 倍半萜类含量此时暂不计算, 因尚有大部分含于粗分馏的残渣中, 尚未处理。

实验部分*

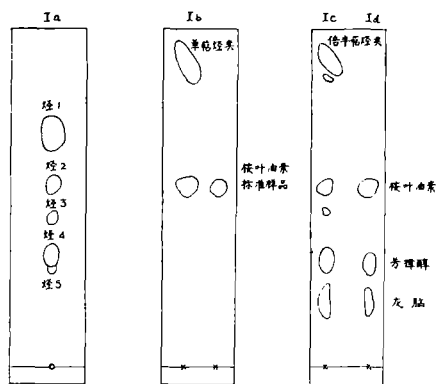
(一) 油样的初步处理和结果

将600克油样先用2%碳酸钠水溶液洗涤三次以除去游离酸,再用3%氢氧化钾水溶液洗涤三次以除去游离酚,然后用水将油层洗至中性。油层经无水硫酸钠干燥后用卫德门分馏柱在减压下进行粗分馏,收集 $69^{\circ}\text{C}/32.5\text{m}\cdot\text{m}\sim 84^{\circ}\text{C}/14\text{m}\cdot\text{m}$ 的馏分,此为单萜烃馏分共226.7克。继续收集 $94^{\circ}\text{C}/16\text{m}\cdot\text{m}\sim 102^{\circ}\text{C}/9\text{m}\cdot\text{m}$ 的馏分,此馏分有结晶析出共186.9克。残渣为95.5克(见附表I)。

用薄层层析观察各馏分中所含化学组分的情况,结果如(图一)所示。

单萜烃馏分的薄层层析在图一I_a中可以看到有5个单萜烃;在图一I_b中可看到只有一个含氧的单萜类化合物(经鉴定为桉叶油素)。

将有结晶析出的馏分经冷冻再滤去结晶后的母液进行薄层层析:在图一I_c中可以看到主要含有d-龙脑, d-芳樟醇, 桉叶油素和倍半萜烃。图一I_d是用以对照的标准混合样品的斑点。



显色剂: 1%香兰素—浓硫酸溶液

I_a: 单萜烃馏分。用正己烷作展开溶剂。

I_b: 单萜烃馏分。用15%乙酸乙酯—正己烷作展开溶剂。

I_c: 有结晶析出的馏分, 滤去结晶后的母液。展开剂同I_b。

I_d: 已知的混合样品。展开剂同I_b。

展开剂移行距离均为9厘米。

图一 各馏分用硅胶板进行薄层层析

(二) 单萜烃馏分中各组分的分析分离及鉴定

先将此部分进行精密分馏。用不锈钢三角螺旋作柱的填充物, 理论极数为35个, 迴流比为1:33。结果如表(III)。

馏分1的柱层析: 经薄层层析鉴别, 此馏分含有两个烃(即图一I_a中的烃1和烃2)。通过用硅胶柱层析(硅胶和样品比例为30:1, 柱为 $\Phi 2.05 \times 37$ 厘米, 淘洗液为30— 60°C 石油醚)得到纯的烃1。经鉴定为 α -蒎烯, $b_{60} 76-77.2^{\circ}\text{C}$, $d_4^{20} 0.8541$, $n_D^{27} 1.4609$, $[\alpha]_D^{72} + 12.67^{\circ}$ 。用高锰酸钾氧化后所得蒎酮酸为液状物⁽³⁾, 将其转变为缩氨基脲, 熔点,

* 所有熔点及沸点均未經校正

203—3.5°C (EtOH)^[4]。与已知的蒽酮酸缩氨脲混熔时其熔点未见下降。

表Ⅲ “单萜烃馏分” (69°C/32.5m·m~84°C/14m·m)精密分馏结果

馏分 编号	收集条件		各馏分 重量(克)	桉叶油素 含量(%)	各馏分单萜烃分 布情况(薄板层析法)
	温度°C	压力mm/Hg			
1	71.0	49	13.4	26.9	烃1, 2
2	72-72.5	49	6.9	11.0	烃1, 2, 4
3	74-76.5	49	5.7	11.6	烃1, 2, 4
4	77	49	6.8		烃1, 2, 4
5	78-79	49	3.0	13.4	烃2, 3(痕量), 4
6	81-83	49	11.3	20.0	烃2, 3, 4
7	83.5-85	49	14.0	35.0	烃2, 3, 4
8	85-86	49	40.4	63.3	烃2, 3, 4
9	87	50	22.8	86.0	烃2(痕量), 3, 4
10	87	50	29.6	80.0	烃3, 4
11	82	39	15.3	41.0	烃4, 5
12	80	32	3.5	34.0	烃4, 5
13	75	26	10.8	30.0	烃4, 5
14	58	14	3.0	14.3	烃4, 5
15	残留物		20.8	6.3	

(注) 1 桉叶油素的含量是通过用3克样品在硅胶柱上进行层析(以乙醚作淘洗剂, 在减压下除去溶剂)而测定的, 由此算出全部“单萜烃馏分”中桉叶油素的含量约为45.6%。

2 薄板层析的展开溶剂为正己烷, 移行距离为10厘米, 显色剂为1%香兰素浓硫酸溶液, 其烃的编号参照图一I_a。

3 分馏所用的油样重225克

曾试图通过多次硅胶柱层析(用30—60°C的石油醚淘洗)从馏分3、4, 及6中将图一I_a中的烃2, 烃3及烃4分开。但结果只分离出烃4, 而烃2和烃3始终是混在一起无法分离开。

烃4经鉴定为d-苾烯, $b_p, 88-90^\circ C, d_4^{20} 0.8138, n_D^{20} 1.4696, [\alpha]_D^{20} +18.15^\circ$ (C=25.4, EtOH)。其四溴化物熔点为118.5—120°C(乙酸乙酯)^[5], 与已知样品dI—苾烯的四溴化合混熔时其熔点未见下降。其亚氮氧化物的熔点为97—8°C(甲醇)^[6]。在紫外吸收光谱的 $\lambda_{max} \times 232m\mu$ 及 $263m\mu$ 上未见有吸收, 因此它不可能是 α -或 β -水芹烯^[7]。

经薄层层析鉴别, 馏分11至14只有两个化合物(即图一I_a的烃4与烃5)。其中含

量最多的一个是d-苧烯(即图-1_a的烃4)。紧接着d-苧烯的是一个在显色后具有蓝绿色斑点的化合物(即图-1_a的烃5)。由于量少,除测定其折光率 $n_D^{24} 1.5376 - 1.5394$ 外,未曾测定其它物理常数及制备衍生物。但与已知的样品萝勒烯对照,在薄层层析中表现出有同一 R_f 值($R_f = 0.3$),而且与萝勒烯混合点样经展开并显色后,并未见有两个斑点出现,因此初步断定它是萝勒烯^[8]。

在“单萜烃馏分”中,经薄层层析鉴别,只有一个含氧化合物,经鉴定后确定它是桉叶油素。它是通过柱层析分离出来的。在前述的硅胶柱层析中用石油醚(30—60°C)将单萜烃淘洗完毕后,再用含有5%乙酸乙脂的石油醚淘洗便可将桉叶油素洗出。经测定其物理常数为:沸点 $b_{30} 77.5 - 78^\circ\text{C}$, $n_D^{27} 1.4574$, $d_4^{27} 0.9160$ 。用高锰酸钾氧化后得桉树脑酸(Cineolic acid)^[9],熔点为 $205 - 205.5^\circ\text{C}(\text{H}_2\text{O})$ 〔文献值为 $204 - 6^\circ\text{C}$ 〕^[10]。

(三) 在有结晶析出的馏分中所含化学组分的分析鉴定

将粗馏时所收集的 $94^\circ\text{C}/16\text{m}\cdot\text{m} \sim 102^\circ\text{C}/9\text{m}\cdot\text{m}$ 有结晶析出的馏分冷冻至 -20°C ,滤出片状结晶,共收集结晶物质94.4克。经鉴定此结晶物质为d-龙脑,熔点 $205 - 5.5^\circ\text{C}$ (己烷), $[\alpha]_D^{18} + 39.01^\circ\text{C}$ ($c = 8.2$,在甲苯中)。其3,5-二硝基苯甲酸酯的熔点为 $156 - 7.5^\circ\text{C}$ (石油醚)^[11],与已知样品的混合熔点未见下降。

经薄层层析鉴别,滤去结晶后的母液主要含有d-龙脑,d-芳樟醇,桉叶油素及倍半萜烃(见图-1_c)。为了确定这些组分在此部分中的含量百分比,我们进行了柱层析:

将2.0克样品用石油醚(2:1)稀释后再加入柱内($\Phi 1.9 \times 20$ 厘米,吸附剂为 Al_2O_3 ,样品和 Al_2O_3 的比例为1:30),然后依次用石油醚,1%乙酸乙脂-石油醚,3%乙酸乙脂-石油醚,6%乙酸乙脂-石油醚及乙醚冲洗。每10ml收集一次,并用薄层层析分析每次所收集的淘洗液。在1—3管中为倍半萜烃(约0.1克,占5%),9—14管中为桉叶油素(0.1克占5%),35—49管中为芳樟醇(0.45克,占22.5%),52—70管中为d-龙脑(重1.2克,占60%)。

所分离出的芳樟醇其物理常数经测定为沸点 $b_3 75.5^\circ\text{C}$, $d_4^{20} 0.8612$, $n_D^{27} 1.4619$, $[\alpha]_D^{20} + 16.8^\circ\text{C}$ ($c = 20.2$,EtOH),其苯氨基甲酸酯的熔点为 $64 - 64.5^\circ\text{C}(\text{EtOH} - \text{H}_2\text{O})$ ^[12],与已知的样品的混合熔点未见下降。

从这个挥发油的单萜化合物部分的初步分析结果说明这个油是有开发价值的,因为在这部分便含有20%的桉叶油素,28—30% d-龙脑及5% d-芳樟醇。这三个在医药上、香料上有价值的组分已占整个挥发油的53—55%,其中特别是天然的d-龙脑(俗称大梅片)有这样高的含量尤其值得重视。

参 考 文 献

- [1] P. A. Rowaan, Chem. Weekblad., 33,698(1936);C. A., 31,1550^o (1937);
E. Gildmeister/F. Hoffmann, "Die ätherischen öle" ,Bd.V, S. 35(1959).
- [2] E. Guenther, "The Essential Oils" , Vol. I, PP. 236--290.
- [3] Thurber and Roll, Ind. Eng. Chem., 19,739(1927).
- [4] E. Guenther, "The Essential Oils" ,Vol. II, PP. 58.
- [5] E. Guenther, "The Essential Oils", Vol. II pp.24,780.
- [6] E. Guenther, "The Essential Oils" ,Vol. II, PP. 24.
- [7] Brooker,Evans and Gillam, J. Chem. Soc. (London), 1453 (1940).
- [8] 比較用的样品取自白兰叶油見龙康侯、余竞光《白兰叶油化学成分的研究》(第一报),
《中山大学学报》,第4期476頁(1965)。
- [9] E. Guenther, "The Essential Oils" Vol. II, PP, 710.
- [10] J. L. Simonsen, "The Terpenes" Vol, I, PP. 426.
- [11] E. Guenther, "The Essential Oils" , Vol. II, PP, 241--242,297.
- [12] Wallaun and Hühthig, J. Prakt, Chem., {2}67,325 (1903).