

Н. П. КИРЬЯЛОВ

ОСНОВНЫЕ СОСТАВНЫЕ ЧАСТИ ЭФИРНОГО МАСЛА
БАГУЛЬНИКА *LEDUM PALUSTRE* L.

(Представлено академиком А. И. Опариным 19 IV 1948)

Багульник — широко распространенное растение северной полосы СССР. В листьях багульника всеми исследователями, начиная с Раухфусса⁽²⁾ (1796 г.), обнаружено эфирное масло, состав которого, несмотря на многочисленные изыскания русских и иностранных авторов (Ломидзе, Иванов, Рицца, Трапп, Пель, Гьельт и др.⁽²⁾), остался почти неизвестным.

Внимание исследователей привлекал содержащийся в масле кристаллический спирт-ледол состава $C_{15}H_{26}O$, относящийся к предельным сесквитерпеновым третичным спиртам. Жидкие же составные части масла в чистом виде долгое время выделить не удавалось, и о них в литературе имеются скудные данные. Только в последнее время Хасебе Нобору⁽⁵⁾, изучавший эфирное масло багульника, произрастающего на Сахалине, обнаружил в нем, кроме небольшого количества ледола, главным образом *p*-цимол, спирт состава $C_{10}H_{15}OH$, геранилацетат, геранилформиаат и бициклический углеводород $C_{15}H_{24}$.

Проведенное нами исследование состава эфирного масла листьев багульника, растущего в районе Ленинграда (ст. Кузьмолово), показало, что состав масла багульника из района Ленинграда резко отличается от состава масла багульника с Сахалина, что дает повод предполагать существование разновидностей *Ledum palustre* L., отличающихся по химическому составу. В эфирном масле листьев багульника, собранных в июле 1947 г., нами, кроме ледола (8—10%), выделенного охлаждением масла и фракций масла до $-20^{\circ}C$, обнаружен углеводород состава $C_{10}H_{16}$ алифатического ряда, близкий по некоторым свойствам к мирцену, но отличающийся от него легкой полимеризацией при перегонке в условиях атмосферного давления и не совсем точным совпадением (на $1-2^{\circ}$) температур плавления некоторых производных. Кроме алифатического углеводорода, эфирное масло, исследованное нами, содержит жидкий спирт состава $C_{15}H_{26}O$ (определение по Церевитинову), являющийся, по нашим данным, новым для науки соединением, в связи с чем его предлагается в дальнейшем называть палюстрол.

Палюстрол — предельное соединение и, так же как и ледол, не изменяется при действии на него перманганата в ацетоновом растворе. Палюстрол легко отщепляет воду при действии на него кислот (H_2SO_4 , HCl , $HCOOH$) с образованием углеводородов различных свойств в зависимости от дегидратирующего средства. Так, при нагревании палюстрола с 90% муравьиной кислотой в течение 15 мин. возникает углеводород состава $C_{15}H_{24}$ — палюстриен, имеющий свойства: $d_{20}^{20} = 0,9058$; $n_D^{20} = 1,4980$; $\alpha_D^{16} = +21,4^{\circ}$; т. кип. $100-106^{\circ}$ (3 мм); $MR = 66,02$, что соответствует углеводороду с двумя двой-

ными связями. Кратковременное же воздействие на палюстрол $5\% \text{H}_2\text{SO}_4$ в спиртовом растворе вызывает образование углеводорода палюстрена состава $\text{C}_{15}\text{H}_{24}$, имеющего состава: $d_{20}^{20} = 0,9216$; $n_D^{20} = 1,4968$; $\alpha_D^{16} = +45,28^\circ$; т. кип. $99 - 104^\circ$; $MR = 64,37$, что соответствует углеводороду с одной двойной связью.

Как палюстрен, так и палюстрдиен при дегидрировании с селеном в течение 4 час. образуют азулен состава $\text{C}_{15}\text{H}_{18}$, фиолетового цвета, дающий сразу же в спиртовом растворе пикрат в виде темных игл с т. пл. $118 - 119^\circ$. Пикрат палюстразулена дает резкую депрессию ($105 - 108^\circ$) в пробах смешения с пикратом ледазулена (т. пл. $121 - 122^\circ$) и, таким образом, не одинаков с ним. Палюстрол и углеводороды, полученные из него в растворе хлороформа или уксусной кислоты, дают почти немедленно со следами брома интенсивное фиолетовое окрашивание. Установленные для палюстрола свойства позволяют определить его как третичный, трициклический, сесквитерпеновый спирт, относящийся к производным азуленового ряда.

Природа прочих соединений масла осталась неизвестной. *p*-цимол не найден.

Экспериментальная часть

Эфирное масло было получено перегонкой с паром свежесобранных листьев. Выход от 0,7 до 1,6%. Свойства масла: $d_{20}^{20} = 0,9085$; $n_D^{20} = 1,4882$; $\alpha_D^{18,5} = -12,5^\circ$; эфирное число 16; кислотное число — следы; эфирное число после ацетилирования 49,7; количество спиртов по методу Чугаева — Церевитинова $60 - 65\%$. Ледол в виде кристаллической массы был выделен при охлаждении масла до -20° , после чего масло перегонкой в вакууме было разделено на ряд фракций. Фракция, кипящая до 82° (8—15 мм), была дважды перегнана при $68 - 73^\circ$ (5 мм) над Na. Фракция имела свойства: $d_{20}^{20} = 0,7986$; $n_D^{20} = 1,4712$; $\alpha_D^{20} = +0,37^\circ$.

0,1875; 0,1427 вещества: 0,6032, 0,4609 г CO_2 ; 0,1978, 0,1512 г H_2O
 Найдено %: C 87,74, 88,08; H 11,72, 11,77
 $\text{C}_{10}\text{H}_{16}$. Вычислено %: C 88,23; H 11,77
 Найдено $MR = 47,61$
 $\text{C}_{10}\text{H}_{16}$ | $\bar{3}$. Вычислено $MR = 46,97$. Экзальтация 0,64

Перегонка масла в условиях атмосферного давления без Na и над Na вызывает значительную его полимеризацию. Бесцветный, густой полимеризат имеет свойства: $d_{20}^{20} = 0,8882$; $n_D^{20} = 1,5050 - 1,5080$; с паром не перегоняется.

0,1899 г вещества: 0,6122 г CO_2 ; 0,2017 г H_2O
 Найдено %: C 87,88; H 11,72
 $(\text{C}_{10}\text{H}_{16})_n$. Вычислено %: C 88,23; H 11,77

Отгоняющееся масло при атмосферном давлении имеет свойства: т. кип. $167 - 169^\circ$; $d_{20}^{20} = 0,8010$; $n_D^{20} = 1,4705$.

При повторной перегонке значительная часть масла вновь полимеризуется. Для дальнейшей характеристики низкокипящей фракции она в количестве 10 г была гидрогенизирована 10 г Na в 100 мл абсолютного спирта при кипении на водяной бане. После удаления спирта и перегонки полученного углеводорода над натрием найдены его свойства: т. кип. $64 - 66^\circ$ (10 мм); $d_{20}^{20} = 0,7824$; $n_D^{20} = 1,4480$.

0,1637 г вещества: 0,5236 г CO_2 ; 0,1914 г H_2O
 Найдено %: C 87,2; H 12,98
 $\text{C}_{10}\text{H}_{18}$. Вычислено %: C 86,95; H 13,05
 Найдено $MR = 47,23$
 $\text{C}_{10}\text{H}_{18}$ | $\bar{2}$. Вычислено $MR = 47,45$

Дигидропродукт в уксусной кислоте (на льду) реагирует с бромом. Образуется синее окрашенная жидкость. При обработке бромидом эфиром и медленном испарении (3—4 дня) получены кристаллы с т. пл. 86—88° (из метилового спирта), что соответствует бромиду дигидромирцена по литературным данным (4). Низкокипящая фракция масла легко реагирует с малеиновым ангидридом при смешивании эквимолекулярных количеств (саморазогревание при нагревании смеси до 60°). Продукт реакции после перегонки в вакууме имеет т. пл. 33° (Дильс и Алдер для продукта присоединения ангидрида к мирцену указывают т. пл. 35° (3)). Обработка продукта реакции раствором щелочи (до растворения) с последующим подкислением дает кристаллическое вещество с т. пл. 119—120,5° (из водного этилового спирта или ацетонитрила).

0,1052 г вещества: 0,2566 г CO₂; 0,0757 г H₂O
 Найдено %: С 66,52; Н 7,99
 C₁₄H₂₀O₄. Вычислено %: С 66,66; Н 7,94

Таким образом, возникший продукт близок к омыленному и подкисленному продукту присоединения малеинового ангидрида к мирцену (двухосновная кислота), для которого Дильс и Алдер указывают т. пл. 122—123° (3), но достичь последней т. пл. нам не удалось. Установленные факты несомненно доказывают наличие в масле багульника алифатического углеводорода состава C₁₀H₁₆ с тремя двойными связями, идентичного или изомерного мирцену. Количество алифатического углеводорода в масле 20—25%.

Исследование высококипящей части. В каждой фракции, кипящей от 114 до 170° (3 мм), было установлено не менее 70% спиртов (по Церевитинову). Около 45—55% всего масла перегоняется в пределах 120—150° (3 мм), но температуры кипения фракций не четки, растянуты. Константы фракций масла, кипящего от 120 до 150°, были близки и колебались в пределах: d_{20}^{20} от 0,9513 до 0,9639; n_D^{20} от 1,4865 до 1,4940; α_D^{18} от —8,9 до —32,37°. Из фракций вымораживанием при —20° были выделены остатки ледола (но, возможно, в следах он во фракциях оставался), и затем различные фракции были окислены 3% раствором перманганата калия в ацетоновом растворе до прекращения обесцвечивания. Перекись марганца была отфильтрована, ацетон отогнан, а непрореагировавшее масло перегнано с паром. Выход 70—90%. В этих условиях был получен почти чистый спирт — палюстрол — со свойствами: т. кип. 131—133° (3 мм); $d_{20}^{20} = 0,9646$; $n_D^{20} = 1,4910$; $\alpha_D^{17} = -15,55^\circ$. В некоторых случаях имелись небольшие отклонения в свойствах, например: $d_{20}^{20} = 0,9620$; $\alpha_D^{17} = -15,8^\circ$; $n_D^{20} = 1,4898$.

0,1708; 0,1538 г вещества: 0,5066; 0,4554 г CO₂; 0,1793; 0,1638 г H₂O
 Найдено %: С 80,88, 80,75; Н 11,66, 11,83
 C₁₅H₂₆O. Вычислено %: С 81,08; Н 11,71
 Найдено MR = 66,66
 C₁₅H₂₅OH. Вычислено MR = 66,39
 0,1131 г вещества: 11,35 мл CH₄ (760 мм, 0°). В ксилоле
 C₁₅H₂₅OH. Вычислено: 11,50 мл CH₄

Неизменяемость палюстрола при действии перманганата доказывается тем, что при дегидратации палюстрола кислотами практически образуются те же углеводороды, какие найдены при дегидратации фракций, не подвергавшихся окислительному воздействию перманганата. Перманганат действует на непредельные соединения, в частности эфиры, обнаруженные в небольших количествах почти в каждой фракции.

Дегидратация палюстрола. 1) 4 г палюстрола нагрето с 0,8 мл H_2SO_4 ($d = 1,84$), растворенной в 16 мл абсолютного спирта. Нагрев до помутнения и образования при охлаждении двух слоев. После перегонки с паром и в вакууме над Na углеводород имел свойства: т. кип. $99 - 104^\circ$ (3 мм); $d_{20}^{20} = 0,9216$; $n_D^{20} = 1,4968$; $\alpha_D^{16} = +45,28^\circ$. Выход 3,5 мл.

Найдено %: C 87,65; H 11,72
 $C_{15}H_{24}$. Вычислено %: C 88,23; H 11,77
 Найдено $MR = 64,37$
 $C_{15}H_{24}|=1$. Вычислено $MR = 64,403$

2) 5 г палюстрола нагрето с 10 г 90% муравьиной кислоты в течение 15 мин. После удаления муравьиной кислоты, перегонки с паром и над Na получен углеводород со свойствами: т. кип. $100 - 106^\circ$ (3 мм); $d_{20}^{20} = 0,9058$; $n_D^{20} = 1,4980$; $\alpha_D^{16} = +21,4^\circ$.

Найдено %: C 87,88, 88,01; H 11,83, 11,74
 $C_{15}H_{24}$. Вычислено %: C 88,23; H 11,77
 Найдено $MR = 66,02$
 $C_{15}H_{24}|=2$. Вычислено $MR = 66,13$

3) Палюстрол (4 г.) в растворе 2,4 мл 33% HCl в 16 мл абсолютного спирта при нагревании до помутнения и ясного образования двух слоев образует углеводород, идентичный палюстрену. Дегидрирование палюстрена с селеном, аналогично ранее описанной методике⁽¹⁾, приводит к образованию азулена, темногольчатый пикрат которого имеет т. пл. $118 - 119^\circ$ (из спирта). Пикрат дает депрессию с пикратом ледазулена. Пикрат палюстразулена был разложен перегонкой с паром в присутствии щелочи. Выделенный азулен фиолетового цвета перегнан с паром и в вакууме. Т. кип. $133 - 137^\circ$ (3 мм); $d_{20}^{20} = 0,9747$.

Найдено %: C 90,71, 90,69; H 9,34, 9,35
 $C_{15}H_{18}$. Вычислено %: C 90,9; H 9,1

Поступило
 14 IV 1948

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ Н. П. Кирьялов, ЖОХ, 13, 3, 145 (1943). ² E. Gilde meister u. Fr. Hoffmann, Die Aetherischen Oele, 3, 573 (1931). ³ O. Diels u. K. Alder, Ann., 470, 65 (1929). ⁴ M. C. J. Enklaar, Rec. Trav. Chim., 26, 157 (1907). ⁵ Hasebe Noboru, J. Chem. Soc. Japan, 64, 1041 (1943) (по Chem. Abstr., 41, 3586 (1947)).