

## HIDROCARBURILE MONOTERPENICE DIN FRUCTELE DE ANGELICA ARCHANGELICA L.

Ilona Kiss, I. Oprean, O. Contz, G. Rácz

*Angelica archangelica* L. este o specie declarată monument al naturii și ocrotită de lege în țara noastră (6).

Începînd din 1954 este cultivată în Grădina de plante medicinale și aromatice a Facultății de farmacie din Tîrgu Mureş.

Pentru obținerea industrială a uleiului volatil din *Angelica archangelica* L. se utilizează de obicei rădăcinile plantei. Acestea pot fi recoltate, abia la sfîrșitul celui de-al doilea an de vegetație.

Pentru acest considerent ne-am îndreptat atenția asupra fructelor, a căror utilizare pentru obținerea uleiului a fost preconizată de E. Kopp (3).

Uleiul volatil obținut din această plantă conține în afară de mari cantități de felandrene (pînă la 90%) și alți compuși terpenici (1, 4, 7).

Cercetări anterioare efectuate de unii dintre noi, la probe de ulei volatil, obținut din diferite părți ale plantei, au confirmat faptul că uleiul din rădăcini are o compoziție asemănătoare cu cel din fructe, deci acesta va putea fi utilizat ca materie primă în locul rădăcinilor (5).

Unii autori afirmă că în uleiul volatil de *Angelica archangelica* L. studiat (7) componentul principal este constituit din alfa-felandren (figura nr. 1).

În uleiul volatil din fructe am identificat, pe baza timpilor de retenție din literatura de specialitate, atât alfa-cit și beta-felandren, ultimul reprezentînd componentul principal al produsului cercetat (5).

Pentru a confirma această constatare, ne-am propus să stabilim identitatea componentului principal, al uleiului volatil obținut din fructe, și cu ajutorul informațiilor furnizate de spectrele de masă și de rezonanță magnetică de  $^{13}\text{C}$  ale acestuia. Pentru analiza calitativă și cantitativă am utilizat cromatografia în fază gazoasă.

Cantitățile necesare determinărilor spectrale ale componentului principal, le-am obținut prin izolarea acestuia cu ajutorul cromatografiei preparative în fază gazoasă.

### Partea experimentală

#### 1. Obținerea uleiului volatil

Uleiul volatil s-a obținut prin distilare cu vapori de apă din fructele recoltate de la plante cultivate în Grădina de plante medicinale și aromatice a Facultății de farmacie Tîrgu Mureş, obținînd 1,23 ml ulei volatil din 100 g fructe.

#### 2. Cromatografia în fază gazoasă (analitică și preparativă)

Aparat: Carlo Erba, model FRACTOVAP 2400 T; detector cu ionizare în flacără, hidrogen (24 ml/min.) aer (300 ml/min.) coloană dublă de sticlă (2 m × 2 mm), Carbowax (20 M) 10% pe Chromosorb W A W-HMDS

60—80 mesh; temperatura de injecție 250 °C; temperatura detectorului 300 °C; programare 60—180 °C (6 minute) cu 10°/minut; atenuare 10<sup>2</sup>×128; volumul probei 0,05 microlitri ulei volatil; viteza hirtiei 30 inch/oră.

Identificarea s-a făcut pe baza timpilor de retenție. Rezultatele sînt date în tabelul nr. 1.

Pentru obținerea componentului principal am utilizat același aparat prevăzut cu dispozitivul necesar pentru separări cantitative, pornind de la cantități adecvate de ulei volatil.

### 3. Determinarea spectrului de masă al componentului principal

Aparat: Varian, model MAT—311 cuplat cu un cromatograf în fază gazoasă; gaz purtător heliu la 2,6 atm.; coloană 3,5 mx 2 mm, temperatura coloanei 60 °C, temperatura de injecție 200 °C, energia sursei de electroni 70 eV. Picurile mai importante obținute și abundențele relative sînt redade în tabelul nr. 2.

### 4. Determinarea spectrului de rezonanță magnetică de <sup>13</sup>C

Aparat: Brücker, model SPECTROSPIN-WP—60. Determinările s-au efectuat la 15 MHz cu o soluție de felandren: 35 % în CDC1<sub>3</sub>.

## Rezultate și discuții

După cum se constată din tabelul nr. 1, compusul avînd același timp de retenție ca beta-felandrenul, reprezintă 80,41 % din uleiul volatil din fructele de *Angelica archangelica* L.

Tabelul nr. 1

Hydrocarburile terpenice identificate cu ajutorul cromatografiei în fază gazoasă în uleiul volatil obținut din fructele de *Angelica archangelica* L.

Compusul avînd același timp de retenție ca: % în uleiul analizat

alfa-pinenul	8,34
mircenul	0,24
camfenul	0,36
beta-pinenul	0,78
alfa-felandrenul	3,65
beta-felandrenul	80,41
alfa-terpinenul	0,60
neidentificat	5,62

100,00

Menționăm că în uleiul obținut din fructele recoltate în 1976 beta-felandrenul a reprezentat 87,40 % și că toate celelalte terpenoide cu excepția d-camfenului au fost și ele prezente în acest ulei.

Tabelul nr. 2

Picurile mai importante și abundențele relative ale acestora care apar în spectrul de masă al componentului principal (cu timpul de retenție corespunzător beta-felandrenului)

m/e	93	77	91	79	136(M)	41	94	28	39	78
I %	100	37	34	25	24	29	19	17	16	13

Din tabelul nr. 2 reiese că masa moleculară a componentului principal 136 este identică cu aceea a beta-felandrenului. Comparînd însă spectrul de masă a componentului principal cu spectrele de masă atribuite beta-felandrenului și altor terpeni ciclici cu  $M_r=136$  (alfa-felandren, sabinen și terpinen), am constatat că există o asemănare între spectrul produsului analizat de noi și cel al beta-felandrenului dar și unele mici asemănări cu spectrul alfa-felandrenului.

Pentru înlăturarea oricărui dubiu, am determinat spectrul de rezonanță magnetică de  $^{13}\text{C}$ .

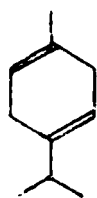
În spectrul de rezonanță magnetică de  $^{13}\text{C}$  au apărut 10 semnale, corespunzătoare deplasărilor chimice produse de cei 10 atomi de carbon din moleculă. Pentru atribuirea acestor semnale am calculat deplasările chimice teoretice ale fiecărui atom de carbon din beta-felandren precum și din alfa-felandren, sabinen și terpinen. Am constatat că valorile obținute experimental de noi coincid cu valorile calculate teoretic pentru deplasările chimice ale nucleelor de  $^{13}\text{C}$  din molecula beta-felandrenului.

Valorile deplasărilor chimice din spectrul RM  $^{13}\text{C}$  și atribuirea acestora sînt redată în tabelul nr. 3.

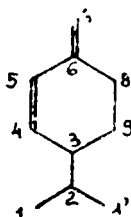
Tabelul nr. 3

Deplasările chimice ale nucleelor de  $^{13}\text{C}$  (ppm) și atribuțiile date acestora pentru atomii de carbon din molecula componentului principal

Valoarea deplasărilor chimice (ppm)	Atribuția
19,8	(1')
20,0	(1)
26,2	(2)
30,7	(9)
32,5	(8)
42,5	(3)
110,7	(7)
130,7	(4)
135,0	(5)
144,7	(6)



alfa-felandren



beta-felandren

Din figura nr. 1 (formula beta-felandrenului) se observă că cel mai dezecranat atom este  $\text{C}_6$  datorită participării sale la o dublă legătură. Deplasarea chimică  $\delta = 144,7$  ppm atribuită lui  $\text{C}_6$  confirmă această structură caracteristică numai beta-felandrenului.

## Concluzii

Compusul principal din uleiul volatil al fructelor de *Angelica archangelica* L., separat prin cromatografie în fază gazoasă preparativă și identificat cu ajutorul spectrelor de masă și de rezonanță magnetică de  $^{13}\text{C}$  este beta-felandrenul.

## Bibliografie

1. *Baerheim Svendsen A., Karlsen J.*: *Planta Medica* (1966), 14, 376;
2. *Benigni R., Capra C., Cattorini P. E.*: *Piante medicinale, chimica, farmacologia e terapia. Inverni Della Beffa*, Milano, vol. I, 1962, 83;
3. *Kopp E.*: *Pharm. Zentralh.* (1928), 69, 353;
4. *Parczewski A.*: *Dissertat. Pharmac.* (1963), 15, 36;
5. *Rącz G., Tiböri G., Csedö C., Kiss Ilona*: *Revista medicală* (1978), 24, 10;
6. *Ștefureac I. Tr.*: *Plantele ocrotite și rarități în flora României*, în: *Flora Republicii Socialiste România*, vol. 13. Editura Academiei, București, 1976;
7. *Szepczynska K.*: *Farmacija Polska* (1976), 32, 833.

*Sosit la redacție: 19 septembrie 1981*

*Ilona Kiss, I. Oprean, O. Contz, G. Rącz*

### MONOTERPENES OF ANGELICA ARCHANGELICA L. FRUIT

Terpenic hydrocarbons constitute about 95% of the volatile terpenes from *Angelica archangelica* L. fruit. The monoterpene hydrocarbons identified by GL-chromatography include: alpha-pinene, myrcene, beta-pinene, d-camphene, alpha-phellandrene, alpha-terpinene and beta-phellandrene. The beta-phellandrene concentration identified by mass spectrometry and  $^{13}\text{C}$  — nuclear magnetic resonance was about 80 per cent of the volatile fraction.