

樟腦紅油化學成分的研究

化學系有機化學教研室植化小組

摘 要

本文比較詳細地研究了樟腦紅油 (Red Camphor Oil) 的化學成分, 並估定了它們的含量, 為樟腦紅油的利用提供了必要的根據。樟腦紅油的成分主要為黃樟油素 (~22.2%) ; 芳樟醇 (~9.2%) ; α -松油醇 (~7.8%) ; 二戊烯 (~4.2%) ; α -蒎烯 (~2.8%) ; 樟腦 (1.9%) ; 1,8-桉葉油素 (~0.8%) ; 倍半萜烴的含量約為14.8%, 已鑑定其中含有 α -檀香烯和蛇麻烯。另外尚有一種待進一步鑑定的倍半萜烯, 它在薄層色譜中的位置處於 α -檀香烯與蛇麻烯之間。

我國福建、江西、台灣、廣東等省盛產樟樹, 天然樟腦的產量占世界第一。但是, 從樟樹獲得的樟腦油經分離出樟腦後, 余下大量的高沸點餾分 (包括紅油及藍油兩部分) 尚未能有效地利用。為了解決樟腦紅油的利用問題, 我們對它的化學成分作了較詳細的研究。本文研究用的樟腦紅油由江西樟腦廠供給, 沸點範圍 $210\sim 250^{\circ}\text{C}$; $n_D^{20}1.4927$; $d_4^{20}0.9417$; $[\alpha]_D^{20}-2.8$ (液體); 酸值2.9; 皂化值7.8; 乙酰化後皂化值67.0。

關於樟腦紅油化學成分的研究, 文獻中報導不多。根據 Ryuzaburo Nodzu⁽¹⁾ 等的研究認為它的成分為1,8-桉葉油素、樟腦、黃樟油素和水合萜二醇。楊慶賢⁽²⁾ 則報導其主要成分是黃樟油素和松油醇。他們均沒有對樟腦紅油的成分作全面的鑑定和定量的估定。我們對此油的化學成分作了比較全面的研究, 並用薄層析法對這些成分的含量作了估定。

樟腦紅油用碳酸鈉溶液萃取除去酸性部分後, 於減壓下進行精密分餾(35TP), 共收集27個餾分。見表 I。

表 I

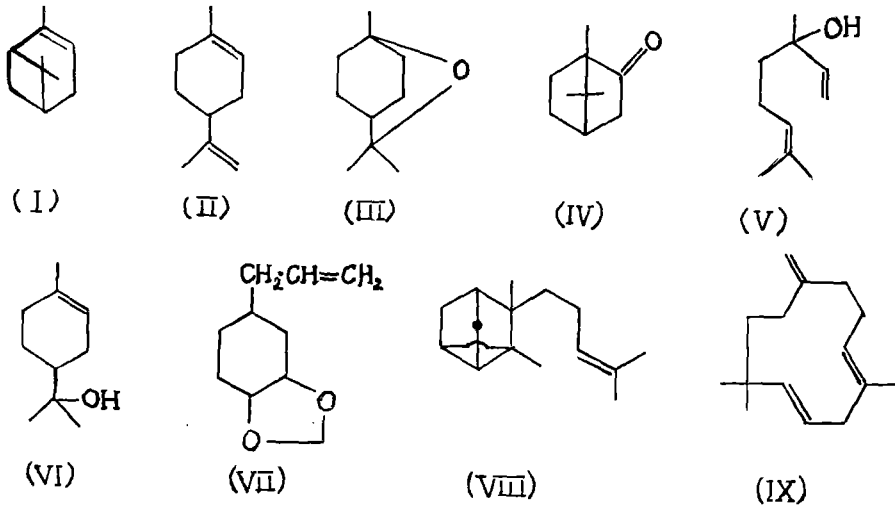
餾分	沸程 $^{\circ}\text{C}$	壓力(mm)	重量(克)	折光率 n_D^{20}	主要成分
1	45.5~46	18	16.9	1.4645	α -蒎烯
2	42~52	17	5.8	1.4619	,,
3	53.2~60	16	3.8	1.4659	α -蒎烯; 1,8-桉葉油素; 戊二烯,
4	58~60	15	24	1.4728	1,8-桉葉油素; 戊二烯。

5	55~58.5	10	4.7	1.4830	,, ; ,,
6	58.5~66	9	4.7	1.4820	,, ; ,,
7	66~69.5	9	1.7	1.4780	1,8-桉葉油素; 戊二烯; 樟腦。
8	70~72.5	9	14.3	1.4681	樟腦; 芳樟醇。
9	71~71.5	9	33.8	1.4660	,, ,,
10	65.8~70.5	8	28.8	1.4692	,, ,,
11	73~74	5	0.8	1.4732	,, ,, α -松油醇
12	72.5~78	5	1.5	1.4746	,, ,, ,,
13	79~80	5	8.1	1.4781	芳樟醇; α -松油醇。
14	80~85	5	24.3	1.4842	,, ,, 黃樟油素。
15	85~87.2	5	40.9	1.4922	,, ,, ,,
16	87~88	5	16.3	1.5034	α -松油醇; 黃樟油素。
17	88~89.5	4	10.1	1.5146	,, ,,
18	91~93	4	58.2	1.5237	,, ,,
19	90~92.6	4	48.2	1.5265	,, ,,
20	90~96	4	16.5	1.5209	黃樟油素。
21	96~100	4	26.3	1.4977	,, ; 倍半萜
22	100~105	4	8.5	1.4950	,, ; ,,
23	105~107	4	15.9	1.4948	倍半萜
24	104~106.7	4	23.6	1.4940	,,
25	107.5~110.5	4	26.5	1.4959	,,
26	110.3~113.8	4	7.1	1.5008	,,
27	112.5~115	4	3.4	1.5006	,,

从上述的27个馏分中，根据薄层层析的指示选取了其中较有代表性的第1、4、9、15、19和24号馏分进行层析分离及鉴定，证明其中分别含有 α -蒎烯(I)；二戊烯(II)；1,8-桉叶油素(III)；樟脑(IV)；芳樟醇(V) α -松油醇(VI)；黄樟油素(VII) α -檀香烯(VIII)；蛇麻烯(IX)。此外，还获得一种尚待进一步鉴定的纯倍半萜烯(X)。

各成分的含量估计是应用薄层层析法测定的。关于薄层层析的定量测定方法文献中已有很多报导，比较简便的是采用测量斑点面积的方法。本文中对各成分的定量估计乃采用此法。估计的结果是： α -蒎烯~2.8%；二戊烯~4.2%；1,8-桉叶油素~0.8%；樟脑~1.9%；芳樟醇~9.2%； α -松油醇~7.8%；黄樟油素~22.2%；倍半萜烯~14.8%。

酸性部分约占23.5%，主要是酚类物质，初步试验推测可能属丁香酚或其类似物。蒸馏残留物约占5.7%，主要为倍半萜的含氧部分。这两部分的成分尚待进一步研究。



实 验 部 分

(所有熔点及沸点均未校正)

称取700克紅油，用5%碳酸鈉溶液萃取酚类化合物及游离羧酸后，用水洗至中性。先后用无水硫酸鈉及无水硫酸鎂干燥后，获得536克中性油。

I 分 馏

采用不銹鋼三角綫圈作填充物，全迴流时具有35个理論板的分餾柱进行分餾。将上述已处理过的536克中性油于减压下进行精餾，共切割为27个餾分，总重量为464克。从冷凝阱中回收得29.3克，蒸餾瓶中殘留物40克。精餾結果見表 I

II 分离提纯及鉴定

1. α -蒎烯

取第一餾分油样4克，用石油醚稀釋(1:1)后，在硅胶(中性，40克)柱上进行层析，以石油醚(32~50°C)为淘洗剂，分部收集，每15ml为一分。按硅胶薄层色譜的指示，1~4流分为单一斑点的純物质。将这四个流分合并。除去溶剂后，减压蒸餾，餾出物沸点为85°C/60mm, Hg.，得量2.6克。測得其物理常数为：沸点155~156°C； n_D^{20} 1.4643； d_4^{20} 0.8562； $[\alpha]_D^{20}$ -27.2；亚硝酰氯衍生物的熔点为108°C(甲醇-氯仿重結晶)。与已知的 α -蒎烯亚硝酰氯衍生物的混合熔点不下降。薄层层析斑点位置与标准的1- α -蒎烯一致。证明此成分是1- α -蒎烯。

2. 二戊烯和1,8桉叶油素

取第4餾分的油样5克，用石油醚稀釋(1:1)后，在硅胶(中性，52克)柱上层析分离。依次用正己烷和含4%乙酸乙酯的石油醚淘洗，分部收集，結果見表 II

表 I

流分	淘洗剂	体积(ml)	重量(克)	薄层色譜斑点数目	被鑑定的物質
1~3	正己烷	45	2.8	1	二戊烯
13	含4%乙酸乙酯的石油醚	25	0.6	1	1,8-桉叶油素

第1~3流分除去溶剂后, 蒸餾, 收集177.8~179°C的餾出液, 得量2.8克。

物理常数: 沸点177.8~179°C; n_D^{20} 1.4770; d_4^{20} 0.8356; $[\alpha]_D^{26}$ 0。四溴化衍生物的熔点123~124.5°C(乙醚重結晶), 与已知的二戊烯四溴化衍生物的混合熔点不下降, 薄层色譜亦与已知的二戊烯一致。证实为二戊烯。

第13流分揮去溶剂后, 蒸餾, 收集175~176°C的餾出液, 得量0.6克。物理常数: 沸点175~176°C; n_D^{20} 1.4587; d_4^{20} 0.9162。間苯二酚加成物的熔点86~87.7°C(40~50%乙醇重結晶), 与已知1,8-桉叶油素的間苯二酚加成物的混合熔点不下降, 薄层色譜与标准的1,8-桉叶油素一致。证实为1,8-桉叶油素。

3. 樟腦和芳樟醇

取餾分9的油样5克, 用石油醚稀釋(1:1), 在氧化铝(中性II級, 100克)柱上层析分离。依次用石油醚(65~75°C)和含2%及4%乙酸乙酯的石油醚淘洗, 分部收集。

表 II

流分	淘洗剂	体积(ml)	重量(克)	薄层色譜显示斑点	被鑑定的化合物
3~6	石油醚	60	0.8	1	d-樟腦
15~40	含4%乙酸乙酯的石油醚	500	2.3	1	l-芳樟醇

第3~6流分蒸去溶剂后, 置冰盐混合物中冷冻, 析出白色片状結晶。过滤, 并将此白色結晶(具強烈樟腦味)升华提純, 得0.8克針状結晶。物理常数为: 熔点177~178.5°C(乙醇-乙酸乙酯重結晶), $[\alpha]_D^{22} + 38.78$ (乙醇); 与樟腦标准物的混合熔点不下降, 薄层色譜与樟腦标准物一致。其2,4-二硝基苯腈衍生物的熔点174~175°C(乙醇-乙酸乙酯重結晶)与樟腦标准物的2,4-二硝基苯腈的混合熔点亦不下降。縮氨脲衍生物的熔点236~237.5°C。证实为d-樟腦。

将第15~40流分合并, 蒸去溶剂, 減压蒸餾, 收集61~62°C/4.5mm的餾出液, 得量2.3克。物理常数: 沸点197~199°C, n_D^{20} 1.4644; d_4^{20} 0.8677; $[\alpha]_D^{22} - 19.75$ 。

其苯代氨基甲酸酯衍生物的熔点为65~66°C, 与标准样品的混合熔点不下降, 薄层色譜与 1-芳樟醇一致。証实为 1-芳樟醇。

4. α -松油醇

取部分15釐分的油样盛于一粗試管中, 放置于液态空气中深度冷冻二小时, 試管中試样析出晶糊状物质。以此晶糊状物质作为品种, 放置于余下的油样中, 再在冰盐混合物(-15~-20°C)中冷冻几小时, 析出白色針状結晶。在冰盐混合物的冷冻保护下抽滤, 并用冷冻至-20°C的石油醚洗滌結晶二次。立即將結晶取出, 轉移至錐瓶中。此結晶在室温下又熔化为油状液体。經薄层层析分析, 知基本上已將絕大部分芳樟醇除去。

將經過結晶法初步提純的油样5.8克, 用石油醚稀釋(1:1)后, 在氧化铝(中性Ⅱ級, 116克)柱上层析分离。依次用石油醚(65~75°C)和含3%, 6%及8%乙酸乙酯的石油醚淘洗。

表 IV

流分	淘洗剂	体积(ml)	重量(克)	薄层色譜 显示斑点数	被鉴定的化合物
1~12	石油醚	240	1.5	1	黄樟油素
20~42	含6%乙酸乙酯 的石油醚	340	1.45	1	1- α -松油醇

第20~42流分蒸去溶剂后, 减压蒸餾, 蒸出液的沸点为80~82°C/4.5mm, 得量1.45克。物理常数: n_D^{20} 1.4830; d_4^{20} 0.9324; $[\alpha]_D^{25}$ -57.9。亚硝酰氯衍生物〔注〕熔点109~110.5°C, (乙醇重結晶)与已知 α -松油醇的亚硝酰氯衍生物熔点不下降, 薄层色譜与 α -松油醇标准物一致, 証实为 1- α -松油醇。

5. 黄樟油素

取19釐分的油样5克, 用石油醚稀釋(1:1), 在氧化铝(中性Ⅰ級, 75克)柱上层析分离。用石油醚(420ml)淘洗, 分部收集。按薄层色譜的指示, 第3~18流分为純物质。将上述流分合并及濃縮, 蒸餾, 蒸出物的沸点为231~3°C, 得量3.16克。物理常数: 沸点 231~233°C; n_D^{20} 1.5351; d_4^{20} 1.0895。五溴化衍生物(苯重結晶)熔点为169~170.5°C, 与已知黄樟油素五溴化物的混合熔点不下降, 薄层色譜与黄樟油素标准物一致, 証实为黄樟油素。

〔注〕 亚硝酰氯化合物的制备: 按常法与亚硝酸戊酯作制备此衍生物时, 在低温放置不能析出結晶, 若于反应后在室温下放置約半小时, 則即有白色結晶析出。

6. α -檀香烯及蛇麻烯

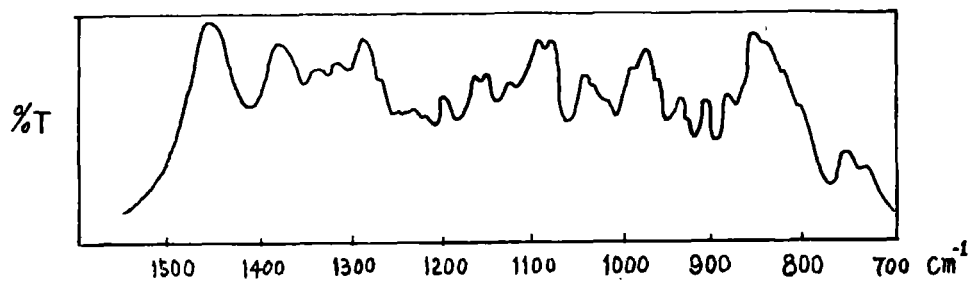
取24餾分油樣4.5克，用石油醚稀釋(1:1)后，在硅胶(中性，150克)柱上层析分离。用石油醚(65~75°C，438ml)淘洗，分部收集。(參見表V)。

表 V

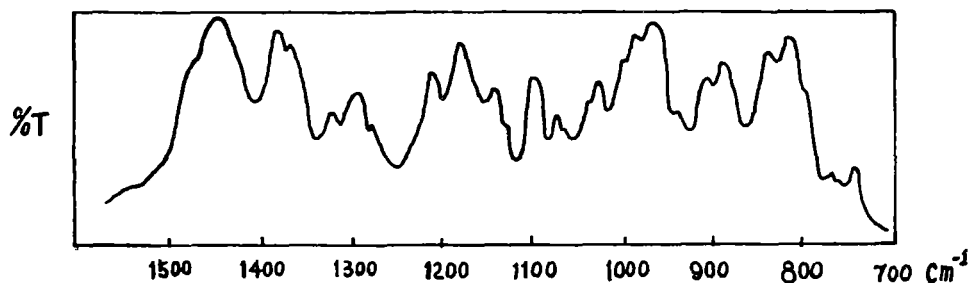
流分	淘洗剂	体积 (ml)	重量(克)	薄层色譜 显示斑点数	被鉴定的化合物
1~6	石油醚	60	1	1	α -檀香烯
14~16	,,	50	0.59	3	
18~22	,,	118	0.32	1	蛇麻烯

第1~6流分合并，蒸去溶剂，减压下蒸餾，蒸出物的沸点为85.8~86°C/2~3mm，得量1克，物理常数 $n_D^{20}1.4866$ ； $d_4^{20}0.8979$ ；紅外光譜与 α -檀香烯一致。証实为 α -檀香烯。(參見图一)

将第18~22流分合并及濃縮后，于减压下蒸餾。蒸出物沸点为98~99°C/3.5mm； $n_D^{20}1.5115$ ； $d_4^{20}0.8995$ ；紅外光譜与蛇麻烯一致(見图二)，証实为蛇麻烯。



(图一)



(图二)

7. 薄层层析分离倍半萜烯(X)

第14~16流分經濃縮后,薄层层析显示三个斑点,其中二个分别为 α -檀香烯及蛇麻烯,下面用硅胶薄层板进行制备性分离。

取120×180×1毫米的硅胶板六块,将0.2克上述样品以少量石油醚稀釋后,平均滴加于上述六块硅胶板的起始綫上。以石油醚为展开剂。待溶剂揮发后,在硅胶板的中間划出一条寬約0.5厘米的带,并用香兰素—硫酸溶液显色。根据色带的指示分段切割,(共划分为六个部分),分別用乙醚提取。在第2—3部分中获得一純的倍半萜烯(X)約0.1克,沸点93—94°C/3mm。此倍半萜烯尚待进一步研究。

III 各成分的含量估定

以等量层析純的已知样品与有关的餾分在同一块薄层板上进行层析。显色*后,用透明紙將斑点的輪廓描繪下来,并計算該斑点的面积。根据斑点面积的比例,計算出某成分在該餾分中的百分含量。然后将該成分在各餾分中的分布累加起来除以实验所用紅油的重量即为該成分在紅油中的百分含量。参見表VI。

参 考 文 献

- [1] Ryuzaburo Nodzu, Hiroshi Watanabe, and Terutaka Azumi (kyoto Univ.), J. Chem. Soc. Japan, Ind. Chem. Sect. 54, 441 (1951).
- [2] 楊庆賢: 化学世界 3, 126 (1958).
- [3] М Горяев, И Плива, Методы Исследования Эфирных Масел, (1962).

* 用1%的香兰素硫酸溶液显色。