

УДК 547.913 : 582.632.2

БИОХИМИЯ

И. А. ЕГОРОВ, А. Ф. ПИСАРНИЦКИЙ, Э. П. ЗИНКЕВИЧ,
А. И. ГАВРИЛОВ

СОСТАВ ЭФИРНОГО МАСЛА ИЗ ДРЕВЕСИНЫ ДУБА

(Представлено академиком А. И. Опариным 13 V 1975)

Эфирные масла лиственных пород древесины практически не изучались (^{1, 2}). Однако в последнее время появились работы о присутствии в древесине дуба сильно пахнущего вещества — β -метил- γ -окталактона (Мо-лактон) (³⁻⁵). Известно также, что в крепкие спиртные напитки, выдерживаемые в дубовой таре, переходят ряд веществ, в частности, ароматические альдегиды — продукты распада лигнина (^{6, 7}). Кроме того, в указанных напитках идентифицирован ряд фенолов, производных фурана, а также азотсодержащие соединения основного характера, имеющие циклическое строение (⁸⁻¹⁰). Происхождение этих соединений в напитках остается неясным, так как источником их может быть не только древесина, но и исходное сырье (¹¹).

В настоящей работе изложены результаты исследования эфирного масла, полученного из дубовой древесины.

Работу проводили с древесиной дуба, произрастающей в Крымской области. Древесину размалывали на шаровой мельнице до состояния пудры, проходящей через отверстия сита 0,1 мм. Параллельно производили экстракцию двух порций древесной пудры этанолом и смесью хлороформ — метанол (6 : 4). Экстракты упаривали в роторном испарителе до 50 мл, фильтровали и перегоняли с паром до объема дистиллата 250 мл. Дистиллаты экстрагировали эфиром (5×100 мл), сушили над Na_2SO_4 и упаривали под вакуумом до 0,5 мл. Предварительно проводили тонкослойную хроматографию полученных экстрактов на пластинках «Силуфол» в системе гексан — эфир (1 : 1).

Компоненты экстракта, находящиеся в наибольших количествах, определяли на хромато-масс-спектрометре Varian-MAT-111 при следующих условиях: колонка 1,5 м с 10% жидкой фазы FFAP на хромосорбе размола 100—120 меш. Программирование температуры от 100 до 200° со скоростью 10°/мин., ионизирующее напряжение 70 эв. Идентификацию МО-лактона проводили отдельно в хромасс-спектрометре после элюирования соответствующей не проявленной зоны с тонкослойной хроматограммы. Количественное определение МО-лактона проводили к экстрактам на хроматографе ЛХМ-5-8МД в изотермическом режиме при 150° с использованием 3-метровой колонки с 15% жидкой фазы, представляющей собой смесь диэтилглицольсукцината (8,5%) и апиезона М (1,5%), на хромосорбе W.

Получение производных 2,4-динитрофенилгидразина карбонильных соединений экстракта и их количественное определение после хроматографирования на бумаге производили по методике (¹²). Гидрирование части экстракта проводили в течение 4-х час. в присутствии катализатора (Pd 5%, Ba_2SO_4 95%).

Получение производных *n*-нитроанилина фенольных соединений и их дальнейшее хроматографирование производили по разработанной нами методике: 50 мл 0,15% раствора *n*-нитроанилина в 1N HCl диазотировали на холоду 1,5 мл 10% нитрита натрия. Полученный раствор (1 мл) добав-

лили к экстракту (0,2 мл), к которому перед этим приливали 3 мл эфира и промывали NaHCO_3 для удаления кислот. Смесь взбалтывали, окрашенный эфирный слой отделяли, а водный слой дважды экстрагировали 5 мл эфира. Эфирные экстракты объединяли, сушили на Na_2SO_4 , эфир отгоняли, а остаток растворяли в 0,2 мл хлороформа. Дальнейшее хроматографирование проводили на пластинках «Силуфол» в системе бензол — метанол (90 : 3). Усиление окраски, разделившихся пятен производили в парах аммиака.

При применении хлороформ-метанола в экстракт переходит большее количество эфирного масла (823 мг, применение этанола дает выход 540 мг). Предварительное хроматографирование в тонком слое и проявление различными реагентами позволило установить в экстракте значительное количество карбонильных (проявление 2,4-динитрофенилгидразином) и фенольных (проявление бензидином) соединений. Элюирование эфиром зоны нахождения МО-лактона * с препаративной хроматограммы позволило провести его определение на хромато-масс-спектрометре. Масс-спектры цис- и транс-изомеров полностью совпадали с масс-спектрами метчиков (m/e 99, 71, 69, 57, 55, 43, 41).

С помощью газо-жидкостного хроматографирования экстрактов, а также эфирного экстракта дистиллата, полученного прямой перегонкой с паром древесной пудры (100 г), количественно определили содержание изомеров β -метил- γ -окталактона. Содержание (мг/100 г) цис-формы при спиртовом экстракте составляло 0,1, при хлороформ-метанольном экстракте 0,2, при прямой перегонке древесины — следы; содержание транс-формы было, соответственно 1,5, 2,8, 0,3. Транс- β -метил- γ -окталактон содержится в древесине дуба в большем количестве, чем цис- β -метил- γ -окталактон, что совпадает с имеющимися данными ⁽⁵⁾.

Анализ на хромато-масс-спектрометре позволил установить присутствие соединений, находящихся в экстракте в наибольших количествах (ряд пиков не идентифицирован). Идентифицированные вещества и их основные пики, получаемые при масс-спектрометрическом анализе, представлены в табл. 1.

Таблица 1

Основные вещества экстракта
древесины по данным хромато-масс-
спектрометрического анализа

Вещество	M+	m/e
Акролеин	56	55, 29
Кротоновый альдегид	70	55, 41, 29
Фурфурол	96	95, 67, 39
Гексеналь	98	97, 44, 29
Фенилэтиловый спирт	122	92, 91, 65

Таблица 2

Содержание альдегидов,
в хлороформ-метанольном экстракте
(мг/100 г)

Альдегид	Экстракт древесины	
	до гидрирования	после гидрирования
Фурфурол	8,6	7,8
Муравьиный	4,5	4,2
Уксусный	3,0	2,8
Пропионовый	—	2,2
Масляный	—	2,9
Гексилевый	—	8,2

Дополнительную идентификацию и количественное определение карбонильных соединений проводили в виде 2,4-динитрофенилгидразонов. Часть экстракта до перевода в производные гидрировали. В табл. 2 представлены полученные данные. В результате гидрирования на хроматограмме появляются пятна пропионового, масляного и гексилового альдегидов, которые являются продуктами восстановления соответственно акролеина, кротонового альдегида и гексенала.

* Приносим благодарность проф. Суомалайнену (Финляндия) за любезно предоставленный образец β -метил- γ -окталактона.

Идентификация фенолов в виде производных *n*-нитроанилина

№ пятен на хромато- грамме	Фенол	R_f	Окраска производного	
			до обработки аммиаком	после обработки аммиаком
1	Неизвестный	0,08	Желтая	Желтая
2	Фенол	0,19	То же	Кирично-крас- ная
3	<i>o</i> -Крезол	0,29	» »	То же
4	Гваякол	0,34	Оранжевая	Серо-лиловая
5	<i>o</i> -Этилфенол	0,40	Желто-оранжевая	Фиолетовая
6	Неизвестный	0,47	Оранжевая	Фиолетовая
7	Эвгенол	0,55	Коричневая	Лиловая
8	<i>n</i> -Этилфенол	0,77	Желтая	Лиловая
9	<i>n</i> -Крезол	0,84	Оранжевая	Кирично-крас- ная

Хроматографирование фенолов экстракта в виде производных *n*-нитроанилина показало удовлетворительное разделение компонентов. Результаты показаны в табл. 3.

Найденные нами в экстракте дуба фенолы близки по составу к фенолам, обнаруженным в напитках, выдерживаемых в дубовой таре (³⁻⁵). Однако, альдегидофенолы — продукты распада лигнина, нами обнаружены не были, что говорит о необходимости окислительного воздействия на древесину для их возникновения.

Институт биохимии им. А. Н. Баха
Академии наук СССР
Москва

Поступило
13 V 1975

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ В. М. Никитин, Химия древесины и целлюлозы, Изд. АН СССР, 1962.
² Ю. И. Холькин, Хроматография в химии древесины, М., «Лесная промышленность», 1968.
³ М. Mucuda, K. Nishimura, Phytochem., v. 10, 1401 (1971).
⁴ J. Guyton, E. Crowell, Am. J. Enol. and Viticult., v. 23, 103 (1972).
⁵ K. Otsuka, Y. Zenibayashi et al., Agr. Biol. Chem., v. 38 (3), 425 (1974).
⁶ И. А. Егоров, Н. Б. Борисова, Биохимия виноделия, сб. 5, 1957, стр. 27.
⁷ И. М. Скурин, Химия коньячного производства, М., «Пищевая промышленность», 1968.
⁸ P. Duboi, G. Brull, Industr. alim. agr., v. 89, 7 (1972).
⁹ J. Kahn, P. Shipley et al., J. Food Sci., v. 34, 587 (1969).
¹⁰ K. Nishimura, M. Masuda, J. Food Sci., v. 36, 819 (1971).
¹¹ R. Steinke, M. Paulson, J. Agr. Food Chem., v. 12, 381 (1964).
¹² А. Ф. Писарницкий, Прикл. биохим. и микробиол., т. 1, 2, 1965, стр. 144.