

香桂叶精油成份的研究

林正奎 华映芳

(四川省日用化学工业研究所)

摘 要

本文报道香桂叶精油化学成份的分离鉴定和含量测定。运用减压分馏、柱层析、薄层色谱、气相色谱和红外光谱等方法分离鉴定了 3 个单萜烯—— α -蒎烯 (1.28%)、 β -蒎烯 (0.17%) 和对-聚伞花素 (0.14%); 5 个含氧单萜化合物——1, 8-桉叶素 (0.85%)、芳樟醇 (14.35%)、 α -松油醇 (0.22%)、黄樟油素 (69.70%) 和丁香酚 (4.20%); 2 个醛类化合物——壬醛 (0.16%) 和癸醛 (0.40%); 2 个倍半萜烯—— β -丁香烯 (0.11%) 和 β -甜没药烯 (0.05%); 1 个倍半萜含氧化合物——橙花叔醇 (0.75%) 等 13 个成份。另外, 还测定了不同月份的植物精油主要成份的含量变化。

香桂 (*Cinnamomum pauciflorum* Nees.) 系樟科樟属多年生小乔木。其叶的精油为代替黄樟根油的独特品种, 是合成洋茉莉醛根的极为重要的原料。香桂叶精油的化学成份, 国内外尚未见报道。

1. 材料与精油的提取 香桂叶采自四川省筠连县莲花公社。鲜叶经水蒸气蒸馏得淡黄绿色精油, 得率为 2.4%。

2. 精油理化常数 d_4^{20} 1.0854, n_D^{20} 1.5360, $[\alpha]_D^{20}$ -0.25°, 酸值 0.23, 醛酮含量 1.15% (以甲基庚烯酮计), 凝固点 5.6°C。

3. 气相色谱分离 仪器为 SP-2305 全型, 不锈钢柱 3m × 4mm (内径)。担体 Chromosorb W AW-DMCS 60—80 目, 固定相为聚二乙二醇己二酸酯, 担固比为 10% (W/W)。氢火焰离子检测器。载气 N₂ 流速 45ml/分。燃气 H₂ 流速 35ml/分。助燃气流速 600ml/分。柱温为 80—110°C/4°C/分 程序升温, 110°C 恒温 2 分钟, 110—160°C/6°C/分 程序升温, 分析周期为 40 分钟(图 1)。结合系统分离, 薄层析和红外光谱鉴定了图 1 中的 13 个化合物。

4. 薄层析 仪器为 75-I 型。硅胶 G 板。用正己烷检查烯烃, 15% 醋酸乙酯正己烷溶液检查含氧化合物, 1% 香夹蓝醛浓硫酸试剂及浓硫酸为显色剂。

5. 红外光谱测定 仪器为 IRA-2 型, KBr 可拆池液膜法。

6. 精油各化学成份的分离鉴定 结果见表 1。各成份纯品的红外光谱和文献一致^[1,3-5]。薄层析的比移率和显色剂反应所呈颜色与标准品一致。

7. 香桂叶精油化学成份的定量 由于不同类型的物质在气相色谱的 FID 上的响应讯号是不同的, 因此定量计算时必须引进定量校正因子。FID 响应讯号主要与有机物中碳原子数有关, 从生成 CHO⁺ 的电离机理可推知, 每克碳的响应讯号应趋于一致, 对大多

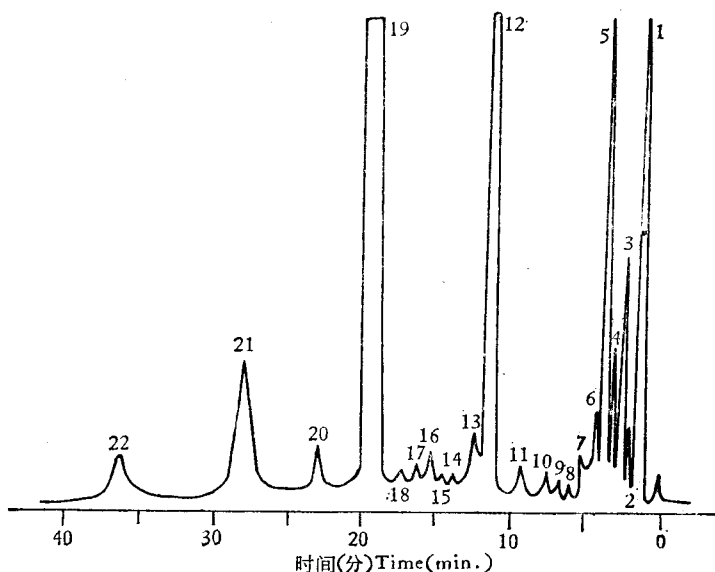


图1 香桂叶精油的气相色谱图

1. α -蒎烯; 2. 茨烯; 6. 1,8-桉叶素; 7. 对-聚伞花素; 10. 壬醛; 11. 癸醛; 12. 芳樟醇; 16. α -松油醇; 17. β -丁香烯; 18. β -甜没药烯; 19. 黄樟油素; 20. 橙花叔醇; 21. 丁香酚

Fig. 1 Gas chromatogram of the essential oil in leaves of *Cinnamomum pauciflorum*
1. α -pinene; 2. camphene; 6. 1,8-cineole; 7. p-cymene; 10. nonylaldehyde; 11. decylaldehyde; 12. linalool; 16. α -terpineol; 17. β -caryophyllene; 18. β -bisabolene; 19. saffrole; 20. nerolidol; 21. eugenol

表1 香桂叶精油中分离的化合物及数据

Table 1 The separated compounds and data of the essential oil in leaves of *Cinnamomum pauciflorum*

化合物 Compound	分离方法 Method of separation	折光指数 n_D^{20}	比值移 R_f	红外光谱 (波数 cm^{-1}) IR (cm^{-1})
丁香酚 ^[1] eugenol	化学分离 Chemistry separation	1.5428	0.15	3570, 2940, 1640, 1470, 1430, 1370, 1265, 1235, 1205, 1125, 1030, 920, 820, 795, 750
黄樟油素 ^[1] saffrole	精密减压分馏 Fractional distillation	1.5388	0.53	3070, 2970, 2890, 1640, 1500, 1480, 1440, 1350, 1240, 1180, 1040, 990, 930, 850, 770
芳樟醇 ^[1] linalool	制备薄层析 Preparative thin layer chromatography	1.4627	0.32	3430, 3080, 2980, 2930, 1740, 1650, 1450, 1410, 1370, 1110, 990, 920,
β -丁香烯 ^[5] β -caryophyllene	柱层析 Column chromatography	1.5012	0.58	3050, 2950, 2850, 1635, 1440, 1380, 1020, 910, 890, 880
β -甜没药烯 ^[3] β -bisabolene	柱层析 Column chromatography	1.5205	0.54	2920, 1640, 1450, 1375, 905, 890, 820, 795
对-聚伞花素 ^[3] P-cymene	柱层析 Column chromatography		0.48	3100, 3060, 3030, 2970, 2930, 2880, 1520, 1460, 1380, 1360, 1110, 1060, 1020, 820, 720
1, 8-桉叶油素 ^[3] 1, 8-cineole	柱层析 Column chromatography		0.46	2940, 1470, 1450, 1370, 1350, 1315, 1265, 1235, 1220, 1160, 1085, 1050, 1020, 990, 915, 840, 785, 765
橙花叔醇 ^[1] nerolidol	柱层析 Column chromatography	1.4717	0.34	3450, 2940, 1640, 1450, 1370, 1110, 1000, 915, 840, 740, 690

表 2 不同官能团对有效碳数的贡献

Table 2 Contribution of the different functional groups to effective carbon number

原 子 Atom	有机物类型 Type of organic substance	有效碳数的贡献 Contribution of effective carbon no.
C	烷烃 Aliphatic	1.0
C	芳烃(苯、甲苯除外) Aromatic	1.0
C	烯烃 Olefinic	0.95
C	炔烃 Acetylenic	1.30
C	羰基 Carbonyl	0
C	腈基 Nitrile	0.3(0.4)
C	羧基 Carboxyl	0.032
O	醚类 Ether	- 1.0 (- 1.03)
O	伯醇 (RH ₂ -OH) Primary alcohol	- 0.6
O	仲醇 (R ₂ CH-OH) Secondary alcohol	- 0.75
O	叔醇 (R ₃ C-OH) Tertiary alcohol	- 0.25
O	脂类 Esters	- 0.25
Cl	二个或二个以上在烷烃上的 C Two or more on single aliphatic C	- 0.12 (每个) each
Cl	在烯烃上的 C On olefinic C	+ 0.05
N	胺类 In amines	类似 O 在相应醇上 Similar to O in corresponding alcohols

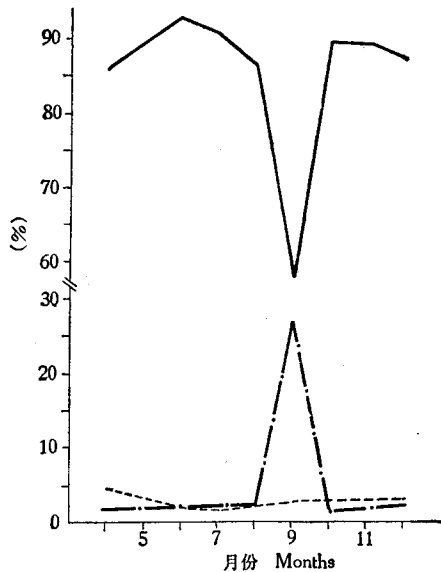


图 2 香桂叶精油不同月份的含量

Fig. 2 The content of the major constituents of essential oil of *Cinnamomum pauciflorum* leaves in various months.

—— 黄樟油素 Safrole - - - 芳樟醇 linalool - · - · 丁香酚 eugenol

表 3 香桂叶精油各成份的鉴定方法及含量*

Table 3 Method of identification and the contents of each constituents of the essential oil in leaves of *Cinnamomum pauciflorum*

峰号 ¹⁾ Peak No.	鉴定方法 Method of identification	分子中碳数 No. of C atoms in molecule	官能团对碳数的影响 No. of functional groups			N _c ²⁾	f _w ³⁾	Wi% ⁴⁾
			-OH	-O-	>C=O			
1	GC, TLC	10				10	1.00	1.28
2	GC, TLC	10				10	1.00	0.17
6	GC, TLC, IR	10		-1		9	1.20	0.85
7	GC, TLC, IR	10				10	1.00	0.14
10	GC, TLC	9			-1	8	1.24	0.16
11	GC, TLC	10			-1	9	1.22	0.40
12	GC, TLC, IR	10	-0.25			9.75	1.11	14.35
16	GC, TLC	10	-0.25			9.75	1.11	0.22
17	GC, TLC, IR	15				15	1.00	0.11
18	GC, TLC, IR	15				15	1.00	0.05
19	GC, TLC, IR	10		-1×2		8	1.42	69.70
20	GC, TLC, IR	15	-0.25			14.75	1.05	0.75
21	GC, TLC, IR	10	-0.25	-1		8.75	1.31	4.20

1) 峰号所表示的化合物见图 1 No. of peaks shows compounds, see Fig. 1.

2) $N_c = 7.0 \frac{A_i W_i M_i}{A_i W_i M_i} = 7.0 RMR = 7.00 / f_M$.

3) $f_w = f_M \times \frac{M_i}{M_s} = \frac{7.00 M_i}{N_c M_s} = \frac{7.00}{100} \cdot \frac{M_i}{N_c}$, Heptane $N_c = 7.00, M_s = 100$.

4) $W_i\% = \frac{f_{wi} \cdot A_i}{\sum f_{wi} A_i} \times 100$.

数烃类如正、异构烷烃、环烷、烯烃、芳烃(苯、甲苯除外)这个推论是正确的,即把上述烃类峰面积归一化得重量百分数。但是对含有卤、氧、氮化合物的 f_w 值却差别很大,实验表明当碳原子上的氢被其他基因取代后, RMR 值就改变,但仍与分子中有效碳数的贡献是不同的^[2](表 2),可用有效碳数经验规律计算重量校正因子 f_w 和各成份的含量(表 3)。

8. 香桂叶精油主要成份的含量与月份的变化 结果见图 2。实验在相同条件下,每月选取本所栽培的香桂叶提取油样,用气相色谱仪测定。从图 2 可见。生产上要获得高产黄樟油不应在 9 月份采收香桂叶,而要获得较高含量的芳樟醇则应在 9 月份采收。

参 考 文 献

- [1] Grasselli, J. G., 1973: Atlas of Spectral Data and Physical Constants for Organic Compounds. CRC press, B-531, COB 5146; B-889. SADG 21073; B-634, SADG 8114; B-635, SAMP 20208.
- [2] Perkins, G. Jr. et al., 1962: Response of the Gas Chromatographic Flame Ionization Detector to Different Functional Groups. In Gas chromatography. Academic press, Now York, 269—

285.

- [3] Sadtler Research Laboratories, 1973: The Sadtler Standard IR Spectra Data. Subsidiary of Block Engineering Inc., COB 6100; COB 3602; COB 906.
- [4] Sternbery, J. C. et al., 1962: The Mechanism of Response of Flame Ionization Detectors. In Gas Chromatography, Academic press, New York, 231—265.
- [5] Pliva, J., M. Horák, V. Herout and F. Šorm, 1960: Die Terpene. Sammlung der Spektren und Physikalischen Konstanten, Teil I, Sesquiterpene, Akademie-Verlag, Berlin, S176.

STUDIES ON THE ESSENTIAL OILS IN THE LEAVES OF *CINNAMOMUM PAUCIFLORUM* NEES.

Lin Zheng-kui and Hua Ying-fang

(Sichuan Research Institute of Chemical Industry of Daily Necessities)

Abstract

This paper shows the chemical constituents of the essential oils from the leaves of *Cinnamomum pauciflorum* Nees. By applying the techniques of fractional distillation, column chromatography, TIC., GC. and IR., the following 13 components have been separated and identified: three monoterpenes— α -pinene (1.28%), camphene (0.17%), and p-cymene (0.14%); five oxygenated monoterpenes—1,8-cineole (0.85%), linalool (14.35%), α -terpineol (0.22%), safrole (69.70%) and eugenol (4.20%), two aldehyde compounds—nonylaldehyde (0.16%) and decylaldehyde (0.40%); two sesquiterpene— β -caryophyllene (0.11%) and β -bisabolene (0.05%); one oxygenated sesquiterpene—nerolidol (0.75%). In addition, the variations of the content of the major components of the oils in various months have been determined.