

УДК 547.913:543.51

## ИССЛЕДОВАНИЕ СОСТАВА ЭФИРНОГО МАСЛА ЛОФАНТА АНИСОВОГО *LORPHANTHUS ANISATUS* (*AGASTACHE FOENICULUM*)

В. А. ЗАМУРЕЕНКО, Н. А. КЛЮЕВ, М. Г. МУМЛАДЗЕ, Л. Б. ДМИТРИЕВ,  
И. И. ГРАНДБЕРГ

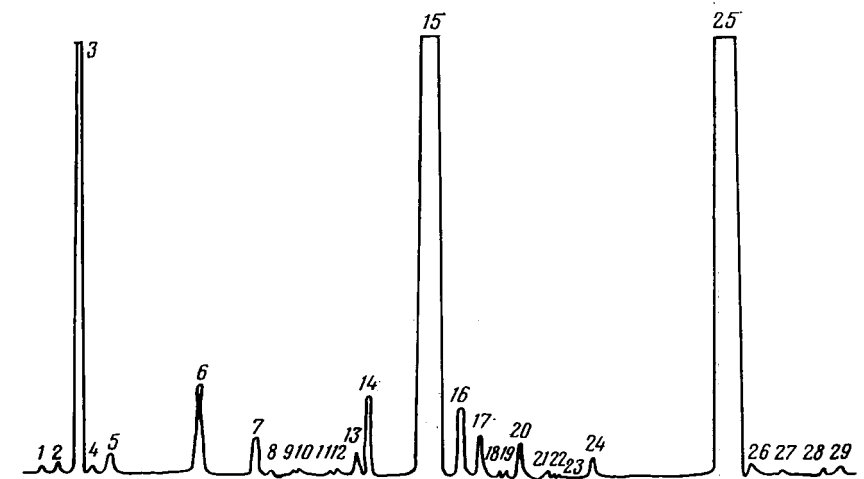
(Кафедра органической химии)

Состав эфирного масла лофанта анисового (ЭМЛА), или многоколосника фенхельного, практически не изучен, хотя проведен ряд исследований масел лофантов других видов [5, 6, 7]. Только в работе [6] указано, что на 80 % ЭМЛА состоит из метилхавикола. Поэтому определение состава этого оригинального эфирного масла, обладающего хорошими органолептическими свойствами, представляет особый интерес.

Образец ЭМЛА, полученный с Сухумской опытной станции эфиромасличных культур, мы изучали методом хромато-масс-спектрометрии, который зарекомендовал себя как наиболее информативный при исследовании сложных природных смесей. Методический подход к определению состава эфирных масел с помощью хромато-масс-спектрометрии рассмотрен нами ранее [1, 2].

Первоначально были получены общие физико-химические характеристики ЭМЛА. По данным элементного анализа, содержание С составило 74,65 %; Н — 8,2; О — 17,15 %. В УФ-спектре имеются максимумы поглощения в области 210 и 227 нм ( $\lg \epsilon$  3,80), что характерно для алкенов,

279 нм ( $\lg \epsilon$  3,27), последний относится к системе сопряжения  $\text{OCH}_3$  групп с ароматическим кольцом. В ИК-спектре ЭМЛА наблюдаются следующие полосы поглощения ( $\text{см}^{-1}$ ): 3090, 3010, 2970, 2950, 2920, 2850, характеризующие  $\nu$   $\text{CH}$ ,  $\text{CH}_2$  и  $\text{CH}_3$  групп; 1650, 1525, характеризующие  $\nu$   $\text{C}=\text{C}$  двойных связей. Поглощение в области 1450, 1430  $\text{см}^{-1}$  обусловлено  $\delta$   $\text{CH}_2$  групп, а в области 1000, 960, 775, 755 — плоскостными и внеплоскостными  $\delta$   $\text{C}=\text{H}$  для замещенных бензольных колец. Ряд полос поглощения — 1270, 920, 855, 813  $\text{см}^{-1}$  — обусловлен колебаниями кольца, а полосы 1600, 1475  $\text{см}^{-1}$  характерны для колебаний кольца ароматических углеводородов. Для установления брутто-состава молекулярных ионов ( $\text{M}^+$ ) нами был получен масс-спектр высокого разрешения (МСВР). Съемка его осуществлялась при прямом вводе ЭМЛА в источник ионов. При этом получены синглетные пики наиболее интенсивных ионов для следующих  $m/z$ : 178,1003, что соответствует брутто-составу  $\text{C}_{11}\text{H}_{14}\text{O}_2$  (согласно расчету 178,0933); 164,0832 —  $\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{O}_2$  (164,0837); 161,1370 —  $\text{C}_{12}\text{H}_{17}$  (161,1330). Пик иона с



Хроматограмма эфирного масла лофанта анисового.

**Качественный и количественный\* состав эфирного масла лопанта анисового**

Порядковый номер соединения на хроматограмме	Соединение	Молекулярная масса	Время удерживания, мин	Содержание, %
1	Сабинен	136	2,3	**
2	Мирцен	136	3,1	0,3
3	d-Лимонен	136	3,8	5,7
4	Оцимен	136	4,7	0,1
5	Октанон-3	128	5,1	0,2
6	Этилгексанон	128	9,5	0,9
7	1-Октен-ол-3	99	12,3	0,3
8	Ментон	154	13,0	**
9	Изомер β-бурбонена	204	14,3	**
10	β-Бурбонен	204	14,4	0,1
11	Линалоол	154	15,9	**
12	Альдегид монотерпеновый	152	16,1	**
13	цис-Кариофиллен	204	17,1	0,5
14	транс-Кариофиллен	204	17,4	1,2
15	Метилхавикол	148	20,4	43,7
16	γ-Кадинен	204	21,5	1,2
17	γ-Элемен	204	22,3	0,6
18	Сесквитерпен	204	23,2	**
19	δ-Кадинен	204	23,4	**
20	Цитронеллол	156	24,3	0,5
21	Нерол	154	25,4	0,1
22	β-Цитронеллол	156	25,7	**
23	Монотерпенон (карвон)	150	25,9	**
24	Гераниол	154	27,3	0,2
25	Метилевгенол	178	33,0	43,7
26	Сесквитерпеновый спирт	222	34,0	0,1
27	Строение не установлено	230	36,1	**
28	Изо-евгенол и евгенол	164	37,5	**
29	То же	164	38,3	**

\* Количественное соотношение компонентов ЭМЛА сильно колеблется в зависимости от стадии развития растения, однако качественных изменений при этом не наблюдается.  
\*\* Содержание 0,01—0,1 %.

$m/z$  148 в МСВР является дублетом — 148,0509 и 148,0885 — и отвечает составам  $C_9H_{16}O_2$  (148,0524) и  $C_{10}H_{12}O$  (148,0888). Ион с  $m/z$  161 не является  $M^+$ , однако определение его брутто-состава помогает реконструировать брутто-состав  $M^+$  с  $m/z$  204, равный  $C_{15}H_{24}$ , поскольку ион  $m/z$  161, характерный для сесквитерпенов, образуется при потере  $C_3H_7$  группы из  $M^+$  сесквитерпенов. Таким образом, данные, приведенные выше, указывают на присутствие в ЭМЛА замещенных эфиров фенолов и сесквитерпенов.

В дальнейшем компонентный состав ЭМЛА анализировался с применением ме-

тода хромато-масс-спектрометрии. На рисунке приведена хроматограмма ЭМЛА (цифры у хроматографических пиков указывают порядковый номер компонента). Интерпретация масс-спектров соединений проводилась по методике, изложенной ранее [1, 2], путем сопоставления данных с известными спектрами, приведенными в каталоге [4], в работах [8, 9], а также с масс-спектрами стандартов.

В таблице представлены данные идентификации компонентов ЭМЛА. Нами идентифицировано 24 соединения, что составляет 99,5 %. Эфирное масло *Lophanthus anisatus* (*Agastache foeniculum*) характеризуется большим содержанием метиловых эфиров хавикола и эвгенола (87,4 %). В состав его также входят монотерпены — 6,1 %, сесквитерпены — 3,7 %, спирты терпенового ряда — 0,9 % и др. Четыре соединения нами идентифицировано предположительно на основании МСВР и характерных особенностей фрагментации  $M^+$  (в таблице указана принадлежность к определенному классу соединений). Дополнительно было обнаружено еще 9 малоинтенсивных компонентов, общее содержание которых составляет 0,2 %. Их идентификация не проводилась.

Сравнение полученных результатов с составом эфирных масел *Agastache rigosa* [5], *A. mexicana* [7], *A. formosana* [6] показало, что изучаемый нами вид ближе к линии *A. rigosa*. В обоих случаях в составе эфирного масла присутствуют линалоол и метилхавикол и отсутствуют характерные для *A. mexicana*, *A. formosana* 1-изоментон и пулегон. Кроме того, в эфирном масле *A. foeniculum* содержится метилэвгенол, отсутствующий в эфирных маслах других видов.

**Экспериментальная часть**

Эфирное масло было выделено из наземных органов растения в стадии технической зрелости методом перегонки с паром, выход масла 1,2 % на абсолютно сухую массу. УФ-спектр снят на приборе EPS-3Т фирмы «Хитачи» в изопропиловом спирте. ИК-спектр получен на приборе UR-20. Образец анализировался в виде жидкой пленки. Масс-спектр высокого разрешения снят на приборе JMS-01-SG-2 фирмы «Jeol». Условия съемки: ионизирующее напряжение 75 эВ, температура источника ионов 110 °С. Хромато-масс-спектрометрическая работа проводилась на приборе MAT-31А фирмы «Varian». Условия съемки стандартные: ионизирующее напряжение 70 эВ, ток эмиссии катода 300 мкА. Хроматографирование образца в условиях масс-спектрометрической съемки производилось с использованием стеклянной капиллярной колонки длиной 20 м с НФ Carbowax-20М. Начальная температура колонки 60 °С, программирование температуры со скоростью 3°/мин. Конечная температура 180 °С. Скорость газа носителя (He) 2 мл/мин. Площадь хроматографических пиков определяли по полному ионному току с использованием электронного интегратора И-02.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Замуреенко В. А., Ключев Н. А., Дмитриев Л. Б., Грандберг И. И. Хромато-масс-спектрометрический метод идентификации компонентов эфирных масел (на примере герани розовой). — Изв. ТСХА, 1979, вып. 1, с. 156—162. — 2. Замуреенко В. А., Ключев Н. А., Дмитриев Л. Б., Грандберг И. И. Разработка хромато-масс-спектрометрического метода анализа эфирных масел. — IV Всесоюз. конфер. по аналит. химии органич. соединений, Москва, 7—9 января 1980 г. Тез. докл., с. 42—43. — 3. Рутковский Б. Н. Эфирные масла. Т. 1. Л.—М., Сельхозгиз, 1931. — 4. Atlas of mass-spectral data. Edit. Sten hagen E., Abrahamsson S., McLafferty F. W., N. Y., Ld., Sidney, Toronto, 1969. — 5. Fugita, Yasuji, Fugita, Shinichi. — Nippon Kagaku Zasshi, 1965, vol. 86 (6), p. 635—637. — 6. Fugita, Shinichi; Fugita Yasuji. — Yakugaku Zasshi, 1970, vol. 90 (12), 1514—24-9. — 7. Moreno, A. Manjavez; Mendora V. — Parfumery Essent. Oil Record., 1966, vol. 57 (9), p. 561—562. — 8. Matsuo A., Nakayama M., Hayashi S. — Bull. Chem. Soc. Jpn., 1974, vol. 46 (3), p. 1010—1013. — 9. Schreier P., Drawert F., Junker A. — J. Agric. Food Chem., 1976, vol. 24 (2), p. 331—336.

Статья поступила 22 апреля 1980 г.

## SUMMARY

Essential oil of *Lophanthus anisatus* (*Agastache foeniculum*) was analysed by gas chromatography-spectrometry, 29 components being identified. The major components of oil are d-limonene (5.7%), methylchavicol (43.7%) and methyl-levgenol (43.7%).