

佩兰挥发油的研究*

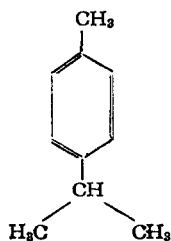
梁晓天 李国林**

(中国医学科学院药物研究所)

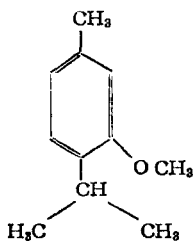
佩兰系菊科 (Compositae) 泽兰属 (Eupatorium) 植物,产于我国江苏、浙江、安徽、江西、湖北等地。中医一般用作解郁散结、杀虫害、除陈腐、濯垢膩^[1]。李兴隆等^[2]曾报导其中含有挥发油及一毒性物质,其他化学研究,文献记载很少。其同属含有挥发油的植物,有一些报导,如从 *Eupatorium Triplinerve* Vahl.^[3] 及 *Eupatorium Capillifolium* (Lam.) Small^[4] 的挥发油中都分出了5-甲基-2-异丙基氢醌二甲醚 (Thymohydroquinone dimethyl ether)。

作者所用之佩兰系北京出产,经鉴定为 *Eupatorium Fortunei* Turcz.^[5] [异名 *E. Stoechadosmum* Hance; *E. Chinense* Linn. var. *Tripartitum* Miq.; *E. japonicum* Thumb. var. *Fortunei* (Turcz.) Pampan],其中含挥发油为 1.5—2%。据王善源^[6]、陈鸿珊等^[7]报导,用此种佩兰挥发油和流感病毒直接作用后,对流感病毒有抑制作用。因此作者对佩兰挥发油进行了初步化学研究。

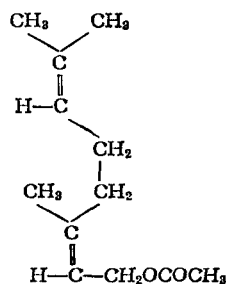
作者从佩兰 (*E. Fortunei* Turcz.) 中分出了三种成份,由其衍生物及光谱,证实此三种化合物分别是:对-异丙基甲苯 (*p*-cymene), 5-甲基-2-异丙基苯甲醚 (Methyl thymyl ether) 和橙花醇乙酯 (Neryl Acetate)。



对-异丙基甲苯



5-甲基-2-异丙基苯甲醚



橙花醇乙酯

据陈鸿珊等^[7]报导,其中对-异丙基甲苯和橙花醇乙酯,对流感病毒有直接抑制作用。

实 验 部 分***

挥发油的提取 购自北京南苑之佩兰,委托同仁堂提炼厂蒸馏,干燥后,得淡黄色、微

* 1959年2月6日收到。

** 现在中国科学院四川分院中医中药研究所。

*** 本实验所用分馏柱为 2.5×60 厘米,以玻管为填充料,约为 15 T. P., 所有沸点均未校正。

具芳香味的油 500 克 (2%)。其一般性质如下: d_4^{20} 0.9139, $[\alpha]_D - 1.63$, n_D^{20} 1.4912, 酸价 7.36, 皂化价 72.25。

挥发油的分离和鉴定将上述挥发油溶于等量乙醚(不含过氧化物)中, 用 5% 碳酸氢钠液振荡, 除去其中的酸, 将乙醚液干燥, 过滤, 回收溶剂, 共得挥发油 492 克, 进行减压分馏, 结果如表 1:

表 1 分 馏 结 果

分馏部分	沸点 (°C/15 毫米汞)	克	n_D^{20}	α_D (5 厘米)
1	57—62	10.16	1.4724—1.4785	+37.76°—+38.37°
2	62—65.5	120.74	1.4805—1.4887	+37.93—+0.84
3	65.5—94	28	1.4879—1.4952	+0.63—+1.44
4	95—97.5	7.53	1.4956—1.4960	+1.48—+1.51
5	100.5—117.5	41.22	1.4944—1.4728	+1.52—+0.30
6	118—121	30.59	1.4748—1.4782	+0.02—-1.20
7	121.5—130	28.56	1.4802—1.4878	-1.34—-0.29
8	残 余	195		

对-异丙基甲苯 (*p*-cymene) 取 10 克挥发油第二部分分馏液, 加浓硫酸 2 毫升洗涤, 然后将油层洗至中性, 干燥后常压蒸馏, 沸点 174—175.9°C, 无色液体, n_D^{20} 1.4910, d_4^{20} 0.8564, $[\alpha]_D \pm 0^{[8]}$, 红外吸收光谱(图 1-A)及紫外吸收光谱(图 2-A)与 E. Merck 出品对-异丙基甲苯的红外吸收光谱(图 1-B)及紫外吸收光谱(图 2-B)完全一致。高锰酸钾氧化得对- α -羟基异丙基苯甲酸, 熔点为 155—157°C, 文献^[9]熔点为 155—156°C。

5-甲基-2-异丙基苯甲醚 (Methyl thymyl ether) 挥发油第四部分分馏液的红外吸收光谱(图 1-C)与纯品^[10]比较(图 1-D)可以完全肯定。此外还作了两个衍生物如下:

(1) 硝基衍生物 取挥发油第四部分分馏液 0.5 克, 溶于浓硫酸中, 在冰浴中滴加发烟硝酸, 然后倾入冰水中。析出之固体, 分别用 5% 氢氧化钠液, 5% 硫酸液洗涤, 用稀醇重结晶, 熔点 93—95°C。与合成 5-甲基-2-异丙基苯甲醚的三硝基化合物(其中的异丙基已被硝基取代)混融, 熔点不降低, 紫外吸收光谱(图 2-D) λ_{max} , 219 m μ , 250 m μ ($\log \epsilon$ 3.82, 3.91) 与合成的硝基化合物(图 2-E) λ_{max} , 219 m μ , 250 m μ ($\log \epsilon$ 3.80, 3.90) 也是一致的。

(2) 去甲基 取挥发油第四部分分馏液 1 克, 溶于冰醋酸中, 加浓碘氢酸(d 1.7), 油浴上迺流加热 5 小时(140—145°C), 冷后用亚硫酸氢钠液去掉游离碘。以乙醚提取, 乙醚液与 5% 氢氧化钠液振荡。然后将硷性提取液用稀硫酸酸化, 再以醚提取, 醚液脱水后, 挥去醚, 得微量物质。

其红外吸收光谱(图 1-H)与已知 5-甲基-2-异丙基苯酚的红外吸收光谱(图 1-I)是一致的, 仅有个别杂质的峰。

橙花醇乙酯 (Neryl Acetate) 用挥发油第六部分分馏液, 作红外吸收光谱(图 1-G), 可能为一不饱和酯类(双键: 6.00 μ , 6.10 μ , 羰基 5.75 μ , 醚基 8.1 μ), 故用醇性氢氧化钾液水解之。从其水解产物证明此酯为乙酸和橙花醇(Nerol)所形成的乙酯。 λ_{max} , 210 m μ

($\log \epsilon$ 3.66) (圖 2-C)。

(1) 橙花醇 (Nerol) 取揮發油第六部分分餾液 4 克, 加 N/2 的氫氧化鉀醇液 40 毫升, 迴流煮沸 2 小時, 揮去醇, 加水稀釋, 用乙醚振搖, 乙醚液脫水後, 揮去醚, 減壓蒸餾, 得無色液體。紅外吸收光譜 (圖 1-E) 與 Barnard 等^[11] 所述一致。

橙花醇二聚氰酸酯 (Neryl Allophanate) 取橙花醇 0.5 克, 在冰醋酸中與氰酸鉀作用^[12], 用稀酒精重結晶, 熔點 101—102°C。文獻^[11,12] 熔點為 101.5°C, 紅外吸收光譜見圖 1-J。

橙花醇溴化物 取橙花醇 0.5 克, 冰醋酸 10 毫升, 滴加約 2—3 克液體溴, 混合後, 室溫放置 30 分鐘, 傾入水中, 將沉淀用乙醇多次結晶, 最後用丙酮重結晶, 熔點 117—119°C, 文獻熔點為 116—118°C^[13,14]; 119—121°C^[15]。

氫化試驗 在 95% 乙醇中, 常壓加氫 (PtO₂ 接觸劑), 吸收 2.06 克分子的氫。

乙酸 將分去橙花醇的鹼性液加稀硫酸酸化, 蒸餾, 蒸餾液用 1% 氫氧化鈉中和至 pH 9 左右, 蒸干, 得白色固體。取此固體 0.25 克, 加 0.6 克對-甲苯胺, 0.2 毫升濃鹽酸, 在油浴上加熱 (150—160°C) 1 小時, 放冷, 用稀醇重結晶, 得乙酰-對-甲苯胺, 熔點為 152—153°C, 文獻熔點為 153°C^[16], 147°C^[17]。與已知樣品混合熔點為 152—154°C。

橙花醇乙酰化 取橙花醇 1 克, 加 10 克無水吡啶, 滴加 5 克醋酸酐, 煮沸 10 分鐘後, 放冷, 傾入 50 毫升水中, 以乙醚提取, 揮去醚, 減壓蒸餾, 得無色液體。紅外吸收光譜 (圖 1-F) 與水解前的紅外吸收光譜 (圖 1-G) 一致。

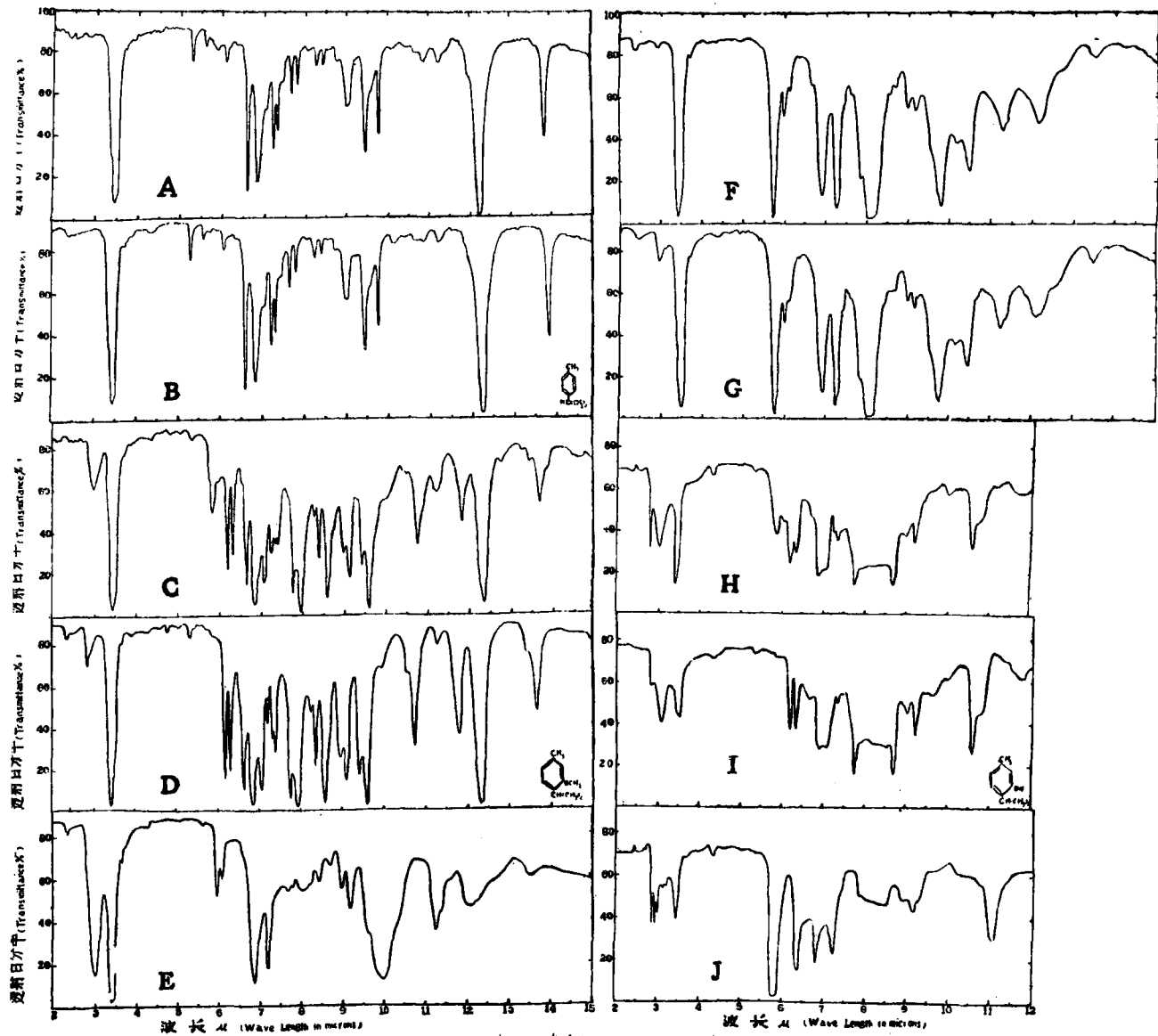
由紅外光譜看出, 其他餾分主要含上述三種成分。這三種成分都沒有旋光性, 而表 1 中有的餾分的旋光度很高, 可見仍含有其他物質, 我們沒有對此加以研究。蒸餾殘余亦未加以研究。

在全油中三種物質的大約含量為: 對-異丙基甲苯 (20%), 5-甲基-2-異丙基苯甲醚 (5%), 橙花醇乙酯 (10%)。

結 論

從佩蘭 (*E. Fortunei* Turcz.) 揮發油中分離出了三種化合物, 由光譜及衍生物証實它們是: 對-異丙基甲苯, 5-甲基-2-異丙基苯甲醚和橙花醇乙酯。

致謝 本實驗在分餾過程中曾承 Motl 教授指導, 特此致謝。

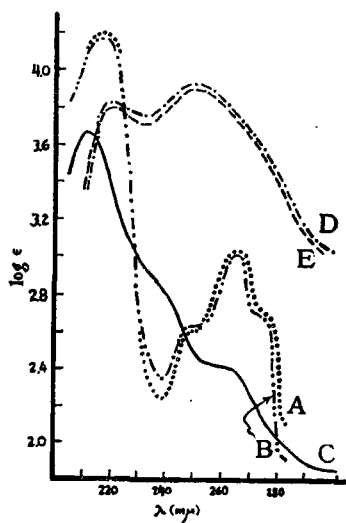


↑

图1 红外吸收光谱

A 对-异丙基甲苯 B 对-异丙基甲苯 (E. Merck) C 5-甲基-2-异丙基苯甲醚 D 5-甲基-2-异丙基苯甲醚(合成品) E 橙花醇 F 橙花醇乙酯(橙花醇酰化) G 橙花醇乙酯 H 5-甲基-2-异丙基苯酚 I 5-甲基-2-异丙基苯酚(纯品) J 橙花醇二聚酸酯 A—G 为液体, 无溶剂, 0.025 毫米吸收池 H—J 约为 2% 的氯仿溶液, 0.5 毫米吸收池

註: 本图右侧第四条曲线制版时漏去 I 字請讀者注意。



←

图2 紫外吸收光谱, 95% 乙醇溶剂

A 对-异丙基甲苯 B 对-异丙基甲苯 (E. Merck) C 橙花醇乙酯 D 5-甲基-2-异丙基苯甲醚的三硝基化合物 E 5-甲基-2-异丙基苯甲醚的三硝基化合物(合成纯品)

参 考 文 献

- [1] 周志林, 本草用法研究, 236页, 中华书局。
[2] 李兴隆, 朴柱乘, *Chinese J. Physiol.*, 1937, 12, 275.
[3] Semmler, *Ber.*, 1908, 41, 509.
[4] Miller, *Bull. Univ. Wisconsin*, 1914, No. 693; *C. A.*, 1916, 10, 1692.
[5] 本所植物室肖培根等。
[6] 王善源, 科学记录. 新辑第二卷, 第七期, 1958, 301.
[7] 陈鸿珊, 蒋景仪, 中国医学科学院抗菌素研究所病毒室未发表资料。
[8] O'Connon and Goldblatt, *Anal. Chem.*, 1954, 26, 1726.
[9] Wallach, *Ann.*, 1891, 264, 10.
[10] Giua, *Gazz. chim. ital.*, 1919, 49, 165.
[11] Barnard, Bateman, Harding, Koch, Sheppard and Sutherland, *J. Chem. Soc.*, 1950, 915.
[12] Spielman, Barnes and Close, *J. Am. Chem. Soc.* 1950, 72, 2520.
[13] Soden und Treff, *Chem. Ztg.*, 1903, 27, 897.
[14] Béhal, *Bull. soc. chim.*, 1919, [4], 25, 452.
[15] Frank et Reclaire, *Parfums France*, 1929, 7, 32.
[16] Robertson, *J. Chem. Soc.*, 1908, 93, 1033.
[17] 余仲建, 有机化合物的系统鉴定法, 1958 版, 414 页, 商务印书馆。

THE ESSENTIAL OIL OF *EUPATORIUM FORTUNEI* TURCZ

LIANG XIAO-TIAN AND LI GUO-LIN

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

ABSTRACT

From the essential oil of *Eupatorium Fortunei* Turcz., three constituents were isolated and identified as *p*-cymene, thymyl methyl ether and neryl acetate.