

薄层层离法在研究天然化合物中的应用

VII. 挥发油中主要成分的鉴定*

刘 国 声

(中国医学科学院药物研究所,北京)

提要 本文研究了加硫酸钙为粘合剂的氧化铝薄层板的制备方法和影响挥发油中成分分离的各种因素。试验指出,用通过120号筛孔的中性氧化铝(5份),硫酸钙(1份),水(7份)调制成糊,涂于玻璃板上,再于120°C烘烤2小时即制得良好的薄层板,适于挥发油中主要成分的分离和鉴定。作者还观察了10种显色剂对各类成分的显色情况,并且应用本文方法对12种挥发油中主要成分进行鉴定,均获得良好的结果。此外,对30种中药的挥发油制出了薄层层离谱。

薄层层离法是一种微量的层离法,可用于天然化合物、有机和无机成分的分离,提纯和鉴定等工作中。Kirchner等^[1-6]首先报告用硅酸淀粉薄层鉴定萜类成分和挥发油。Reitsemann^[7],伊藤昌明等^[8]分别用薄层法鉴定了茴香油和薄荷油中成分。蔡宪元等^[9]用硅酸石羔薄层分析了云南樟油中成分。Stahl^[10,11]报告了影响硅酸淀粉薄层分离效果的各种因素。Kirchner等指出氧化铝也是制备薄层的良好吸附剂,但没有具体说明氧化铝与粘合剂的比例和氧化铝的规格。Pliva等^[12]曾采用氧化铝为萜类成分柱层离的吸附剂。我国含萜类成分和挥发油的芳香植物资源相当丰富,因此本文研究了薄层层离法供分离鉴定挥发油成分方面的应用。

实 验 部 分

(一) 吸附剂的选择及薄层的制备

原料 氧化铝(碱性): 武汉大学化工厂出品,供吸附和色层分离用。取通过120号筛孔的细粉,于350—400°C活化3小时。

氧化铝(中性): 取上述氧化铝细粉,先顺序用乙酸乙酯、甲醇分别迴流2小时,过滤,风干,再进行活化。

硅胶: 上海试剂厂出品,分析纯。取通过120号筛孔的细粉,于180°C烘烤2小时。

三硅酸镁: 汉东化工厂出品。取通过120号筛孔的细粉,于120°C烘烤2小时。

氧化镁: E. Merck厂出品。取通过120号筛孔的细粉,于120°C烘烤2小时。

硫酸钙: 北京翠花湾化工厂出品的三級纯品 $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 。取通过120号筛孔的细

本文于1964年1月30日收到。

* 本文曾在1963年9月中国药学会中药质量鉴定学术会议(杭州)上宣读。

粉,于 120°C 烘烤 2 小时。

薄层的制法 分别称取吸附剂 5 份,加硫酸钙 1 份、蒸馏水 7 份,调成糊状。用刀片或载玻片将糊涂于玻璃板上(20 × 4 × 0.15 厘米),成均匀一层,糊厚度为 1 毫米。涂布薄层糊时可将玻璃板夹于两块稍厚的玻璃板中间,此板厚度各为 0.25 厘米。涂好,先在室温放置,俟稍干,放入恒温箱中,于 120°C 烘烤 2 小时。取出,放入氯化钙干燥器中,冷后即可使用。每块薄层上可点滴两个样品。使用前用 S. Heřmanek 法标化。

点样、展开和显色法 用微量刻度吸管分别吸取 5 种萜类单一和混和成分(α -蒎烯、松油醇、土荆芥油素、柠檬醛、序瘡木萹)的丙酮溶液 0.01 毫升(含每种萜类成分各 0.04 毫克)。点滴于距薄层一端 1.5 厘米的原点上。俟溶剂挥发,将其垂直地放入带磨口塞的标本瓶内,用含 5% 乙酸乙酯(3 级纯品)的石油醚(2 级纯品,沸点 30—60°C)用上行法展开,俟溶剂前沿到达距薄层上端 2.5 厘米的终线时即取出,俟溶剂自然挥发,用含 5% 香莢兰醛的浓盐酸显色。

结果, α -蒎烯、土荆芥油素、柠檬醛显棕色,松油醇显红色,序瘡木萹未显色前呈蓝色,显色后呈红色。试验指出,氧化铝(碱性或中性)对上述成分的分离效果良好,斑点圆整、清晰,斑点之间相距也较远,所需展开时间约 30 分钟。硅酸的分离效果也好,但斑点之间相距较近,所需展开时间较长,约 1 小时。三硅酸镁及氧化镁均未能将上述 5 种成分分离,有拖尾现象,见表 1。

表 1 各种吸附剂对挥发油成分的分离效果

成 分	单 一 成 分 的 R_f 值			5 种成分混合,展开后各成分的 R_f 值		
	氧化铝(碱性)	氧化铝(中性)	硅 酸	氧化铝(碱性)	氧化铝(中性)	硅 酸
α -蒎烯	0.14	0.13	0.10	0.15	0.15	0.08
松油醇	0.33	0.34	0.14	0.33	0.33	0.16
土荆芥油素	0.45	0.45	0.28	0.43	0.45	0.26
柠檬醛	0.58	0.58	0.33	0.58	0.58	0.33
序瘡木萹	0.95	0.93	0.50	0.95	0.93	0.53

本文以下各项试验均采用中性氧化铝为吸附剂,硫酸钙为粘合剂。

(二) 氧化铝粉末粗细的影响

取通过不同筛孔(80, 120, 160, 200 号)的中性氧化铝粉末,制成薄层,用上述 5 种成分混合样品,用同样方法展开和显色,观察粉末粗细的影响。试验指出,粉末越细,某些成分的 R_f 值变小,斑点之间距离较近;以通过 120 号筛孔的粉末较为适当,通过 80 号筛孔的粉末制成的薄层表面粗糙,不适当。结果见表 2(见 110 页)。

(三) 薄层厚度的影响

用通过 120 号筛孔的中性氧化铝粉末制成薄层糊,涂于玻璃板上,其厚度分别为 0.25、0.5 及 1 毫米,于 120°C 烘烤 2 小时,制成薄层。仍用上述 5 种成分混合样品,用同样方法展开和显色,观察薄层厚度对成分分离的影响。试验指出,当薄层厚度为 1 毫米,分离效果良好。混合样品中 5 种成分均被清晰地展开和分离(R_f 值: α -蒎烯 0.16, 松油醇 0.34, 土荆芥油素 0.45, 柠檬醛 0.56, 序瘡木萹 0.94)。当厚度为 0.5 毫米时,仅得到 3

个斑点;厚度为 0.25 毫米时,仅得到 2 个斑点。此两种厚度对混合成分均未能使全部分开。故涂布薄层糊的厚度以 1 毫米为适宜。

表 2 氧化铝粉末粗细的影响

成 分	5 种 成 分 混 合, 展 开 后 各 成 分 的 R_f 值			
	中 性 氧 化 铝 通 过 的 筛 孔 号			
	80	120	160	200
α -蒎烯	0.19	0.16	0.15	0.14
松油醇	0.38	0.34	0.32	0.29
土荆芥油素	0.59	0.45	0.43	0.40
柠檬醛	0.71	0.56	0.54	0.52
痔疮木萘	0.96	0.94	0.79	0.64

(四) 薄层糊烘烤时间的影响

取通过 120 号筛孔的中性氧化铝,制成薄层后分别在 120℃ 烘烤 0.5, 1, 2, 4, 6 小时。点以上述 5 种成分混合样品,用同样方法展开和显色,观察烘烤时间的影响。试验指出,经烘烤 0.5 及 1 小时的薄层,均未能使成分分离,而且有严重拖尾现象。烘烤 2, 4, 6 小时的薄层均能将 5 种成分混合样品分离良好,而烘烤时间对 R_f 值并无显著影响。本文以下试验均采用 120℃ 烘烤 2 小时。试验结果见表 3。

表 3 薄层糊烘烤时间的影响

成 分	5 种 成 分 混 合, 展 开 后 各 成 分 的 R_f 值				
	薄 层 糊 于 120℃ 烘 烤 的 时 间, 小 时				
	0.5	1	2	4	6
α -蒎烯			0.16	0.16	0.16
松油醇			0.32	0.33	0.30
土荆芥油素	拖尾,成分未分开	拖尾,成分未分开	0.43	0.48	0.42
柠檬醛			0.56	0.59	0.53
痔疮木萘			0.94	0.93	0.93
薄层的活性度等级(依 Heřmanek 法标化) ^[18]	>V	>V	III	III	II

(五) 展开剂对分离效果的影响

仍用通过 120 号筛孔的中性氧化铝为吸附剂制备薄层,薄层糊于 120℃ 烘烤 2 小时。然后用 11 种溶剂为展开剂,分别展开。除用上述 5 种成分混合样品外,还用了白朮(*Atractylodes macrocephala* Koidz) 挥发油。显色剂仍用含 5% 香荚兰醛的浓盐酸。试验指出,以含 5% 乙酸乙酯的石油醚为展开剂时,分离效果最好。对于白朮挥发油用 5% 乙酸乙酯石油醚展开后得到 8 个斑点,而用其它溶剂所得的斑点数均少。见表 4 (见 111 页)。

(六) 各种显色剂的显色情况

仍用通过 120 号筛孔的中性氧化铝制备薄层,所用的样品为 18 种挥发油成分。用含 5% 乙酸乙酯的石油醚为展开剂。用 10 种显色剂分别显色,观察对各成分的显色情况,结

果見表 5 (見 112 頁)。

表 4 展开剂对分离效果的影响

成 分	5 种 混 合 成 分, 展 开 后, 各 成 分 的 R_f 值										
	展 开 剂										
	石油醚	乙酸乙酯 石油醚 (5:95)	乙酸乙酯 石油醚 (10:90)	乙酸乙酯 石油醚 (15:85)	乙酸乙酯	苯	四氯化碳	氯 仿	乙 醚	丙 酮	乙 醇
α -蒎烯	0.10	0.16	0.35	0.60							
松油醇	0.24	0.35	0.53	0.83	仅得到一个	得到三个	得到二个	得到三个	仅得到一个	仅得到一个	仅得到一个
土荆芥油素	0.41	0.49	0.66	0.95	个斑点	(0.45,	(0.52,	(0.16,	点	点	点
檸檬醛	0.45	0.57	0.70	0.98	(0.96)	0.82,	0.89)	0.88,	(0.98)	(0.94)	(0.86)
疥疮木萘	0.79	0.83	0.95	0.99		0.93)		0.95)			
白朮挥发油 成分的斑点数	5	8	5	4	1	4	4	4	2	1	1

(1) 浓硫酸: 除了未与供試驗的酸性成分显色外, 与其它类成分皆显色。与萜类碳氢化物一般显棕色, 与桂皮醛显黄色, 与松油醇显綠色, 与桉油素初显橘紅色渐变綠色。

(2) 含 5% 浓硝酸的浓硫酸: 与桉油素、香豆素、酸性成分未显色, 与桂皮醛显黄色, 与芳樟醇、松油醇、百里香酚显紅色, 与其它成分显棕色。

(3) 新制备的含 5% 香莢兰醛的浓盐酸: 与萜类碳氢化物显棕色, 与桂皮醛显黄色, 与芳樟醇、丁香酚、桉油素显蓝色, 与甲基庚烯酮、松油醇、百里香酚显紅色。与不同的成分往往显出的顏色不同, 甚为美丽。

(4) 2% 过锰酸鉀水溶液: 与不饱和化合物显黄色, 渐变棕色。

(5) 0.05% 螢光素水溶液: 用此溶液噴后, 用溴的蒸气熏, 再于紫外光下照射。含乙烯基的化合物显淡蓝色或紅色螢光。

(6) 2,4-二硝基苯肼試剂: 取試葯 1.5 克, 溶于浓硫酸与水各 10 毫升的混合溶液中, 加无醛的乙醇 1 份与水 3 份的混合溶液成 100 毫升。此試剂与醛、酮显黄色, 与萜类碳氢化物、醇、氧化物、酸等不显色。

(7) 0.3% 磷联二茴香胺的冰醋酸溶液: 与醛显黄色或黄棕色, 与其它成分不显色。

(8) 重氮化对硝基苯胺試剂: 甲液: 0.7 克对硝基苯胺加浓盐酸 9 毫升, 加水成 100 毫升。乙液: 1% 亚硝酸鈉水溶液。丙液: 5% 碳酸氢鈉水溶液。临用时取甲乙丙液等量混合。此試剂与酚显黄色或紅棕色, 与香豆素、黄樟油素显黄色。

(9) 异脞肟酸鉄試剂: 甲液: 7% 盐酸脞肟的甲醇溶液。乙液: 12% 氢氧化鉀的甲醇溶液。丙液: 含 10% 三氯化鉄的 6N 盐酸溶液。临用时取甲与乙等量混合, 噴后, 在 60°C 以下烤 2—3 分钟, 然后用丙液噴。酯、香豆素显淡紫色。

(10) 0.05% 溴酚蓝的乙醇溶液: 此試剂仅与酸显黄色, 与其它成分不显色。

其它, 含 5% 三氯化鉄的 50% 乙醇溶液与酚性成分显蓝色, Schiff 試剂与醛显紫紅色, 在薄层上均可使用。

从以上各种显色剂的显色情况可以看出, 含 5% 香莢兰醛的浓盐酸、浓硫酸、含 5% 浓硝酸的浓硫酸、2% 过锰酸鉀水溶液等皆有比較广泛的显色作用。尤其是含 5% 香莢兰醛

表 5 各种显色剂的显色情况

成 分	各 种 成 分 的 R_f 值 和 斑 点 颜 色									
	浓 硫 酸	含 5% 浓硝 酸的浓硫酸	含 5% 香荚兰 醛的浓盐酸	2% 过猛酸 钾水溶液	0.05% 荧光 素、溴、紫外光	2,4-二硝基 苯肼试剂	邻联二茴 香胺试剂	重氮化对硝 基苯胺试剂	异型脲酸 铁试剂	0.05% 迭酚 蓝的乙醇溶液
萜 类 甙 化 物	α -蒎烯	0.13(棕)	0.15(棕)	0.15(棕)	0.15(黄)	0.14(淡蓝)	(-)	(-)	(-)	(-)
	聚萘花素	0.17(灰)	0.18(棕)	0.18(棕)	0.16(棕)	0.16(白)	(-)	(-)	(-)	(-)
	二戊烯	0.13(棕)	(-)	(-)	0.13(棕)	0.13(淡蓝)	(-)	(-)	(-)	(-)
	檸檬烯	0.14(棕)	0.14(棕)	0.14(棕)	0.14(黄)	0.14(淡蓝)	(-)	(-)	(-)	(-)
醛	檸檬醛	0.58(棕)	0.58(棕)	0.58(棕)	0.57(棕)	0.58(红)	0.57(黄)	(-)	(-)	(-)
	桂皮醛	0.25(黄)	0.25(黄)	0.25(黄)	0.25(黄)	0.27(淡蓝)	0.27(黄)	(-)	(-)	(-)
	甲基庚烯酮	0.62(灰)	0.65(棕)	0.65(红)	0.66(黄)	(-)	0.68(黄)	(-)	(-)	(-)
	芳樟醇 松油醇	0.28(棕) 0.34(绿)	0.29(红) 0.32(红)	0.29(蓝) 0.33(红)	0.29(黄) 0.34(黄)	0.29(淡蓝) 0.33(淡蓝)	(-) (-)	(-) (-)	(-) (-)	(-) (-)
酚	百里香酚	0.16(灰)	0.14(红)	0.14(红)	0.18(黄)	0.14(淡蓝)	(-)	(-)	(-)	(-)
	丁香酚	0.25(灰)	0.24(棕)	0.23(蓝)	0.24(黄)	0.23(红)	(-)	0.18(黄) 0.23(红棕)	(-)	(-)
酚 醚	黄樟油素	0.78(紫)	(-)	(-)	0.75(黄)	(-)	(-)	(-)	0.76(黄)	(-)
氧 化 物	土荆芥油素	0.49(棕)	0.50(棕)	0.50(棕)	0.49(棕)	(-)	(-)	(-)	(-)	(-)
	桉油素	0.57(橘红, 渐变绿色)	(-)	0.57(蓝)	(-)	(-)	(-)	(-)	(-)	(-)
酯	芳樟醇乙酯	0.86(黑)	0.86(淡紫)	0.86(灰)	0.86(黄)	0.86(淡紫)	(-)	(-)	0.86(淡紫)	(-)
	香豆素	0.14(灰)	(-)	(-)	0.14(黄)	0.14(红)	(-)	0.15(黄)	0.14(淡紫)	(-)
酸	丁酸	(-)	(-)	(-)	(-)	(-)	(-)	(-)	(-)	0.23(黄)
	戊酸	(-)	(-)	(-)	(-)	(-)	(-)	(-)	(-)	0.28(黄)

[注] 表中(-)表示未显出颜色。

的浓盐酸可与各类成分显出棕、黄、红、蓝等不同颜色, 甚易分辨。

从表 5 也可看出, 同一种成分虽经不同的显色剂显色, 其 R_f 值基本相同。 R_f 值相差一般均 $< \pm 0.06$, 此说明用本文方法制备的薄层对挥发油成分的分离效果良好, 试验结果有较好的重复性。

(七) 挥发油中主要成分的鉴定

将一种挥发油与其中的一种主要成分并排地点滴在用本文方法制备的中性氧化铝薄层上。用含 5% 乙酸乙酯的石油醚展开, 选用适当的显色剂显色。结果表明, 挥发油中的主要成分均可被分离和检出, 效果良好。见图 1 及表 6。

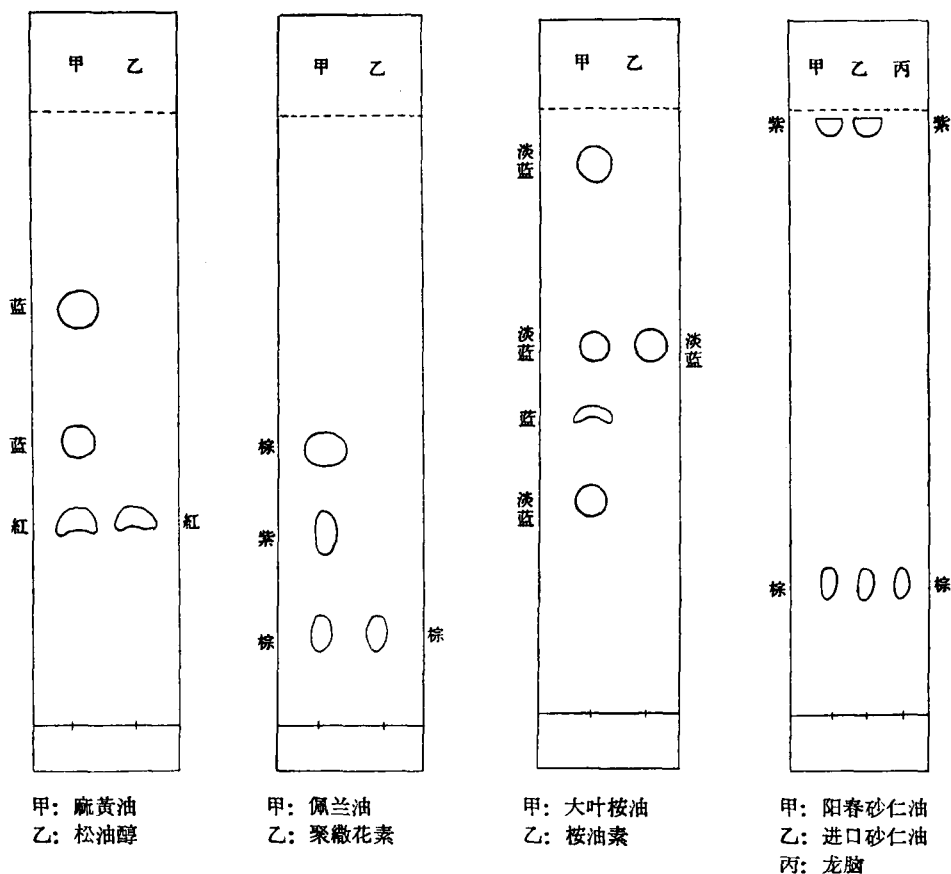


图 1 挥发油中主要成分的鉴定

(八) 生药中挥发油的薄层层离谱

取 30 种生药的挥发油, 用中性氧化铝薄层层离, 用含 5% 乙酸乙酯的石油醚为展开剂, 分别显色后得到薄层层离谱, 见表 7 及图 2。

从图中可以看出, 薄层层离谱相同时, 挥发油中主要成分亦相同, 如进口木香与云南栽培的木香, 进口砂仁与阳春砂仁等。此外, 还可看出: 同属不同种的植物, 如白朮和苍朮, 蛔蒿和黄花蒿, 挥发油的薄层层离谱不同; 以及生药经加工引起挥发油成分的减少, 如生姜与干姜等情况。在层离谱中某些生药挥发油显出的斑点较少, 可能由于显色剂或展开剂对这些挥发油不很合适, 有待进一步研究。

表 6 12 种挥发油*中主要成分的鉴定

挥发油名称	植物学名称	挥发油中成分的 R _f 值	已知成分的 R _f 值	挥发油的物理常数			显色剂**
				折射率 n_D^{20}	比旋度 [α] _D ²⁰	比重 d_{20}^{20}	
桂皮油	<i>Cinnamomum burmanni</i> Bl.	0.22(黄)	桂皮醛0.21(黄)	1.5893	+2.99	1.0894	(1)
佩兰油	<i>Eupatorium fortunei</i> Turcz.	0.88(棕), 0.36(紫), 0.15(棕)	聚鞣花素0.15(棕)	1.4996	-0.40	0.9311	(1)
麻黄油	<i>Ephedra sinica</i> Stapf	0.67(蓝), 0.46(蓝), 0.33(红)	松油醇0.33(红)	1.4937	-31.40	0.8810	(1)
八角茴香油	<i>Illicium verum</i> Hookf.	0.98(紫), 0.77(棕), 0.24(蓝), 0.12(蓝)	茴香油素0.77(棕), 大茴香醛0.24(蓝)	1.5525	-0.19	0.9800	(4)
丁香油	<i>Eugenia caryophyllata</i> Thunb.	0.24(淡蓝)	丁香酚0.24(淡蓝)	1.5339	0	1.0622	(1)
罗勒油	<i>Ocimum basilicum</i> L.	0.78(灰), 0.67(淡蓝), 0.29(淡蓝)	芳樟醇0.29(淡蓝)	1.5267	-1.73	1.0500	(1)
小茴香油	<i>Foeniculum vulgare</i> Mill	0.53(棕), 0.31(紫), 0.23(蓝)	茴香油素0.53(棕)	1.5257	+9.13	1.0867	(4)
元荜子油	<i>Coriandrum sativum</i> L.	0.97(淡红), 0.28(淡蓝)	芳樟醇0.29(淡蓝)	1.4591	+11.87	0.8659	(1)
牡丹皮油	<i>Paeonia suffruticosa</i> Andr.	0.16(蓝)	丹皮酚0.16(蓝)	—	-7.32 (醇中)	—	(1)
阳春砂仁油	<i>Amomum villosum</i> Tout.	0.99(紫), 0.24(棕)	龙脑0.24(棕)	1.4663	+52.78	0.9500	(2)
进口砂仁油	<i>Amomum xanthioides</i> Wall.	0.99(紫), 0.24(棕)	龙脑0.24(棕)	1.4691	+26.02 (醇中)	—	(2)
黄花蒿油	<i>Artemisia annua</i> L.	0.66(黄), 0.56(黄), 0.09(紫红), 0(棕)	黄花蒿酮0.56(黄)	1.4749	-1.62	0.9001	(3)

* 挥发油采用挥发油测定器提取出来,用无水硫酸钠脱水干燥者。

** 显色剂: (1) 含 5% 香荚兰醛的浓盐酸; (2) 浓硫酸喷后加热; (3) 2,4-二硝基苯酚; (4) 含 5% 香荚兰醛的浓硫酸。

表 7 30 种生药中挥发油的薄层分离谱

生药名	植物学名	药用部分	挥发油中成分的R _f 值	挥发油的物理常数		显色剂*
				折光率 n_D^{25}	比旋度 $[\alpha]_D^{25}$	
当归	<i>Angelica sinensis</i> (Oliv.) Diels	根	0.46(棕黄), 0.27(紫), 0(棕)	1.5376	-0.95	1.0340 (1)
小茴香	<i>Foeniculum vulgare</i> Mill	果实	0.53(蓝), 0.31(蓝), 0.23(蓝)	1.5257	+9.13	1.0867 (6)
藜香	<i>Agastache rugosa</i> Kuntze	全株	0.92(紫), 0.49(黑), 0.42(蓝), 0.35(棕), 0(紫)	1.5086	-53.15	1.0839 (1)
紫苏	<i>Perilla nankinensis</i> L.	叶	0.44(红)	1.4931	+9.90 (醇中)	0.9776 (1)
薄荷	<i>Mentha arvensis</i> L.	叶	0.90(淡紫), 0.73(淡紫), 0.56(紫), 0.34(紫), 0(淡紫)	1.4576	-41.14	0.8991 (2)
荆芥	<i>Schizonepeta tenuifolia</i> Briq.	穗	0.43(紫), 0.24(紫), 0(棕)	1.4704	-4.96	0.9838 (1)
白朮	<i>Atractylodes macrocephala</i> Koidz.	根	0.96(紫红), 0.80(红), 0.60(红), 0.50(紫), 0.38(紫), 0.14(紫), 0.10(红), 0(紫)	1.5198	+42.22	1.0360 (1)
苍朮	<i>Atractylodes chinensis</i> Koidz.	根	0.96(红), 0.87(黄), 0.31(蓝)	—	-32.52 (醇中)	0.9800 (1)
佩兰	<i>Eupatorium Fortunei</i> Turcz.	全株	0.88(棕), 0.36(紫), 0.15(棕)	1.4996	-0.40	0.9311 (3)
进口木香	<i>Saussurea lappa</i> Clarke	根	0.98(淡红), 0.72(黄), 0.33(蓝), 0(黑)	1.4977	+7.57	0.9450 (3)
云南栽培木香	<i>Saussurea lappa</i> Clarke	根	0.98(淡红), 0.72(黄), 0.33(蓝), 0(黑)	1.5069	+11.11	0.9364 (3)
生姜	<i>Zingiber officinale</i> Rosc	根茎	0.92(淡紫), 0.59(棕), 0.22(棕), 0(棕)	1.4856	+10.83	0.9008 (4)
干姜	<i>Zingiber officinale</i> Rosc	根茎	0.59(棕), 0.22(棕), 0(棕)	1.4926	+4.20	1.0059 (4)
零陵香	<i>Lysimachia foenum graecum</i> Ilance	全株	0.99(灰), 0.74(绿), 0.50(蓝), 0.46(红), 0.41(蓝), 0.35(蓝), 0.16(灰), 0(棕)	1.4776	0	0.9160 (6)
草豆蔻	<i>Alpinia katsumadai</i> Hay	果实	0.90(蓝), 0.63(蓝), 0.54(黄), 0.41(紫), 0.27(蓝)	1.4890	+3.27	0.9934 (1)
阳春砂仁	<i>Amomum villosum</i> Tour.	果实	0.99(紫), 0.24(棕)	1.4663	+52.78	0.9500 (3)
进口砂仁	<i>Amomum xanthioides</i> Wall	果实	0.99(紫), 0.24(棕)	1.4691	+26.01 (醇中)	— (3)

續 表 7

生 药 名	植 物 学 名	药用部分	挥 发 油 中 成 分 的 R_f 值	挥发油的物理常数			显色剂*
				折 射 率 n_D^{20}	比 旋 度 $[\alpha]_D^{20}$	比 重 d_4^{20}	
山奈	<i>Kampleria galanga</i> L.	根 茎	0.96(紫), 0.66(蓝), 0.36(棕), 0.20(紫), 0(紫)	1.5061	-3.26	0.9383	(4)
丁香	<i>Eugenia caryophyllata</i> Thunb.	花 蕾	0.24(蓝)	1.5339	0	1.0622	(5)
香附子	<i>Cyperus rotundus</i> L.	根 茎	0.94(棕黄), 0.80(绿), 0.69(蓝), 0.51(蓝), 0.18(蓝)	1.5141	+8.56	1.0253	(1)
千年健	<i>Homolomena</i> aff. <i>sagittaeifolia</i> Jungh	根 茎	0.59(蓝), 0.40(红)	1.4731	-6.11	0.9580	(1)
檀香	<i>Santalum alba</i>	心 材	0.48(红), 0.38(红)	1.5042	+18.74	0.9921	(1)
五味子	<i>Schizandra chinensis</i> Baill	果 实	0.95(黄), 0.50(蓝), 0.32(黄)	1.5069	+13.00	1.0224	(1)
麻黄	<i>Ephedra sinica</i> Stapf	茎	0.67(蓝), 0.46(蓝), 0.33(红)	1.4937	-31.40	0.8810	(1)
蛔蒿	<i>Artemisia cinca</i>	全 株	0.45(蓝), 0.28(红), 0(蓝)	1.4674	0	0.9545	(1)
黄花蒿	<i>Artemisia annua</i> L.	全 株	0.66(黄), 0.56(蓝), 0.09(紫红), 0(棕)	1.4749	-1.62	0.9001	(1)
八角茴香	<i>Illicium verum</i> Hook f.	果 实	0.98(紫), 0.77(棕), 0.24(蓝), 0.12(蓝)	1.5525	-0.19	0.9800	(6)
侧柏	<i>Thuja orientalis</i>	叶	0.36(红), 0.11(蓝)	1.4982	+2.92	1.0009	(1)
半蒴茄	<i>Piper cubeba</i> L.	果 实	0.94(蓝), 0.92(红), 0.57(红), 0.30(红)	1.4842	+6.14	0.9002	(1)
甘松	<i>Nardostachys chinensis</i> Batal	根	0.96(紫), 0.66(灰), 0.46(红), 0.36(棕), 0.26(紫), 0.14(紫)	1.5158	0	0.9800	(6)

* 显色剂: (1) 含 5% 香美兰醛的浓盐酸; (2) 香美兰醛饱和水溶液后再用浓硫酸喷, 再于 80° 加热 10 分钟; (3) 含 5% 香美兰醛的浓盐酸后再用浓硫酸喷; (4) 含 5% 液硝酸的浓硫酸; (5) 含 5% 三氯化铁的 50% 乙醇溶液; (6) 含 5% 香美兰醛的浓硫酸。

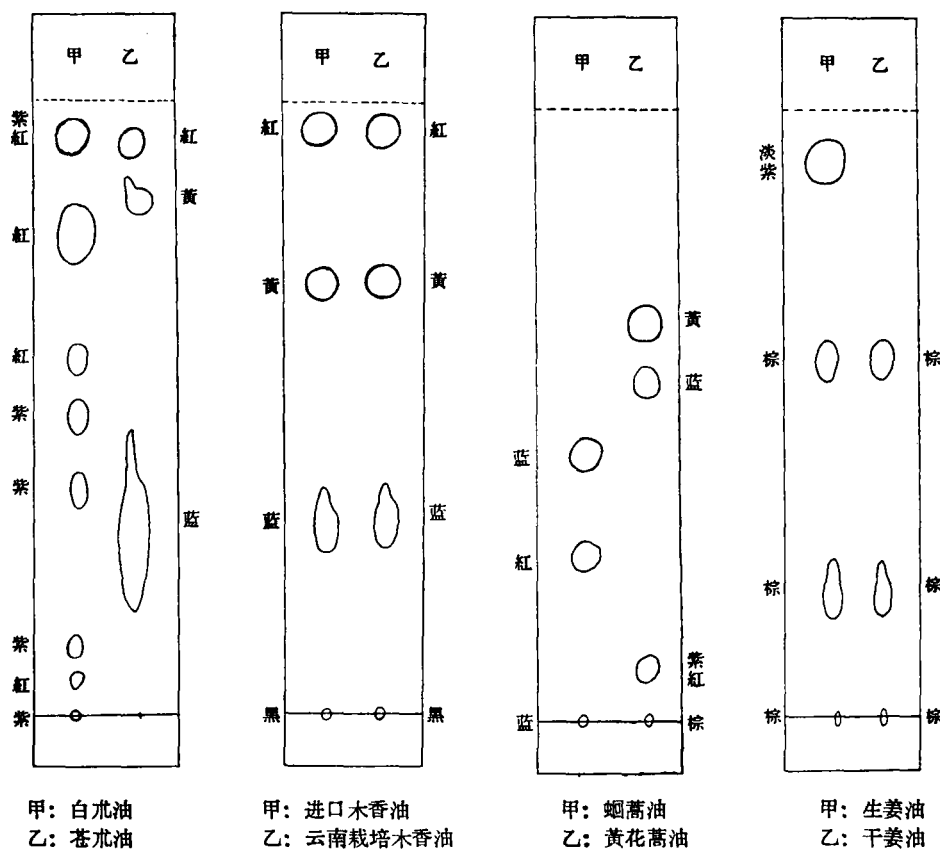


图2 生药中挥发油的薄层层离谱

致謝 本文蒙本所植物室协助校订植物学名和供给一部分生药样品, 又得本院卫生技术学校实习学员謝凤指参加实验工作, 謹此致謝。

参 考 文 献

- [1] Kirchner, J. G., Miller, J. M., Keller, G. J.: Separation and Identification of Some Terpenes by a New Chromatographic Technique, *Anal. Chem.*, 1951, **23**, 420.
- [2] Miller, J. M., Kirchner, J. G.: Some Improvements in Chromatographic Techniques for Terpenes, *Anal. Chem.*, 1952, **24**, 1480.
- [3] Kirchner, J. G., Miller, J. M.: Apparatus for the Preparation of Chromatostrips, *Anal. Chem.*, 1954, **26**, 2002.
- [4] Kirchner, J. G., Miller, J. M.: Citrus flavoring Volatile Oil Constituents of Grapefruit Juice, *J. Agri. Food Chem.*, 1953, **5**, 512.
- [5] Kirchner, J. G., Miller, J. M.: Chromatostrips for Identifying Constituents of Essential Oils, *Anal. Chem.*, 1953, **25**, 1107.
- [6] Kirchner, J. G., Miller, J. M.: Volatile H₂O-Soluble and Oil Constituents of Valencia Orange Juice, *J. Agri. Food Chem.*, 1957, **5**, 283.
- [7] Reitsema, R. H.: Characterization of Essential Oils by Chromatography, *Anal. Chem.*, 1954, **26**, 960.
- [8] 伊藤昌明、若松茂、川原凤荣: 薄荷油の成分のクロマトストリップ, 日本化学会志, 1954, **75**, 413.
- [9] 蔡亮元、丁靖世、卢人道: 玻璃色层分析法在芳香油分析上的应用, 化学通报, 1961(8), 442.
- [10] Stahl, E.: Dünnschicht Chromatographie, *Pharmazie*, 1956, **11**, 633.
- [11] Stahl, E.: Dünnschicht Chromatographie II, *Chemiker-Zeitung*, 1958, **10**, 82.

- [12] Pliva, J., Horák, M., Herout, V., Šorm, F.: Die Terpene, Teil I, Sesquiterpene, 1960.
- [13] Heřmanek, S., Schwarz, V., Cekan, Z.: Measurement of Activity of Alumina by Means of the Thin Layer Chromatography, *Coll. Czechosl. Chem. Comm.*, 1961, **26**, 3170.

THIN LAYER CHROMATOGRAPHY APPLIED TO NATURAL PRODUCTS

VII. IDENTIFICATION OF THE PRINCIPAL CONSTITUENTS IN ESSENTIAL OILS

LIU KUO-SHENG

(*Institute of Materia Medica, Chinese Academy of Medical Sciences, Peking*)

ABSTRACT

1. The present paper presents a method for preparing chromatostrip by coating one side of a glass strip with a paste of neutral alumina, gypsum, and water in the proportion of 5 : 1 : 7. The thickness of the paste is 1 mm, and the paste is afterward dried for 2 hours at 120°C. This gives a uniform thin layer which is suitable for the separation and identification of the principal chemical constituents in essential oils.

2. By using the chromatostrips, the author succeeded in identifying the principal chemical constituents in 12 essential oils, and presented a series of thin layer chromatographs for 30 aromatic plants used in Chinese medicine.