

降真香油的成分研究

黄文洪 苏镜娉 曾隴梅 黄步漢 謝頌凱

(中山大学化学系)

(中国科学院华南植物研究所)

摘 要

降真香(*A. pendunculata* L. Miq)树叶經水蒸汽蒸馏得降真香油, 出油率0.18—0.4%, 其成分以萜烯为主, 約占原油的90%, 其中蒎烯68%, 其他单萜烯7%, 倍半萜烯15%。已分离并鉴定的化合物有 α -蒎烯, 檸檬烯, 罗勒烯, 芳樟醇, α -檀香烯及 β -丁香烯, 另外还分得一个羰基化合物, 熔点60—61°C, 结构尚待测定。

降真香(*Acronychia pendunculata* (L)Miq) 属于芸香科(Rutaceae)植物, 为一野生常綠小乔木。本植物盛产于印度, 馬來亞, 緬甸, 錫兰和我国南部如广东, 广西, 云南和四川等省。在广东的惠阳, 佛山, 湛江, 海南島等专区均有分布, 是一种分布广, 产量大的野生植物。据报导^[1], 降真香的叶及树皮为止血鎮痛剂及芳香健胃药, 有平气喘作用, 其化学成分文献上还未有报导。

本文研究所用的精油是华南植物研究所供給的。原植物产于惠阳, 以其叶进行水蒸汽蒸馏而获得。鮮叶的出油率为0.18—0.4%, 一年四季都可以采叶蒸油, 降真香油具有特殊强烈的芳香气味。其物理常数: n_D^{20} 1.4727; d_4^{20} 0.8636; $[\alpha]_D^{27}$ +40.39 (液体); 酸值0.7; 酯值3.5; 乙酰化后皂化值17.0。

根据薄层层析的观察, 此精油最少含有16个成分, 其中单萜烯为4—5个, 单萜含氧化合物約4个, 倍半萜烯4个, 和3—4个倍半萜含氧化合物。作者只鉴定了其中的主要成分, 計有 d - α -蒎烯(I), α -檸檬烯(II), 罗勒烯(III), 芳樟醇(IV), α -檀香烯(V), β -丁香烯(VI)。此外, 尚分离得一結晶性的羰基化合物(VII), 熔点60—61°C, 结构尚待鉴定。根据硅胶柱层析的分析, 这种精油乃以萜烯为主, 約占原油的90%, 按分馏結果估計, 其中单萜烯約占原油75%, 而单萜烯中又以 α -蒎烯为主, 約占原油的68%。

本文于1965年9月2日收到。



I



II



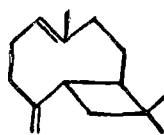
III



IV



V



VI

降真香油各个成分的分离主要是通过精密分馏与层析结合的方法完成的。首先将精油在35个理论板的分馏柱中进行分馏，分馏结果见表 I：

表 I

馏分	压力	蒸出温度°C	折射率	重量(克)	占原油的百分数	主要化合物
1	81	< 30	—	0.45		
2-6	60	75.5-76.5	1.4662	311.83	67.2%	α-蒎烯,
7	20	53.5	1.4662	11.35		
8	20	53.8	1.4680	12.8		
9	20	58-63	1.4737	7.4		
10	20	63.8-66.5	1.4716	4.05	5.27%	柠檬烯,(少量的未鉴定的烃,柠檬烯)
11	20	67.5-69	1.4729	5.5		
12	10	57-58	1.4742	16.8	0.46%	罗勒烯
13	8	59-64	1.4860	2.3		
14	8	64-70	1.4769	0.8	0.76%	芳樟醇,(少量的罗勒烯等)
15	8	72-75	1.4643	1.8		
16	8	75-79	1.4657	1.2	0.7%	未鉴定的单萜含氧化合物
17	8	80-84	1.4835	0.5		
18	8	79.5-85	1.4880	1.8		
19	8	85-92	1.4900	1.2	20.3%	α-檀香烯, β-丁香烯及两个未鉴定的倍半萜烃, 结晶性 醚基化合物
20	8-4	93-101	1.4931	17.1		
21	4	101-104	1.4931	4.4		
残渣				80		
				8		

上述各馏分中,除2-3馏分可直接获得纯α-蒎烯外,其他各馏分均有不同程度的混杂,作者主要通过层析法进行分离提纯,萜烯类化合物是以硅胶为吸附剂,石

油醚为淘洗剂进行分离的。作者亦曾将薄层层析法试用于制备性分离，效果良好。实验结果表明，当采用有效面积为 $12 \times 11 \text{cm}^2$ (约0.8mm厚)的作胶板进行层析时，样品的承受量约为0.2克。本文中的芳樟醇及未鉴定的结晶性羰基化合物和一部分的 β -丁香烯都是采用此法提纯的。

本文中的 α -檀香烯及 β -丁香烯乃是通过红外光谱^[2]得以最后确证的，参见图 I 及 II。

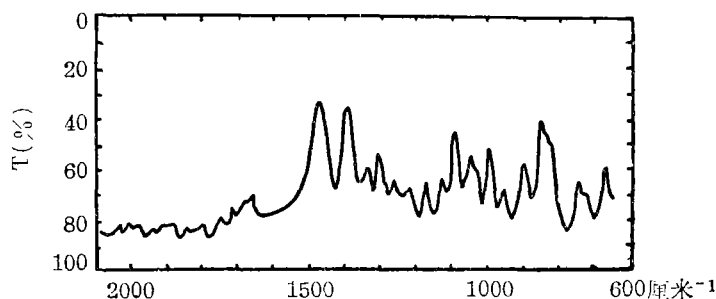


图 I α -檀香烯的红外光谱(液膜)

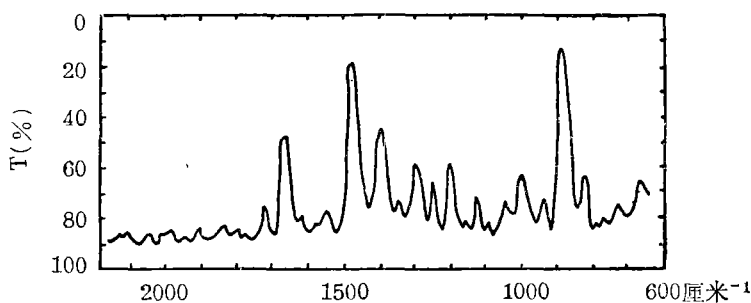


图 II β -丁香烯的红外光谱(液膜)

实 验 部 分

一、萜烯含量的测定

称取降真香油 8 克，以 30 毫升石油醚稀释，并加入痕量的愈创木蓝烃 (Guaiazulene)。另称取 45 克硅胶[上海试剂厂，于 140°C 活化 4 小时]，装成 33×1.7 厘米的柱。加入上述样品溶液，并用石油醚淘洗。待蓝烃的色带流至柱的下端时，乃停止冲洗。共收集得 250 毫升的石油醚溶液。于水泵减压下彻底蒸去溶剂，得 7.2 克残油。由此计算得萜烯含量占原油的 90%。

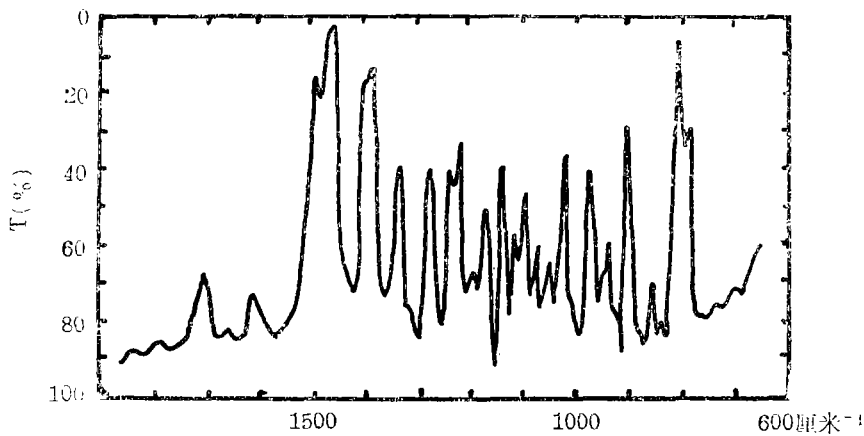
二、分餾

降真香油100毫升，用200毫升8%碳酸氫鈉分兩次洗滌，再用蒸餾水洗至中性，最後以無水硫酸鎂干燥。

稱取上述方法處理過的降真香油500克，採用以不銹鋼三角綫圈填充的，在全迴流下具有35個理論板的分餾柱進行減壓分餾。分餾結果見表I。

三、 α -蒎烯的鑑定

根據在硅胶板上進行薄層層析的結果，顯示出2—6餾分（見表I）乃為單純之化合物。物理常數：沸點，155—6°C； n_D^{20} 1.4662； d_4^{20} 0.8569； $[\alpha]_D^{20} +48.2$ （液體）；紅外光譜^[2]（圖III）與薄層色譜均與 α -蒎烯一致。其衍生物—派酮酸的沸點為155—8°C/5mm。後者的縮氨基脲衍生物，熔點201—2°C，與已知物的混合熔點不下降。證實為 d - α -蒎烯。



圖III α -蒎烯紅外光譜(液膜)

四、檸檬烯的分离及鑑定

取第11餾分（見表I）3克，于硅胶柱中進行層析（120克硅胶，裝成12cm高的柱體。以石油醚為淘洗劑）。從分部收集到的流分中，按薄層層析的指示獲得純的烴1.3克。

物理常數：沸點175—6°C； n_D^{20} 1.4738； d_4^{20} 0.8536； $[\alpha]_D^{32} +56.97$ （乙醇，C 2.1%）；其四溴加成物的熔點104—5°C。薄層色譜與已知物一致。證實為 d -檸檬烯。

五、罗勒烯的分离及鉴定

取13号馏分(见表 I) 2 克, 加入 1 毫升石油醚稀释后, 在硅胶柱(60克装成 $1.5 \times 35\text{cm}$ 的柱体) 上进行层析。用石油醚($65-70^\circ\text{C}$) 为淘洗剂。分段收集结果见表(II):

表 II

流 分	淘洗液毫升数	重量(克)	薄层层析结果	化 合 物
1	5	0.5	2	主要为檸檬烯
2	5	0.3	2	檸檬烯及罗勒烯
3	5		1	罗勒烯(带痕量檸檬烯)
4—8	50	0.7	1	罗勒烯

将 4—8 流分合并, 减压蒸馏, 沸点 $74-5^\circ\text{C}/20\text{mm}$, 为具独特香气的无色液体。物理常数 n_D^{20} 1.4834; $d_4^{26.8}$ 0.8012; 順丁烯二酸酐加成物水解为二酸; 水重结晶得小针状结晶, 熔点, $158-9^\circ\text{C}^{(3)}$ 。证实为罗勒烯。

六、芳樟醇的分离及鉴定

芳樟醇的分离主要是通过制备性的薄层层析法完成。操作过程如下:

(1) 层析板的制备:

取通过 180 筛孔的硅胶, 与无水硫酸钙按 5 : 1 的比例混合均匀后, 加水调成适合的糊状, 然后平涂于 12×18 平方厘米的玻璃板上, 使成 0.8—1 毫米厚的具有光滑表面的薄层。于 80°C 烘 70 分钟。置盛有氢氧化钾的干燥器中, 让其平衡一天以上保存备用。

(2) 薄层层析分离:

取 15 号馏分(见表 I) 的样品 1.3 克, 加一倍量的石油醚($30-60^\circ\text{C}$) 稀释, 用吸管(出口处拉成极细之毛细管状) 以线状注加于硅胶的起始线上, 反复注加三次。这样, 每块板大约可加入 0.2 克的油样。加入样品后, 将硅胶板置于长方形玻璃缸中, 以含有 15% 乙酸乙酯的石油醚($65-70^\circ\text{C}$) 展开。

在硅胶板的中央垂直地划出一条约 6 mm 宽的带, 用 1% 香兰素—硫酸溶液在这条带上进行显色。按照色谱的指示进行分段切割。将切割出的吸附剂压碎后, 置于小的层析柱中, 用乙醚淘洗, 至淘洗剂对香兰素硫酸溶液不显色为止。

蒸去溶剂, 并于减压下蒸馏, 收集 $86-88^\circ\text{C}/12\text{mm}$ 的馏出液, 得 0.8 克。

物理常数: 沸点 $198-9^\circ\text{C}$; n_D^{20} 1.4600; a_D^{28} 0.3609 $[\alpha]_D^{30}$ -3.4 (乙醇); 其苯代氨基甲酸酯衍生物, 熔点 $64-65^\circ\text{C}$; 与已知物的混合熔点不下降, 薄层色谱亦与已知物一致。证实为 1- 芳樟醇。

七、羰基化合物(Ⅶ)的分离

将20-21馏分(见表 I)合并,取其中15克油进行层析(氧化铝, 300, 中性, Ⅲ 级。石油醚为淘洗剂)。层析结果见表(Ⅲ)。

表 Ⅲ

流分	淘洗液毫升数	重量(克)	薄层层析斑点数	化合物
1-2	70	12.7	4	倍半萜烯
3-8	200	1.1	2	羰基化合物

将表(Ⅲ)中的3-8流分合并,彻底蒸去溶剂,得1.1克残油,薄层色谱上显示具有二个斑点极接近的羰基化合物。

将上述获得的1.1克油样,以薄层层析板进行分离。分离方法同第六节。

将切割下来的吸附剂,装在层析柱中用70毫升乙醚淘洗。彻底蒸去乙醚得无色的稠厚油状液体。放置过夜,凝固为白色针状结晶,熔点59-62°C。用甲醇重结晶二次,熔点60-61°C,其2,4-二硝基苯脎,熔点149-151°C此化合物尚待鉴定。

八、 α -檀香烯及 β -丁香烯的分离及鉴定

将表(Ⅲ)中的第1-2流分合并,蒸去溶剂,得12.7克残油。取其中5克进行柱层析分离(硅胶175克,柱体高40cm。以石油醚为淘洗剂)。分部收集,结果见表(Ⅳ)。

表 Ⅳ

流分	淘洗剂毫升数	重量(克)	薄层层析斑点数	附注
1-4	30	1	2	主要为 α -檀香烯
5-11	45	—	2	—
12-21	100	1.3	2	主要为 β -丁香烯
22-26	100	—	2	主要为 β -丁香烯
27-30	80	0.4	1	β -丁香烯
31-34	160	—	2	—

将1-4流分合并,蒸去溶剂,得残油1克,此部分在薄层色谱上仍显示出二个斑点。乃利用制备性薄层层析法进行分离,方法同第六节。每块板加入约0.15克样品。蒸后进行减压蒸馏,收集115-6/8.5mm的馏出液得0.6克。薄层色谱显示一个斑点,乃为一纯化合物。

物理常数 $n_D^{20} = 1.4850$; $d_4^{27} = 0.8394$; $[\alpha]_D^{25} = +22.18$ (乙醇, C 6.31%); 红外光谱与文献^[2]一致(见图 I),证实为 α -檀香烯。

将表(IV)的12-21流分合并, 蒸去溶剂, 获得1.3克的残油。将此部分用硅胶反复柱层析二次, 获得0.3克单纯化合物。其物理常数: 沸点 $116-7^{\circ}\text{C}/9\text{mm}$; n_D^{20} 1.4983; d_4^{27} 0.8932; $[\alpha]_D^{25}$ -13.5 (乙醇, C-1.4%); 红外光谱与文献^[2]一致(图 II)。取已知的 β -丁香烯与此化合物进行薄层层析对比, 其斑点位置及颜色反应均一致。证实为 β -丁香烯。

参 考 文 献

- [1] 鍾义: 中藥通报, 1957年3卷, 4期, 160頁
 [2] Horák, M., Motl, O., Šorm, F.: Die Terpene; Sammlung Der Spektren und physikalischen Konstanten, Teil I, Sesquiterpene, Teil II, Monoterpene
 [3] Günzl schumacher Marianne, Wicher Ussula, Chem Ber. 93, 4, 974(1960)

A Study on the Chemical Composition of the Oil of *Acronychia Pendunculata* L. Miq.

Huang Wen-hung, Soo Jin-yu, Tseng Lung-mei,
 Huang Bu-hang, Sheh Sun-kei

Abstract

The oil sample was obtained by the steam distillation of the leaves of *Acronychia pendunculata* L. Miq. grown in the Huei-yang District of the Province Kwangtung, with a content of 0.18—0.4%. It possesses a strongly aromatic and Characteristic odor and has the following physico—chemical constants: n_D^{20} 1.4727; d_4^{20} 0.8636; $[\alpha]_D^{27}$ $+40.39$; acid number 0.7; ester number 3.5, Saponification number after acetylation 17.0.

According to the observations made on the thin-layer chromatography, this oil contains at least 16 constituents; 4—5 monoterpenes, 4 oxygen-containing monoterpenes, 4 sesquiterpenes and 3—4 oxygen-containing

sesqui terpenes. The authors had identified only the main of them, i.e., d- α -pinene (67%), d-limonene (5%), ocimene (0.5%), linalool (0.8%) α -Santalene and β -caryophyllene together with 2 unidentified sesquiterpenes (20%).

The oil was firstly fractionally distilled through a fractionating column (with 35 theoretical plates), and the individual constituents were separated and purified principally by silica gel column—chromatography with petroleum—ether as eluant from the different fractions.

The authors had also tried to use the thin-layer chromatography in the preparative separation. As an effective area of 12×14 cm² of silica gel layer (thickness about 0.8 mm.) was taken, then the loaded sample weight was about 0.2g. Linalool, β -caryophyllene and an unidentified crystalline carbonyl compound (mp. 60—61°C) were successfully separated out and purified by this method.