

白蘭葉油化學成分的研究(第一報)

龍康侯 余競光

(化學系)

摘 要

白蘭葉油 (oil from leaves of *Michelia alba* DC.) 的主要成分是 α -蒎烯, 1-側柏烯, 羅勒烯, 1.8-桉葉油素, 1-芳樟醇, 黃樟油素, 香葉烯, 1- β -橈香烯, α -芹子烯, α -橙花叔醇和四個尚未鑑別的化合物, 其中一個是單萜烯, 兩個是含氧化合物(甲和乙), 一個是倍半萜酮。白蘭葉油中1-芳樟醇含量占64.3%, 倍半萜烯總含量約為16%, α -橙花叔醇約4%, 羅勒烯1.5—2%。

白蘭, 學名是 *Michelia alba* DC., 屬於木蘭科 (Magnoliaceae)。盛產我國南方諸省, 尤以福建, 廣東、廣西和台灣等省種植最廣。

新鮮的白蘭葉經水蒸汽蒸餾可得白蘭葉油(本文所用的白蘭葉油是從廣州百花香料廠購來的), 出油率為0.24%, 該油為淺黃色油狀液體。 n_D^{20} 1.4728, d_4^{20} 0.8760, α_D^{25} -13.45°, 酸值0.9, 酯值7.4, 乙酰化後皂化值218(乙酰氯-N, N-二甲基苯胺法); 可溶於0.5—1倍的80%乙醇中。

關於白蘭的化學成分研究報導甚少, 文獻上只見 Pingyuan Yeh^[1] 從白蘭葉經水蒸汽蒸餾得0.004%葉油, 並未進行成分的研究; 陳克潛^[2] 從白蘭葉油中分離和鑑定了其中最主要的成分——1-芳樟醇, 也沒有進一步研究其他成分。

我們將無水硫酸鈉乾燥過的白蘭葉油(640克)進行分餾, 其結果列於表 I。

本文於1965年9月6日收到。

表I 油的分馏

项 目 分	沸 点 °C/mm	重 量 (克)	已分离鉴别的化合物	该馏分所 占百分比	附 注
1	76—80/40	1.4	α -蒎烯, 1-侧柏烯, 罗勒烯, 1.8-桉叶油素 三种尚未鉴别的化合物	2.3%	第1—3馏分中, 以罗 勒烯含量最多, 约为 1.5—2%
2	80—85/40	2.6			
3	85—90/40	11.1			
4—24	106—109/40	412	1-芳樟醇	64.3%	第4—24馏分是单一 的化合物
25	75.—89/3.5	5.6	香叶醇, 黄樟油素	0.9%	
26	89—92 /3.5	7.2	1- β -榄香烯	16.9%	第26—31馏分主要是 倍半萜烃, 总含量约 为16%
27	92—97 /3.5	20.2			
28	97—101/3.5	10.3			
29	101—105/3.5	30			
30	105—110/3.5	30			
31	110—113/2	9.1			
32	113—120/2	15.0	d-橙花叔醇, 一种未经 鉴别的倍半萜酮	9.3%	d-橙花叔醇约为4%
33	120—125/2	20.0			
34	125—130/2	14.1			
35	132—160/2	10			
	树脂化物	35		5.4%	

[注]: 1. 考虑到油的酸值甚低, 在分馏前没有进行除酸。

2. 分馏柱的填充物是不锈钢三角线圈, 填充高度37厘米, 全回流时具有35个理论板。

3. 第35馏分是从分馏最后的剩余物中经一般减压蒸馏得到的。

在白兰叶油的研究过程中, 作者除了运用了柱上吸附层折法外, 还应用了制备性薄层层析法(硅胶—石膏)作为混合物的分离方法, 并用此种方法分离了香叶醇, 黄樟油素, 1- β -榄香烯, α -芹子烯, α -橙花叔醇和一个未经鉴别的含氧化合物甲。

从第32—34馏分(表I)经氧化铝反复层析得到一种倍半萜酮, 沸点105.4°C /1.7mm, n_D^{25} 1.4930, d_4^{25} 0.9596, $[\alpha]_D^{27}$ -62.9°(c 16.54, 乙酸乙酯)。2,4-二硝基苯胺, 熔点181—185°此化合物的结构尚待进一步探索。

实 验 部 分*

(一) 第1—3 分(表I)

*1. 红外吸收光谱系本校红外光谱室吴泽熙同志代为测定的, 特此致谢。

2. 所有沸点熔点均未校正

α -蒎烯(α -pinene)(?): 将第1-2馏分3.7克,用硅胶(4:1)先将烃与含氧化合物分离,用石油醚(35-50°C,下同)洗出单萜烃部分(得3.2克,其主要成分是罗勒烯),然后再经硅胶六次层析分离,合并每次层析最初洗出部分,得到一种纯化合物(约50毫克),沸点155-156°C, n_D^{20} 1.4596,硅胶薄层层析与标准 α -蒎烯斑点位置及颜色均一致(正-己烷展开,1%香兰素-硫酸显色)初步认为是 α -蒎烯。

1-侧柏烯(1-Sabinene): 自上述硅胶层析洗出 α -蒎烯以后,得到另外一种单萜烯,再经四次硅胶层析纯化得150毫克纯品。沸点158.2°C, 76.8°/49.5mm, n_D^{23} 1.4667, α_4^{22} 0.8500, $[\alpha]_D^{23}$ -53.5°(C, 4.3, 乙酸乙酯), 克分子折光(M)_R 实验值为44.48, 若以C₁₀H₁₆F₁及含一个三元环计算则为44.22(克分子折光的计算值是采用文献^[3]所列的数值,下同)。将此烃溶于乙酸乙酯中进行臭氧化,臭氧化物经催化加氢分解(Adams催化剂, PtO₂)后得到甲醛,其双甲酮(dimedone)衍生物熔点191-2°C(50%乙醇重结晶),还得到一种羰基化合物,其2,4-二硝基苯脲熔点117.5-119°(在甲醇中重结晶)与文献^[4]所载的Sabina-Ketone的2,4-二硝基苯脲熔点相符。

罗勒烯(Ocimene)先用硅胶(3:1)将第3馏分的烃类与含氧化合物分离,然后再用硅胶(30:1)层析烃类部分,洗出少量1-侧柏烯及一种未经鉴别的萜烯(见下一节)后,即得一种有特征果子气的烃(5克),在硅胶薄层上对1%香兰素-硫酸呈绿色反应。沸点176.2°C, 82°C/30mm., n_D^{20} 1.4832, d_4^{25} 0.7949,紫外吸收光谱有明显的共轭双键特征吸收, λ_{max} 235 m μ , lg ϵ 4.15(己烷)。此烃与顺丁烯二酸酐缩合,水解后得到相应的酸,其熔点160.5-161.5°C(乙醚重结晶),与文献^[5]所记载的罗勒烯加成物熔点一致。此烃的红外吸收光谱亦与文献^[6]相符。

一种未经鉴别的单萜烯 在层析分离罗勒烯过程中,在罗勒烯之前洗出少量的一种萜烯,再经硅胶(20:1层析)纯化,沸点77.2°C/30mm, n_D^{24} 1.4560。

1.8-桉叶油素(1.8-Cineole): 于上述第1-2,3馏分层析中,用5%乙酸乙酯-石油醚洗出含氧化合物部分,再经氧化铝(II-III级,下同)(30:1)层析,用石油醚洗出一纯化合物(0.5克)。沸点177°C, 81.5°/38mm.; n_D^{15} 1.4586;

α_4^{15} 0.9221; 硅胶薄层层析与标准桉叶油素的斑点位置和颜色一致(展开剂:乙酸乙酯-正-己烷[15:85]); (M)_R 实验值为45.80,以桉叶油素计算的 M_R 值为45.62; 经中性高锰酸钾氧化得一种酸,熔点200-202°C(水中重结晶),其与标准Cineolic acid的混合熔点不见下降。

两种未经鉴别的含氧化合物甲和乙: 在桉叶油素的层析中,用石油醚先洗出纯的桉叶油素,用3%乙醚-石油醚洗出的部分是桉叶油素与含氧化合物的混合物,继而是另一纯的含氧化合物乙(30毫克): 沸点149°C, 60°C/31mm; n_D^{20} 1.4221; 对2,4-二硝基肼试剂呈阳性反应。

純的化合物甲是經制备性薄层层析法分离得到的。制备性薄层层析分离是按下述条件进行的：吸附剂是硅胶（粒度在150—180篩孔之間），并加入15%石膏作固定剂。用适量水調成糊状物，然后平涂于寬12厘米，长20厘米的玻璃板上，制成吸附剂薄层的規格为12×18×0.1厘米。80°C下活化1—1.5小时，保存在干燥器中备用。将要分离的样品以綫条状点在距板端高2厘米处，每块板一般可載0.2—0.5克，展开剂是二氯甲烷—乙醚（98:2），薄层展开完毕，溶剂揮发后，在薄层中間划出約0.5厘米寬的小帶，并以1%香兰素—硫酸显色，根据色帶位置分段取出吸附剂，然后在索氏抽提器中用石油醚（加入10%乙醚）提取，得到60毫克純的化合物甲，沸点71.8°C/37.2mm, 168—169°C; n_D^{20} 1.4531。

（二）第4—24餾分（表I）

1-芳樟醇（1-linalool）：第4—24餾分为单一的化合物，含量达64.3%，沸点83°C/10mm., 199.2°C, n_D^{25} 1.4603, d_4^{25} 0.8578, $(\alpha)_D^{26}$ - 20.18°, 硅胶薄层层析与标准芳樟醇的斑点位置和顏色均一致, $(M)_R$ 49.25（实验值），計算值为48.99, 苯氨基甲酸酯（phenylurethane）熔点65.5—66°C（乙醇重結晶），与自标准样品所制得的相应的酯混合，其熔点未見下降。

（三）第25餾分（表I）

黄樟油素（Safrole）：将第25餾分5.6克，經氧化铝（10:1）层析，石油醚洗出烴（为该餾分的主要部分）后，即为极性較小的含氧化合物，藉制备性薄层层析法从这部分中分得0.2克純的含氧化合物。层析的展开剂是苯—正己烷（1:2），硅胶薄层为12×12×0.1厘米。此化合物在硅胶薄层层析中与标准黄樟油素的斑点位置和顏色均一致。沸点106.4°C/12.3mm., n_D^{29} 1.5341, d_4^{29} 1.082, 相应的五溴化物熔点170—171°C（苯中重結晶）。

香叶醇（geraniol）：在第25餾分层析中，石油醚先洗出烴和极性較小的含氧化合物以后，改用3%乙酸乙酯—石油醚淘洗，最后洗出单萜醇的混合物，再經制备性薄层层析法分离得一种純的单萜醇（0.4克），展开剂是乙酸乙酯—正—己烷（20:80）。硅胶薄层为12×18×0.1厘米，此化合物沸点118.8°C/12mm., 228.2°C, $n_D^{25.5}$ 1.4718, $\alpha_4^{25.5}$ 0.8786, 硅胶薄层层析与标准香叶醇的斑点位置及顏色一致, $(M)_R$ 49.16（实验值），計算值49.27, 相应的 allophanate 熔点123—123.5°C（乙醇中重結晶）。

四、第26—27餾分（表I）

1-β-攪香烯（1-β-elemene）：取第26—27餾分7克，經硅胶（30:1）层析，石油醚淘洗，最初洗出的为一些极性較低的烴类，其次得3克不純的萜烯，再經制备性薄层层析法提純。展开剂是正—己烷，硅胶薄层为12×18×0.1厘米。此化合物及其相应的四氢化物和六氢化物的物理常数列于表II。

表 II

項目 \ 化合物	倍半萜烯	四氫化萜烯 ^[注1]	六氫化萜烯 ^[注2]
沸點	112.5°C/10mm	111°C/10mm	111.5°C/10mm
$n_D^{16.5}$	1.4955	1.4782	1.4642
$\alpha_A^{16.5}$	0.8800	0.8624	0.8445
$[\infty]_D^{25}$	-7.6°(C, 6.7, 乙醇)	—	—
$[M]_R$	實驗值 67.78 計算值(C ₁₅ H ₂₄ F ₃)67.67.	實驗值 68.39 計算值(C ₁₅ H ₂₈ F ₁)68.80	實驗值 68.77 計算值(C ₁₅ H ₃₀)69.29
uv.	无共軛双鍵特征吸收	—	—

[注1] 採用 Adams 催化劑 (PtO₂)。在乙酸乙酯中氫化，吸收相當於兩個雙鍵的氫。

[注2] Adams 催化劑。在冰醋酸中氫化，吸收相當於三個雙鍵的氫。

表 II 所列的物理常數均與 *l*- β - 橈香烯及其衍生物接近。六氫化萜烯(母體烴)的紅外吸收光譜是橈香烷 (eleane) 型 (圖 I)，而且此倍半萜烯本身的紅外吸收光譜與 β -橈香烯一致 (圖 II) (文獻所載的紅外吸收光譜見 [3])

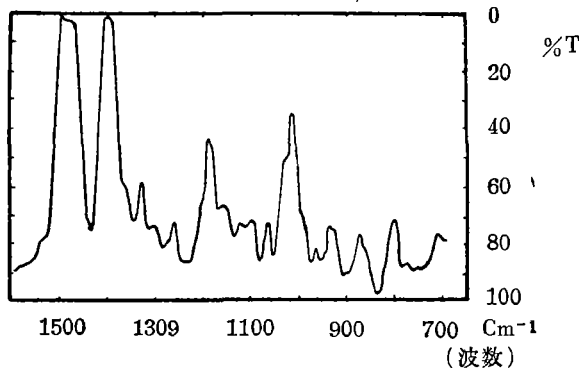


圖 I 六氫橈香烯(橈香烷)的紅外吸收光譜(液膜)

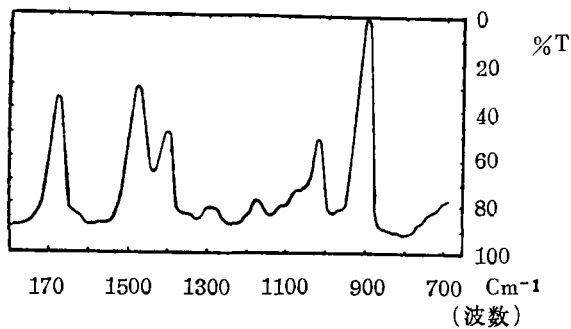


圖 II *l*- β -橈香烯的紅外吸收光譜(液膜)

(五) 第31馏分 (表 I)

α -芹子烯(α -selinene): 应用分离 β -榄香烯相同的程序, 即先以硅胶层析(30:1)然后采用制备性硅胶薄层层析法分离。此化合物及其四氢化物的常数列于表 III。

表 III

项 目 \ 化 合 物	倍 半 萜 烯	四 氢 化 萜 烯
沸 点	127°C/9mm	121.7°C/9mm 67.07
n_D^{20}	1.5057	1.4812
α_D^{26}	0.9143	0.8872
$[\alpha]_D^{26}$	+58.6° (c21.1, 乙酸乙酯)	—
$[M]_R$	实验值 66.27 计算值(C ₁₅ H ₂₄ F ₂)66.14	实验值66.80 计算值(C ₁₅ H ₂₈)

[注]采用 Adams 催化剂 (PtO₂)，在冰醋酸中氢化，吸收相当于两个双键的氢。

表 III 所列的数据与 α -芹子烯及四氢化芹子烯 (芹子烷) 均很近似，四氢化物的红外吸收光谱证明其骨架属于芹子烷 (selinane) 型 (图 III)，而此萜烯本身的红外吸收光谱亦与芹子烯吻合 (图 IV) (3)。

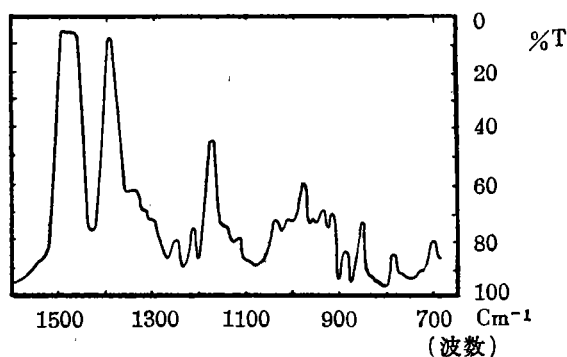
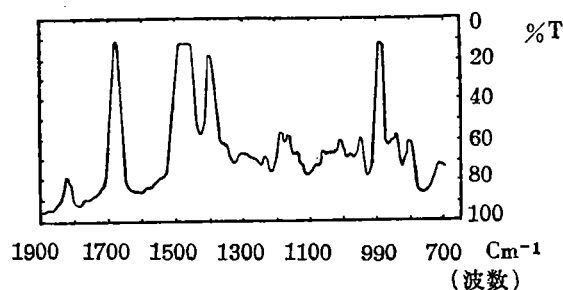
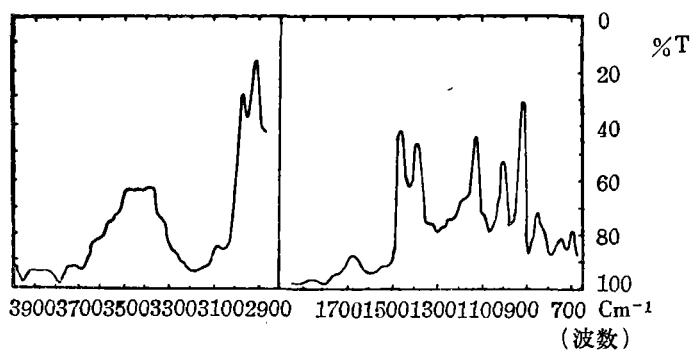


图 III 四氢芹子烯 (芹子烷) 的红外吸收光谱 (液膜)

图 IV. α -芹子烯的红外吸收光谱 (液膜)

(六) 第32—34餾分(表I)

α -橙花叔醇 (α -nerolidol): 从第32—34餾分的成分基本是相同的, 取10克先經氧化鉛(15:1)层析, 用石油醚洗出的部分为一种倍半萜酮(見下一节)。用2%乙酸乙酯—石油醚洗出的部分为倍半萜醇, 然后藉制备性硅胶薄层层析法将它们分离, 展开剂是乙酸乙酯—正-己烷(15:85), 硅胶薄层为 $12 \times 18 \times 0.1$ 厘米。分得3克純的倍半萜醇(图V), 沸点 $100.5^\circ\text{C}/1\text{mm}$, n_D^{21} , 1.4802, α_4^{20} 70.8788, $(\infty)_D^{19} + 15.4^\circ$, $[M]_R$ 实验值71.88, 计算值($\text{C}_{15}\text{H}_{25}\text{OH}$) 71.78。在乙酸乙酯中氢化(Adams催化剂)吸收相当于三个双键的氢, 六氢化物沸点为 $101.5^\circ\text{C}/1\text{mm}$, n_D^{20} 1.4499, α_4^{20} 0.8463 $[M]_R$ 实验值72.56, 计算值($\text{C}_{15}\text{H}_{31}\text{OH}$) 72.99。用 $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ — HOAc — H_2SO_4 氧化, 然后制得相应的2,4-二硝基苯腙; 熔点 104 — 105°C (甲醇中重结晶), 与文献⁽⁷⁾記載从橙花叔醇氧化为金合欢醛(farnesal)所制得的2,4-二硝基苯腙的熔点相同。

图V. α -橙花叔醇的紅外吸收光譜(液膜)

未經鑑別的倍半萜酮: 第32—34餾分先經氧化鉛(15:1)层析, 石油醚淘洗出一种倍半萜酮, 然后再經氧化鉛(15:1)反复层析提純(2%乙酸乙酯—石油醚淘洗), 沸点 $105.4^\circ\text{C}/1.7\text{mm}$, n_D^{25} 1.4930, d_4^{25} 0.9596, $[\alpha]_D^{27} - 62.9^\circ$ (C, 16.54, 乙酸乙酯)按文献⁽⁸⁾方法可制得一金黄色片状結晶的2,4-二硝基苯, 熔点 184 — 185°C (甲醇—乙酸乙酯重结晶), 此化合物的结构尚待进一步探索。

2,4-二硝基苯腙的制备⁽⁸⁾: 0.5克2,4-二硝基苯腙溶于15毫升二縮乙二醇二甲(diglyme)中配成試剂溶液。将上述2,4-二硝基苯腙試制溶液加入0.1克酮溶在1毫升95%的乙醇溶液中, 然后加入三滴濃盐酸, 并加入几滴水, 放置十天左右, 即析出金黄色片状結晶, 熔点 184 — 185°C (甲醇—乙酸乙酯中重结晶)。

参 考 文 献

- [1] Ping-yuan Yeh Perfumery Essent. oil Record 49,69(1958)

- [2] 陈克潜 化学世界 13,19.423(1958)
- [3] M. Горяев, Н. Плива "Методы исследования эфирных Масел" (1962)
- [4] Lindsay H. Briggs, Maurice D. Sutherland J. Org. Chem. 7, 397(1942)
- [5] Günzl-schumacher Marianne, Wicher Ussula Chem. Ber. 93, 4, 974 (1960)
- [6] J. Erskine Hawkins William A. Burris J. Org. Chem. 24, 10, 1507(1959)
- [7] Y. R. Naves Helv. Chim. Acta 32, 1798(1948)
- [8] H. J. Shine J. Org. Chem 24, 2, 252(1959)

Исследование химического состава эфирного масла из листьев *Michelea alba* DC. (I)

Лун Кан-хоу Юй Цзин гуан

Резюме

Michelea alba DC., семейства магнолиевых (Magnoliaceae), широко распространяется в провинциях Южного Китая. Из свежих листьев данного растения получен перегонкой с водяным паром 0,25% эфирного масла с последующими константами: n_D^{20} 1.4728, d_4^{20} 0.8760, α_D^{25} -13.45°, кислотное число 0.9, эфирное число 7.4, эфирное число после ацетилирования 218 (методом ацетилхлорида -N,N-диметил-анилина). Один объем масла растворяется в 0.5—1 обемах 80% спирта.

Об исследовании состава *Michelea alba* DC. сообщают очень мало. Ping-Yuan Yeh⁽¹⁾ получил перегонкой с водяным паром 0.004% эфирного масла листьев из листьев *Michelea alba* DC. Однако изучать состава масла не было. Хотя Цэнь кэ-цянь⁽²⁾ выделил и идентифицировал самое главное соединение, т.е. 1-линалоол в эфирном масле из листьев *Michelea alba* DC., но он не проводил дальнейшего изучения.

Сначала мы проводили фракционированную перегонку дефлегматором с 35 теоретическими тарелками. Собрали всего 35—части из

640 г. масла. Главные соединения данного масла — α -пинен, 1-сабинен, оцимен, 1,8-цинеол, 1-линалоол, сафрол, гераниол, 1- β -элемен, d-селинен, d-неролидол и четыре неидентифицированных соединений, т.е. монотерпеновый углеводород (Т.Кип. 77.2°/30ММ., n_D^{24} 1.4560), кислородсодержащее соединение А. (Т.Кип. 71.8°С/37.2ММ., 168—169°С, n_D^{20} 1.4531), кислородсодержащее соединение Б (Т.Кип. 149°С, 60°С/31ММ., n_D^{20} 1.4221, реакция положительно покажется с 2,4-динитрофенилгидразин), сесквитерпеновый кетон (Т.Кип. 105.4°С/1.7ММ., n_D^{25} 1.4930, α_D^{25} 0.9596, $[\alpha]_D^{27}$ —62.90, 2,4-динитрофенилгидразон т.пл. 183—185°С). В данном масле содержатся 64.3% 1-линалоола, 16% сесквитерпеновых углеводородов, 4% неролидола, 1.5—2% Оцимена.

Кроме фракционированной перегонки и адсорбционной хроматографии в исследовании масла мы также успешно пользовались препаративные тонкослойные хроматографии, Сорбент—смесь силикагеля—гипса (15%). На каждом тонком слое сорбента шириной 12см, длиной 18см и толщиной 0.1см можно наносить 0.2—0.5г. вещества. Этим методом мы разделили сафрол, гераниол, 1- β -элемен, d-селинен, d-неролидол и кислородсодержащее соединение А.

К статье прилагаются рисунки инфракрасных спектров пяти соединений, т.е. 1- β -элемен (рис. II), гексагидро-элемен (елеман) (рис. I), d-селинен (рис. IV), тетрагидро-селинен (селинан) (Рис. III и d-неролидол (рис. V).