

# 野菊花油化學成分的研究(III)<sup>[1]</sup>

龍康侯 蘇鏡娛 曾隴梅

(化學系)

## 摘要

從野菊花油 (*Chrysanthemum indicum* L.) 的藍油餾分中分離出兩種新的倍半萜醛——野菊醛甲  $C_{15}H_{22}O$  和野菊醛乙  $C_{15}H_{24}O$ 。經紅外光譜及化學反應鑑定，初步確定了它們的部分結構式為 I 和 II (見后)。

自野菊花油的藍油餾分 (120—140°C./4mm) 中，用 T-型吉拉德試劑分離出其中的羰基化合物<sup>[2]</sup>。從薄層色譜看來，估計含有四種羰基化合物，但是它們的分離却是很困難的。通過反復層析，獲得了其中兩種的少量純品。分別定名為野菊醛甲及野菊醛乙 (“Yeju”-aldehyde A 及 “yeju”-aldehyde B 或稱 Sesquichrysanthenal A 及 Sesquichrysanthenal B)。值得注意的是這兩種化合物經放置后，極易發生聚合作用，甚至在用溶劑稀釋下亦如此。這給我們的工作帶來了相當大的困難。同時，我們所分析的野菊花油經蒸餾后尚存有頗多的棕黃色膠狀殘渣，亦可能是由於其中存在着大量聚合的物質所致。

**野菊醛甲**：具有濃郁的鳶尾酮型的香氣，沸點 106—106.4°C./1mm.； $n_D^{20} 1.5008$ ； $d_4^{20} 0.9765$ 。紅外光譜 (見圖 I) 指出存在  $\alpha, \beta$ -不飽和醛 (1710, 2720 $cm^{-1}$ ) 和末

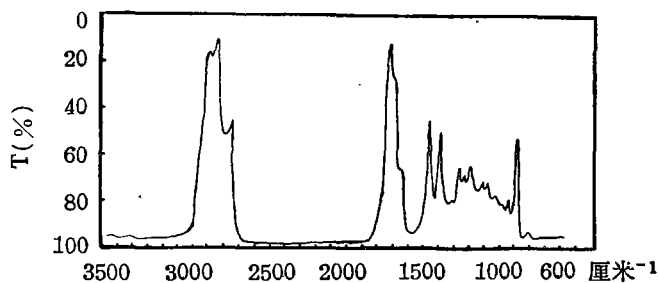


圖 I 野菊醛甲的紅外光譜

本文於1965年9月6日收到。

端双键 ( $1660, 890 \text{ cm}^{-1}$ )。1380, 1460, 2900—2870  $\text{cm}^{-1}$  的吸收表明有甲基及次甲基。野菊醛甲对银镜试验呈正反应。其紫外最高吸收峰在  $230 \text{ m}\mu$  ( $\log \epsilon 3.54$ )。

用硼氢化钠在乙醇溶液中将野菊醛甲的醛基还原,使其转变为相应的羟基化合物(III),沸点  $113^\circ\text{C}/0.8 \text{ mm}$ ;  $n_D^{20} 1.5031$ ;  $d_4^{20} 0.9614$ 。该羟基化合物具有清甜的似菊花的香气。再进行紫外光谱测定,发现  $\lambda_{max} 230 \text{ m}\mu$  的吸收峰已消失,因而确证野菊醛甲分子中的共轭体系并非共轭双烯而是  $\alpha, \beta$ - 不饱和醛。

以  $\text{PtO}_2$  作催化剂,将野菊醛甲在乙酸乙酯中进行催化氢化,吸收了两分子氢而转变为四氢野菊醛甲(IV),  $\text{C}_{15}\text{H}_{28}\text{O}$ , 沸点  $102-104.8^\circ\text{C}/5 \text{ mm}$ ;  $n_D^{20} 1.4816$ ;  $d_4^{30} 0.9406$ ;  $\text{MR}_D 67.23$ , 与由分子式  $\text{C}_{15}\text{H}_{26}\text{O}$  所得之值(67.08)<sup>[4]</sup>相近。以  $\text{PtO}_2$  催化,在冰醋酸中进行氢化,亦是吸收两分子氢而得同样的四氢化物。四氢野菊醛对2,4-二硝基苯肼仍呈正反应,因此在野菊醛甲分子中应有两个双键。

用改良的 Wolff—Kishner—黄鸣龙法将四氢野菊醛甲还原,得相应的饱和倍半萜烯(V)  $\text{C}_{15}\text{H}_{28}$ , 沸点  $110^\circ\text{C}/11 \text{ mm}$ ;  $n_D^{20} 1.4753$ ;  $d_4^{21,5} 0.8714$ ;  $\text{MR}_D 67.87$ 。其红外光谱见图 I。从红外光谱及物理常数来看均与四氢石竹烯<sup>[2]</sup> (tetrahydrocaryophyllene)一致。这说明野菊醛甲应具有四氢石竹烯的碳架。

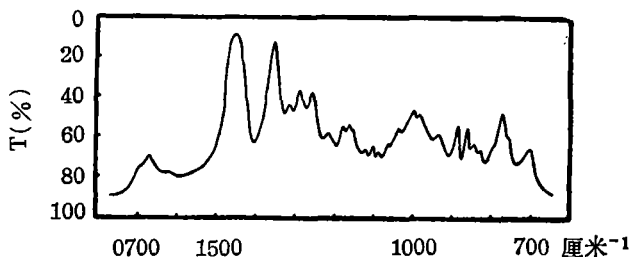
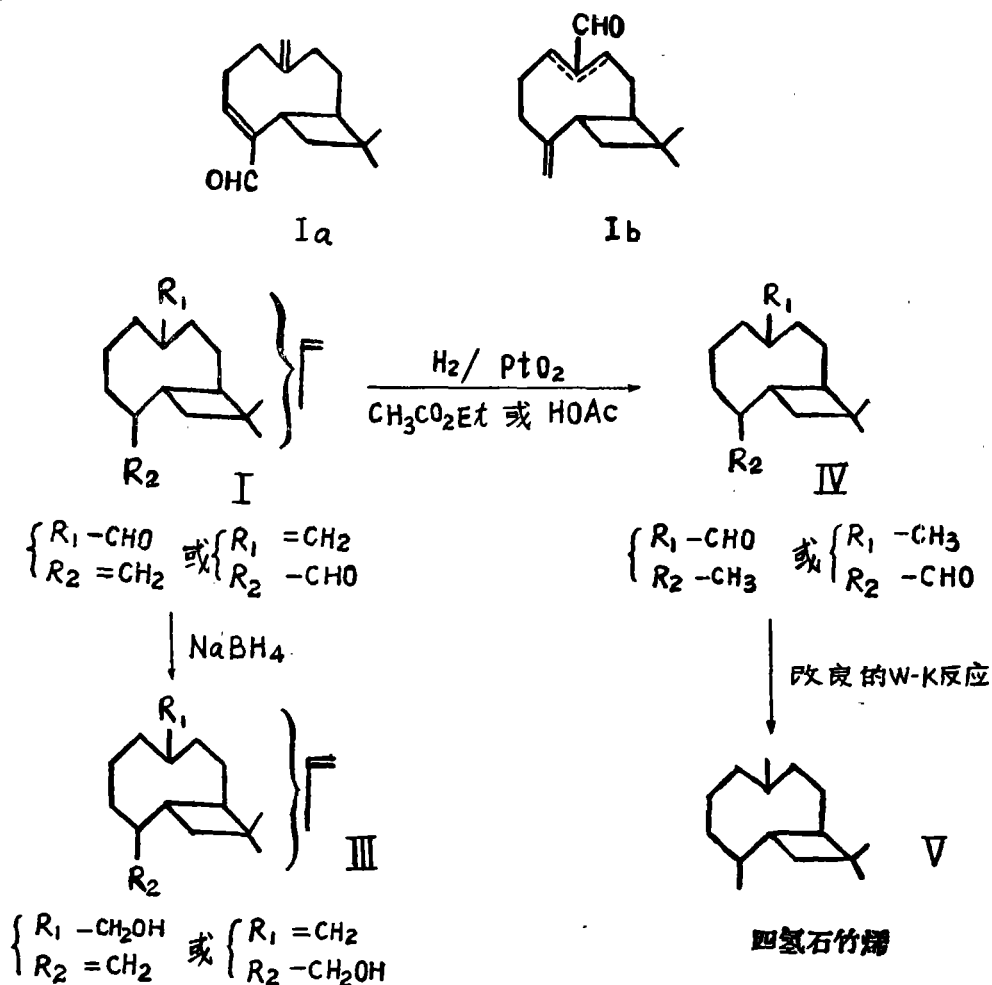
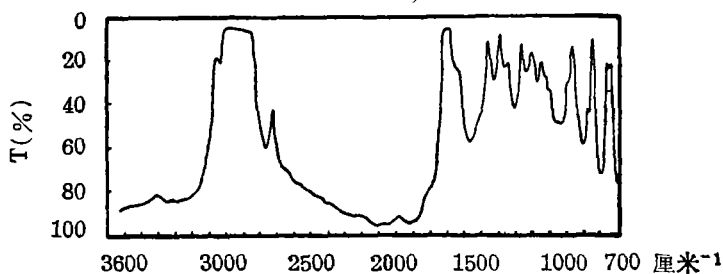


图 I 野菊醛甲的饱和母体烯的红外光谱

野菊醛甲容易变质,由于未能及时地进行碳氢元素分析,所以没有直接获得其分子式的数据,但根据野菊醛甲能吸收二分子氢以及由此四氢化物能获得四氢石竹烯  $\text{C}_{15}\text{H}_{28}$  的事实,可以推断野菊醛甲的分子式为  $\text{C}_{15}\text{H}_{22}\text{O}$ 。同时参考了红外及紫外光谱,我们初步提出了野菊醛甲的结构式可能为  $\text{I}_a$  或  $\text{I}_b$ 。



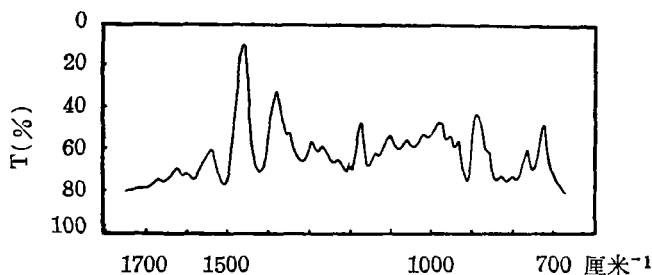
**野菊醛乙**,  $\text{C}_{15}\text{H}_{24}\text{O}$ , 沸点  $114-115.3^\circ\text{C}/1\text{mm.}$ ;  $n_D^{20} 1.4991$ ;  $d_4^{20} 1.9424$ ;  $[\alpha]_D^{27} -45^\circ$  (乙醇)。MR<sub>D</sub> 68.55。红外光谱(见图 III)指出存在  $\alpha, \beta$ -不饱和醛( $1705, 2720\text{cm}^{-1}$ )。可能有一个反式的双键( $1630, 970\text{cm}^{-1}$ )和一个三取代的双键( $1630, 840\text{cm}^{-1}$ )。1385, 1460, 3010-2860 $\text{cm}^{-1}$  的吸收表明有甲基及次甲基。野菊醛乙亦呈正的银镜反应。其紫外吸收光谱  $\lambda_{\text{max}} 230(\log \epsilon 3.845), 292(\log \epsilon 2.467)$ , 亦表明分子中存在着共轭体系。



图Ⅲ 野菊醛乙的紅外光譜

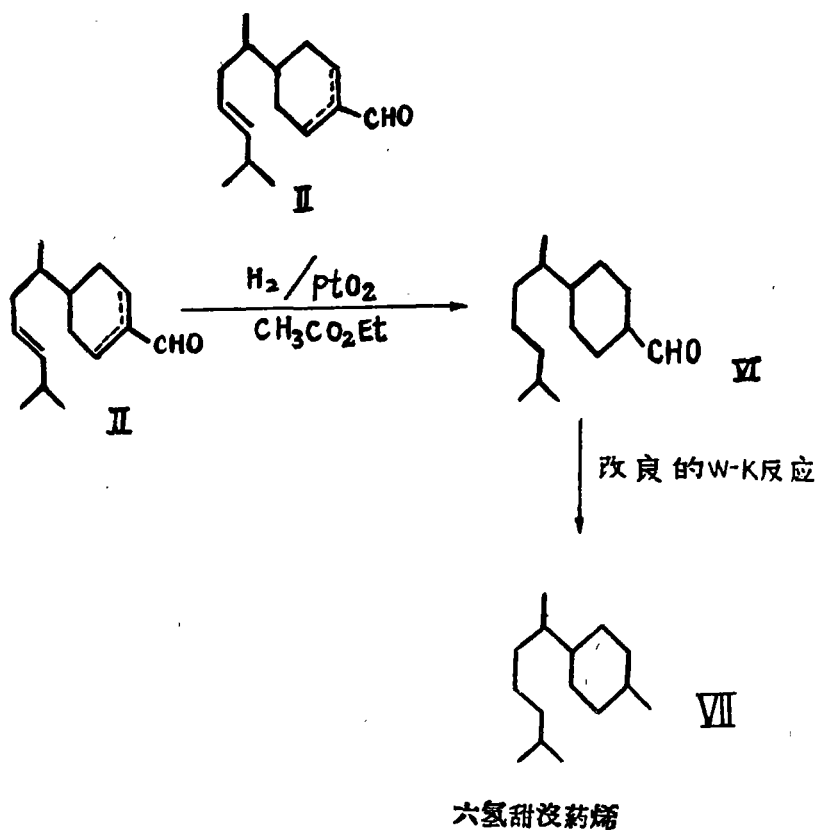
野菊醛乙的克分子折光实测值为68.55, 按  $C_{15}H_{24}O$  計算应为64.88。超加值等于3.67, 相当于两个双键的折光<sup>[4]</sup>(3.466)。因而野菊醛乙可能具有两个双键的单环型的倍半萜醛。同时野菊醛乙的催化氢化也证实了这点。以  $PtO_2$  作催化剂, 在乙酸乙酯中将野菊醛乙进行催化氢化, 便吸收二分子氢而得四氢野菊醛乙(IV), 沸点 $105-107^{\circ}C./1mm.$ ,  $n_D^{20}1.4682$ ;  $d_4^{20}0.9091$ 。

用改良的 Wolff-Kishner 法将四氢野菊醛乙还原, 便得相应的饱和倍半萜烃(VII), 沸点 $115-117^{\circ}C./11mm.$ ;  $n_D^{20}1.4573$ ; 与六氢甜没药烯(Hexahydrobisabolene)的物理常数接近, 而且其紅外光譜(见图IV)亦与六氢甜没药烯相似<sup>[3]</sup>。因此, 初步推测野菊醛乙可能具有六氢甜没药烯型的碳架。



图IV 野菊醛乙的饱和母体烃的紅外光譜

由以上事实, 再参考紅外及紫外光譜, 我們初步提出野菊醛乙的結構式可能为 I。



## 实 验 部 分

(所有熔点及沸点均未校正)

### (一) 羰基化合物的提纯.

称取野菊花蓝油(120-140°C./4mm.的蓝绿色馏分)530克,加入95%乙醇250毫升, T-型吉拉德试剂52.7克和弱酸型离子交换树脂(Zeo-Karb 226)2克。混和后,加热回流2小时。冷却后,加二倍体积的水稀释。分出未反应的油层。水层用乙醚彻底提取,然后往水层加入210毫升37%甲醛溶液,放置过夜。

将加甲醛分解后的水溶液用石油醚(65-70°C)彻底萃取。复用水彻底洗涤石油醚萃取液以除去甲醛。加无水氯化钙干燥。蒸去石油醚,得粗羰基化合物16.8克。

将所获得的粗羰基化合物进行减压蒸馏,收集105-122°C./1mm.的馏分,得



图V

层析板:  $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{CaSO}_4(4:1)$   
 展开剂: 石油醚-8%乙酸乙酯  
 显色剂: 2,4-二硝基苯肼-  
 $2\text{NHCl}$ 饱和溶液

12克。从薄层色譜中估計,其中含有四种羰基化合物,而其中的主要成分是位于第一,三位置的化合物(见图V)。

## (二) 野菊醛甲、乙的获得。

称取上述混合物8克,在氧化铝(380克,中性,Ⅰ-Ⅲ級)柱上层析。先用0.8升石油醚淘洗,得第一部分。继用0.6升含2%乙醚的石油醚淘洗,得第二部分。根据薄层层析的指示,第一部分主要为野菊醛甲,第二部分主要为野菊醛乙。

将上述第一部分2.5克,經 $\text{Al}_2\text{O}_3(1:30)$ 再层析二次,获得純野菊醛甲0.5克,为无色油状液体,沸点 $106-106.4^\circ\text{C}/1\text{mm}$ ;  $n_D^{20}1.5008$ ;  $d_4^{20}0.9765$ 。

将上述第二部分2克經 $\text{Al}_2\text{O}_3(1:30)$ 再层析二次,得純野菊醛乙0.35克,为无色油状液体,沸点 $114-115.3^\circ\text{C}/1\text{mm}$ ;  $n_D^{20}1.4991$ ;  $d_4^{20}0.9424$ ,  $[\alpha]_D^{27}-45.5$ 。(乙醇)。

元素分析:  $\text{C}_{15}\text{H}_{24}\text{O}$ 。

計算值: C, 81.81% H, 10.90%

实验值: C, 81.64% H, 10.49%

## (三) 用硼氢化鈉还原野菊醛甲。

称取野菊醛甲0.4克,溶于7毫升95%的乙醇(用氢氧化鉀及鋅粉迴流处理过)中。在 $0^\circ\text{C}$ 下,将0.1克硼氢化鈉分成小部分加入,并以薄层层析追踪反应的情况。反应2小时后,色譜显示的原来羰基的斑点( $R_f 0.58$ )几乎完全消失,另外出现一个新的斑点( $R_f 0.18$ )(见图VI<sub>A</sub>)。将反应混合物放置冰盐中过夜。

加入稀醋酸以破坏多余的硼氢化鈉,然后用水泵在常溫下抽去乙醇。于剩余物中加稀碳酸氢鈉溶液以中和多余的醋酸。用乙醚萃取还原产物并用水洗滌乙醚萃取液。以无水硫酸鈉干燥,蒸去乙醚后,再减压蒸餾,收集 $110-113^\circ\text{C}/0.8\text{mm}$ 的蒸出物,得0.35克。为无色粘稠的油状液。 $n_D^{20}1.5031$ ;  $d_4^{20}0.9614$ 。

## (四) 四氢野菊醛甲

### 1. 用乙酸乙酯作溶剂

称取  $\text{PtO}_2$  150毫克与乙酸乙酯10毫升一起在氩气中用电磁攪拌器攪拌。达到平衡后,加入野菊醛甲480.3毫克。在室溫下( $P=756.3$ 毫米汞柱,  $T=273+30.6^\circ$ )进行氩化,共吸收氩118毫升(即标准状态下105.5毫升,相当于1:2克分子)。滤去催化剂并彻底驅除溶剂后,减压蒸餾,收集 $102-104^\circ\text{C}/5\text{mm}$ 蒸出物,得0.3克。

$n_D^{20} 1.4816$ ;  $d_4^{20} 0.9406$ , 仍呈正性的羰基反应。薄层色譜见图 VI B。

元素分析:  $C_{15}H_{26}O$

計算值: C, 81.27% H, 11.71%

实验值: C, 80.52% H, 11.80%

MR<sub>D</sub>:  $C_{15}H_{26}O(\square)$  計算值: 67.56

实验值: 67.23

## 2. 用冰醋酸作溶剂,

称取  $PtO_2$  70 毫克; 加入冰醋酸( $CrO_3$  处理过) 5.5 毫升于氯化瓶中。通入氩气并用电磁攪拌器攪拌。达到平衡后, 加入野菊醛甲 257.7 毫克。在室温下( $P=756.8$  毫米汞柱,  $T=273+29^\circ$ ) 进行氯化。共吸收氩 55.2 毫升(即标准状态 49.7 毫升, 相当于 1:2 克分子)。滤去催化剂, 加水稀释, 用乙醚提取。用水洗去醚层中的碱, 用无水硫酸钠干燥。蒸去乙醚, 得 0.25 克氯化物。薄层色譜与用乙酸乙酯为溶剂所得的产物一致。

## (五) 四氢野菊醛甲的还原(Wolff-Kishner-黄鸣龙法)

称取四氢野菊醛甲 0.5 克, 加入氢氧化钾 0.7 克, 二缩乙二醇 6 毫升和 90% 的肼 0.7 毫升。先回流 2 小时, 然后换上带除水装置的冷凝管。继续加热至  $225^\circ C$  (约 3 小时), 乃停止加热。用等体积水稀释反应物, 并将除水器中的水与反应物合并, 用乙醚提取 5 次。合并乙醚萃取液, 用水洗 4 次。醚层用无水硫酸钠干燥, 蒸去乙醚。

为了提纯产物, 在硅胶(1:50)柱上层析, 以石油醚淘洗, 获得纯的饱和萜烯。在硅胶板的薄层色譜上显示一个斑点,  $R_f 0.74$  (见图 VI C)。减压蒸馏, 沸点  $110^\circ C/11mm.$ , 得 0.2 克。  $n_D^{20} 1.4753$ ;  $b_4^{21.80} 0.8714$ ,

元素分析:  $C_{15}H_{28}$

計算值: C, 86.54% H, 13.46%

实验值: C, 86.6% H, 13.49%

MR<sub>D</sub>:  $C_{15}H_{28}(\square)$  計算值: 67.55

实验值: 67.87

红外光譜见图 II。证实为四氢石竹烯。

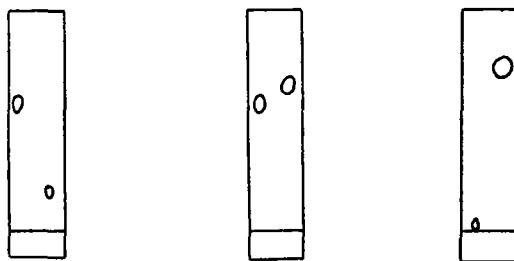


图 VI 野菊醛甲反应产物的薄层色譜

### 圖VI 野菊醛甲反應產物的薄層色譜

層析板: A, B—氧化鋁-石膏(4:1); C—矽膠-石膏(4:1)

展開劑: A, B—石油醚-8%乙酸乙酯; C—石油醚

顯色劑: A, C—香蘭素-硫酸溶液; B—2,4-二硝基苯肼-2N HCl溶液

說明: 各板左邊為野菊醛甲(Rf 0.58, C板中野菊醛甲在起始綫上)。右邊為產物; A—硼氫化鈉還原產物(Rf 0.18); B—催化氧化產物(Rf 0.68); C—飽和母體烴(Rf 0.74)。

### (六) 四氫野菊醛乙

取  $\text{PtO}_2$  120毫克和乙酸乙酯10毫升, 加到氫化瓶中, 並用電磁攪拌器攪拌。達到平衡後, 加入野菊醛乙452毫克。於室溫下( $P=754.8$ 毫米汞柱;  $T=273+32.4^\circ$ ) 催化氫化。共吸收氫108.5毫升(即標準狀態下為96.3毫升, 相當於1:2克分子)。濾去催化劑。蒸去乙酸乙酯後, 減壓蒸餾, 收集105—107°C./1mm 蒸出液。為無色油狀液體。  $n_D^{20} 1.4682$ ;  $d_4^{20} 0.9091$ 。

元素分析:  $\text{C}_{15}\text{H}_{28}\text{O}$ 。

計算值: C, 80.36% H, 12.5%

實驗值: C, 79.89% H, 12.39%

### (七) 四氫野菊醛乙的還原(改良的 Wolff-Kishner 法)。

稱取四氫野菊醛乙0.35克, 加入氫氧化鉀0.4克, 二縮乙二醇4毫升和90%的肼0.4毫升。操作步驟同第五節。減壓蒸餾, 收集115—117°C./1mm. 的蒸出液, 得0.2克。  $n_D^{20} 1.4573$ ;  $d_4^{20} 0.8280$ 。紅外光譜見圖IV, 證實為六氫甜沒藥油烯。

致謝: 紅外光譜分析系本校紅外光譜室所做, 微量元素分析系李考錫同志所做。

## 文 獻 參 考

- [1] 第I, II報見中山大學學報(自然科學版), 1963年第4期, 第50頁; 1965年第1期, 第69頁。
- [2] Teitelbaum, C.L., J. Org. Chem. 23, 646(1958).
- [3] Horak, M., Motl, O., Šorm, F.; Die Terpene, Sammlung der Spektren und physikalischen Konstanten, Teil I, Sesquiterpene.
- [4] Eisenlohr: Z. Physikal. Chem., 55, 600 (1910).

## Studies on the Chemical Composition of the Oil of Chrysanthemum Indicum L. (Ⅲ)

Lung Kan-hou, Soo Jin-yue, Tseng Lung-mei

### Abstract

The thin-layer chromatography of the bluish-green fraction(120—140°C./4mm.) of the flower oil of Chrysanthemum Indicum L, indicated the presence of four carbonyl compounds, They were isolated out by means of the Girard T reagent. Two of them in high purity were obtained by repeated column-chromatography. They were given the names Yeju-aldehyde A (or Sesquichrysanthenal A) and Yeiu-aldehyde B (or Sesquichrysanthenal B). Upon prolonged standing, these two sesquiterpene aldehydes themselves (or diluted with solvents) polymerized very easily.

Yeju-aldehyde A (Sesquichrysanthenal A)(I): odor like that of the irones; bp. 1mm. 106—106.4°C.;  $n_D^{20}$  1.5008;  $d_4^{20}$  0.9765, IR-Spectrum: existence of an  $\alpha, \beta$ -unsaturated aldehyde (1710, 2720  $\text{cm}^{-1}$ ) and a terminal double bond (1660, 890  $\text{cm}^{-1}$ ); absorption at 1380, 1460, 2900—2870  $\text{cm}^{-1}$  indicated the presence of methyl and methylene groups. Positive to the silver-mirror test. UV-Spectrum: absorption maximum at 230m  $\mu$  ( $\log \epsilon$  3.54).

Reduction of I with Na BH<sub>4</sub> gave the corresponding hydroxy compound (Ⅱ); bp. 0.8mm. 113°C.;  $n_D^{20}$  1.5031;  $d_4^{20}$  0.9614, Uv Spectrum: disappearance of  $\lambda_{\text{max}}$  at 230m  $\mu$ .

Catalytic hydrogenation of I with H<sub>2</sub>/PtO<sub>2</sub>(CH<sub>3</sub>COOEt or AcOH as solvent) gave tetrahydro-yeju-aldehyde A (Ⅳ): C<sub>15</sub> H<sub>28</sub>O, bp. 5mm, 102—104.8°C.;  $n_D^{20}$  1.4816;  $d_4^{20}$  0.9406;  $M_{r,D}$  67.23. Ⅳ still showed the carbonyl reaction with 2,4-dinitrophenyl-hydrazine.

Reduction of Ⅳ by the modified Wolff-Kishner method gave the corresponding saturated sesquiterpene hydrocarbon (Ⅴ), C<sub>15</sub>H<sub>28</sub>; bp. 11mm, 110°C.;  $n_D^{20}$  1.4753;  $d_4^{21.5}$  0.8714;  $M_{r,D}$  67.87. The physical constants and the IR-Spectrum of Ⅴ agree well with those of tetra hydro-Caryophyllene. So the structures Ia and Ib were proposed for Yeju-aldehyde A.

Yeju-aldehyde B or Sesquichrysanthal B (II):  $C_{15}H_{24}O$ , bp. 1 mm, 114–115.3°C.;  $n_D^{20} 1.4991$ ;  $d_4^{20} 0.9424$ ;  $[\alpha]_D^{27} -45.5^\circ$  (alcohol),  $MR_D 68.55$ . IR-Spectrum: existence of an  $\alpha, \beta$ -unsaturated aldehyde ( $1705, 2720 \text{ cm}^{-1}$ ); a trans-double bond ( $1630, 970 \text{ cm}^{-1}$ ) and a trisubstituted double bond ( $1630, 840 \text{ cm}^{-1}$ ) may be present. Absorption at 1385, 1460, 3010–2860  $\text{cm}^{-1}$  indicated the presence of methyl and methylene groups. Positive to the silver-mirror test. UV-spectrum:  $\lambda_{\text{max}} 230 \text{ m}\mu$  ( $\log \epsilon 3,845$ ),  $292 \text{ m}\mu$  ( $\log \epsilon 2,467$ ) indicated the presence of a conjugated system.

Catalytic hydrogenation of II with  $H_2/PtO_2$  ( $CH_3COOEt$  as solvent) yielded tetrahydro-Yeju-aldehyde B (VI), bp. 1 mm, 105–107°C.;  $n_D^{20} 1.4682$ ;  $d_4^{20} 0.9091$ .

Reduction of II by the modified Wolff-Kishner method yielded the corresponding sesquiterpene hydro-Carbon (VII), bp. 11 mm, 115–117°C.;  $n_D^{20} 1.4573$ .

The physical constants and the IR-Spectrum of VII agree well with those of hexahydro-bisabolene. So the structure II was proposed for Yeju-aldehyde B.