

野菊花油化学成分的研究(II)

龍康侯 苏鏡娛 曾隴梅

(化学系)

摘 要

前文报导,从野菊花油 (*Chrysanthemum indicum* L.) 中分离出一种单萜酮, $C_{10}H_{16}O$, 结构尚未肯定。本文采用还原反应确定其碳架, 通过氧化反应确定其羰基位置, 最后經紅外吸收光譜确証其为 β -側柏酮 (β -thujone.)

前文⁽¹⁾已报导了从野菊花油 (*Chrysanthemum indicum* L.) 的单萜馏分中分离提純了七个化合物, 并鑑定了其中六个成分: 即(-) α -蒎烯、(-)檸檬烯、1,8-桉叶油素、(±)樟脑、(-)龙脑和一个可能是 kiku-ketone A 的酮。今报导第七个化合物——野菊酮 ($C_{10}H_{16}O$)——經化学反应及紅外吸收光譜証明与 β -側柏酮 (β -thujone) 的同一性。

野菊酮沸点76—77°C/10.5mm, n_D^{20} 1.4532, $d_4^{27.4}$ 0.9090, $[\alpha]_D^{28} + 55.87^\circ$ (液体)

野菊酮用 PtO_2 作催化剂, 在乙醇或冰醋酸中进行催化氢化, 但氢气未被吸收。因此野菊酮应为饱和的双环单萜酮。野菊酮的克分子折光实测值为 45.18, 按 $C_{10}H_{16}O$ 計算应为 44.36⁽²⁾, 超加值等于 0.82。这与一个双键的折光 (1.733) 相差很远而与三元环的折光 (0.614)⁽³⁾ 较为接近。因此可能是含有一个六元环及一个三元环的化合物。

野菊酮 (I) 用改良的 Wolff-Кижнер 法还原, 得对应的饱和母体烃 (II), 沸点 156—156.5°C, d_4^{20} 0.7997, n_D^{20} 1.4373, 这与側柏烷 (thujan) 的物理常数^{(4), (5)} 很接近。此烃經紅外光譜鑑定, 确証为側柏烷⁽⁶⁾ (见图 1)。因此野菊酮应具有側柏烷的骨架。

1964年10月4日收到

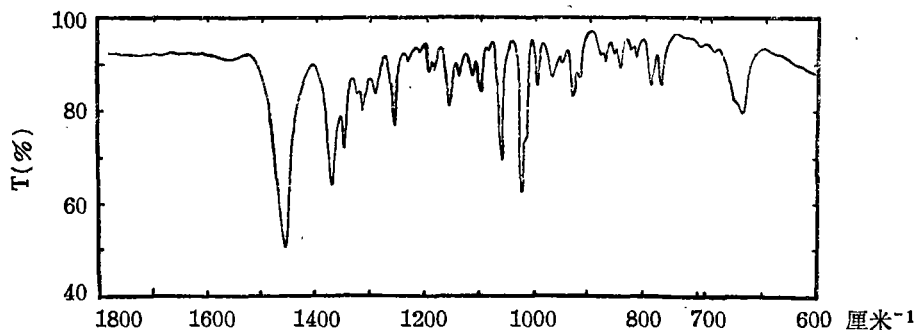
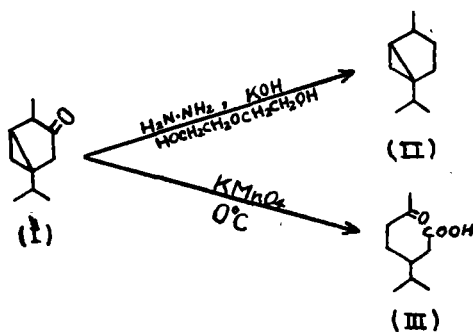


图 I 飽和母体烴(I)的紅外光譜

野菊酮用高錳酸鉀溶液在 0°C 時進行氧化，得一酮酸(II)，沸點 $135-136^{\circ}\text{C}/0.8\text{mm}$ ，冷後變為粘稠的晶糊狀。制得縮氨脲，熔點 183°C (分解)。其元素分析結果符合於 $\text{C}_{11}\text{H}_{19}\text{O}_3\text{N}_2$ ，證明氧化產物為 α -側柏酮酸^[5](α -thujaketonic acid)。因此確定了野菊酮的羰基位置。



野菊酮經紅外光譜分析亦確定與(+)- β -側柏酮一致^[6](見圖 II)。

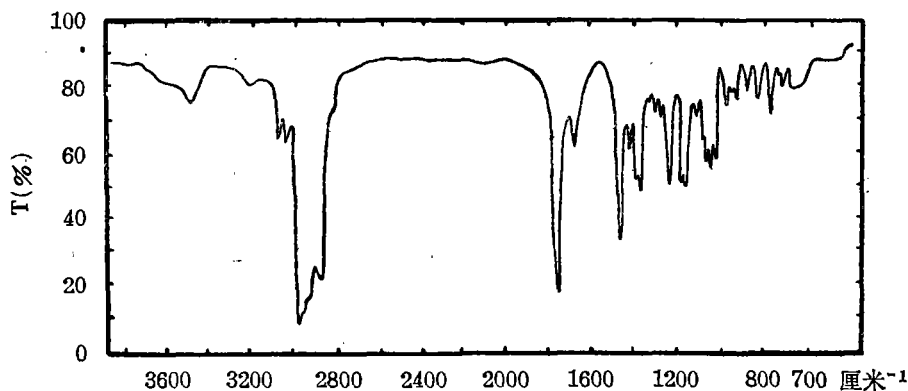


图 II 野菊酮(I)的紅外光譜

实 验 部 分

(所有熔点及沸点均未校正)

野菊酮的氢化

称取 PtO_2 32.4毫克, 与 3 毫升无水乙醇一起于氢气流中用电磁搅拌器搅拌。达平衡后, 加入野菊酮 50.3毫克, 继续通入氢气, 但氢气未被吸收。

在同样的条件下, 改用冰醋酸作溶剂, 亦不吸收氢气。

野菊酮用 Wolff-Kishner-黄鸣龙法还原

称取野菊酮 1.2克, 加入 90% 肼 1.2毫升, 二缩乙二醇 10毫升和氢氧化钾 1.2克。先回流二小时, 然后换上带除水装置的回流冷凝管, 继续回流。不断将反应所产生的水除去。至温度达 220°C 时, 反应液颜色由淡黄色转变为茶色, 乃停止加热。

将除水器中的上层液体吸出, 合并于反应液中。加水稀释, 并用乙醚抽提四次。合并乙醚萃取液, 用水洗四次。醚层用无水硫酸钠干燥。

蒸去乙醚, 于常压下蒸馏, 收集 $156-156.5^\circ\text{C}$ 的馏出物, 得 0.7克饱和的母体烃(I), d_4^{20} 0.7997; n_D^{20} 1.4373。

颜色反应: 将此饱和母体烃与冷浓硫酸作用, 显现亮红色, 此为侧柏烷的特征反应。

红外光谱: 与文献一致(见图 1)。

野菊酮用高锰酸钾氧化

称取野菊酮 1.4克, 加入高锰酸钾水溶液(2.1克溶于 100毫升水中)于 0°C 搅拌 4 小时。滤去反应所产生的二氧化锰。滤出的沉淀用乙醚彻底洗涤。滤液用稀盐酸酸化后, 用乙醚提取九次, 将洗涤二氧化锰沉淀的乙醚液与此乙醚抽提液合并, 并用水洗三次。最后用无水硫酸钠干燥。

蒸去乙醚, 进行减压蒸馏, 收集 $135-136^\circ\text{C}/0.8\text{m.m.}$ 的蒸出物, 得 1.1 克酮酸(II)。于产物作如下试验:

1. 稍溶于水, 水溶液呈酸性反应,
2. 与 2,4-二硝基苯肼试剂反应获得橙色结晶,
3. 正性的碘仿反应,

4. 缩氨脲衍生物的制备: 称取 0.2 克酮酸, 加入 2 毫升乙醇, 2 毫升水。加热使溶解, 然后加入 0.2 克盐酸缩氨脲及 0.3 克无水醋酸钠。搅拌, 立刻析出结晶。放置过夜。滤出所得的结晶, 用乙醇重结晶三次。熔点 183° (分解)。

分析: $\text{C}_{11}\text{H}_{19}\text{O}_3\text{N}_2$

计算值: C, 54.77% H, 7.89%

實驗值: C, 54.45% H, 8.21%

致謝: 微量分析是本系李考錄同志所做, 紅外光譜分析是中國科學院有機化學研究所代做的, 謹致謝意。

參 考 文 獻

- [1] 龍康侯, 蘇鏡娛, 曾麗梅: 野菊花油化學成分的研究(第一報), 中山大學學報(自然科學版), 4, 50—57(1963)
- [2] Vogel, A.I.: Physical properties and chemical constitution, part IX J.Chem.Soc., 1946, 133
part XI, J.Chem.Soc., 1948, 610
- [3] Jeffery, G.H., Vogel, A.I.: Physical properties and chemical constitution, part XVIII, Three-membered and four-membered carbon rings, J.Chem.Soc., 1948, 1804
- [4] Faraday, J.E. and Freeborn, A.S.: Faraday's encyclopedia of hydrocarbon compounds, Volume 7
- [5] Горяев, М., Плива, И.: Методы исследования эфирных масел
- [6] Horák, M., Motl, O., Šorm, F.: Die Terpene, Sammlung der Spektren und physikalischen Konstanten, Teil II, Monoterpene

Studies on the Composition of the Oil from Chrysanthemum Indicum L. (II)

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

Abstract

As mentioned in a previous report^[1], a monoterpenic ketone, $C_{10}H_{16}O$, has been isolated from the oil of *Chrysanthemum indicum* L. and named Yeju-ketone. In the present paper, as a result of the continued study on this ketone, its identity with β -thujone has been confirmed.

On hydrogenation of Yeju-ketone in alcohol or acetic acid in the presence of Adams' catalyst, no absorption of hydrogen has been observed. This shows the absence of double bond and consequently it must be a

bicyclic ketone. On the Wolff-Kishner-Huang Minlon reduction, it gives a saturated hydrocarbon (II), which, according to physical constants and infra red spectrum (Fig. I), should be thujane. On oxidation with potassium permanganate it gives a methyl ketonic acid (III), which is identified as α -thujaketonic acid through its boiling point and its semicarbazone.

On the basis of the above chemical evidences and the infra red absorption spectrum (Fig. II), the identity of Yeju-ketone with β -thujone is thus established.