

野菊花油化学成分的研究* (第一报)

龍康侯 苏鏡娛 曾隴梅

(化学系)

野菊花油(Oil from *Chrysanthemum indicum* L.)单萜部分的主要成分是 α -蒎烯、樟烯、桉叶油素、樟脑、龙脑和一个可能是Kiku-Ketone A 的酮;还有一个酮 $C_{10}H_{16}O$ 尚未确定结构。单萜部分含量最多的是樟脑。

此外,从减压蒸馏的残渣中,获得一种具有菊花固有香味的成分,沸点 $118-119.5^{\circ}/0.5\text{mm}$, $n_D^{20}1.4960$, $d_4^{20}0.9206$ 。

野菊在我国、朝鲜、日本、印度均分布很广。我国江浙、广东等地尤其盛产,可供药用。我们工作所用野菊花油是广州百花香料厂供给的。原植物产于浙江临海县,学名是 *Chrysanthemum indicum* L. 经水蒸气蒸馏其花而得野菊花油。该油为黄褐色油状液体,带有凉喉的特殊气味, $d_4^{30}0.9121$, $n_D^{30}1.4900$, $(\alpha)_D^{30}-17.24^{\circ}$, 酸值4.191, 皂化值32.71, 乙酰化后皂化值100.9。

关于野菊花(*Chrysanthemum indicum* L.)化学成分的研究,最近曾广方等[1]报导从野菊花中分离出一种黄酮甙和一种倍半萜内酯,他们并提出了的部分结构式。较早的研究有 R. Robinson [2]及 P. S. Rao [3]的工作。对于野菊花油(Oil from *Chrysanthemum indicum* flowers)的研究则有日人 T. Tsumaki 等[4]的工作。据报导从野菊花水蒸汽蒸馏所得的油,进行减压分馏得到dl-樟脑、廿四烷和廿六烷,此外还有两个酮分别命名为 Kiku-Ketone A 和 Kiku-Ketone B。但对这两个酮的报导十分简单,只有衍生物——2,4-二硝基苯肼的熔点,分别为 $152-3^{\circ}\text{C}$ 和 $125-6^{\circ}\text{C}$ 。最近, Y. Dumura [5]从野菊花油中除分离得樟脑外,尚分离到二种单萜烯—— β -3-蒎烯(β -3-carene)及萨毗桉烯(Sabinene)。J. de P. Terasa [6]则又从野菊全株植物水蒸汽蒸馏获得的精油中分离到一种单萜酮——白菊酮(Chrysanthenone)。

* 本文曾在1963年8月全国天然有机化学会议(上海)上宣读。其摘要亦曾刊出。

我們將已除去酸的野菊花油进行减压蒸餾，收集140°C/4mm以前的餾分，再行减压分餾（20 Tp），前20个餾分为单萜部分。結果見表 I。

表 I 油 的 分 餾

餾分	B.P.°C/4mm	重量(克)	折光率	薄层层析	主 要 化 合 物
1	44.2—46.8	4.6	1.4720	2	α-蒎烯
2	49—52	1.3	1.4718	2	
3	54.5—58	5.2	1.4702	2	檸檬烯, 1,8-桉叶油素
4	58.2—58.5	1.7	1.4720	2	
5	60—62	1.2	1.4723	3	野菊酮, 樟脑
6	65—69	1.7	1.4709	3	
7	70—76	2.5	1.4660	3	
8	77—79	5.2	1.4589	3	
9	75—76	8.2	1.4632	2	樟 脑
10	76.5—	1	1.4661	2	
11	79.2—80.8	—	—	2	
12	79.2—74	3.8	1.4662	2	
13		5.1	1.4678	2	
14	90	3.6	1.4750	3	Kiku—Ketone A 1-龙 脑
15	84—87	4	1.4771	3	
16	87—92	3.6	1.4780	3	
17	92.5—93	3.5	1.4790	3	
18	95—95.8	2.8	1.4791	3	1-龙脑
19	99	6	1.4780	3	
20	99—100.5	6.2	1.4799	3	

第1—2餾分(表 I)，經氧化鋁层析提純，获得 α-蒎烯。第3—4餾分(表 I)，經中性氧化鋁层析分离得檸檬烯和桉叶油素(見表 II)。

表 II 3—4 餾 分 柱 层 析

流 分	淘 洗 剂	体积(ml)	重量(克)	薄层层析	化 合 物
1—5	石 油 醚	25	—	—	
6—8	同 上	15	1.5	1	檸 檬 烯
10—16	同 上	35	0.7	2	檸檬烯, 桉叶油素
17—98	同 上	405	2	1	桉 叶 油 素

第5—8馏分(表I)合并,经柱层析(见表III)分出含酮部分。此部分再用氧化铝层析(见表IV),得一无色油状液体酮,命名为野菊酮。

表III 5—8馏分柱层析

流 分	淘 洗 剂	体积(毫升)	重量(克)	薄层层析	化 合 物
10	石 油 醚	10	痕 量	1	野菊酮(伴有柠檬烯和桉叶油素)。
11—12	同 上	20	0.6	2	
13—17	同 上	50	2.8	3	
18—37	同 上	240	3	1	野菊酮
40—110	石油醚含 2%乙酸乙酯	700	2	2	野菊酮, 樟脑。

表IV 含野菊酮的流分再层析

流 分	淘 洗 剂	体积(毫升)	重量(克)	薄层层析	化 合 物
1—5	石 油 醚	50	—	2	野菊酮 野菊酮, 樟脑(痕量) 野菊酮, 樟脑 樟脑
6	同 上	50	3	1	
7—14	同 上	80	1	2	
15—16	同 上	60	—	2	
17—30	石油醚含 2%乙酸乙酯	140	1.5	1	

表IV中第6流分为无色油状液体酮, 分子式 $C_{10}H_{16}O$, $B.p. 198-9^{\circ}C$, $76-77^{\circ}C / 10.5mm$, $n_D^{29} 1.4496$, $n_D^{20} 1.4532$, $d_4^{27.4} 0.9090$, $d_4^{20} 0.9131$, $[\alpha]_D^{28} +22.87^{\circ}$, 这个酮可以制备各种结晶性衍生物, 2,4-二硝基苯胺, 熔点 $114-5^{\circ}C$, 对-硝基苯胺, 熔点 $145-6^{\circ}C$, 缩氨基脲, 熔点 $166-7^{\circ}C$ 。

日本人高桥武勇^[6]从香叶菊(*Chrysanthemum levandu-laefolium*, makino var *typicum*, Makino)中曾分离出一个酮Chrysantone $C_{10}H_{16}O$, $B.p. 195-6^{\circ}C$, $75-76^{\circ}C / 10mm$, $d_4^{20} 0.9132$, $n_D^{20} 1.4496$, $[\alpha]_D^{17} +15.18^{\circ}$, $M.R.D. 43.62$ 。该物质的物理常数与我们的野菊酮大多很接近, 只是折光率和比旋度较为不同。此外, 据报导Chrysantone的结晶性衍生物: 2,4-二硝基苯胺(熔点 $115-6^{\circ}C$)和野菊酮的对应衍生物也是很接近。然而, Chrysantone的对-硝基苯胺(熔点 $134-5^{\circ}C$)和缩氨基脲(熔点 $185-6^{\circ}C$)却与我们的酮的对应衍生物不一样, 因此野菊酮是否就是Chrysantone 尚待研究。

第9—13馏分(表I)经氧化铝层析提纯, 鉴定其主要化合物为dl-樟脑。第

14—17馏分(表I)柱层析(见表V)得一无色液体, $B.p. 223.5-225^{\circ}\text{C}$, 2,4-二硝基苯腙(熔点 $152-3^{\circ}\text{C}$), 此可能与 T. Tsumaki^[4]所提到的 KiKu—Ketone A 为同一物。但由于他们报导的数据不足, 未能十分肯定。在这馏份中同时获得 *l*-龙脑。第18—19馏份提纯后, 鉴定为 *l*-龙脑。

表 V 14—17馏份柱层析

流 分	淘 洗 剂	体 积 (毫 升)	重 量 (克)	薄 层 层 析	化 合 物
15—19	石 油 醚	40	1.7	2	KiKu—Ketone A
20—52	同 上	380	1.8	1	KiKu—Ketone A
53—62	石 油 醚— 5%EtOAc	100	—	2	
63—92	同 上	300	2	1	樟 脑
93—120	同 上	280	—	2	
121—213	同 上	930	1.5	1	龙 脑

我们将减压蒸馏残渣($140^{\circ}\text{C}/4\text{mm}$ 以上)用热乙醇抽取, 经柱层析分得一种具菊花固有香味的液体。粗测其物理常数如下: 沸点 $118-119.5^{\circ}\text{C}/0.5\text{mm}$, $n_{\text{D}}^{20} 1.4960$, $d_4^{20} 0.9206$ 。此外尚有一个羰基化合物。这部分进一步的研究正在进行中。

实 验 部 分*

(所有熔点及沸点均未经校正)

将野菊花油(500ml)加等体积乙醚稀释, 用饱和碳酸氢钠溶液洗涤三次, 再用水洗至中性, 经无水硫酸钠干燥后, 蒸去乙醚, 得残余油435克。再将此油减压蒸馏, 收集 $140^{\circ}\text{C}/4\text{mm}$ 以前的馏分, 得301克黄绿色油状液体。残渣(107.7克)为深棕色粘稠状液体。

I. 分 馏

采用分馏柱长78厘米, 直径1.5厘米, 用不锈钢三角线圈作填充物, 分二段保温, 全回流时具有20个理论板。将上述减压蒸馏 $140^{\circ}\text{C}/4\text{mm}$ 以前的馏出液进行分馏, 结果见表I。

II. 1—2 馏 分

将表I中1—2馏分合并, 得5.9克, 用等量石油醚稀释进行柱层析(Al_2O_3 , 60

* 张章伦、鍾加元、梁詠仪、罗序香四位同学和梁英才同志参加部分实验工作。微量分析是本系李考钟同志所做, 谨志谢意。

克, 中性, I—II 級)。用石油醚(30—60°C, 240毫升)冲洗, 得萜烯部分(4.2克)。硅胶薄层层析濃硫酸显色显现出两个斑点。将此萜烯部分再用200克硅胶进行柱层析, 以石油醚(60—70°C)作淘洗剂。获得一单纯的萜烯(1.2克)沸点156—7°C, d_4^{20} 0.8511, n_D^{20} 1.4689, $[\alpha]_D^{25}$ -13.6°, 亚硝酰氯化物熔点108°C。与 α -蒎烯制得的同样衍生物混合熔点不下降。此萜烯的薄层层析斑点位置亦与 α -蒎烯一致。

III. 3—4 馏分

将表I中3—4号馏分合并, 得6.9克。用石油醚(1:1)稀释, 进行柱上层析(Al_2O_3 , 155克, 中性, I—II 級)。结果见表II。

第6—8流分(1.5克, 表II), 测得物理常数如下: 沸点175—6°C, n_D^{20} 1.4720 d_4^{20} 0.8402, $[\alpha]_D^{31}$ -32.57°(C, 2.1%乙醇)。经制备四溴化衍生物(熔点103—4°C)。此为*l*-檸檬烯。

第17—9E流分(2克, 表I), 测得物理常数如下: 沸点175—6°C, n_D^{20} 1.4646, d_4^{27} 0.9296, 用中性高锰酸钾溶液氧化得 cineolic acid (熔点201—2°C), 此为桉叶油素。薄层层析斑点位置与已知物一致。

IV. 5—8 馏分

将表I中5—8号馏分合并, 得10.7克, 用等量石油醚稀释进行柱层析, (Al_2O_3 , 290克, 中性, II 級), 层析结果见表III。再将第13—110号流分合并(7.8克, 表III), 在氧化铝柱上重行层析(250克, 中性, II 級), 结果见表IV。经两次层析获得野菊酮3克(表IV中第6号流分)。沸点198—9°C, 76—77°C/10.5mm, n_D^{20} 1.4532, $d_4^{27.4}$ 0.9090, d_4^{20} 0.9131, $[\alpha]_D^{28}$ +22.87°(C 9.077%, 无水乙醇)。

元素分析: $C_{10}H_{16}O$

计算值%: C, 79.00, H, 10.40

实验值%: C, 79.23, H, 11.05

分子量测定: (紫外吸收光谱法)

野菊酮-2, 4-二硝基苯肼 $C_{16}H_{20}N_4O_4$ 分子量332

实验值342.9*

2,4-二硝基苯腙的制备:称取0.2克2,4-二硝基苯腙,使溶于1毫升浓硫酸中,滴加1.5毫升水至呈均一溶液,再加95%乙醇5毫升。另称取0.2克野菊酮,溶于4毫升乙醇中。将上面配好的试剂加入。放置过夜。滤出结晶。用80%乙醇结晶二次,又用甲醇重结晶一次,得金黄色闪亮的小针状结晶,熔点114—5°C。

对硝基苯腙的制备:称取0.2克野菊酮,溶于0.5毫升甲醇中,另称取0.2克对-硝基苯腙使溶于10毫升50%醋酸中。将此试剂溶液注入野菊酮的溶液中,立即混浊,不久析出橙黄色针状结晶。滤出结晶,用90%甲醇重结晶三次,熔点145—145°C。

缩氨脲的制备:称取0.3克野菊酮加入氨基脲盐酸盐0.3克和醋酸钠0.45克的饱和水溶液,再滴加乙醇便成均一相。水浴上加热2小时,倒入15毫升蒸馏水中,放置过夜。滤集析出的结晶,用70%乙醇重结晶三次,熔点166—7°C。

V. 9—13 馏分

将9—13号馏分合并(表I),取5克,用石油醚稀释(1:1)进行层析(Al_2O_3 , 150克,中性,Ⅱ级),用石油醚冲洗(75°C以下,360毫升)得4.3克半固态物质。再取此半固态物质3.3克,冷冻之,得白色片状结晶(2.5克),经过升华提纯,熔点173.5°C,沸点203°C, $[\alpha]_D^{25} = 0$ (乙醇),2,4-二硝基苯腙,熔点164—5°C,缩氨脲,熔点234.5°C,与已知 dl -樟脑薄层层析斑点位置一致。混合熔点亦不下降。是为 dl -樟脑。

VI. 14—17 馏分

将表I中14—17号馏分合并,取10克用等量石油醚稀释,进行柱层析(Al_2O_3 250克,中性,Ⅰ—Ⅱ级)。层析结果见表V。表V中第15—52流分合并,蒸去溶剂,再行蒸馏得无色液体(3.5克)。沸点223.5—225°C。2,4-二硝基苯腙熔点152—3°C。初步认为是Kiku—Ketone A。

表V中63—92流分,蒸去溶剂后即析出结晶,其2,4-二硝基苯腙熔点164°C,又经薄层层析证明为樟脑。表V中121—213流分,蒸去溶剂即得大块片状结晶,熔点

*根据E.A.Braude建议[7]:酮的分子量可以通过其2,4-二硝基苯腙的紫外吸收光谱而测得。但鉴于 ϵ 值每随着酮的结构而改变,因此我们选用樟脑的2,4-二硝基苯腙为基准物质、其分子量与野菊酮的相等而且亦是无共轭双键的单萜酮。樟脑-2,4-二硝基苯腙的紫外吸收光谱曾有报导[8],但为了校准我们的光谱仪,我们仍然在同样的条件下测定其 ϵ 值。樟脑-2,4-二硝基苯腙(乙醇, $C = 2.2$ 毫克/100毫升) $\lambda_{\max} 360\text{m}\mu$; $D 1.529$, 由此算得 $\epsilon_{\max} 23074$ 。再测定野菊酮-2,4-二硝基苯腙(乙醇, $C = 0.966$ 毫克/100毫升) $\lambda_{\max} 360\text{m}\mu$, $D 0.650$, 将樟脑的对应值的 $\epsilon_{\max}$ 代入下式:

$$M = \frac{10 \times \epsilon_{\max} \times C}{D} = 342.9$$

202°C。与龙脑样品混合熔点并不下降。

VII. 18—19 餾 分

将第19号餾分(見表I)冰冷,析出白色片状結晶。抽濾,再用少許冰冷的正己烷洗滌,得洁白結晶,具龙脑气味,熔点202—4°C,用石油醚重結晶,熔点203—4°C, $[\alpha]_D^{31} -42.70^\circ$ (C,2;乙醇) 3,5-二硝基苯甲酸酯,熔点157—157.5°C,本品与*l*-龙脑样品混合熔点并不下降,是为*l*-龙脑

VIII. 蒸 餾 残 渣

野菊花油經减压蒸餾 所余残渣(107.7克),用热乙醇彻底抽取。抽出液蒸去溶剂再行减压蒸餾,第一餾分收集 118°C/0.5mm 以前的餾出液。第二餾分(沸点 118—138°C/0.5mm, 16克)是淡黄色具有菊花固有香味的液体。

将第二餾分(沸点118—138°C/0.5mm) 5克在硅胶柱上层析(硅胶110克,柱 44×3 厘米),按10毫升一份,等量收集流出液,层析結果見表VI

表 VI

流 分	淘 洗 剂	板层析	重量(克)	附 注
11—35	石油醚	1	—	板层析斑点跟着溶剂前沿跑
43—72	石油醚: 2% EtOAc	2	1	具菊花固有香味的液体
75—94	石油醚: 4% EtOAc	2	1	
95—132	同 上	1	1.4	>C = O 反应正
133—166	同 上	1	—	具花果香味

第43—72流分(表VI)具有菊花固有香味,沸点118—119.5°C/0.5mm, $n_D^{20} 1.4960$, $d_4^{29} 0.9206$ 。

第95—132流分2,4-二硝基苯肼:取0.2克样品溶解于0.8毫升95%乙醇中,加入新配制的2,4-二硝基苯肼溶液,

放置过夜,析出棕紅色結晶。結晶难溶于95%乙醇,用氯仿重結晶二次,得朱紅色小針束状結晶。測定熔点时,热溶加热到291°C尚未熔去,固体的顏色 逐渐变深,未能确定分解点。

参 考 文 献

[1] 曾广方、錢名堃、陈政雄: “药學学报” 6, 370 (1962)

“药學学报” 3, 129 (1963)

[2] R. Robinson, R. Willstätter: Ber., 61, 2503 (1928);

C. A. 1645 (1929)。

[3] P. S. Rao: Proc. Indian Acad. Sci., 15A, 123 (1942);

C. A. 36, 5208 (1942)。

- [4] T. Tsumaki, S. Hattori, M. Kuramoto: Repts. Research sci. Dept. Kyushu Univ. 1, 10—16(1947); C.A. 4506i(1952)
- [5] Y. Dumura: Mem. Fac. Sci. kyushu univ. Ser. C 4, No. 2 145—51(1961);C.A.57, 13902d(1962)。
- [6] B. Takahashi: J. Chem. Soc. Japan, 54, 843—51(1933)
- [7] E. A. Braude, F.C. Nachod, "Determination of Organic Structures by physical Methods", Academic press Inc, New York, 1955。
- [8] A.Kergomard, C.Sandris, Bull. Soc. Chim.France, 21, 1260(1954)。
- [9] J.de.Pascual Terasa, H.S.Bellido, B.I.Sanchez: Anales Real Soc. Espan.Fis.Quim (Madrid)Ser.B 58,339—56(1960);C.A.58,2319(e)(1962)。