

Некоторые Сложные Эфиры Бициклических Монотерпеновых Спиртов И Ароматических Кислот Корней *Ferula calcarea*

И.Г. Гейдаров, С.В. Серкеров*

Институт ботаники НАН Азербайджана, Бадамдарское шоссе, 40, Баку AZ 1004, Азербайджан;
*E-mail: s.serkerov@mail.ru

Из суммы экстрактивных веществ, полученных экстракцией мелкоизмельченных, воздушно-сухих корней *Ferula calcarea* M.Pimen, выделены в индивидуальном состоянии два кристаллических вещества состава $C_{17}H_{22}O_3$ с т.пл. 167,0-168,0°C (1) и $C_{18}H_{24}O_4$ с т.пл. 84,0-85,0°C (2). На основании спектральных (ИК-, ЯМР 1H , ^{13}C , ^{13}C Dept 135) и химических (щелочной гидролиз) данных доказано, что они имеют строение, идентичное строению *l*-чимгина и *l*-чимганина, соответственно.

Ключевые слова: *Ferula calcarea*; бициклические монотерпены; сложные эфиры; пара-окси-бензойная кислота; ванилиновая кислота

ВВЕДЕНИЕ

Во флоре Азербайджана род *Ferula* представлен 8 видами (Флора Азербайджана, 1969). *Ferula calcarea* M.Pimen. (Ферула известняковая) описана М.Г.Пименовым с горы Бешбармак Сиязанского района Азербайджанской Республики (Пименов и Остроумова, 2012).

Из корней данного вида, собранных в Дагестанской Республике ранее (Керимов и др., 1987) выделены *l*-чимгин, *l*-чимганин, чимганидин, феролин, рубаферин, рубаферидин. Терпеновые спирты, входящие в состав эфиров по строению углеродного скелета, подразделяются на производные моноциклического и бициклического терпенов. В качестве этерифицирующих кислот чаще всего встречаются ванилиновая, изовалериановая, пара-оксибензойная, бензойная, триметоксибензойная и др. кислоты (Саидходжаев, 1979).

Принадлежность вещества к сложным эфирам ароматических кислот определяется наличием в ИК-спектре полосы поглощения при 1690-1777 cm^{-1} (СО-группа сложноэфирной группы) и 1520-1620 cm^{-1} .

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве материала для исследований использовали корни *Ferula calcarea*, собранные в 2015 г в период цветения. Гербарные материалы были определены М.Г.Пименовым (Ботанический сад МГУ и находятся в его фонде).

Сумму биологически активных веществ получили методом экстракции измельченных, воздушно-сухих корней растения ацетоном. Выделение веществ в индивидуальном состоянии

осуществляли методом колоночной хроматографии, заполненной нейтральной окисью алюминия III-IV ст. активности (по Брокману).

Индивидуальность полученных веществ определяли методом тонкослойной хроматографии на пластинках Silufol UV-254. Температуру плавления определяли на столике Бюэтиуса. ИК-спектры снимали на спектрометре Varian-640 IR в вазелиновом масле. Спектры 1H и ^{13}C ЯМР снимали на спектрометре Bruker 300 с резонансной частотой 300 МГц для 1H и 75 МГц для ядер ^{13}C . Растворитель – DMSO- d_6 . Химические сдвиги даны по δ -шкале. Внутренний стандарт – ТМС.

Получение суммы экстрактивных веществ. 650 г мелкоизмельченные, воздушно-сухие корни *Ferula calcarea* M.Pimen., собранные в период цветения-начало плодоношения на горе Бешбармак трижды экстрагировали ацетоном (каждый раз по 3 дня). Ацетон отфильтровали и отгоняли на водяной бане с помощью роторного испарителя. Остаток 74,2 г смола темно-коричневого цвета. Выход 11,26%.

10,0 г смолы растворяли в 70 мл хлороформа и хроматографировали на колонке ($h=40,0$; $d=3,5$ см) с окисью алюминия (нейтральная, III-IV степени активности по Брокману). Элюировали гексаном (14 фракций), смесью гексана с бензолом 4:1 (7 фракций), 3:2 (5 фракций), 2:1 (5 фракций), бензолом и т.д. При этом в индивидуальном состоянии получено 2 вещества (1 и 2).

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Вещество 1 имеет состав $C_{17}H_{22}O_3$ и т.пл. 167,0-168,0°C. В ИК-спектре вещества найдены полосы поглощения СО– сложноэфирной груп-

пы (1723 см^{-1}) и двойных связей ароматической системы ($1601, 1544\text{ см}^{-1}$).

^1H ЯМР спектр (рис 1.) обнаруживает три трехпротонного синглета ($0.80; 0.81; 0.92$ м.д.), принадлежащие трем метильным группам. Сигнал геминального протона сложноэфирной группы в спектре проявляется в виде дублета при 4.96 м.д. ($J=9,19$ Гц, 1H). Двухпротонные сигналы при 6.89 (д., $J=7,85$ Гц, $2\text{CH}=\text{}$) и 7.84 м.д. (д., $J=7,85$, $2\text{CH}=\text{}$) указывают на присутствие в молекуле исследуемого соединения пара-замещенного бензольного цикла. Следовательно, однопротонный сигнал при $10,30$ м.д. принадлежит гидроксильной группе, находящийся в пара-положении бензольного цикла.

В ^{13}C ЯМР-спектре проявляются 15 синглетных сигналов, отнесенные к 17 атомам углерода: $13,80; 19,13; 20,34; 27,37; 28,34; 37,06; 45,05; 47,96; 49,17; 79,44; 115,77; 121,35; 132,00; 162,76; 165,91$ м.д. Следует отметить, что при наличии в элементном составе 17 атомов углерода, присут-

ствие в ^{13}C -спектре только 15 сигналов можно объяснить попарно налагаясь проявлением сигналов четырех атомов углерода пара-замещенного бензольного цикла в виде двух интенсивных синглетов при $115,77$ и $132,00$ м.д.

^{13}C ЯМР Dept 135 спектр исследуемого соединения наряду с другими сигналами, принадлежащие трем метильным ($13,80; 19,13; 20,34$ м.д.), метиновому ($45,05$ м.д.), гем-сложноэфирного атома углерода ($79,44$ м.д.), четырем ароматических атомов углерода ($2\text{CH}=\text{}$, $115,47$ м.д.; $2\text{CH}=\text{}$, $132,00$ м.д.), имеются 3 синглета ($27,34; 28,34; 37,06$ м.д.), подтверждающего наличие в молекуле трех метиленовых групп.

Вещество 2 имеет элементный состав $\text{C}_{18}\text{H}_{24}\text{O}_4$, т.пл. $84,0-85,0^\circ\text{C}$. В области характеристических частот ИК-спектра имеет полосы поглощения карбонильной группы сложного эфира (1691 см^{-1}) и $\text{C}=\text{C}$ связей бензольного цикла ($1620, 1593, 1515\text{ см}^{-1}$).

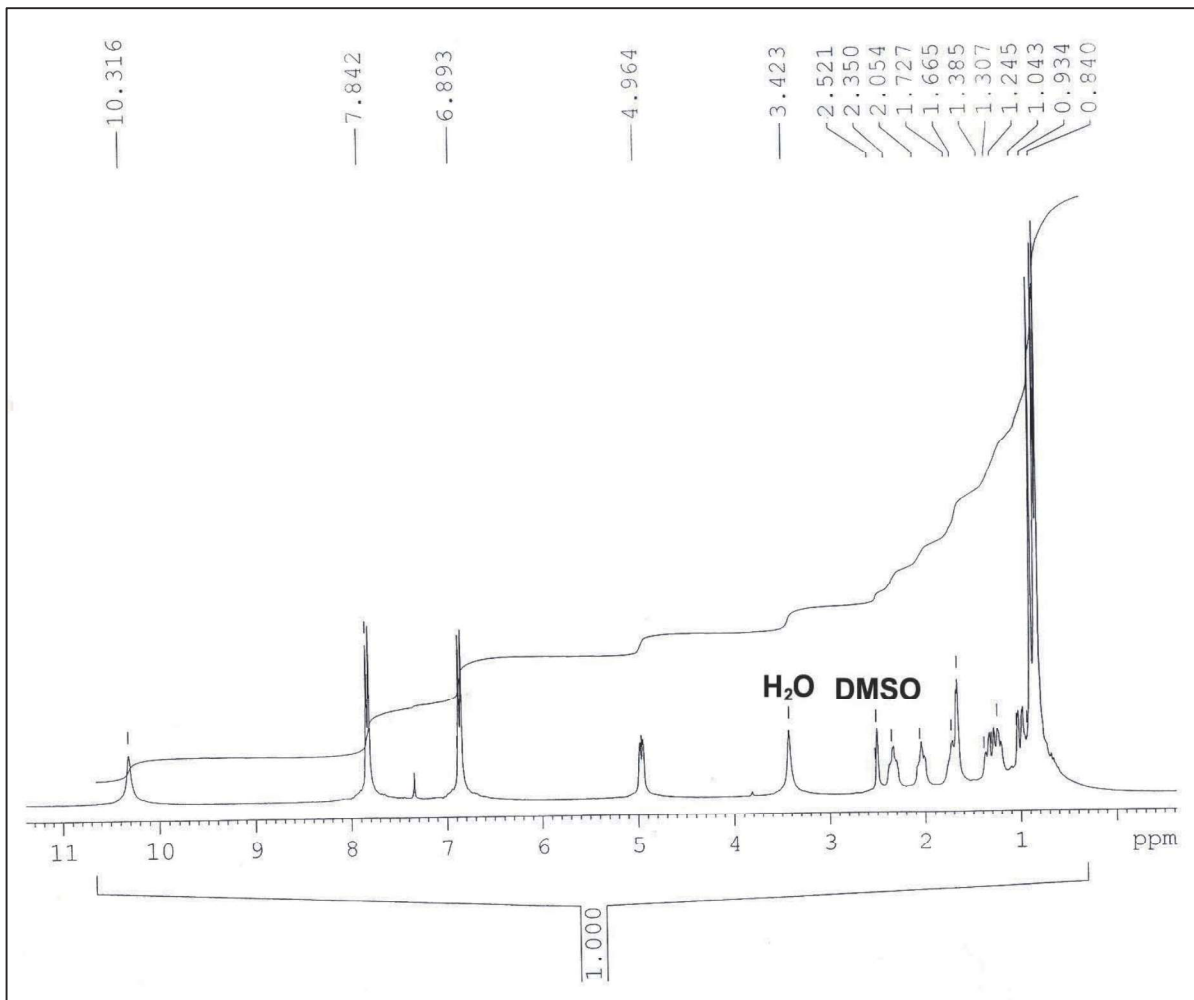
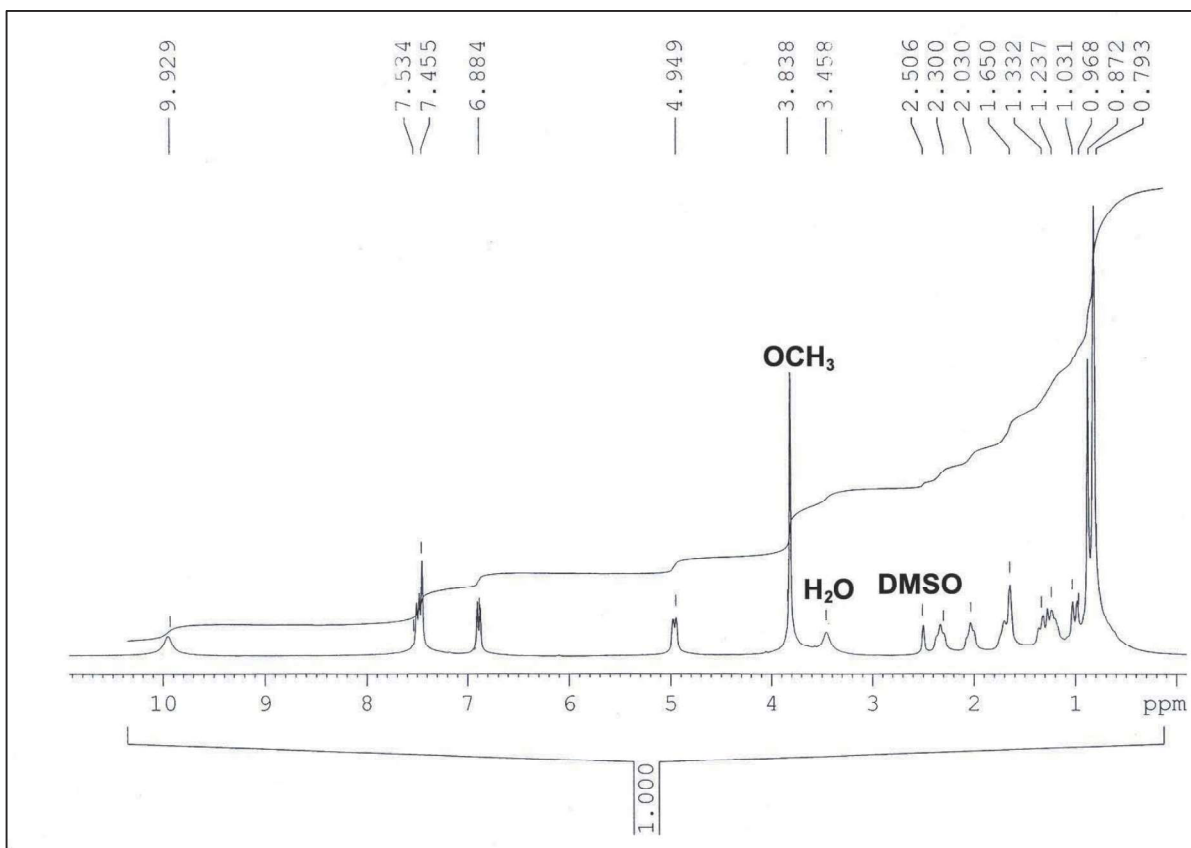


Рисунок 1. ^1H ЯМР спектр вещества 1

Рисунок 2. ^1H ЯМР спектр вещества 2

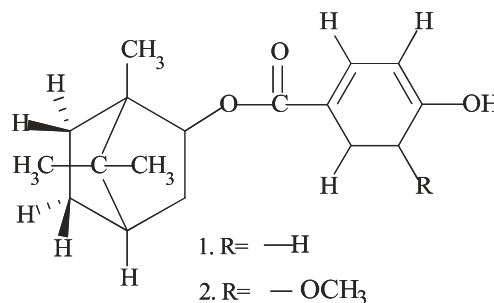
^1H ЯМР-спектр (рис. 2) обнаруживает сигналы трех метильных групп (с., 0,79; 0,87; 0,97 м.д.), метоксильной группы (с., 3,84 м.д., 3H), геминального сложноэфирного протона 4,96 (д., $J=9,19$ Гц, 1H, $\text{H}-\text{C}=\text{O}$), сигналы протонов бензольного цикла 6,89 (д., $J=7,85$, 1H, $\text{CH}=\text{}$), 7,45 (с., $-\text{CH}=\text{}$, 1H), 7,53 м.д. (д., $J=7,85$ Гц, 1H, $\text{CH}=\text{}$) и гидроксильного протона 9,93 м.д. (с., 1H, $\text{HO}-\text{C}-$).

В ^{13}C ЯМР-спектре, снятого с полным подавлением спин-спинового взаимодействия с протонами проявляются 18 синглетных сигналов, из которых 3 относятся к трем метильным группам (13,88; 19,02; 19,87 м.д.), трем метиленовым атомам (27,38; 28,10; 36,95 м.д.), углероду метоксильной группы (55,96 м.д.), углероду при сложноэфирной группе (79,49 м.д.), углеродам трехзамещенного бензольного кольца (112,95; 115,60; 121,48; 123,67; 147,83; 151,97 м.д.) и углероду карбонила сложноэфирной группы (166,10 м.д.).

Присутствие в молекуле четырех метильных (13,88; 19,02; 19,88; 55,96 м.д.) и трех метиленовых (27,38; 28,10; 36,95 м.д.) групп также подтверждает ^{13}C ЯМР Dept 135 спектр соединения.

Щелочной гидролиз веществ 1 и 2 приводит к *l*-борнеолу ($\text{C}_{10}\text{H}_{18}\text{O}$, т.пл. 204,0-205,0°C) и пара-оксибензойной ($\text{C}_7\text{H}_6\text{O}_3$, т.пл. 210,0-212,0°C) и *l*-борнеолу и ванилиновой кислоты ($\text{C}_8\text{H}_8\text{O}_4$, т.пл. 206,0-207,0°C), соответственно,

идентифицированные путем сравнения физико-химических свойств и ИК-спектров с таковыми достоверных образцов *l*-борнеола, параоксибензойной и ванилиновой кислот.



Таким образом, на основании полученных спектральных и химических данных доказано, что вещества 1 и 2 имеют идентичные строения с *l*-чимгином и *l*-чимганином, соответственно (Кадыров и др., 1972; Хасанова и др., 1972 Саидходжаев, 1979).

ВЫВОДЫ:

Из корней *Ferula calcarea* M.Pimen. выделены два монотерпеновых сложных эфиров $\text{C}_{17}\text{H}_{22}\text{O}_3$ с т.пл. 167,0-168,0°C (1) и $\text{C}_{18}\text{H}_{24}\text{O}_4$ с т.пл. 84,0-85,0°C (2). На основании полученных

данных при интерпретации ИК-, ЯМР ^1H , ^{13}C , ^{13}C Dept 135 спектров, а также результатов щелочного гидролиза, доказано, что вещества 1 и 2 имеют идентичное строение *l*-чимгина и *l*-чимганина, соответственно.

ЛИТЕРАТУРА

Кадыров А.Ш., Хасанов Т.Х., Саидходжаев А.И., Никонов Г.К. (1972) Новые фенольные соединения корней *Ferula tschimganica*. *Химия природ. соедин.*, №6: 808-809.

Керимов С.Ш., Саидходжаев А.И., Маликов В.М. (1987) Сложные эфиры *Ferula calcarea*. *Химия природ. соедин.*, №5: 765-766.

Пименов М.Г., Остроумова Т.А. (2012) Зонтичные (*Umbelliferae*) России. Moscow Lomonosov State University. Botanical Garden Moscow: KMK Scientific Press Ltd., 477 p.

Саидходжаев А.И. (1979) Сесквитерпеновые производные рода *Ferula*. *Химия природ. соедин.*, №4: 437-466.

Флора Азербайджана (1955) Т. 6: 478-483

Хасанов Т.Х., Саидходжаев А.И., Никонов Г.К. (1972) Компоненты корней *Ferula pallida*. *Химия природ. соедин.*, №6: 807-808.

Ferula calcarea Növü Köklərindən Alınan Bəzi Bitsiklik Monoterpen Spirtlərlə Aromatic Turşuların Mürəkkəb Efiirləri

İ.Q. Heydərov, S.V. Sərkərov

AMEA Botanika Institutu

Ferula calcarea M.Pimen. (*Apiaceae*) növünün köklərindən ekstraktiv maddələr cəmindən sütunlu xromatoqrafiya metodundan istifadə edərək fərdi şəkildə iki kristallik maddə ($\text{C}_{17}\text{H}_{22}\text{O}_3$, ə.t. 167,0-168,0°C (1) və $\text{C}_{18}\text{H}_{24}\text{O}_4$ ə.t. 84,0-85,0°C (2)) alınmışdır. İQ-, NMR ^1H , ^{13}C , ^{13}C Dept 135 və kimyəvi (qələvili hidroliz) nəticələrin əsasında sübut edilmişdir ki, alınan maddələr uyğun olaraq *l*-çimqin və *l*-çimqanın quruluş formullarına malikdirlər.

Açar sözlər: *Ferula calcarea*, birsiklik monoterpenlər, mürəkkəb efirlər, para-hidroksi-benzoy turşusu, vanil turşusu

Some Complex Esters Of Bicyclic Monoterpene Alcohols And Aromatic Acids Of The Roots Of *Ferula calcarea*

I.G. Heydarov, S.V. Serkerov

Institute of Botany, Azerbaijan National Academy of Sciences

From the sum of extractive compounds obtained by extracting of finely ground, air-dried roots of *Ferula calcarea* M.Pimen. two crystalline substance compositions $\text{C}_{17}\text{H}_{22}\text{O}_3$, m.p. 167.0-168.0°C (1) and $\text{C}_{18}\text{H}_{24}\text{O}_4$ m.p. 84.0-85.0°C have been isolated (2). Based on spectral (IR-, NMR ^1H , ^{13}C , ^{13}C Dept 135) and chemical (alkaline hydrolysis) data it was proved that they had structures identical to the structures of *l*-chimgin and *l*-chimganin, respectively.

Keywords: *Ferula calcarea*, bicyclic monoterpenes, complex esters, para-hydroxy-benzoic acid, vanilic acid