

**TỔNG HỢP, PHÂN TÍCH PHỔ HỒNG NGOẠI (IR)
VÀ PHỔ CỘNG HƯỞNG TỪ PROTON (¹H-NMR)
CỦA 3-(8-HIDROXIQUINOLIN-5-YL)-1-(3-ETOXIPHENYL)-
PROP-2-EN-1-ON VÀ 1-(4-HIDROXIPHENYL)
-3-(8-HIDROXIQUINOLIN-5-YL)PROP-2-EN-1-ON**

LÊ VĂN ĐĂNG*, NGUYỄN THỊ HOÀNG DUNG**

TÓM TẮT

Từ 8-hidroxiquinolin, m-metoxiaxetophenon và p-hidroxiacetophenon, chúng tôi đã tổng hợp được 3-(8-hidroxiquinolin-5-yl)-1-(3-metoxiphenyl)-prop-2-en-1-on (D₁) và 1-(4-hidroxiiphenyl)-3-(8-hidroxiquinolin-5-yl)prop-2-en-1-on (D₂) với hiệu suất tương ứng 41,97% và 67,77%, nhiệt độ nóng chảy tương ứng 162-164°C và 220-222°C. Chúng tôi đã phân tích phổ hồng ngoại IR và phổ cộng hưởng từ proton ¹H-NMR của D₁ và D₂.

ABSTRACT

Synthesizing, analysing spectrum IR and spectrum ¹H-NMR of 3-(8-hydroxyquinolin-5-yl)-1-(3-methoxyphenyl)-prop-2-en-1-one and 1-(4-hydroxyphenyl)-3-(8-hydroxyquinolin-5-yl)prop-2-en-1-one

From 8-hydroxyquinoline, m-methoxyacetophenone and p-hydroxyacetophenone, we synthesize 3-(8-hydroxyquinolin-5-yl)-1-(3-methoxyphenyl)prop-2-en-1-one (D₁) and 1-(4-hydroxyphenyl)-3-(8-hydroxyquinolin-5-yl)prop-2-en-1-one (D₂) with corresponding efficiency 41.97% and 67.77%, at the melting temperature of 162-164°C and 220-222°C. We analyze the IR spectrum and proton magnetic resonance spectrum ¹H-NMR of D₁ and D₂.

1. Mở đầu^[1,2,3]

8-Hidroxiquinolin và dẫn xuất của nó có khả năng tạo phức với các ion kim loại, do đó được sử dụng rộng rãi trong công nghệ hóa học phân tích.

Các dẫn xuất của 8-hidroxiquinolin đặc biệt là dẫn xuất cacbonyl α,β-không no là mô hình tốt để nghiên cứu sự ảnh hưởng qua lại giữa các nguyên tử trong phân tử.

Dẫn xuất của 8-hidroxiquinolin đặc biệt là dẫn xuất cacbonyl α,β-không no của nó có tác dụng hoạt tính chống lao, chống nấm, diệt khuẩn nên được sử dụng trong y dược làm thuốc chữa bệnh.

2. Thực nghiệm

2.1. Hóa chất và dụng cụ

✚ **Hóa chất:**

- 8-Hidroxiquinolin: 50 gam,
- m-Metoxiaxetophenon: 0,48 gam,
- p-Hidroxiacetophenon: 0,435 gam,
- Benzen: 500 ml,
- Ancol etylic,
- Dung dịch HCl 8% và 36%,
- Dung dịch CH₃COONa bão hòa,

* ThS, Khoa Hóa học Trường Đại học Sư phạm TP HCM

** CN, Trường THPT Lê Minh Xuân, Bình Chánh, TP HCM

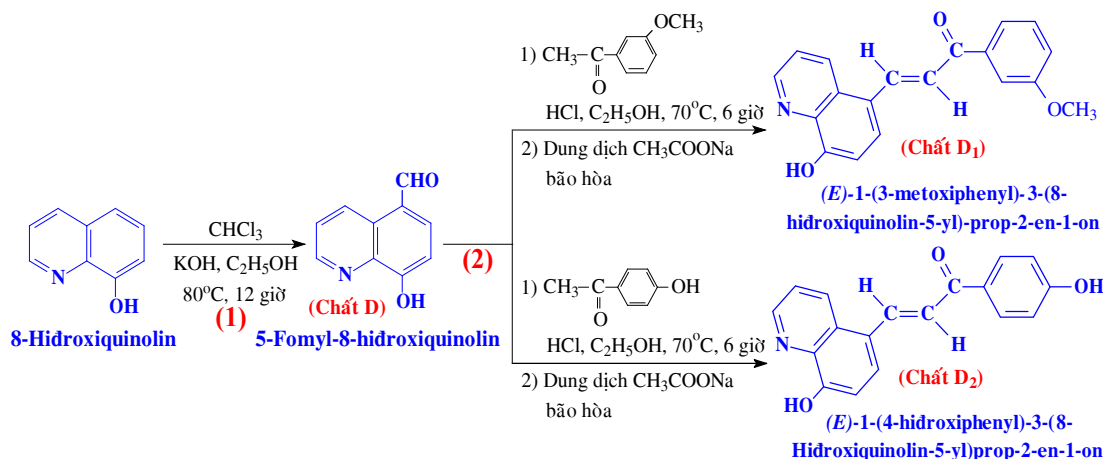
- KOH rắn: 100 gam,
- Clorofom: 175 ml.

Dụng cụ:

- Bộ Lọc dưới áp suất thấp,
- Bộ soxhlet,
- Bình cầu 3 cổ và 1 cổ,

- Máy khuấy đũa và từ,
- Phễu chiết,
- Ống sinh hàn nước,
- Bese,
- Nhiệt kế,
- Phễu nhỏ giọt.

2.2. Sơ đồ tổng hợp:



2.3. Cách tiến hành tổng hợp

Giai đoạn (1), tổng hợp 5-fomyl-8-hidroxiquinolin (D)^[1,4,5]

Lần lượt cho vào bình cầu 3 cổ dung tích 1 000 ml gồm các hóa chất sau: 50 gam 8-hidroxiquinolin (tinh thể không màu), 200 ml etanol, 100 gam KOH rắn trong 125 ml H₂O. Lắp hệ thống máy khuấy đũa và ống sinh hàn hồi lưu rồi đun cách thủy ở 80°C trong 1 giờ. Sau đó nhỏ từ từ 100 ml clorofom vào bình phản ứng trong 2 giờ 30 phút ở nhiệt độ 45°C. Tiếp tục khuấy hỗn hợp phản ứng trong 12 giờ ở nhiệt độ 80°C, sau đó cất thu hồi etanol và clorofom dư, thu được chất rắn. Hòa tan chất rắn thu được trong 1 500 ml nước, lọc lấy dung dịch. Axit hóa dung dịch lọc bằng dung dịch axit HCl. Lọc lấy kết tủa tách ra, sấy khô rồi đem chiết

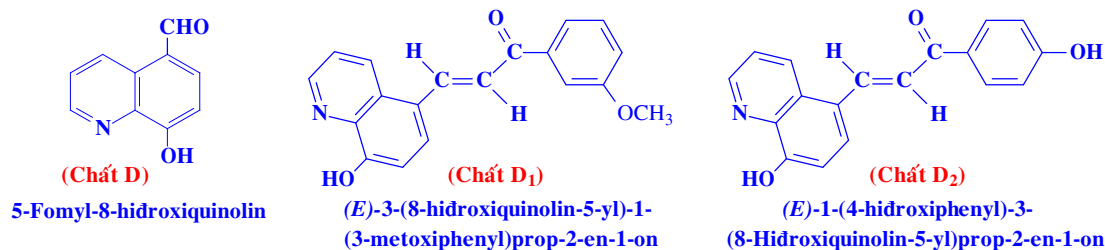
trên máy soxhlet bằng dung môi benzen. Sau khi soxhlet xong, cất thu hồi benzen thu được chất rắn, kết tinh lại trong dung môi rượu – nước (theo tỉ lệ thể tích 4:1).

Giai đoạn (2), tổng hợp dẫn xuất xeton α,β -chưa no của 8-hidroxiquinolin (D₁, D₂)^[1,4]

Lần lượt cho vào bình cầu đáy tròn dung tích 100 ml gồm các hóa chất sau: 0,48 gam *m*-metoxiacetophenon (hoặc 0,435 gam *p*-hidroxiacetophenon), 20 ml etanol, 13 ml dung dịch HCl 36%, 0,5 gam 5-fomyl-8-hidroxiquinolin. Khuấy hỗn hợp bằng máy khuấy từ ở 70°C trong 6 giờ. Cất đuổi hết etanol rồi nhỏ từ từ dung dịch natri axetat bão hòa cho đến dư. Lọc lấy chất rắn, rửa lại bằng ete. Kết tinh lại bằng dung môi etanol.

3. Kết quả và Thảo luận

3.1. Công thức và tên gọi các chất đã tổng hợp được



3.2. Một số đặc điểm vật lí của các chất đã tổng hợp được

Bảng 1

Hợp chất	Dung môi kết tinh	Dạng bề ngoài	Khối lượng Sản phẩm (gam)	Hiệu suất (%)	Nhiệt độ Nóng chảy (°C)
D	V _{Rượu} :V _{Nước} = 4:1	Tinh thể hình kim màu vàng nhạt	5,1	8,55	172-173
D₁	Etanol	Tinh thể màu vàng đậm	0,37	41,97	162-164
D₂	Etanol	Tinh thể màu đỏ	0,57	67,77	220-222

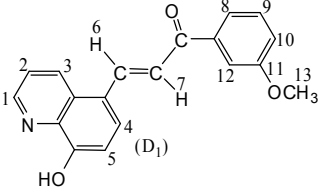
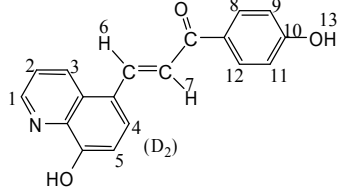
3.3. Đặc điểm phổ hồng ngoại IR (KBr) của các chất đã tổng hợp được (xem phụ lục – hình 1, 2, 3)

Bảng 2

Hợp chất	ν_{OH} cm ⁻¹	$\nu_{CH\ no}$ cm ⁻¹	$\nu_{CH\ CHO}$ cm ⁻¹	$\nu_{C=O}$ cm ⁻¹	$\nu_{C=C,N}$ (thơm) cm ⁻¹	$\nu_{CH\ no}$	$\nu_{CH\ Trans}$ cm ⁻¹	ν_{CH} (không phẳng)	ν_{CH} (phẳng) cm ⁻¹
D	3443	-	2848-2924	1662	1379-1612	-	-	1280-1058	628-823
D₁	3462-3547	2937-2974	-	1658	1354-1591	1433	972-1035	1089-1327	721-840
D₂	3298	-	-	1645	1375-1604	-	970-1033	1155-1319	464-835

3.4. Phổ cộng hưởng từ proton ¹H-NMR (500 MHz, DMSO) của chất D₁ & D₂ (xem phụ lục – hình 4, 5, 6, 7)

Bảng 3

Độ chuyển dịch hóa học (ppm)		
Chất	 <p>(<i>E</i>)-1-(3-metoxiphenyl)-3-(8-hidroxiquinolin-5-yl)prop-2-en-1-on (D₁).</p>	 <p>(<i>E</i>)-1-(4-hidroxiiphenyl)-3-(8-hidroxiquinolin-5-yl)prop-2-en-1-on (D₂).</p>
¹ H		
H ¹	8,935 ppm (<i>doublet-doublet</i>)	8,934 ppm (<i>doublet-doublet</i>)
H ²	7,695 ppm (<i>doublet-doublet</i>)	7,686 ppm (<i>doublet-doublet</i>)
H ³	8,766 ppm (<i>doublet</i>)	8,765 ppm (<i>doublet</i>)
H ⁴	8,353 ppm (<i>doublet</i>)	8,301 ppm (<i>doublet</i>)
H ⁵	7,209 ppm (<i>doublet</i>)	7,21 ppm (<i>doublet</i>)
H ⁶	8,465 ppm (<i>doublet</i>)	8,41 ppm (<i>doublet</i>)
H ⁷	7,918 ppm (<i>doublet</i>)	7,91 ppm (<i>doublet</i>)
H ⁸	7,246 ppm (<i>doublet-doublet</i>)	8,109 ppm (<i>doublet</i>)
H ⁹	7,246 ppm (<i>doublet</i>)	6,927 ppm (<i>doublet</i>)
H ¹⁰	7,789 ppm (<i>doublet</i>)	
H ¹¹	/	6,927 ppm (<i>doublet</i>)
H ¹²	7,648 ppm (<i>doublet</i>)	8,109 ppm (<i>doublet</i>)
H ¹³	3,871 ppm (<i>singlet</i>)	10,371 ppm (<i>singlet</i>)

So sánh phổ hồng ngoại của 5-fomyl-8-hidroxiquinolin với 8-hidroxiquinolin ta thấy trên phổ hồng ngoại của 5-fomyl-8-hidroxiquinolin xuất hiện một vạch hấp thụ rất mạnh ở tần số 1662,69 cm⁻¹ đặc trưng cho dao động hoá trị của nhóm C=O, điều đó chứng tỏ phản ứng fomyl hóa theo *Reimer-Tiemann* đã thành công.

Trên phổ đồ ¹H-NMR của chất D₁

Chúng tôi nhận thấy rõ nhất tín hiệu đơn có cường độ tương đối bằng 3 ứng với độ chuyển dịch δ = 3,871 ppm là của các proton trong nhóm metoxi.

Ở vùng trường thơm, chúng ta nhận thấy trên phổ đồ xuất hiện rất nhiều tín hiệu ở dạng vân đôi. Trong số đó, có hai tín hiệu có cường độ tương đối bằng 1 xuất hiện ở độ chuyển dịch δ = 8,466 ppm và δ = 7,918 ppm được quy kết cho hai proton H⁶ và H⁷. Tín hiệu có độ chuyển dịch δ = 8,466 ppm là tín hiệu của proton H⁶. Tín hiệu này xuất hiện ở trường yếu là do sự liên hợp của nhóm –C=O làm proton H⁶ giảm chắn. Đồng thời, do sự ghép spin-spin với proton H⁷ nên tín hiệu này tách đôi với hằng số tách ³J = 15,5 Hz. Tín hiệu này có sự giảm chắn ít

hơn so với proton H⁶ nên xuất hiện ở trường mạnh hơn. Do có sự tương tác spin-spin với proton H⁶ nên tín hiệu này cũng bị tách đôi với hằng số tách ³J = 15 Hz.

Dựa vào hằng số tách J một phần cũng đã giúp chúng tôi kết luận rằng hợp chất tổng hợp được tồn tại ở dạng *trans*.

Tín hiệu ở $\delta = 8,935$ ppm xuất hiện ở trường yếu nhất với cường độ tương đối bằng 1, được quy kết cho proton H¹. Do sự hút điện tử mạnh của nitơ nên proton này có sự giảm chắn mạnh nhất. Nhận thấy tín hiệu ở dạng vân bốn là do proton H¹ có sự ghép spin-spin với proton H² và H³ nên tín hiệu này ở dạng doublet-doublet với hằng số tách tương ứng ³J = 3,5 Hz, ⁴J = 1 Hz.

Tín hiệu xuất hiện ở trường yếu thứ hai với cường độ tương đối bằng 1 là của proton H³. Do sự rút điện tử của nitơ mạnh (-R) nhưng không có hiệu ứng (-I) nên tín hiệu này chuyển về trường mạnh hơn so với tín hiệu proton H¹, với độ chuyển dịch $\delta = 8,769$ ppm và ghép spin-spin với proton H² nên tín hiệu này bị tách đôi.

Tín hiệu xuất hiện ở trường mạnh nhất trong vùng thơm $\delta = 7,21$ ppm tương ứng với proton H⁵ với độ chuyển dịch $\delta = 7,21$ ppm. Tín hiệu này xuất hiện ở trường này là do proton này ở vị trí *ortho* so với nhóm thế -OH nên bị chắn mạnh. Do có sự tương tác spin-spin với H⁴ nên tín hiệu xuất hiện ở dạng vân đôi với hằng số tách ³J = 8,5 Hz.

Tín hiệu xuất hiện ở trường yếu hơn H⁵ với độ chuyển dịch $\delta = 7,255$ ppm được quy kết cho proton H⁸. Nhận thấy

tín hiệu này có dạng doublet-doublet là do proton H⁸ ghép spin-spin với hai proton H⁹ và H¹⁰ (hoặc H¹²) với hằng số tách tương ứng ³J = 8 Hz, ⁴J = 2,5 Hz. Tín hiệu của proton H⁸ yếu hơn H⁵ là do sự rút electron của nhóm -C=O ở vị trí *ortho*. Từ đó mật độ điện tích có phần ít hơn proton H⁵.

Tín hiệu xuất hiện ở vân ba là của proton H⁹ với độ chuyển dịch $\delta = 7,505$ ppm. Lẽ ra tín hiệu này xuất hiện doublet-doublet sự tương tác của hai proton H⁸ và H¹⁰ nhưng trên phổ độ tín hiệu này chỉ xuất hiện ở dạng vân ba điều này có thể giải thích do sự trùng độ chuyển dịch dẫn đến sự chồng các tín hiệu với nhau. Đồng thời có sự tương tác với hai proton bên cạnh với hằng số tách tương ứng ³J = 7,5 Hz, ³J = 8 Hz.

Tín hiệu ở dạng vân bốn được quy kết cho proton H². Tín hiệu này xuất hiện ở độ chuyển dịch $\delta = 7,694$ ppm, tương tự với H⁹ proton H² cũng có sự tương tác với hai proton H¹ và H³ bên cạnh nên tín hiệu này cũng bị tách ở dạng doublet-doublet với hằng số tách tương ứng là ³J = 8,5 Hz, ³J = 9 Hz. So với H⁹ tín hiệu H² ở trường yếu hơn là do bị ảnh hưởng của sự rút electron của dị tố nitơ nên proton H² ít bị chắn hơn H⁹.

Độ chuyển dịch $\delta = 7,648$ ppm tương ứng cho proton H¹². Nhận thấy tín hiệu này tách đôi rất yếu là do sự tương tác với proton H¹⁰ (hoặc H⁸) với hằng số tách ⁴J = 2 Hz.

Tín hiệu xuất hiện ở độ chuyển dịch ở độ chuyển dịch $\delta = 7,789$ ppm là của proton H¹⁰. Tín hiệu xuất hiện ở dạng vân đôi là do tương tác spin-spin với H⁹ có

hằng số tách ${}^3J = 8$ Hz. Tín hiệu này xuất hiện ở trường yếu hơn H^9 là do proton này ở vị trí *para* so với nhóm rút điện tử $-C=O$ và hiệu ứng $-I$ của $-OCH_3$.

Tín hiệu còn lại ở dạng vân đôi tương ứng cho H^4 . Tín hiệu này xuất hiện ở độ chuyển dịch $\delta = 8,353$ ppm với dạng vân đôi do tương tác spin-spin với proton H^4 (${}^3J = 8$ Hz).

Proton của $-OH$ của vòng quinolin không thể hiện trên phổ đồ, điều này có thể giải thích do sự tạo liên kết hydro nội phân tử làm cho tín hiệu của proton dịch chuyển về vùng trường thấp từ 10,0-12,0 ppm và dưới ảnh hưởng của dung môi phân cực dimethylsulfoxit (DMSO) thì nó dịch chuyển về vùng trường yếu hơn ngoài phạm vi thể hiện của phổ đồ.

Phân tích tương tự như vậy đối 1H -NMR của chất D_2

Chất D_1 và D_2 cùng là sản phẩm ngưng tụ cùng một chất nền là 5-formyl-8-hydroxiquinolin nên trên phổ đồ sẽ có những tín hiệu có độ chuyển dịch tương tự nhau (xem ở bảng 3).

Sự khác biệt giữa hợp chất D_1 và D_2 thể hiện rõ nhất ở độ chuyển dịch của proton trên vòng benzen của *p*-hidroxiphenyl. Vì ở đây nhóm thế $-OH$ ở vị trí *para* làm cho phân tử đối xứng dẫn đến độ chuyển dịch của H^{11} trùng H^9 và H^8 trùng H^{12} .

Tín hiệu xuất hiện ở cường độ $\delta = 6,927$ ppm được quy kết cho proton H^9 và H^{11} .

Tín hiệu này xuất hiện mạnh hơn so với các tín hiệu của H^8 và H^{12} . Do H^9 và H^{11} chịu ảnh hưởng của hiệu ứng của hiệu ứng $+R$ của đôi điện tử tự do trên

nguyên tử oxi gây ra. Tín hiệu này bị tách đôi do H^9 (H^{11}) tương tác spin-spin với H^8 (H^{12}) (${}^3J = 8,5$ Hz).

Tín hiệu xuất hiện ở độ chuyển dịch $\delta = 8,109$ ppm là của proton H^8 và H^{12} . Hai proton H^8 và H^{12} ở vị trí *ortho* so với nhóm $-C=O$ nên bị giảm chắn mạnh do đó bị dịch chuyển về trường yếu hơn so với proton H^9 và H^{11} . Do proton H^8 (H^{12}) ghép spin-spin với proton H^9 (H^{11}) nên bị tách đôi với hằng số tách ${}^3J = 8,5$ Hz.

Ở trường yếu có xuất hiện 1 tín hiệu đơn và tù là của proton H^{13} . Do oxi có độ âm điện lớn nên rút điện tử làm giảm chắn mạnh từ đó tín hiệu của proton này sẽ dịch chuyển về phía trường yếu.

4. Kết luận

Quá trình nghiên cứu, chúng tôi đã hoàn thành các mục tiêu đặt ra cho đề tài nghiên cứu đạt kết quả sau :

➤ Tổng hợp thành công 5-fomyl-8-hidroxiquinolin từ 8-hidroxiquinolin với tác nhân fomyl hóa $CHCl_3/KOH$ theo phản ứng *Reimer – Tiemann*, hiệu suất đạt 8,55%, phù hợp với tài liệu [1] và [2] đã công bố.

➤ Đã tổng hợp 3-(8-hidroxiquinolin-5-yl)-1-(3-metoxiphenyl)-prop-2-en-1-on và 1-(4-hidroxiiphenyl)-3-(8-hidroxiquinolin-5-yl)prop-2-en-1-on bằng phản ứng ngưng tụ *andol – croton* hóa với xúc tác axit vô cơ đạt hiệu suất tương ứng là 41,97% và 67,77%.

➤ Đã xác định các thông số vật lý của các chất tổng hợp được, đã xác định nhiệt độ nóng chảy và dung môi hòa tan của chúng.

➤ Đã đo phổ hồng ngoại IR và phổ cộng hưởng từ proton 1H -NMR của các

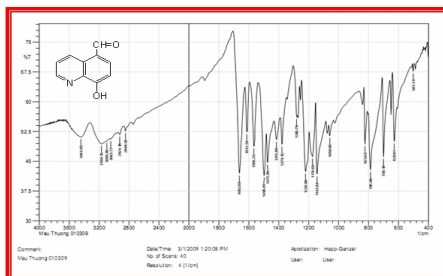
chất D₁ và D₂, đã tiến hành phân tích phổ, xác định, quy kết các vân đặc trưng cho các nhóm chức cơ bản và chứng minh được các hợp chất xeton α, β - chưa no D₁ và D₂ đều có cấu hình *trans*.

➤ Chúng tôi chưa tìm thấy tài liệu nào trong số các tài liệu đã tra cứu có đề cập đến phổ IR và phổ ¹H-NMR của các chất D₁ và D₂.

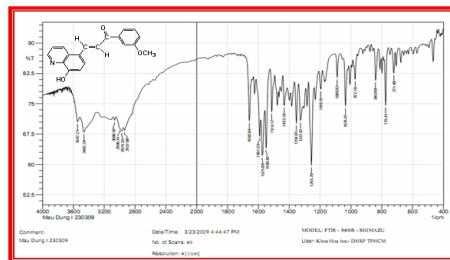
TÀI LIỆU THAM KHẢO

1. Lê Văn Đăng, Nguyễn Thị Thương (2010), “Tổng hợp, phân tích, phổ hồng ngoại (IR) và phổ cộng hưởng từ proton (¹H-NMR) của 1-(4-clorophenyl)-3-(8-hidroxiquinolin-5-yl)prop-2-en-1-on và 3-(8-hidroxiquinolin-5-yl)-1-(4-nitrophenyl)prop-2-en-1-on”, *Tạp chí Khoa học Trường Đại học Sư phạm TP HCM*, 21(55), tr. 109-115.
2. Nguyễn Xuân Giang (1982), *Tổng hợp một số dẫn xuất xeton α, β không no của hợp chất dị vòng*, Luận án Tiến sĩ.
3. Trần Quốc Sơn (1988), “Tổng hợp, nghiên cứu cấu trúc và tính chất β -(6-quinolyl)acrylophenon”, *Tạp chí Hóa học*, T.26, tr. 4-7 & 17.
4. Phan Tổng Sơn, Lê Đăng Doanh (1977), *Thực hành hóa học hữu cơ tập 1*, Nxb Khoa học và Kỹ thuật, tr. 102-103, tr. 300-303.
5. Robert Thornton Morrison and Robert Neilson Boyd (Professors of Chemistry New York University) (1966), *Organic Chemistry*, Ally and Bacon, Inc Baston, Printed in the United States of America , pp. 809.

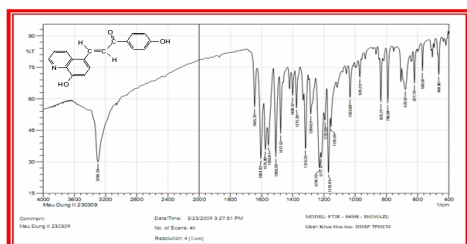
PHỤ LỤC



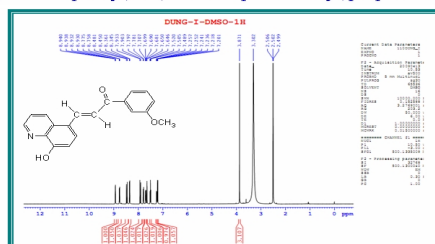
Hình 1 – Phổ hồng ngoại IR của hợp chất 5-fomyl-8-hidroxiquinolin (D₁)



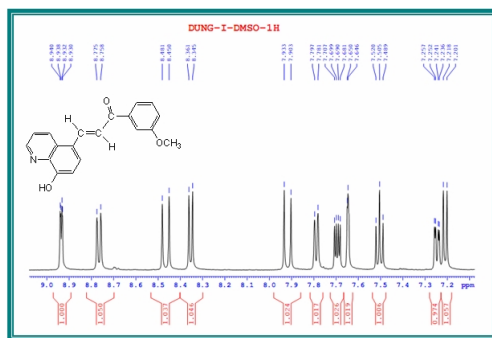
Hình 2 – Phổ hồng ngoại IR của hợp chất 1-(3-metoxiphenyl)-3-(8-hidroxiquinolin-5-yl)prop-2-en-1-on (D₂)



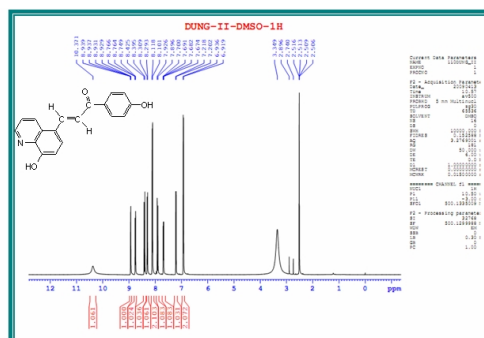
Hình 3 – Phổ hồng ngoại IR của hợp chất 1-(4-hidroxiphenyl)-3-(8-hidroxiquinolin-5-yl)prop-2-en-1-on (D₁)



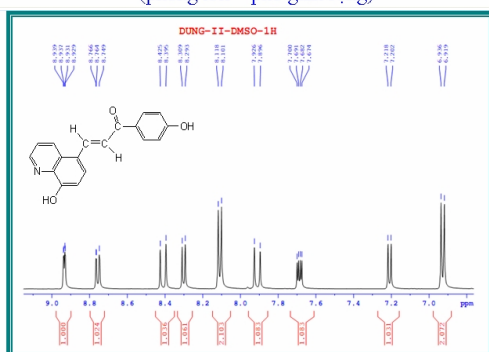
Hình 4 – Phổ cộng hưởng từ hạt nhân ¹H-NMR của hợp chất 1-(3-metoxiphenyl)-3-(8-hidroxiquinolin-5-yl)prop-2-en-1-on (D₁)



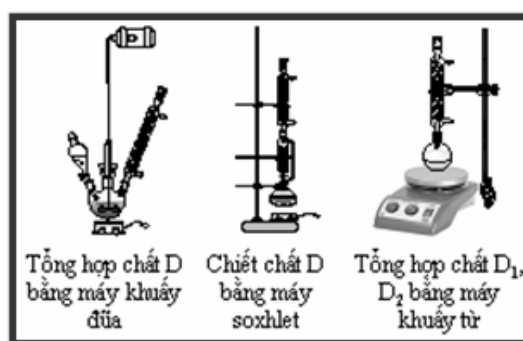
Hình 5 – Phổ cộng hưởng từ hạt nhân $^1\text{H-NMR}$ của hợp chất 1-(3-metoxiphenyl)-3-(8-hidroxiquinolin-5-yl)prop-2-en-1-on (D_1) (phóng lớn – phổ giãn rộng)



Hình 6 – Phổ cộng hưởng từ hạt nhân $^1\text{H-NMR}$ của hợp chất 1-(4-hidroxiiphenyl)-3-(8-hidroxiquinolin-5-yl)prop-2-en-1-on (D_2) (phóng lớn – phổ giãn rộng)



Hình 7 – Phổ cộng hưởng từ hạt nhân $^1\text{H-NMR}$ của hợp chất 1-(4-hidroxiiphenyl)-3-(8-hidroxiquinolin-5-yl)prop-2-en-1-on (D_2) (phóng lớn – phổ giãn rộng).



Hình 8. Dụng cụ, máy móc dùng để tổng hợp các chất

KHẢO SÁT TINH DẦU GỖ LONG NÃO, ...

(Tiếp theo trang 45)

- Brett J. Stubbs, Alison Specht, Don Brushett (2004), *The essential oil of Cinnamomum camphora* (L.) Nees and Eberm. – Variation in oil composition throughout the tree in two chemotypes from Eastern Australia, *Journal of Essential Oil Research*, 16(3), pp. 200-205; Brett J. Stubbs, Don Brushett (2001), *Leaf oil of Cinnamomum camphora* (L.) Nees and Eberm. from Eastern Australia, *Journal of Essential Oil Research*, 13(1), pp. 51-54.
- (a) Naito Tsutomu (1943), *The constituents of the volatile oil from the leaf of Cinnamomum camphora var. glaucescens*, *Nippon Kagaku Kaishi*, 64, pp. 1125-1129; (b) Fujita Yasuji, Fujita Shinichi, Nishida Setsuo (1974), *Biogenesis of the essential oils in camphor trees. XXXI. Components of young and old shoot oils of Cinnamomum camphora var linaloolifera*, *Osaka Kogyo Gijutsu Shikensho Kiho*, 25(4), pp. 244-246; (c) Renzo Hattori (1981), *Camphor tree and ho wood [essential oils]*, *Koryo*, 134, pp. 83-90; (d) Naonori Hirota (1954), *The oil of every part of the East camphor tree*, *Perfumery and Essential Oil Record*, 45, pp. 5-9.