

ЭФИРНОЕ МАСЛО ЭЛЬШОЛЬЦИИ ПАТРЕНА

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

(Кафедра органической химии)

Эфирное масло (ЭМ) эльшольции (*Elsholtzia*), растения из семейства *Lamiaceae*, имеет приятный свежий запах и применяется в парфюмерной промышленности.

Эльшольции видов *E. densa*, *E. polystachya*, *E. cristata*, *E. nipponica*, *E. ciliata* выращивают как эфиромасличную культуру в Японии, Франции, Испании, Индии [3, 26], а *E. patrinii* — в Польше [16]. В нашей стране промышленных посадок этой культуры нет, хотя в западных субтропических районах Грузии *E. patrinii* (Lep.) Garke. (ЕП) встречается в природных ценозах [1, 2, 9], где она хорошо развивается и размножается самосевом. Содержание ЭМ в зеленой массе достигает 0,2% [1, 9], парфюмерная оценка — 3,4 балла.

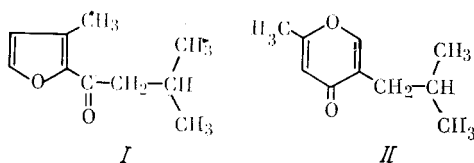
На Сухумской опытной станции эфиромасличных культур и на Каласурском участке Варченского экспериментального хозяйства Абхазской АССР проводятся работы по определению возможности введения *E. patrinii* (Lep.) Garke. в культуру. В 1978—1982 гг. на опытных участках нами изучались динамика развития растений, ход накопления ЭМ, изменение его компонентного состава и физико-химических характеристик в период вегетации, а также изменение содержания и состава ЭМ в процессе хранения сырья до переработки.

Компонентный состав ЭМ

Состав ЭМ ЕП, культивируемой на Сухумской опытной станции, ранее не изучался. В литературе имеются неполные сведения об ингредиентах ЭМ, выделенных из видов *E. nipponica* [19], *E. ciliata* [18, 20], *E. densa* [27, 28], *E. pilosa* [23], *E. polystachya* [13, 23, 26] и *E. patrinii* [16]. Анализ этих работ показывает, что состав ЭМ эльшольции сильно зависит от вида, места произрастания и условий выращивания. У большинства видов в ЭМ преобладают соединения фуранового ряда: 3-метил-1-(3-метилфурил)бутанон-1 — эльшольция кетон (I), 3-метил-1-(3-метилфурил)бутен-2-он-1 — нагнатион кетон, 3-метил-1-(3-метилфурил)бутандиол-2,3 — эльшольция диол, 5-окси-2-оксо-5-изовалерил-4-метил-2,5-дигидрофуран — эльшольция лактон и др. [13, 16, 18—20, 23, 27, 28].

Предварительно с помощью ГЖХ отобранных нами образцов ЭМ было установлено, что в нем содержится в основном один компонент (А) — до 95%, а в результате элементного анализа и масс-спектрометрии высокого разрешения определены его брут-

то-формула и молекулярная масса — $C_{10}H_{14}O_2$ и 166,0989 а.е.м. (расчет — 166,0993). Эти данные соответствуют составу соединения I, что позволяет предположить их идентичность. Однако аномально высокое содержание компонента А в ЭМ ЕП по сравнению с известным для этого вида [16], характер фрагментации молекулярного иона (M^+) в масс-спектре, низкая частота колебаний ν_{CO} группы [8] и т.д. дают возможность предположить иное его строение, в частности γ -пирона (II). Это убедило нас в необходимости дополнительных исследований строения соединения А в целях однозначного определения его структуры (схема).



УФ и ИК характеристики вещества А соответствовали предполагаемой структуре I и были близки к опубликованным в литературе данным для фурановых аналогов [2, 14, 17, 22, 24, 25, 27], но и они не исключали структуру II [8, 11, 21].

Зарегистрированные сигналы протонов в спектре ПМР также с равной вероятностью могли быть отнесены как к структуре I, так и к структуре II, хотя значения химических сдвигов ароматических протонов и значение спин-спинового взаимодействия (6,37 и 7,38 м.д., $J=1,8$ Гц) ближе к структуре I [10, 17, 21, 22].

Окончательное подтверждение того, что компонент А идентичен структуре I, дал спектр ЯМР ^{13}C . Сигнал в области 11,54 м.д. (шкала δ_{TMS}) относится к атому углерода метильной группы фуранового кольца, 22,49 — метильных групп боковой цепи, 24,72 — сигнал третичного атома углерода, 47,73 — метиленового углеродного атома изобутильного радикала, 115,52, 129,80, 143,70 и 148,66 — соответственно C^4 , C^3 , C^5 , C^2 фуранового кольца и 191,30 — атома углерода карбонильной группы.

В дополнение нами был снят масс-спектр метастабильных ионов (техника DAD1). Характер фрагментации M^+ также соответствовал структуре I (рис. 1). Были зарегистрированы фрагментные ионы с m/e 151, образующиеся при отрыве метиль-

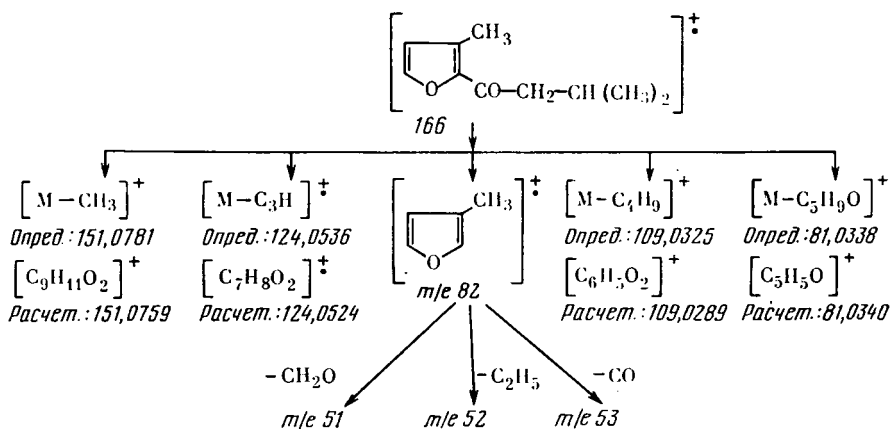


Рис. 1. Схема фрагментации молекулярного иона эльшольция кетона.

ной группы из изопропильного фрагмента; 109 и 81 — α -распад относительно карбонильной группы; интенсивный перегруппировочный ион с m/e 82, образующийся тоже при α -распаде относительно карбонильной группы M^+ с миграцией атома водорода от изобутильного радикала, отрыв которого приводит к образованию структуры 3-метилфурана. Вторичные процессы распада этой структуры подтверждаются образованием фрагментных ионов с m/e 53—51 [15].

Таким образом, спектральные характеристики, особенности распада M^+ при электронном ударе, а также константы производных (семикарбазона и 2,4-динитрофенилгидразона) полностью подтвердили, что компонент А имеет строение соединения I. Однако в связи с тем, что характеристики эльшольция кетона, встречающиеся в литературных источниках, фрагментарны, недостаточно полны и не всегда относятся к

конкретному соединению I, а чаще к родственным соединениям, мы сочли возможным привести их полностью в экспериментальной части.

Хромато-масс-спектрометрический метод анализа ЭМ, разработанный нами ранее [6], позволил установить также строение большинства остальных компонентов ЭМ ЕП (рис. 2, табл. 1). В заметных количествах (более 1%), помимо основного компонента, в составе ЭМ были обнаружены: 1-октен-3-ол, цитронеллол, β -карнофиллен, геранилол, геранил ацетат и небольшая примесь нагината кетона.

Изменение содержания и состава ЭМ в период вегетации и при хранении сырья

Содержание ЭМ в растениях зависит от фазы развития и от условий выращивания [7]. Максимальное накопление ЭМ отмечалось в период массового цветения (сен-

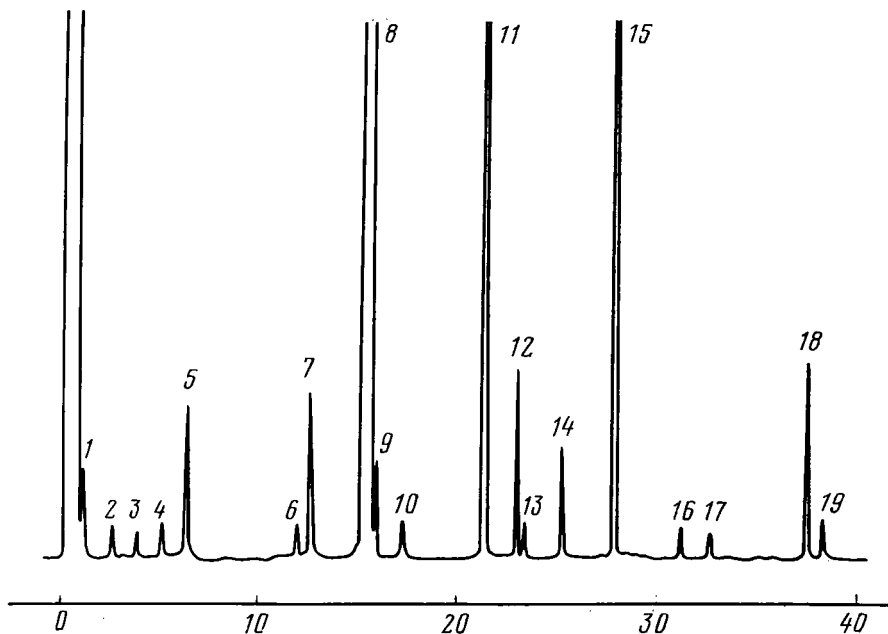


Рис. 2. Хроматограмма ЭМ *E. patrinii* (1—19 — соединения в порядке их расположения в табл. 1).

Состав ЭМ *E. patrinii*

Соединение	ММ	Время удерживания, мин	Содержание, %	Содержание	ММ	Время удерживания, мин	Содержание, %
Смесь монотерпеновых углеводов	136	0,75	0,05	Цитронеллол	156	20,1	1,4—2,2
1,8-Цинеол	154	2,4	0,02	Гераниол	154	21,1	0,4
p-Цимол	134	3,5	Сл.	Не установ.	—	21,7	0,1
3-Октанол	130	4,2	0,04	Нагинато кетон	164	24,1	0,6
1-Октенол-3	128	5,7	0,2—1,0	Геранил ацетат	196	26,2	0,4—2,2
Линалоол	154	10,1	0,2	Не установ.	—	28,7	0,1
β -Кариофиллен	204	10,9	0,4—2,5	» »	—	30,1	0,1
Эльшольция кетон	166	14,2	81—96	Сесквитерпенол	224	33,5	1,0
α -Кариофиллен	204	15,4	0,2	Эвгенол	164	34,2	0,3
Не установ.	—	17,1	0,15				

Таблица 2

Динамика накопления ЭМ и изменение его физико-химических характеристик и состава в течение вегетационного периода

	2.VIII	23.VIII	13/IX	23/IX	12/X	23/X	3/XI	19/XI
Выход ЭМ, % на абс. сухое вещество	0,80	0,85	1,20	1,09	1,04	1,04	0,87	0,74
d_4^{20}	0,982	0,982	0,982	—	0,981	—	0,977	0,978
n_D^{20}	1,488	1,489	—	—	1,488	—	1,487	1,491
Кислотное число	—	2,1	2,3	—	2,4	—	2,6	7,3
Эфирное число	—	26,2	24,8	—	24,5	—	23,5	19,3
Состав ЭМ, %:								
1-октенол-3	0,2	0,4	2,3	0,9	0,8	0,7	0,9	0,6
β -кариофиллен	1,4	0,4	2,3	2,2	1,8	1,4	1,4	1,6
Эльшольция кетон	81,6	93,9	94,0	94,2	94,4	94,7	94,7	93,5
Цитронеллол	7,7	2,8	1,8	1,9	2,5	2,9	1,7	2,2
Геранил ацетат	2,1	1,8	0,7	0,6	0,4	0,2	1,3	0,6
Прочие соединения	7,0	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,2	1,5

тябрь — ноябрь) — 1,1 % сухой массы, но уже в начале стадии созревания семян содержание ЭМ снижалось (табл. 2). Значительных изменений физико-химических характеристик в течение всего этого периода не наблюдалось, хотя к концу сезона несколько повышалось кислотное число.

Содержание основного компонента I колебалось в очень узких пределах, и только на самой ранней стадии развития молодых растений оно было несколько ниже, чем в среднем по всем определениям. Количество β -кариофиллена и цитронеллола увеличивалось в период цветения, а содержание гераниола при этом несколько уменьшалось. Изменение содержания других компонентов ЭМ нами не изучалось, так как их концентрация была низкая — 0,2 %, т.е. находилась в пределах ошибки опыта.

ЭМ в основном накапливается в листьях и соцветиях (табл. 3), а в стеблях — практически отсутствует. В период массового цветения содержание ЭМ в соцветиях немного выше, чем в листьях, но состав масла в этих органах растений варьирует в очень узких пределах.

В процессе хранения сырья до переработки состав масла также не претерпева-

ет особых изменений (табл. 4), но уже в первые дни хранения скошенной зеленой массы содержание в ней ЭМ уменьшается более чем на 15 %.

Экспериментальная часть

Посадочный материал выращивали в холодных парниках и высаживали в грунт рассадно-посадочной машиной. При соответствующем агротехническом уходе растения хорошо развивались, достигали высоты 1 м и обильно цвели. Урожай зеленой массы в период массового цветения 20 т/га.

Эфирное масло выделяли перегонкой с паром по методу Гинзбурга [5]. Физико-химические характеристики ЭМ и влажность сырья определяли по общепринятым методикам [5].

Выделенное масло представляло собой светло-желтую легкоподвижную жидкость с приятным гармоничным запахом и имело следующие физико-химические показатели: d_4^{20} 0,9876; n_D^{20} 1,4880; кислотное число 2,1—2,5; эфирное число 20,9—25,6; растворимость в 90 % этаноле 10:1. Элементный анализ, %: С 72,8; Н 8,8. Усред-

Содержание ЭМ и изменение его состава в органах растения

Органы растения	Выход ЭМ, % на зеленую массу	Состав ЭМ, %				
		1-октенол-3	β -карнотиллен	эльшольция кетон	цитронеллол	геранил ацетат
Начало вегетации						
Листья	0,15	0,2	1,1	81,5	7,7	2,1
Стебли	0,05	—	—	—	—	—
Начало цветения						
Соцветия	0,22	1,7	3,2	93,6	0,6	0,8
Листья	0,19	0,7	1,1	94,6	2,1	0,4
Стебли	Следы	—	—	—	—	—
Массовое цветение						
Соцветия	0,25	0,4	0,9	95,8	2,6	0,2
Листья	0,20	1,2	2,0	92,8	2,9	0,9
Стебли	Следы	—	—	—	—	—
Начало образования семян						
Соцветия	0,21	0,9	1,2	95,1	1,0	1,2
Листья	0,23	1,1	1,8	93,2	1,4	2,4
Стебли	Следы	—	—	—	—	—

Таблица 4

Изменение выхода и состава ЭМ при хранении сырья до переработки

Срок хранения, дни	Выход ЭМ, % на абс. сухую массу	Потери, %	Состав ЭМ, %				
			1-октенол-3	β -карнотиллен	эльшольция кетон	цитронеллол	геранил ацетат
0	0,57	—	0,8	1,0	95,1	0,8	2,3
5	0,48	15	0,5	1,5	95,8	2,0	0,7
10	0,44	23	0,3	1,7	96,6	1,1	0,3
15	0,43	24	0,2	1,6	96,7	1,1	0,3

ненная брутто-формула $C_{10}H_{14}O_2$. Вычислено, %: С 72,30; Н 8,25. Отклонение от расчетных данных по компоненту А указывает на наличие в ЭМ небольшого количества менее окисленных продуктов.

Содержание ЭМ в растениях, его состав и физико-химические показатели определялись в течение всего вегетационного периода примерно через каждые 15 дней во всей надземной части и отдельно в листьях и соцветиях, а в процессе хранения (сушки) сырья — через 5 дней. Из свежесрезанной зеленой массы отбирали средние пробы, часть материала перерабатывали в свежем виде, а часть — оставляли для высушивания в естественных условиях на открытом воздухе.

Качественный и количественный состав ЭМ определялся хромато-масс-спектрометрическим методом, как это описано нами ранее [4].

Эльшольция кетон. Элементный анализ. Найдено, %: С 72,51; Н 8,40. $C_{10}H_{14}O_2$. Вычислено, %: С 72,30; Н 8,28. 2,4-Динитрофенилгидразон — т.пл. 191°C [24]. Найдено, %: С 55,77; Н 5,35. $C_{16}H_{18}O_5N_4$. Вычислено, %: С 55,51; Н 5,20. Семикарбазон — т.пл. 171°C [2].

УФ-спектр соединения I снят на спектрофотометре «UV-Spectro» (SP-800) фирмы

«Pye Unicam». Зарегистрированы три полосы поглощения с λ_{\max} , равными 232 нм (I_{ge} 3,11), 252 нм (I_{ge} 3,34) и 273 нм (I_{ge} 4,02) [19, 25].

ИК-спектр (раздавленная капля) получен на приборе UR-20 (ГДР). Обнаружены следующие полосы поглощения, cm^{-1} : 3150 и 3120 ($\nu C-H$ фуранового кольца), 2970 ($\nu_{\text{асс}} CH_3$), 2940 ($\nu_{\text{асс}} -CH_2-$), 2880 ($\nu_{\text{д}} CH_3$), 1675 ($\nu C=O$), 1590 и 1490 ($\nu C=C$ фуранового кольца), 1410 ($\delta -CH_2-$), 1385 и 1370 (δCH_3), 1340, 1305, 1242 ($\delta OC=C$), 1175 ($\delta CH(CH_3)_2$), 1200, 1062, 1012, 950, 885, 775 [14].

Спектр ПМР снят на приборе WH-90 МГц фирмы «Bruker». Растворитель CD_2Cl_2 , стандарт ТМС, δ , м.д.: 0,98 д [6H, J 6,5 Гц, $(CH_3)_2C$], 2,23 м (1H, $-CH-$), 2,39 с (3H, CH_3 -фуранового кольца), 2,71 д (2H, J 6,5 Гц, CH_2), 6,37 д (1H, J 1,8 Гц, H⁴-фуранового кольца), 7,38 д (1H J 1,8 Гц, H⁵-фуранового кольца).

Спектр ЯМР ^{13}C раствора кетона I в хлороформе снят на спектрометре WP-80 DS фирмы «Bruker» с рабочей частотой 20,115 МГц. Условия регистрации спектра при широкополосном подавлении по протонам: объем памяти на накопление спектра 8 К, на воспроизведение 8К, длительность импульса 1 мкс (13°), машинное

разрешение 0,023 м.д., интервал времени между сканированиями 2,2 с.

Масс-спектры ЭМ и кетона I низкого и высокого разрешения (M/ΔM-2000), ПКФ-стандарт) получены на приборе МАТ-311А фирмы «Varian»: энергия ионизирующих электронов 70 эВ, ток эмиссии катода 300 мкА, ускоряющее напряжение 3 кВ. Пробы вводили в ионный источник непосредственно из газо-жидкостного хроматографа «Varian-3700» с капиллярной колонкой, «Карбовакс 20 М», 25 м, температура инжектора 230 °С, термостата колонки — начальная 60°, конечная 220 °С; скорость программирования температуры 3°/мин газ-носитель — гелий (2 мг/мл).

Масс-спектр кетона I, m/e: 39(9,8), 41(17,4), 51(3,2), 52(4,8), 53(15,0), 65(3,1), 69(3,0), 81(4,7): 82(8,4), 109(100,0), 110(6,4), 124(46,2), 125(3,6), 151(10,1), 166(3,8).

Процентное содержание ингредиентов ЭМ определялось по полному ионному току и ПИД.

Выводы

1. В период вегетации *E. patrinii* концентрация эфирного масла в растениях (в основном в листьях и соцветиях) колеблется незначительно. Наибольшее накопление его отмечено в период массового цветения — 1,1 % сухой массы.

2. Методом ГЖХ-масс-спектрометрии определен состав ЭМ. Основным его компонентом является эльшольция кетон. Состав масла по фазам развития растения и в процессе хранения сырья до переработки изменяется мало, но в первые дни после уборки урожая содержание эфирного масла в сырье снижается более чем на 15 %.

3. Проведено дополнительное исследование эфирного масла для уточнения строения основного его компонента. Получены новые и уточнены опубликованные ранее физико-химические характеристики этого соединения.

ЛИТЕРАТУРА

1. Ариштейн А. И. Состояние и перспективы изучения и использования дикорастущих эфирномасличных растений. — В кн.: Состояние и перспективы изучения и использования природных растительных ресурсов СССР. Ташкент: Изд-во АН УзССР, 1979. — 2. Волкова М. Н. В кн.: Флора СССР. Т. 21. М.: Изд-во АН СССР, 1954, с. 634. — 3. Горяев М. И. Эфирные масла флоры СССР. Алма-Ата: Изд-во АН КазССР 1952. — 4. Дмитриев Л. Б., Мумладзе М. Г., Эсванджия Г. А., Грандберг И. И., Якубашвили И. З. Динамика накопления и состава эфирного масла *Nereta cataria* var *citriodora* в течение вегетации и при хранении сырья. — Изв. ТСХА, 1981, вып. 3, с. 75 — 5. Ермаков А. И., Арасимович В. В., Смирнова-Иконникова М. И., Мурри И. К. Методы биохимического исследования растений. М.; Л.: Изд-во с.-х. лит-ры, 1952. — 6. Замуреев В. А., Ключев А. Н., Дмитриев Л. Б., Грандберг И. И. Хромато-масс-спектрометрический метод идентификации компонентов эфирных масел. — Изв. ТСХА, 1979, вып. 1, с. 156—162. — 7. Капелев И. Г. Итоги интродукции эфиромасличных растений из рода *Elsholtzia* Willd. в Никитском ботаническом саду. — Раст. ресурсы, т. 18, 1982, с. 324—334. — 8. Наканиси К. ИК-спектры и строение органических соединений. М.: Мир, 1965, с. 64. — 9. Серкова А. А. Результаты экспедиции на Кавказ по сбору эфиромасличных растений. — Тр. ВНИИ эф.-мас. культур, 1972, т. 5, с. 25—27. — 10. Толмачев А. И., Корнилов М. Ю., Шульженко Л. М., Туров А. В. — Теорет. и эксп. химия, т. 11, 1975, с. 556. — 11. Штерн Э., Тиммонс К. Электронная абсорбцион-

ная спектроскопия в органической химии. М.: Мир, 1972, с. 198. 12. Abdull R. F., Fuhr K. N. — *J. Org. Chem.*, 1978, vol. 43, p. 4248. — 13. Asahina Y., Muragama Y. — *Arch. der Pharm.*, 1914, Bd 252, S. 435. — 14. Büechi G., Kovats E., Enggist P., Uhde G. — *J. Org. Chem.*, 1968, vol. 33(3), p. 1227. — 15. Catalog of American petroleum institute Research project. — Pittsburg, Carnegie-institute of technology, 1978. PA, p. 1986. — 16. Czuba W., Wosniak M. — *Czas. Tech. (Krakow)*, 1969, vol. 5, p. 32. — 17. Finan P. A., Fothergill G. A. — *J. Chem. Soc.*, 1962, p. 2262. — 18. Fujita Y., Ueda T., Mizoheta H. — *Nippon Kagaki Zasshi.*, 1965, vol. 86(10), p. 1074. — 19. Fujita Y., Tanaka Y. — *Nippon Kagaki Zasshi.*, 1965, vol. 86(10), p. 1078. — 20. Fujita Y., Tanaka Y., Iwamura I. — *Nippon Kagaki Zasshi.*, 1967, vol. 88(7), p. 763. — 21. Jchihara A., Murakami K., Sakamura S. — *Tetrahedron lett.*, 1981, vol. 22(40), p. 4005. — 22. Pillot J.-P., Bennetan B., Dunogues J., Calas R. — *Tetrahedron lett.*, 1980, vol. 21, p. 4717. — 23. Tharpa R. K., Vashist V. N., Singh J., Sharma R. K. — *Curr. Sci.*, 1970, vol. 39(8), p. 182. — 24. Yeh P.-H. — *J. Chinese Chem. Soc. (Taiwan)*, 1961, vol. 8, p. 114. — 25. Ueda T. — *Nippon Kagaki Zasshi.*, 1960, vol. 81, p. 1751. — 26. Vashist V. N., Candoira C. M., Atal C. K. — *Indian J. Chem.*, 1967, vol. 5(3), p. 130. — 27. Vashist V. N., Atal C. K. — *Experientia.*, 1970, vol. 26(8), p. 817. — 28. Vashist V. N., Atal C. K. — *Flav. Ind.*, 1971, vol. 2(1), p. 47.

Статья поступила 29 ноября 1983 г.

SUMMARY

The dynamics of accumulation of essential oil in *Elsholtzia patrinii* (Lep.) Gerche and variations in its composition during the period of plant growing and during keeping raw material before processing were studied. The highest amount of essential oil is accumulated in plants in the period of full blossom. The major component of oil is elsholtzia ketone (86—96 %).