

云南樟科植物精油的研究

II. 黄樟和毛叶樟的叶油化学成分

蔡憲元 欧乞鍼 丁靖凱 聶瑞麟

(中国科学院植物研究所昆明分所)

提要 本文接續前报,报告两种黄樟和一种毛叶樟的精油化学成分。

黄樟 (*Cinnamomum parthenoxylon* Meissn) 在云南有几个小品种,其精油化学成分有显著不同,本文报导两个小品种的叶油成分。其一,中恶叶油含桉油素約为 60%; 其他成分有柠檬醛、癸醛、 α -蒎烯、苧烯、 α -松油烯、聚繖花素、芳樟醇、 α -松油醇、樟脑及苯系倍半萜。其二,革叶芳樟叶油含单萜烯类化合物为主,另外含有丁香酚、桉油素、苧烯、 α -水芹烯、聚繖花素、樟脑、芳樟醇、 α -松油醇及苯系倍半萜。

毛叶樟 (*Cinnamomum molle* H. W. Li, ined.) 的精油化学成分我們也发现有二个类型。本文仅报导其小品种之一香茅樟的叶油成分。樟脑約为 50%, 柠檬醛及甲基庚烯酮約为 42%, 另外尚含有桉油素、 α -蒎烯、苧烯及 *dl*-柠檬烯。

一、黄樟叶油化学成分 (I)

黄樟主要分布在云南西双版纳一带。下面报导其小品种之一中恶的叶油成分, 油样系 1959 年自勐海曼康取得。

实 驗 部 分*

精油的性質: 鮮叶出油率 2.6—3.3%, d_4^{20} 0.9255, n_D^{20} 1.4692, α_D^{20} - 17.5°, 酸值 0.32, 皂化值 5.6, 乙酰化后皂化值 17.99, 桉油素含量 59.88%, 樟脑含量 0.75%。

(一) 醛酮类化合物的检出

原油 894 克以 4% 氢氧化鈉溶液提取酸性和酚性成分, 收回 2.7 克, 定性試驗主要为游离酸, 未作进一步处理。

除去酸的油以亚硫酸氢鈉分离出醛酮类成分 3.7 克, 薄层层析检查, 出現与柠檬醛和癸醛相同的斑点。以常法制备 2,4-二硝基苯脲, 在硅胶柱上进行层析, 以苯冲洗, 出現两个层析带, 收集第一个层析带, 除去溶剂, 甲醇重結晶, 得黄色針状晶体, 熔点 105—106°C, 与已知癸醛的 2,4-二硝基苯脲測混合熔点不下降。

分析 $C_{16}H_{24}O_4N_4$

計算值, % C 57.12; H 7.19

本文于 1963 年 12 月 29 日收到。

* 熔点均以 Kofler 法測定。

实验值, % C 57.21; H 7.18

另将醛酮混合物 3.2 克, 在氧化铝柱上进行层析, 以含 10% 乙酸乙酯的正己烷冲洗, 每部分收集 5 毫升, 分别以薄层层析检查, 将相同的合并, 共得 A, B, C 三部分, 部分 A 制备 β -萘辛可宁酸 (β -naphthocinchoninic acid), 乙醇内重结晶, 得无色棱柱状晶体, 熔点 237.5—239°C, 与癸醛的 β -萘辛可宁酸测混合熔点不下降。

分析 $C_{23}H_{27}O_2N$

计算值, % C 79.05; H 7.78

实验值, % C 78.74; H 7.74

部分 B 为癸醛和柠檬醛的混合物, 未作处理。部分 C 制备 β -萘辛可宁酸, 乙醇重结晶, 得黄色鳞片状晶体, 熔点 197—198°C, 与已知的柠檬醛 β -萘辛可宁酸测混合熔点不下降。

除去醛酮的油 830 克, 减压分馏, 收集以下各馏分:

表 1

| 馏分 | 沸程, °C/毫米 | 馏分重, 克 | d_{16}^{16} | n_D^{16} |
|-----|-----------|--------|---------------|------------|
| I | <57/10 | 741.7 | 0.9034 | 1.4635 |
| II | 57—74/10 | 28.0 | 0.9079 | 1.4781 |
| III | 74—90/10 | 24.9 | 0.9101 | 1.4810 |
| IV | 90—108/10 | 9.2 | 0.9214 | 1.4948 |
| V | 89—91/5 | 2.6 | 0.9440 | 1.5069 |
| VI | 91—160/5 | 6.9 | 0.9778 | 1.5139 |
| VII | 残液 | 16.0 | | |

(二) 桉油素的检出

馏分 I 以间苯二酚分离出桉油素 639 克, d_{16}^{16} 0.9285, n_D^{16} 1.4619。将桉油素以高锰酸钾氧化得桉油素酸, 乙醇重结晶, 熔点 204—206°C, 与已知的纯品测混合熔点不下降。

(三) 单萜烯类化合物的检出

馏分 I 除去桉油素后与馏分 II 合并, 在硅胶柱上进行层析, 以石油醚(沸点 60—90°C) 冲洗, 收回油 113.6 克, 作为部分甲, 用以检查萜烯类化合物。另以 95% 乙醇冲洗, 收回油 31 克, 作为部分乙, 与馏分 III 合并, 用以检查醇类化合物。

部分甲减压下分馏, 收集以下各馏分:

表 2

| 馏分 | 沸程(50毫米), °C | 馏分重, 克 | d_{20}^{20} | n_D^{20} |
|----------------|--------------|--------|---------------|------------|
| 甲 ₁ | <80 | 7.3 | 0.8593 | 1.4692 |
| 甲 ₂ | 80—86 | 10.4 | 0.8497 | 1.4727 |
| 甲 ₃ | 86—100 | 93.1 | 0.8487 | 1.4780 |

馏分甲₁制备亚硝酰氯, 氯仿-乙醇重结晶, 熔点 114—115°C, 再转制亚硝酰苄胺 (nitrol benzyl amine), 乙醇重结晶, 熔点 123—124°C, 上两衍生物分别与 α -蒎烯的亚硝酰氯和亚硝酰苄胺测混合熔点, 均不下降。

分析(亚硝酰苄胺) $C_{17}H_{24}ON_2$

计算值, % C 74.69; H 8.85

实验值, % C 74.46; H 8.98

馏分甲₂以 Bertram-Walbaum 反应制成异龙脑, 多次升华, 熔点 210—212°C. 再制成苯代氨基甲酸酯, 石油醚重结晶, 熔点 136—138°C, 与已知的纯品测混合熔点不下降. 证明有茨烯存在.

馏分甲₃主要为 α -松油烯. 常法制备亚硝酯脞酸 (nitrosite) 乙醚及乙醇重结晶, 熔点 154—155°C. 又转制成亚硝酰苯胺, 乙醇内重结晶, 熔点 135.5—136°C, 与已知的 α -松油烯亚硝酰苯胺测混合熔点不下降.

分析 C₁₇H₂₄ON₄

计算值, % C 74.69; H 8.85

实验值, % C 74.89; H 8.69

馏分甲₃制备 α -松油烯的氯化氢加成物, 乙醇重结晶, 熔点 51—52°C, 与文献^[1]相符.

馏分甲₃ 10 克以高锰酸钾氧化, 收回未反应的油 2.5 克, 用以检查聚徽花素, 其氧化液经过滤, 浓缩, 酸化得 α, α' -二羟基- α -甲基- α' -异丙基己二酸, 乙醇重结晶, 熔点 188—189°C, 与已知的纯品测混合熔点不下降. 证明有 α -松油烯存在.

分析 C₁₀H₁₈O₃

计算值, % C 51.60; H 7.70

实验值, % C 51.93; H 7.75

馏分甲₃氧化未反应的油主要为聚徽花素, 以 Wallach 法氧化得对羟基代异丙基苯甲酸, 乙醇重结晶, 得无色针状晶体, 熔点 155—156°C, 与已知纯品测混合熔点不下降. 证明有聚徽花素存在.

(四) 醇类化合物的检出

上述层析部分乙与馏分 IV 合并得 37.4 克, 再减压蒸馏, 收集以下各馏分:

表 3

| 馏分 | 沸程 (5 毫米), °C | 馏分重, 克 | d_{20}^{20} | n_D^{20} |
|----------------|---------------|--------|---------------|------------|
| 乙 ₁ | 70—94 | 7.0 | 0.9169 | 1.4662 |
| 乙 ₂ | 94—96 | 21.0 | 0.9417 | 1.4773 |
| 乙 ₃ | 96—100 | 5.5 | 0.9507 | 1.4835 |
| 乙 ₄ | 100—125 | 1.7 | 0.9778 | 1.4962 |

馏分乙₁以 Beckmann 试剂氧化, 有明显的柠檬醛香气, 与 Danige 试剂呈正反应. 以常法制备苯代氨基甲酸酯, 熔点 65—66°C, 与已知的芳樟醇苯代氨基甲酸酯测混合熔点不下降.

馏分乙₂以薄层层析检出有 α -松油醇和樟脑的斑点. 以常法制备亚硝酰氯, 熔点 121—122°C, 与已知的 α -松油醇亚硝酰氯测混合熔点不下降.

馏分乙₃制备苯代氨基甲酸酯, 熔点 113—114°C, 与已知的 α -松油醇苯代氨基甲酸酯测混合熔点不下降.

分析 C₁₇H₂₃O₂N

计算值, % C 74.63; H 8.48

实验值, % C 74.47; H 8.69

(五) 樟脑存在的证明

馏分乙₂制备 2,4-二硝基苯胺,得少量结晶,乙醇重结晶,熔点 175°C,与标准的樟脑 2,4-二硝基苯胺测混合熔点不下降。

(六) 高沸点成分的检查

馏分 VI 加硫脱氢后,减压分馏,收集 114—130°C/4 毫米馏分 0.8 克,以常法制备三硝基苯加成物,淡黄色针状晶体,熔点 114—115°C,与已知苯的三硝基苯加成物测混合熔点不下降。认为有苯系的倍半萜存在。

二、黄樟叶油化学成分 (II)

下面报导黄樟的另一个小品种,西双版纳一带名为革叶芳樟的叶油成分,油样系在勐海长茶园采集蒸馏。

实 验 部 分

精油的性质:鲜叶出油率 1.7—3.5%, d_{4}^{20} 0.8640, n_D^{20} 1.4821, α_D^{20} -50° , 酸值 0.24, 皂化值 16.64, 乙酰化后皂化值 59.85。

(一) 酚类化合物的检出

原油 710 克先以 5% 碳酸钠除去游离酸,再以 5% 氢氧化钠溶液分离出酚类成分 1.2 克,与三氯化铁溶液呈黄绿色反应,以常法制备苯甲酸酯,熔点 67—68°C,与已知的丁香酚苯甲酸酯测混合熔点不下降。

分析 $C_{17}H_{16}O$

计算值, % C 76.60; H 6.01

实验值, % C 76.79; H 6.02

(二) 醛酮类化合物的分离

除去酸酚的油以亚硫酸氢钠分离出混合的醛酮成分 0.5 克,薄层层析检查,出现和癸醛及柠檬醛一致的斑点。

(三) 桉油素的检出

除去醛酮后的油以间苯二酚分离出桉油素 4 克,高锰酸钾氧化成桉油素酸,熔点 204—206°C,与已知酸测混合熔点不下降。

分析 $C_{10}H_{16}O_5$

计算值, % C 55.54; H 7.46

实验值, % C 55.17; H 7.51

(四) 单萜烯类化合物的检出

除去桉油素的油 683 克,减压分馏,收集以下各馏分(见表 4)。

馏分 I 主要为茨烯, Bertram-Walbaum 反应生成异龙脑,再以常法制备苯代氨基甲酸酯,熔点 138—139°C,与已知纯品测混合熔点不下降。

馏分 III 以常法制备顺式丁烯二酸酐加成物,甲醇重结晶,得无色棱柱状晶体,熔点 125—126°C,与文献^[2]载 α -水芹烯的顺式丁烯二酸酐加成物的熔点一致。

表 4

| 馏分 | 沸程(20毫米), °C | 馏分重, 克 | d_{20}^{20} | n_D^{20} |
|-----|--------------|--------|---------------|------------|
| I | 54—69 | 19.5 | 0.8591 | 1.4763 |
| II | 69—70 | 74.0 | 0.8636 | 1.4757 |
| III | 70—85 | 347.0 | 0.8439 | 1.4763 |
| IV | 85—125 | 39.3 | 0.9336 | 1.4837 |
| V | 125以上 | 182.5 | | 1.5134 |

分析 $C_{14}H_{18}O_3$

计算值, % C 71.69; H 7.74

实验值, % C 71.26; H 7.63

又以本馏分制备 α -水芹烯的亚硝酯肟酸, 丙酮及乙醇重结晶, 熔点 120—121°C, 与文献[3]一致。

馏分 III 用高锰酸钾氧化, 破坏存在的 α -水芹烯。又以 Wallach 法氧化, 得对羟基代异丙基苯甲酸, 熔点 155—156°C, 与已知的纯品测混合熔点不下降。证明有聚徽花素存在。

分析 $C_{10}H_{12}O_3$

计算值, % C 66.65; H 6.71

实验值, % C 66.46; H 6.76

(五) 樟脑的检出

馏分 IV 在低温下有大量樟脑析出, 乙醇结晶并升华后, 熔点 175—176°C, $[\alpha]_D^{25}$ (5%, 乙醇) + 42°, 制备缩氨基脲, 乙醇重结晶, 熔点 236—238°C, 与文献[4]相符。又制备肟, 熔点 119—120°C, 2,4-二硝基苯胺熔点 174—175°C, 分别与标准样品测混合熔点, 均不下降。

(六) 醇类化合物的检出

馏分 IV 除去樟脑后, 再减压蒸馏, 收集以下各馏分:

表 5

| 馏分 | 沸程, °C/毫米 | 馏分重, 克 | d_{20}^{20} | n_D^{20} |
|-----------------|------------|--------|---------------|------------|
| IV ₁ | 70—80/20 | 11.3 | | |
| IV ₂ | 80—100/20 | 6.0 | 0.8820 | 1.4712 |
| IV ₃ | 83—100/10 | 6.0 | 0.9286 | 1.4795 |
| IV ₄ | 100—120/10 | 5.1 | 0.9268 | 1.4920 |
| IV ₅ | 120以上/10 | 6.9 | 0.9292 | 1.4876 |

馏分 IV₁ 以薄层层析检查, 出现与馏分 III 相同的斑点, 未作进一步的检查。

馏分 IV₂ 与 Danige 试剂生成灰色沉淀, 以 Beckmann 试剂氧化, 发生明显的柠檬醛香气, 推测为芳樟醇存在。制备苯代氨基甲酸酯, 石油醚重结晶, 熔点 65—66°C, 与已知的芳樟醇苯代氨基甲酸酯测混合熔点不下降。

馏分 IV₃ 以薄层层析检出与芳樟醇、 α -松油醇及樟脑相同的斑点, 未作进一步的证明。

馏分 IV₄ 主要为 α -松油醇, 制备苯代氨基甲酸酯, 石油醚及甲醇依次重结晶, 得无色针状晶体, 熔点 113—114°C, 与已知的 α -松油醇苯代氨基甲酸酯测混合熔点不下降。

分析 $C_{17}H_{23}O_2N$

计算值, % C 74.63; H 8.48

实验值, % C 74.43; H 8.19

(七) 高沸点成分的检查

馏分 V 通过硅胶柱, 以石油醚冲洗, 得冲洗物 35 克。经加硫脱氢后, 减压下分馏, 收集 110—120°C/4 毫米馏分。以常法制备三硝基苯加成物, 得黄色针状晶体, 熔点 113—115°C, 与已知苯的三硝基苯加成物测混合熔点不下降。又以本馏分制备苦味酸加成物, 得橘红色针状结晶, 熔点 114—115°C, 与已知苯的苦味酸加成物测混合熔点不下降。认为有苯系的倍半萜存在。

三、毛叶樟叶油化学成分

毛叶樟主要分布在西双版纳一带, 其叶油化学成分大体有两个类型, 一种以含醛酮为主, 当地称为香茅樟; 另一种以含萜烯和桉油素为主, 当地称为毛叶芳樟。下面报导为香茅樟的叶油成分, 油样系 1959 年在勐海采集蒸馏。

实 验 部 分

精油的性质: 鲜叶出油率 0.68—2%, $d_{20}^{20} 0.9260$, $n_D^{20} 1.4799$, $\alpha_D^{20} + 25.5^\circ$, 酸值 3.09, 皂化值 23.51, 乙酰化后皂化值 127.97, 醛酮含量 (NaHSO₃ 法) 42%。

(一) 醛酮类化合物的检出

原油 200 克, 以亚硫酸氢钠分离得醛酮 48.6 克, 取 15 克减压分馏, 收集以下各馏分:

表 6

| 馏 分 | 沸程 (5 毫米), °C | 馏 分 重, 克 | d_{20}^{20} | n_D^{20} |
|-----|---------------|----------|---------------|------------|
| 1 | 40—50 | 0.3 | 0.8933 | 1.4612 |
| 2 | 50—88 | 1.4 | 0.9155 | 1.4840 |
| 3 | 88—95 | 10.9 | 0.8889 | 1.4929 |
| 4 | 95 以上 | 3.3 | | |

馏分 1 主要为甲基庚烯酮, 其 2, 4-二硝基苯腈在甲醇内重结晶后, 熔点 81—82°C, 与已知的标准样品测混合熔点不下降。

馏分 2 为甲基庚烯酮和柠檬醛的混合物, 未作分离。

馏分 3 主要为柠檬醛, 制备 β -萘辛可宁酸, 乙醇重结晶, 得黄色片状晶体, 熔点 197—199°C, 与已知的标准样品测混合熔点不下降。

(二) 樟脑的检出

除去醛酮的油在低温下析出粗樟脑 64.5 克, 乙醇结晶并升华后, 熔点 177.5—179°C, $[\alpha]_D^{20} (5\%, \text{乙醇}) + 39.88^\circ$ 。制备 2, 4-二硝基苯腈, 熔点 174—175°C, 缩氨基脲熔点 242—244°C, 脞熔点 117—119°C, 分别与已知的纯品测混合熔点, 均不下降。

(三) 桉油素的检出

除去樟脑的油 58.4 克, 以间苯二酚分离出少量的加成物, 稀乙醇重结晶, 熔点 87—88°C, 与已知桉油素的间苯二酚加成物测混合熔点不下降。

(四) 单萜烯类化合物的检出

除去桉油素的油 55.1 克, 减压分馏, 收集以下各馏分:

表 7

| 馏分 | 沸程, °C/毫米 | 馏分重, 克 | 馏分 | 沸程, °C/毫米 | 馏分重, 克 |
|-----|-----------|--------|-----|-----------|--------|
| I | 52—69/20 | 6.1 | V | 74—86/4 | 3.8 |
| II | 69—80/20 | 1.0 | VI | 86—118/4 | 3.0 |
| III | 80—90/20 | 微量 | VII | 118以上/4 | 5.2 |
| IV* | 90—110/20 | 33.1 | | | |

* 冷冻析出。

馏分 I 以常法制备亚硝酰, 氯仿及甲醇重结晶, 熔点 113—114°C (分解), 再转制成亚硝酰苯胺, 乙醇重结晶, 熔点 123—124°C, 分别与 α -蒎烯的亚硝酰氯和亚硝酰苯胺测混合熔点, 均不下降。

又在 α -蒎烯亚硝酰氯的母液中加较多的乙醇, 低温下得到第二批结晶, 氯仿及甲醇重结晶, 熔点 103—104°C, 再转制成亚硝酰苯胺, 乙醇重结晶, 熔点 92—93°C, 分别与柠檬烯的亚硝酰氯和亚硝酰苯胺测混合熔点, 均不下降。

馏分 I 又以 Bertram-Walbaum 反应制得异龙脑, 熔点 212—214°C, 再转制成苯代氨基甲酸酯, 石油醚重结晶, 熔点 137—138°C, 分别与标准样品测混合熔点, 均不下降, 证明有茨烯存在。

馏分 II 主要为柠檬烯, 制备亚硝酰氯和亚硝酰苯胺, 分别与馏分 I 的柠檬烯衍生物测混合熔点, 均不下降。

馏分 IV 及 V 主要为樟脑, 低温下几全部固化。

馏分 VI—VIII 以薄层层析检查, 初步判断有少量醇类化合物及倍半萜成分, 量少未作分离检查。

致謝 此次研究在蔡希陶教授指导下进行。霍 苹、杨兴华、汤朝兴、宋传德等同志协助采样, 秦潤保同志协助作元素分析, 李錫文同志鉴定植物标本, 均此致謝。

参 考 文 献

- [1] Guenther, E.: *The Essential Oils*, Vol. II, p. 37.
- [2] 藤田安二: 植物精油的基础研究, 453.
- [3] Smith, H. G., Hurst, E. and Read, J.: *J. Chem. Soc.*, 1923, **123**, 1657.
- [4] 藤田安二: 植物精油的基础研究, 341.

STUDIES ON ESSENTIAL OILS OF THE FAMILY LAURACEAE FROM YUNNAN

II. CHEMICAL CONSTITUENTS OF THE ESSENTIAL OILS OF *CINNAMOMUM PARTHENOXYLON* MEISSN, AND *CINNAMOMUM MOLLE* H. W. LI, INED.

TSAI HUAN-YUAN, OU CHEI-JANG, TING CHING-KAI AND NIE RHI-LIN
(*Kunming Branch of Institute of Botany, Academia Sinica*)

ABSTRACT

There are several subspecies of *Cinnamomum parthenoxylon* Meissn widely distributed at the southern part of Yunnan, and rather wide differences have been observed about the chemical compositions of the essential oils derived from these camphor trees. Under the present investigation only the chemical compositions of the essential oils derived from two subspecies are reported here. (1) The leaf oil derived from subspecies Tsong-Woo consists chiefly of cineole, roughly sixty percent by weight. The other compounds confirmed are camphene, α -pinene, α -terpinene, *p*-cymene, linalool, α -terpineol, camphor, *n*-decylaldehyde, citral, and a sesquiterpene of the cadalene series. (2) The leaf oil derived from leather-leaved Tsong-Woo consists chiefly of monoterpenes. The chemical constituents confirmed are camphene, α -phellandrene, *p*-cymene, linalool, α -terpineol, camphor, cineole, eugenol, and a sesquiterpene of the cadalene series.

Two types of essential oils derived from *Cinnamomum molle* H. W. Li, ined. were observed in the authors' laboratory, and each of the oils has a different chemical composition. The present report deals only with the oil which consists mainly of aldehydes and ketones. The camphor content is about fifty percent of the oil by weight, while citral and methylheptenone amounts to forty-two percent. The other chemical compounds confirmed are camphene, α -pinene, limonene, and cineole.