

КОМПОНЕНТНЫЙ СОСТАВ ЭФИРНОГО МАСЛА *ELSHOLTZIA STAUNTONII* BENTH.

Л. Б. ДМИТРИЕВ, Н. Н. БАКОВА, Н. А. КЛЮЕВ, В. И. МАШАНОВ,
И. И. ГРАНДБЕРГ

(Кафедра органической химии)

Методом ГЖХ-МС было проанализировано эфирное масло *Elsholtzia stauntonii* Benth. Идентифицировано 28 компонентов. Основными компонентами масла оказались: розфуран (50—63 %), его эпоксид (20—27 %) и (5-кариофиллен (5—10 %).

В целях расширения ассортимента натуральных душистых веществ для парфюмерной и пищевой промышленности ведется поиск новых перспективных эфиромасличных растений. Одной из таких культур является *Elsholtzia stauntonii* Benth. (E. s.).

Род *Elsholtzia* относится к семейству Яснотковых (Lamiaceae) и включает около 35 видов [7], происходит из Восточной Азии, как эндемичный вид встречается в Сикано-Юньнаньской провинции [4]. Многие виды этого рода выращиваются в качестве эфирносонов в Японии, Индии, странах Европы [1]. В нашей стране по инициативе ГНБС и Сухумской станции эфиромасличных культур внедряется в производство *E. patrinii* (Lepech.) Garcke [3].

E. s., по данным ГНБС, является хорошим эфирносоном. Содержание эфирного масла (ЭМ) в растениях достигает 0,6—1,0 % к сухой массе, парфюмерная оценка 3,5—4 балла. Кроме того, масло обладает ярко выраженной антимикробной активностью в отношении *Staphylococcus aureus* 209 P, *B. mesentericus* (100 % гибель штаммов) и достаточно высокой антибактериальной активностью в отношении *E. coli*-M-17 и *P. vulgaris*

E. s. может успешно выращиваться на Южном берегу и в степной зоне Крыма, Молдавии, на Черноморском побережье Грузии. Самые высокие урожаи и выход эфирного масла с 1 га получают в степной зоне Крыма и Молдавии.

E. s. — полукустарник, развивающийся по типу поликарпичных растений. Размножается семенами и вегетативно (черенками). К концу первого года жизни растения достигают высоты 40—65 см при диаметре куста 30—50 см. Урожай зеленой массы 90—100 ц/га.

Биология *E. s.* изучена недостаточно. Сведения о составе ЭМ отсутствуют. Лишь в работе [11] указывается на наличие в ЭМ каучукоподобных соединений, полифенолов и холина.

Как показали литературные данные, состав ЭМ у различных видов растений рода *Elsholtzia* варьирует в очень широких пределах. С помощью хорошо зарекомендовавшего себя метода ГЖХ-МС [2] было обнаружено и идентифицировано более 30 компонентов ЭМ *E. s.* Основными компонентами ЭМ оказались монотерпеновые производные фуранового типа (таблица): розфуран (α -нагинатен) (I) — 50—63 %; розфуранэпоксид (РФЭ) (II) — 20—27; β -нагинатен (III) — 0,5, нагинатокетон (IV) — около 0,02 % (схема 1).

Концентрация остальных компонентов в ЭМ, за исключением р-кариофиллена (5—10 %), небольшая (таблица). Сумма терпеновых углеводородов составляет всего 0,1 % общего количества ЭМ, сесквитерпеновых углеводородов — около 10, терпеновых спиртов — примерно 3 %.

Производные фурана редко встречаются в ЭМ. Эти соединения, как показывают литературные данные [8, 12—14] и наши исследования,

¹ Испытания проводили в НИИФОХ РГУ (г. Краснодар).

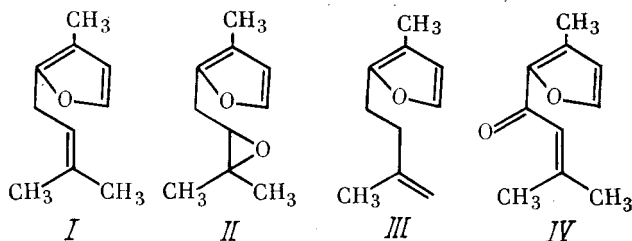


Схема 1.

характерны для *E.* и периллы (*Perilla*). Однако в состав ЭМ указанных растений в основном входят более окисленные соединения (эльсгольция кетон, нагинатон, эльсгольция диол). Значительное количество розфурана (β -нагинатен) и α -нагинатена (соответственно 0,5—3 и 0,5—2,2 %) обнаружено в ЭМ одной из разновидностей *E. ciliata* [8]. В ЭМ растений рода *Elsholtzia* и периллы РФЭ идентифицирован ранее не был, хотя можно предположить, что им являлся один из неидентифицированных компонентов ЭМ [12—14]. Впервые РФЭ зафиксирован в техническом гераниевом масле — 0,005 % [15]. Столь высокое содержание соединений I и II в ЭМ обнаружено впервые.

Биосинтез производных фурана наиболее вероятно идет через стадию дегидрирования гераниола (схема 2).

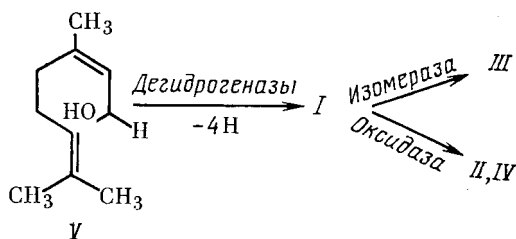


Схема 2.

Продукты I и II для доказательства их строения были выделены препаративно (ГЖХ) с чистотой соответственно 90 и 87 %. ПМР, ИК- и масс-спектры соединения I полностью соответствовали данным, приведенным в [5, 6].

В ИК-спектре соединения II отсутствуют сигналы поглощения, характерные для карбонильных и спиртовых групп. В ПМР-спектре (250 МГц) зафиксированы дублеты (7,26 и 6,18 м. д.) протонов фуранового ядра в положениях 4 и 5 с $J = 1,8$ Гц, синглет 3 протонов метальной группы в положении 3 фуранового ядра (1,99 м. д.), синглет 2 неэквивалентных метальных групп алифатической части (1,32 и 1,38 м. д.) и 2 сложных мультиплета в области 2,7 (1 Н) и 2,9 м. д. (2 Н). Эти данные, а также масс-спектр соединения II очень близки к литературным характеристикам РФЭ [9]. Однако отсутствие в литературе сведений о наличии таких больших количеств этого соединения в ЭМ, некоторые различия в масс-спектрах и неоднозначность отнесения мультиплетных сигналов протонов метиленовой и метинной групп (АВХ-взаимодействие) в ПМР-спектре вызывали некоторые сомнения, для разрешения которых из ЭМ перегонкой в вакууме была выделена фракция (30—35 °С при 1 мм рт. ст.), содержащая розфуран — 87 % и соединение II — 8,4 %. Эта фракция была проэпоксилирована пербензойной кислотой [10].

Методом ГЖХ было показано (с использованием в качестве внутреннего стандарта *n*-тридекана), что после эпоксилирования розфурана содержание соединений II в смеси увеличилось в 3 раза. Новые соеди-

Состав эфирного масла E. s.

Соединение	m/z	Индекс удерживания	Содержание в ЭМ, %	Соединение	m/z	Индекс удерживания	Содержание в ЭМ, %
α-Пинен	136	1022	0,01—0,05	Куминовый альдегид	148	1581	0,3—0,5
β-Пинен	136	1102	0,02	Эпоксид β-нагинатена	166	1587	0,3—0,7
Строение не установлено	138	1119	0,02—0,08	Пулегон	204	1590	0,04—0,1
α-Терпинен	136	1164	0,02—0,05	Ацетофенон	120	1594	0,02—0,04
1,8-Цинеол	154	1190	0,10—0,17	Гумулен (α-Кариофиллен)	204	1637	0,7—1,2
γ-Терпинен	136	1224	0,5—0,6	Сесквитерпен	204	1664	0,04—0,1
Октанон-3	128	1232	0,5—1,2	Гермакрен-Д	204	1675	0,05—0,1
n-Цимол	134	1246	0,5—1,6	Сесквитерпен	204	1689	0,02—0,04
3-Метилфуран	82	1297	0,01	γ-Элемен	204	1698	0,4—0,8
C ₇ H ₁₂ O	112	1318	0,3—0,6	δ-Кадинен	204	1722	0,2—0,8
Октанол-3	130	1352	0,4—0,7	α-Куркумен	204	1739	0,1—0,15
Розфуран	150	1375	50,0—63,0	Эфиропропионовой кислоты	210	1756	0,4—1,2
β-Нагинатен	150	1386	0,2—0,5				
C ₁₀ H ₁₄ O	150	1411	0,7—2,5	Строение не установлено	166	1807	0,2—0,6
Линалоол	150	1505	1,5—2,1	Фенол (C ₁₀ H ₁₄ O)	150	1829	0,2—0,8
изо-Кариофиллен	204	1540	0,02—0,04	Нагинатон	164	1881	0,2—0,5
Розфуранэпоксид	166	1561	19,0—25,0	Строение не установлено	220	1920	0,2—0,8
β-Кариофиллен	204	1575	4,2—8,3	То же	166	1927	0,05—0,1
				Тимол	150	2012	0,04—0,6

нения на хроматограмме не были обнаружены. Таким образом, однозначно установлено, что соединение II является РФЭ.

Экспериментальная часть

ЭМ выделено из надземной части растений в фазу полного цветения методом водно-паровой дистилляции по Гинзбург. Выход масла в расчете на сухую массу составил 0,7 %.

ГЖХ-МС-спектры сняты на приборе «Varian MAT 311» с хроматографом «Varian 3700» на силикатной капиллярной колонке длиной 25 м, диаметром 0,25 мм с прямым вводом колонки в ионизационную камеру масс-спектрометра. НФ — «Carbowax—Super». Скорость газа-носителя (He) 2 мл/мин. Условия съемки масс-спектров стандартные [8]. Температурная программа термостата колонки: изотерма 65 °С — 5 мин, линейное повышение температуры со скоростью 6° в 1 мин — до 220 °С, изотерма 220 °С — 10 мин.

Количественный анализ выполнен на хроматографе «Биохром-1», исполнение 1. Капиллярная стеклянная колонка длиной 50 м, диаметром 0,31 мм с НФ ПЭГ 40 М, модифицированной КФ. Детектор ПИ. Температура инжектора и детектора 220°С. Температурная программа термостата колонки: изотерма 95°С — 8 мин, линейное повышение температуры до 200 °С со скоростью 6° мин, изотерма 200 °С — 16 мин. Скорость газа-носителя 2 мл/мин. Объем пробы 0,07 мкл при делении потока на вводе колонки 1 : 40.

Препаративное выделение продуктов проведено на хроматографе «Yanako G-800» (Япония). Колонки 2 м×4 мм (сталь). НФ — 5 % SE-30 на «Сromaton» NW GMDs. Скорость газа-носителя 40 мл/мин. Температура колонки 130—200 °С, испарителя — 200 °С.

Розфуранэпоксид. Выделено препаративно (ГЖХ) 15 мг с чистотой 87 %.

МС: М+ = 166 (14%), 151 (16), 123 (11), 95 (100), 94 (15), 79 (13), 67 (7), 43 (17), 41 (27).

ИК (пленка) 2950 (с.), 2900 (с.), 1685 (сл.), 1617 (сл.), 1509 (ср.), 1454 (ср.), 1380 (ср.), 1325 (сл.), 1248 (ср.) 1150 (сл.), 1118 (ср.).

ЛИТЕРАТУРА

1. Дмитриев Л. Б., Ключев Н. А., Мумладзе М. Г., Замуреенко В. А., Эсванджия Г. А., Грандберг И. И. Эфирное масло эльшольции Патрена. — Изв. ТСХА, 1984, вып. 3, с. 171—175. — 2. Замуреенко В. А., Дмитриев Л. Б., Ключев Н. А., Грандберг И. И. — Методы анализа эфирных масел. — Изв. ТСХА, 1985, вып. 6, с. 138—142. — 3. Капелев И. Г., Голубев С. И. О росте и развитии эфиромасличного растения эльсгольции Стаунтона в условиях культуры. — Бюл. Гос. Ник. бот. сада, 1980, вып. 1, с. 41. — 4. Тахтан А. П. Флорестические области земли. — Л.: Наука, 1978. — 5. Abdull R. F., Fihg K. H. — J. Org. Chem., 1978, vol. 43, p. 4248. — 6. Vuchig, Kovats E. S., Euggists P., Uhde G. — J. Org. Chem., 1968, vol. 33, p. 1227. — 7. Gender R. Scented flora of the world. — Robert Hale dimiteos. London, St. Martin's Press, New—York, 1977. — 8. Fujita Y., Tanaka Y., Iwamura J. — Nippon Kagaku Zasshi, 1967, vol. 88(7), p. 763—766. — 9. Kaiser R. — Helv. Chem. Acta, 1984, vol. 67, p. 1198. — 10. Pandey U. C., Sarmah P., Sharma R. P. — Tetrahedron, 1984, vol. 40, p. 3739—3748. — 11. Swieboda M. — Diss. Pharm., 1964, vol. 16(1), p. 121—128. — 12. Thappa R. K., Agarwal S. G., Vashist V. N. e. a. — Indian J. Chem., sect. B., 1976, vol. 14B(5), p. 387—388. — 13. Vashist N. V., Gandotra C. M., Atal C. K. — Indian J. Chem., 1967, vol. 5(3), p. 130. — 14. Vashist V. N., Atal C. K. — Flav. Ind., 1971, vol. 2(1), p. 47—48.

Статья поступила 10 февраля 1987 г.

SUMMARY

Essential oils of *Elsholtzia stauntonii* Benth. were analysed by GLC-MS method. 28 components were identified. The major components of the oil are Rosefurane (50—63 %), its epoxide (20—27 %) and p-caryophyllene (5—10 %).