

МИНИСТЕРСТВО ЗДРАВООХРАНЕНИЯ УССР

---

ТРУДЫ  
ХАРЬКОВСКОГО  
ГОСУДАРСТВЕННОГО  
ФАРМАЦЕВТИЧЕСКОГО ИНСТИТУТА

ВЫПУСК I

*ПОСВЯЩАЕТСЯ 40-летию ВЕЛИКОЙ ОКТЯБРЬСКОЙ  
СОЦИАЛИСТИЧЕСКОЙ РЕВОЛЮЦИИ*

ХАРЬКОВ 1957

## ХРОМАТОГРАФИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ АНИСОВОГО МАСЛА

*И. М. ПЕРЦЕВ*

Эфирные масла или их отдельные компоненты, применяемые в парфюмерии, фармации, пищевой и ликерно-водочной промышленности, должны иметь приятный запах и вкус свежего масла, что не всегда возможно при фракционированной перегонке, немислимой без термической обработки. Последняя ведет к всевозможным химическим превращениям входящих компонентов, а следовательно, и к изменению запаха и вкуса масла. Кроме этого, способом фракционированной разгонки эфирного масла не удается получить вещества в чистом состоянии. Те вещества считаются чистыми, которые перегоняются в интервале 2—3°, а это дает право предполагать, что там имеется смесь изомеров, гомологов и примеси других веществ, имеющих близкую температуру кипения.

Развитие хроматографического метода дает возможность сравнительно легко и полно разделить самые разнообразные вещества, даже изомеры и гомологи, избежав нагревания эфирного масла.

В последнее время хроматографический метод выделения и разделения веществ, созданный в 1903 году М. С. Цветом, прочно завоевал всеобщее признание и широко используется как в лабораторной практике, так и в самых разнообразных отраслях промышленности [1]. Следует отметить и то, что хроматографический метод исследования еще не применялся к полному анализу эфирных масел.

В иностранной литературе имеются лишь отдельные работы по исследованию некоторых компонентов, входящих в состав эфирных масел, методом хроматографического анализа [2, 3, 4]. В отечественной литературе работ по хроматографическому анализу эфирных масел нами не найдено.

Настоящая работа посвящена разработке количественного и качественного анализа методом хроматографии основных компонентов эфирного анисового масла, которое имеет широкое применение в медицинской практике [5].

Эфирное анисовое масло, взятое для исследования, представляло собой при обыкновенной температуре (20°) бесцветную, сильно преломляющую жидкость с характерным запахом и сладким вкусом. На холоду застывало в снежно-белую кристаллическую массу, плавящуюся в интервале 16—20°.

Разделение эфирного масла на отдельные компоненты возможно путем хроматографирования на селикагеле. Выбор адсорбента имеет решающее значение для работы. Так, четыре испытанные нами образца селикагелей, полученные из Воскресенского химкомбината, оказались непригодными для наших целей.

Адсорбент, применяемый для хроматографического разделения эфирного анисового масла, получался путем обработки 10-проц. раствора кремневокислого натрия крепкой соляной кислотой. Выпавший гель кремневой кислоты отсасывался, сушился на электрической песчаной бане, тщательно измельчался и просеивался через сито № 125 (2500 отверстий в 1 см<sup>2</sup>).

Проведенные нами опыты показали, что наилучшими растворителями для разделения эфирного масла являются *n*-гексан или же петролейный эфир с т. кип. 50—70°, освобожденные от растворимых в них флуоресцирующих веществ.

Из полученного таким образом адсорбента готовилась суспензия в петролейном эфире, которая после перемешивания переносилась в колонку и уплотнялась под давлением азота в 35—45 см рт. ст. На заполнение хроматографической колонки обращалось большое внимание, так как от этого зависит полнота разделения масла. Высота адсорбента в колонке была 3,5—4 см, что было достаточным во всех случаях разделения. Диаметр колонки зависит от количества взятого масла. Хорошее разделение происходит в тех случаях, когда на 1 г масла берется колонка с диаметром 1,5 см.

Навеска эфирного масла аниса растворялась в равном количестве растворителя, и раствор пропусклся через колонку с последующим размыванием равным количеством чистого растворителя.

В ультрафиолетовом свете было отчетливо видно пять зон различных по интенсивности в окраске и высоте; измеряя высоту каждой зоны, можно было судить о примерном количестве каждого компонента масла на основании предварительного изучения зависимости высоты зоны данного компонента от его концентрации (см. табл. 1).

Фракционирование компонентов эфирного масла возможно не только благодаря свечению зон в ультрафиолетовом свете, но и по окраске элюата, что дает возможность еще более точно отбирать фракции компонентов, входящих в состав эфирного масла.

В результате хроматографического разделения эфирного масла получены фракции по различной окраске элюата. Они идентифицировались следующим образом.

Таблица 1

## Результаты определений компонентов анисового масла методом хроматографии

№№ пп	Окраска зоны в УФ-свете	Высо- та зоны в мм	Окраска элюата в УФ-свете	Название компонента	Примечание
1	темно-фиолетовая	5	слабая синяя	метилха- викол	
2	яркая светло-фио- летовая	10	яркая голубая	анетол	
3	зеленоватая	1,5	зеленоватая	анискетон	при обычном освещении — зеленоватая
4	темно-серая с си- ним оттенком	1	сероватая	анисальдегид	
5	коричневая с уз- кой желтой по- лосой	1	коричневая мас- лообразная жид- кость		

Элюат первой фракции в ультрафиолетовом свете имел слабо-синюю флуоресценцию и после улетучивания растворителя представлял собой прозрачную бесцветную жидкость, не кристаллизующуюся на холоду, с коэффициентом преломления  $n_D^{20}$  1,5231. Получено производное, характерное для метилхавикола (гомоанисовая кислота с т. пл.  $85^\circ$ ).

Элюат второй фракции имел ярко-голубую флуоресценцию в ультрафиолетовом свете и после улетучивания растворителя представлял собой бесцветную прозрачную жидкость, которая полностью закристаллизовывалась на холоду, имел коэффициент преломления  $n_D^{20}$  1,5578 и температуру плавления  $= 22,5^\circ$ . Из фракции были получены производные, характерные для анетола (анетолдибромид с т. пл.  $67^\circ$ , моноброманетолдибромид с т. пл.  $107^\circ$ ).

Элюаты других фракций анискетона, анисового альдегида были получены в незначительных количествах, поэтому соответствующие фракции нескольких опытов сливались вместе и подвергались анализу: для анискетона был получен семикарбазон с т. пл.  $185^\circ$ , для анисового альдегида семикарбазон с т. пл.  $240^\circ$ , что соответствует литературным данным. Анисовая кислота вымывалась из колонки абсолютным этиловым спиртом и представляла собой бесцветные игольчатые кристаллы (в ультрафиолетовом свете — желтые) с т. пл.  $184^\circ$ .

В дальнейшей работе была сделана попытка установить зависимость влияния условий хранения на состав эфирного масла.

Хроматографическому анализу подвергалось эфирное анисовое масло двух образцов. Эфирное масло, полученное из урожая

семян 1954 года, но которое хранилось в надлежащих условиях и не потеряло свойства кристаллизоваться.

Вторым образцом для исследования взято масло этой же партии, но подвергшееся воздействию света и воздуха, потерявшее свойство кристаллизоваться в результате образования продуктов полимеризации (фотоанетол) и окисления (анисовая кислота, анисовый альдегид).

При этом было установлено, что в зависимости от условий хранения эфирного масла изменяются физические свойства масла (коэффициент преломления, см. табл. 2), а также состав (см. табл. 3).

Таблица 2

1. Анетол, полученный из образца № 1 . . .  $n_D^{20} = 1,5556$
2. » » » » № 2 . . .  $n_D^{20} = 1,5532$

Таблица 3

Таблица данных по хроматографическому разделению двух различных образцов эфирного анисового масла

№№ образцов	№№ фракций	Окраска зоны в УФ-свете	Высота зоны (в мм)	Окраска фракций в УФ-свете	Окраска фракций (элюата) при обыкновен. свете	Название компонентов
I	1	Темно-фиолет.	5	синеватая	бесцветная	метилхавикол
	2	Светло-фиолет.	10	ярко-голубая	»	анетол
	3	Слабая зеленая	1,5	зеленоватая	зеленоватая	анискетон
	4	Серая с синим оттенком	1	—	—	анисовый альдегид
	5	Коричневая с узкой желтой полосой	1,5	—	—	смолистые и др. вещества
II	1	Темно-фиолет.	4,5	синеватая	бесцветная	метилхавикол
	2	Светло-фиолет.	8	ярко-голубая	»	анетол
	3	Зеленая	2,5	зеленоватая	зеленоватая	анискетон
	4	Серая с синим оттенком	2	слабосиневатая	бесцветная	анисовый альдегид
	5	Коричневая с узкой желтой полосой	2,5	коричневые капельки масла	коричневая	смолистые и др. вещества

Примечание. Во всех опытах бралось одинаковое количество масла (1 г).

Из таблицы 4 видно, что от условий хранения состав масла резко изменяется в сторону накопления окисленных составных частей его, которые и придают ему характерную (зеленоватую) окраску и запах.

## Выводы

1. Разработана методика качественного и количественного анализа эфирного анисового масла хроматографическим методом.
2. Проведено разделение эфирного анисового масла на отдельные компоненты методом хроматографии. Для выделенных компонентов получены характерные производные.
3. Установлено, что в зависимости от условий хранения эфирного анисового масла изменяются его физико-химические свойства и состав за счет образования продуктов окисления и полимеризации.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Свешников Б. Я., Приложение к книге М. С. Цвета «Хроматографический адсорбционный анализ», изд. АН СССР (1946).
  2. Bryant L. H., Nature, Vol. 175, No. 4456, p. 556 (1955).
  - Reitsema R. H., Anal. Chem., Vol. 26, No. 6, p. 960 (1954).
  3. Clavet E. E., Montes A. L., Assoc. bioquim. Argentina, Vol. 41, No. 2, p. 99 (1953).
  - Narodny Leo H., Perfum. and Essent. Oil. Rec., Vol. 44, No. 8, p. 282 (1953).
  4. Reitsema R. H., J. Amer. Pharm. Assoc. Scint. Ed., Vol. 43, No. 7, p. 414 (1954).
  5. Российский Д. М. Отечественные лекарственные растения и их врачебное применение, Медгиз, 1944.
-