

УДК 668.52:581.135.5:582.912.4

ХИМИЧЕСКИЙ СОСТАВ ЭФИРНОГО МАСЛА БАГУЛЬНИКОВ© Н.И. Белоусова,^a В.А. Хан,^b А.В. Ткачёв^{b,в*}^a Сибирский медицинский университет, Томск, 634050 (Россия)^b Новосибирский институт органической химии им. Н.Н. Ворожцова СО РАН
Проспект Академика Лаврентьева, 9, Новосибирск, 630090 (Россия)^в Новосибирский государственный университет, кафедра органической химии
Ул. Пирогова, 2, Новосибирск, 630090 (Россия) e-mail: atkachev@nioch.nsc.ru

В обзоре освещено современное состояние исследований эфирного масла четырех видов багульника, произрастающих на территории России (багульника болотного – *Ledum palustre* L., багульника стелющегося – *Ledum decumbens* (Ait.) Lodd. ex Stend., багульника-подбела – *Ledum hypoleucum* Kom и багульника крупнолистного – *Ledum macrophyllum* Tolm.), приведены данные по химическому составу эфирного масла, полученного из багульников, собранных в различных регионах Сибири и Дальнего Востока. Проведен сравнительный анализ состава эфирного масла багульников разных видов и произрастающих в различных регионах.

Авторы благодарят Конкурсный центр фундаментального естествознания при Санкт-Петербургском университете (грант “Изучение летучих терпеноидов полезных растений Сибири и Дальнего Востока”)

Оглавление:

Биологическая активность эфирного масла багульника	6
Систематика рода <i>Ledum</i> L.	7
Степень химической изученности эфирных масел <i>Ledum</i> L.	8
Терпеноиды эфирного масла <i>L. palustre</i> L. из южных районов Томской области	15
Химическая изменчивость эфирного масла багульника болотного, произрастающего в Томской области	15
Состав эфирного масла <i>Ledum palustre</i> L. из Забайкалья	22
Состав эфирных масел багульников Сибири и Дальнего Востока	22
Сравнительный анализ и особенности терпеноидного состава эфирного масла багульников	28
Кислоты и фенолы эфирных масел багульников	31
Литература	33

Детальное исследование метаболитов растений является исключительно важной задачей, так как позволяет выявить химические вещества (или комплексы веществ), которые обуславливают те или иные полезные свойства растений. На территории Сибири и Дальнего Востока произрастает огромное число весьма интересных растений, полезные свойства которых издавна используются народной медициной. Вместе с тем, с химической точки зрения многие из этих растений изучены лишь поверхностно, хотя очевидна необходимость получения исчерпывающих сведений о составе вторичных метаболитов, и в особенности, это касается тех растений, которые издавна используются в народной медицине.

* Автор, с которым следует вести переписку.

Одно из интереснейших растений умеренного пояса – багульник. Наиболее широко на территории Сибири и Дальнего Востока распространен багульник болотный (*Ledum palustre L.*), отвар из которого в официальной медицине применяют как отхаркивающее средство. Народная медицина использует разные виды багульника для лечения ряда заболеваний органов дыхания, желудочно-кишечного тракта, хронических кожных заболеваний, гипертонии, ревматизма, гельминтозов и др. Одурманивающий запах, образующийся при сжигании листьев и вызванный резким испарением летучих терпенов, издавна использовался малыми народностями Сибири и Дальнего Востока как психоактивное, анальгетическое и наркотизирующее средство [1].

Биологическая активность эфирного масла багульника

Широкое использование эфирных масел в медицине обусловлено наличием в них биологически активных компонентов, которые обладают антимикробными, антифунгальными, гипотензивными, цитотоксическими и противовоспалительными, рострегулирующими, инсектицидными и другими важными свойствами. Весьма большие возможности применения в медицине имеет багульник болотный. В нем обнаружен целый комплекс биологически активных соединений: дубильные вещества, кумарины, флавоноиды, фенолы, фенолокислоты, катехины, микроэлементы, аскорбиновая кислота, тритерпеноиды и фитостерины [2]. Наибольший интерес, однако, вызывает изучение биологической активности эфирного масла багульника болотного. В первую очередь следует обратить внимание на возбуждение им центральной нервной и сердечно-сосудистой систем и противопаразитарные свойства. С.Д. Троценко установил [3], что эфирное масло багульника болотного из Иркутской области усиливает диурез, при внутривенном введении возбуждает дыхание и снижает кровяное давление в острых и хронических опытах от 8.2 до 87.5%. При этом эфирное масло в концентрации 1:10 угнетает изолированное сердце лягушки, в концентрациях от 1:50000 до 1:500000 замедляет ритм сердечных сокращений, в разведении 1:1000000 – не действует. Эфирное масло багульника болотного из Якутии вызывает сначала угнетение работы сердца лягушки, затем – кардиотонический эффект [4]. Отмечено бронхолитическое и умеренное коронароритическое действия эфирного масла багульника болотного из Новосибирской области [5]. Учитывая успешное лечение багульником хронических легочных заболеваний – бронхитов, бронхиальной астмы и др. [6], было изучено противокашлевое действие эфирного масла этого растения, которое, как показали опыты на морских свинках [7], связано с наличием в эфирном масле сесквитерпенового спирта ледола (146). Препарат "Ледин" [8] обладает хорошо выраженным противокашлевым действием. Изучено сосудорасширяющее действие ледола (146). При внутривенном введении собакам ледол (146) тонизирует сосуды, повышает кровяное давление [9], поэтому наибольший гипотензивный эффект наблюдается у багульников, содержащих в эфирном масле минимальное количество ледола (146). Хороший терапевтический эффект при высушивающем характере действия дают 10%-ные растворы эфирного масла и ледола (146) в льняном масле при острых гриппозных ринитах [10]. Ледол (146) обладает также инсектицидным действием [10]. Эфирное масло багульника болотного из Иркутской области оказывает губительное влияние на простейших и червей [11], что, по-видимому, объясняет применение багульника в народной медицине как инсектицидного [12] и антигельминтного [13] средства.

Трава багульника обладает фитонцидной активностью [14, 15], а эфирное масло, в особенности его кислотно-фенольная фракция и конденсационная вода (так называемое *вторичное эфирное масло*) – сильным протистотоксическим действием [16, 17]. Фитонциды багульника активны в отношении золотистого стафилококка и кишечной палочки [18], по другим данным [19] багульник болотный фитонцидной и антимикробной активностью к этим микроорганизмам не обладает.

У эфирного масла багульника болотного и других видов багульника, произрастающих на территории Сибири и Дальнего Востока, выявлена выраженная антимикробная активность в отношении стафилококка, листерии, сенной и дизентерийной палочек [20]. При острых воспалительных реакциях эфирные масла багульников и их терпеновые фракции препятствуют развитию сосудистых нарушений и связанных с ними экссудативных явлений [21].

Эфирные масла других видов багульника, по мнению некоторых авторов [22, 23], имеют свойства, аналогичные свойствам эфирного масла багульника болотного.

Из приведенных выше данных следует, что эфирные масла багульников содержат ценные биологически активные компоненты и могут использоваться в практике здравоохранения, однако выявление биологической активности эфирных масел должно сопровождаться детальным исследованием их состава, выделением и изучением свойств отдельных компонентов.

Во всех перечисленных выше работах упоминается эфирное масло как таковое и идет речь о его биологических свойствах. Однако, как правило, полностью отсутствуют данные о химическом составе того образца, с которым проводились те или иные испытания. Вместе с тем, на химический состав, являющийся важнейшей характеристикой эфирного масла, зачастую внимания не обращается. А именно состав эфирного масла определяет все его полезные свойства. Состав масла из багульника – как, впрочем, и многих других эфирных масел – непостоянен и зависит от множества факторов: условий произрастания растений, сроков заготовки сырья и условий хранения, способа получения эфирного масла и т.п. Помимо этого возможна внутривидовая химическая изменчивость, характерная для многих растений.

Систематика рода *Ledum* L.

Род *Ledum* L. относится к семейству Вересковых (*Ericaceae*) и насчитывает 10 видов, распространенных в основном в арктической и субарктической зонах северного полушария [24]. На территории России произрастают 4 вида багульника [2]: багульник болотный – *Ledum palustre* L., багульник стелющийся – *Ledum decumbens* (Ait.) Lodd. ex Stend., багульник-подбел – *Ledum hypoleucum* Kom и багульник крупнолистный – *Ledum macrophyllum* Tolm. Из них только багульник болотный широко распространен на территории европейской части России, а также в Сибири и на российском Дальнем Востоке. Ввиду значительных запасов его промышленная заготовка возможна в Тюменской [25], Свердловской [26], Томской [27, 28, 29], Иркутской и Читинской [30], Сахалинской [31] и, по-видимому, в некоторых других областях. Багульник стелющийся встречается в Восточной Сибири (Якутия, Таймыр, Ямал), на Чукотке, Камчатке, в северной части острова Сахалин; багульник-подбел и багульник крупнолистный – в Амурской области и на острове Сахалин [32].

Ledum palustre L. является полиморфным видом, у которого выделяют 4 разновидности [33]: обыкновенную – *Ledum palustre* L. var. *palustre* (var. *Vulgare* Lebed.), широколистную – *Ledum palustre* L. var. *dilatatum* Wahlb., узколистную – *Ledum palustre* L. var. *angustum* E.Busch, неопушенную – *Ledum palustre* L. var. *glabratum* Kryl. Разновидность широколистная распространена в Финляндии, Швеции, а в России – на севере европейской части, в бассейне р. Обь, Алтайском, Приморском и Хабаровском краях, разновидность узколистная – в основном в Восточной Сибири (Соха-Якутия, Бурятия) [33, 34, 35]. По-видимому, ареалы всех разновидностей багульника болотного перекрываются, так как на территории Томской области, к примеру, были обнаружены все 4 разновидности [36].

Необходимо отметить, что до сих пор суждения ботаников в области систематики рода *Ledum* L. являются чрезвычайно противоречивыми. Так, Ворошилов считает, что *Ledum macrophyllum* Tolm. является синонимом *Ledum hypoleucum* Kom., и что на Южном Сахалине и южной части Курильских островов

растёт только один вид багульника – багульник-подбел [37]. Его мнение поддерживают Мазуренко и Хохряков, которые полагают, что никаких различий между двумя указанными выше видами нет, кроме характера опушения [38]. А этот признак является относительным, поскольку почти всегда среди рыжего опушения встречается некоторое количество белых волосков и наоборот. В Нижнем Приамурье произрастают смешанные популяции бело- и рыжеопушенных форм без каких-либо различий в их биоморфах. Караваев, напротив, среди растений рода *Ledum L.*, произрастающих в Якутии, выделяет *Ledum macrophyllum Tolm.*, *Ledum decumbens (Ait) Small* и *Ledum palustre L.*, причем к последнему виду относит побеги с рыжим и беловатым опушением [39].

Особенно неясным остаётся вопрос о видах багульника и внутривидовых таксонах *Ledum palustre L.*, произрастающих на острове Сахалин. Многообразие встречающихся здесь форм багульника в свое время привлекало к себе внимание японских ботаников, которые, по мнению Толмачева [35], не разобрались в видовом многообразии сахалинских багульников, а свели все имеющиеся на острове формы к разновидностям *Ledum palustre L.* Так, Сугавара [40] выделил 8 разновидностей: *var. dilatatum Wahlb.*, *var. maximum Nakai*, *var. nipponicum Nakai*, др. В то же время, сравнив описание *Ledum palustre L. var. nipponicum Nakai* [41] и области его распространения [42] с *Ledum hypoleucum Kom.*, Мазуренко и Хохряков [38] считают их идентичными.

По-видимому, в связи с большим разнообразием форм багульников и трудностями, связанными с их систематической принадлежностью, для однозначного решения вопроса о статусе вида и внутривидовых таксонов растений рода *Ledum L.*, наряду с эколого-географическими, анатомо-морфологическими, цитологическими, палинологическими, физиологическими и биохимическими признаками следует использовать и такой химический признак, как состав эфирного масла [43, 44, 45].

Основу эфирного масла багульников, представляющих собой сложные смеси природных веществ, составляют моно- и сесквитерпеноиды [46, 47]. Поскольку терпеноидный состав растений отражает закономерности внутри- и межвидовой изменчивости химических признаков [48], интерес представляет также изучение биогенетической связи терпенов в эфирном масле багульников.

Степень химической изученности эфирных масел растений рода *Ledum L.*

Исследование эфирного масла багульника началось еще в 15 в. В 1496 г. было получено эфирное масло из сырья багульника болотного и было отмечено, что оно состоит из кристаллической и жидкой частей [49]. Аптекарь Грассман [50] в 1831 г. описал кристаллическую массу (*стеароптен*) и дал ей название *камфара багульника*.

Уже в XIX в. исследователи обратили внимание на изменчивый состав эфирного масла багульника. Так, Майснер [51] не обнаружил в масле кристаллической массы. Работы конца XIX и начала XX вв. были посвящены изучению состава *стеароптена*. В 1883 г. Ризца [52] установил его брутто-формулу – $C_{15}H_{26}O$, а позднее *стеароптен* получил название *ледола* [53]. Первую структурную формулу ледола (146) как трициклического сесквитерпенового спирта предложил в 1949 г. Кирьялов [54]; стереохимия соединения была установлена позже, в конце 50-ых гг. [55, 56]. Были разработаны также методы количественного определения ледола (146) в эфирном масле багульника болотного (по данным газожидкостной хроматографии) [57, 58] и в таблетках *ледина* (объемным методом) [59].

Ввиду сложного многокомпонентного состава жидкая часть эфирного масла багульника (*элеоптен*) долгое время не исследовалась. Лишь к середине этого столетия с развитием химии терпенов и применением для их изучения инструментальных методов исследования (различных видов хроматографии, масс-спектрометрии, инфракрасной и ультрафиолетовой спектроскопии, ядерного магнитного резонанса и

рентгеноструктурного анализа) стали возможными разделение и детальный анализ компонентов эфирного масла багульника.

Отечественным и зарубежным авторам, изучавшим состав эфирного масла багульников, удалось идентифицировать в них около полутора сотен компонентов. На рисунке 1 изображены структурные формулы органических соединений, найденных в разное время разными авторами в образцах эфирного масла багульников: алифатические производные (вещества **1-3** и насыщенные жирные кислоты), производные ароматического ряда (**4-12**), монотерпеноиды (**13-98**) и сесквитерпеноиды (**99-148**). Подобное деление на группы соединений в некоторых случаях условно, так как есть структуры, которые формально не являются терпенами (то есть не являются изопреноидами), но образуются из соответствующих терпенов в результате окислительных превращений. Например, соединения **50-53** образуются, по всей вероятности, при окислительной деструкции соединений *n*-ментанового ряда, поэтому они и помещены в одном ряду с ментановыми соединениями.

Эфирное масло багульника болотного из Ленинградской области, а затем из Саян в 50-60-е гг. изучил Кирьялов [60, 61]. Отметив различия в составе эфирного масла багульника из района Ленинграда и с острова Сахалин [62], автор предположил существование разновидностей *Ledum palustre* L. [61]. Позднее, при изучении эфирного масла багульника болотного из Саян Кирьяловым и Наугольной [60] выявлено, что при отсутствии заметных морфологических и анатомических различий между исследуемыми образцами и багульником из Ленинградской области, состав эфирных масел совершенно иной (преобладающими компонентами в образце эфирного масла из Ленинградской области являются мирцен (**13**), ледол (**146**) и палюстрол (**144**), в то время как в образце из Саян преобладают *n*-цимол (**38**), β -пинен (**88**) и гермакрон (**104**). В работе [63] отмечено, что для эфирного масла багульника болотного, произрастающего в европейской части России (от Прибалтики до Урала), характерен одинаковый качественный состав, что было подтверждено позже и другими исследователями [64, 65, 66].

Наиболее подробно состав эфирного масла багульника болотного, распространённого в европейской части России, изучила в конце 70-х гг. Н.С. Михайлова с соавторами [64, 67, 68]. В эфирном масле растений, собранных в Костромской области, было идентифицировано 8 веществ: мирцен (**13**), 2,6-диметил-1,5,7-октатриен-3-ол (**17**), лепалин (**23**) и лепалол (**24**), палюотрол (**144**), ледол (**146**) и циклоколоренон (**147**). Структура новых веществ - соединений **23** и **24**, а также нового для багульника циклоколоренона (**147**) установлена по спектральным данным [64, 68]. Главными компонентами эфирного масла являлись мирцен (**13**), ледол (**146**) и палюотрол (**144**).

В сибирских образцах багульника болотного Березовская с соавторами [69] идентифицировала 5 соединений: *n*-цимол (**38**), 1,8-цинеол (**55**), α -пинен (**87**), 3-карен (**94**) и камфен (**97**). Более детально терпеноидный состав эфирного масла растений, собранных в окрестностях Томска, изучен Клоковой с соавторами [46]. Исследователями выделено 17 веществ (**87, 88, 31, 61, 62, 57, 59, 96, 26, 42, 27, 141, 146, 144, 101, 99, 128, 129**). С помощью спектральных и хроматографических методов было установлено, что среди монотерпенов доминирующими являются соединения ряда *n*-ментана: лимонен (30), *цис*- и *транс*-*n*-мента-1(7), 8-диен-2-олы (**61** и **62**); среди сесквитерпенов – алло-аромадендрен (**141**), палюотрол (**144**) и ледол (**146**), содержание которого составляет всего 4%. Методом ГЖХ проведено сравнительное изучение эфирного масла багульника болотного, багульника-подбела, багульника крупнолистного и багульника стелющегося [70]. Выявлены 6 общих компонентов среди монотерпеноидов: **94, 38, 55, 87, 88, 31**; другие вещества не идентифицированы.

Сведения о содержании и динамике эфирного масла багульника болотного и ледола (**146**) в нем достаточно разноречивы. Исследования показали, что наибольшее содержание эфирного масла отмечается в

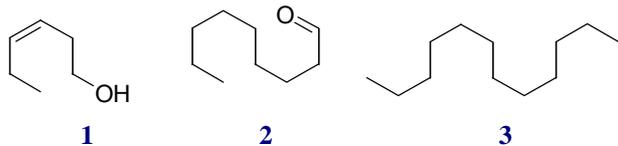
фазе цветения. В листьях первого года жизни – у растений, произрастающих в Карелии и Ленинградской области [71, 72]; после цветения – в Московской области [65]; в фазе начала плодоношения – в Центральной Якутии [73]; во время созревания семян – в Мурманской области и на севере Белоруссии [74], а также в Томской области [75]. Содержание эфирного масла в разных образцах багульника болотного колеблется в довольно широких пределах: от 0.1% до 7.5% [26, 57, 66, 74, 76, 77] и даже до 14.0% [78], что объясняется влиянием географического и экологических факторов (кислотность болотного субстрата, степень освещенности, увлажнения). Помимо этого, полученный разными авторами процент содержания эфирного масла может зависеть от условий высушивания и хранения травы до момента получения эфирного масла, что, как правило, не документируется во всех подробностях. Для сбора наиболее продуктивного в отношении эфирного масла сырья багульника болотного необходимо учитывать возрастное состояние растения, а также фитоценоотическую приуроченность. В условиях Томской области, например, рекомендуется проводить сбор парциальных побегов багульника болотного, произрастающего в сосняках и сфагновых березняках, на мезоолиготрофных сфагновых болотах и находящегося в зрелом и старом генеративных состояниях [29, 36, 75, 79, 80]. Прокошева [81] установила, что наибольшее количество эфирного масла накапливается в листьях багульника болотного в жаркое, сухое лето и на освещенных местообитаниях.

Значительное число исследований посвящено изучению содержания в эфирном масле ледола (146) [57, 82, 83]. Больше всего ледола (146) (до 41% по отношению к цельному эфирному маслу) накапливается в весенний и осенний периоды [84, 65, 66], а также при благоприятных погодных условиях вегетационного периода растений, произрастающих в затененных местообитаниях [81]. Сравнивая состав эфирного масла сибирско-дальневосточных видов багульника, Клокова и Кабанов [82] пришли к выводу, что наибольшее количество ледола (146) содержится в эфирном масле багульника крупнолистного из Приморского края.

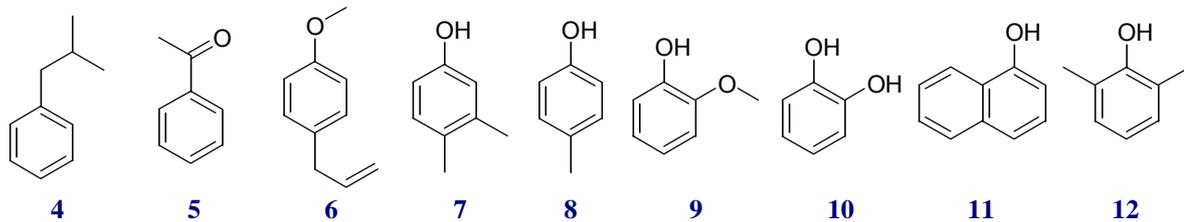
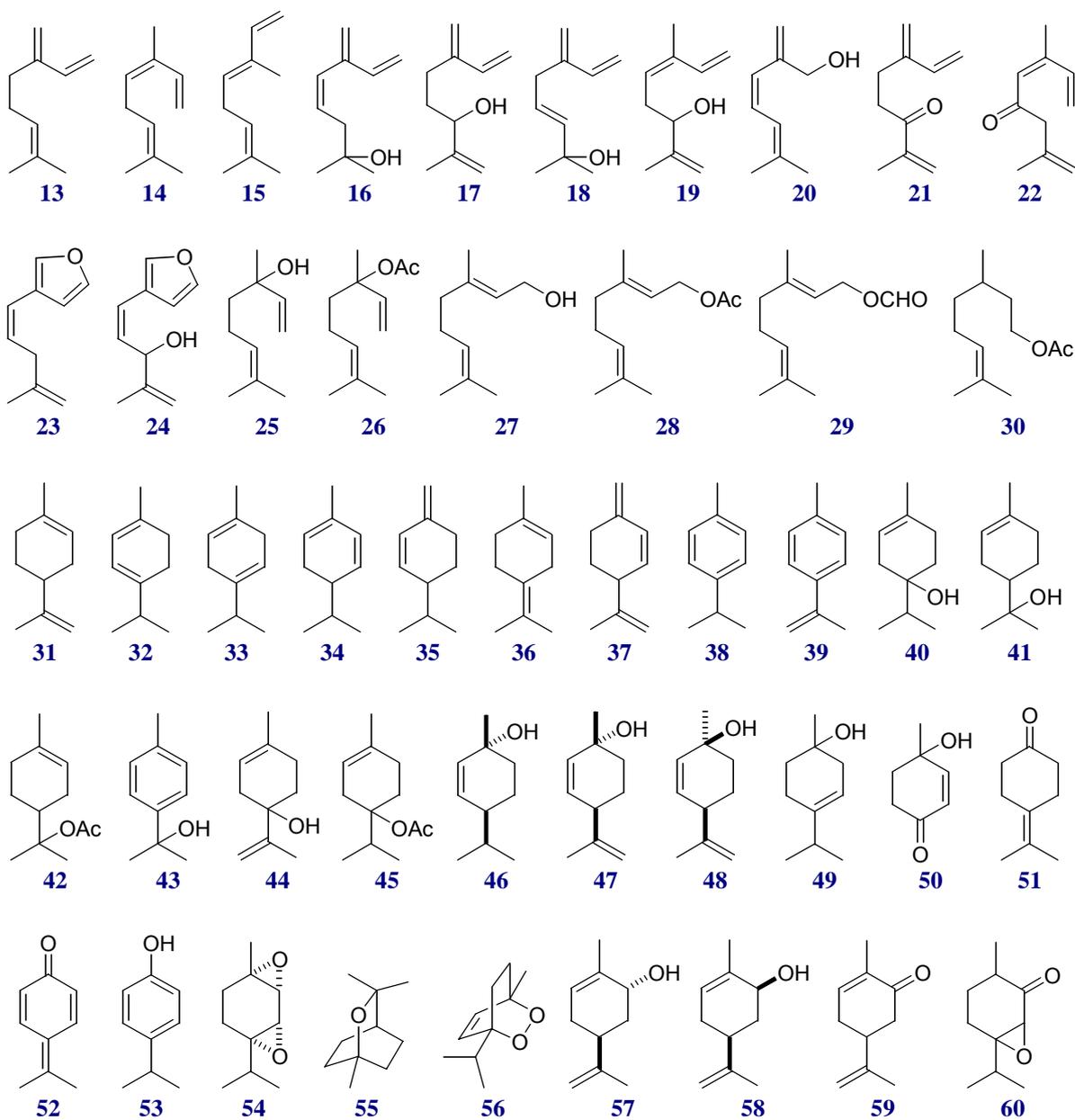
Изучению эфирного масла багульников посвятили свои работы ряд зарубежных авторов. Японский исследователь Нобору в 1943 г. впервые опубликовал данные по составу эфирного масла багульника болотного, произрастающего на Сахалине [62]. Основным компонентом из 4-х идентифицированных им веществ 28, 29, 38, 146 является *n*-цимол (38), отмечено малое количество ледола (146).

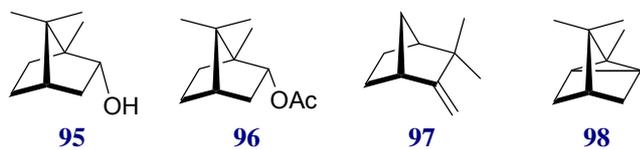
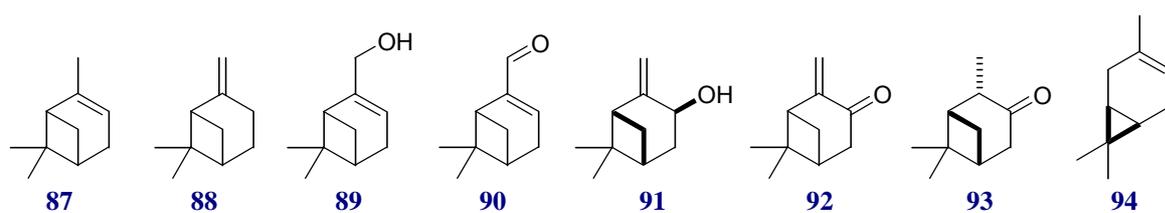
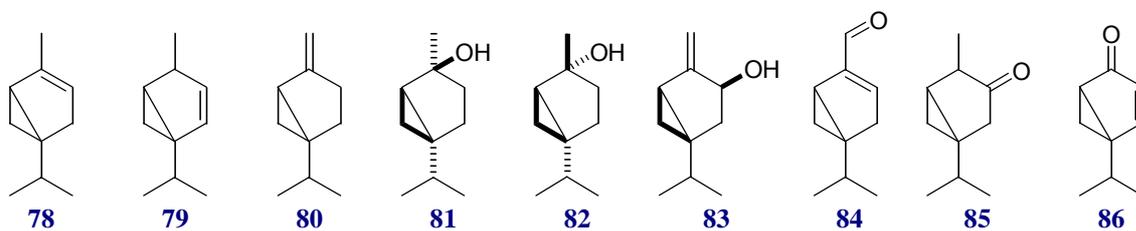
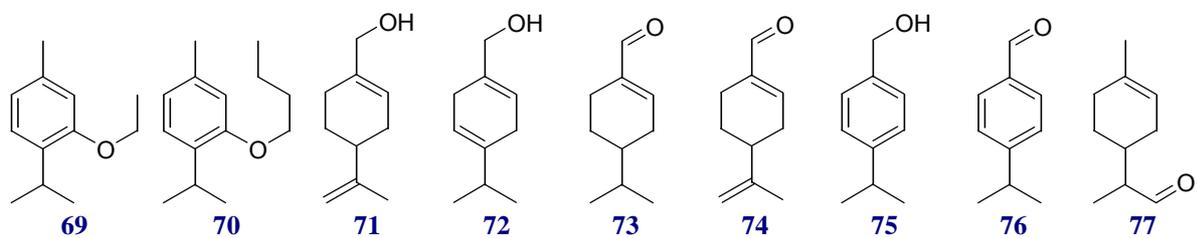
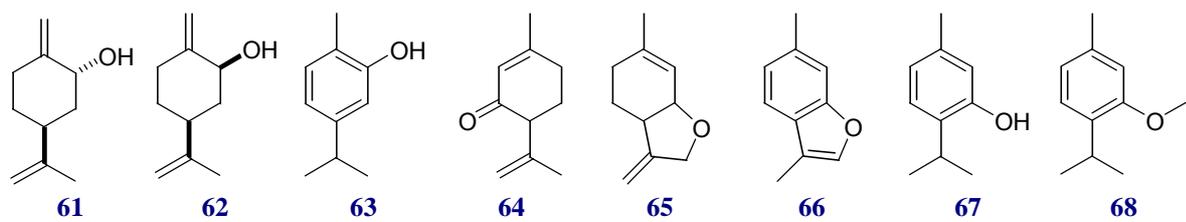
Шанц и Хилтунен [84] и они же совместно с Виден [85] из эфирного масла растений, собранных в Финляндии, выделили и идентифицировали 16 компонентов (соединения 13, 16, 18, 19, 20, 21, 22, 38, 101, 141, 143, 144 и 146) и отметили, что главным веществом эфирного масла, содержащегося в молодых листьях, является мирцен (13). В процессе развития растений его количество уменьшается, и к осени значительно возрастает содержание палюстрола (144) и ледола (146). Спектроскопическими методами авторами была установлена структура трёх выделенных из данного эфирного масла мирценовых производных: 2,6-диметилен-7-октен-3-она (21), (3*E*)- 2-метил-6-метилен-3,7-октадиен-2-ола (17) и 2-метилен-6-метил-5,7-октадиен-3-ола (19). Сравнивая состав исследованного эфирного масла с образцами эфирного масла из листьев *Ledum palustre L. ssp. groenlandicum (Oeder) Hult.* и листьев *Ledum palustre L. ssp. decumbens (Ait) Hult.*, собранных на Аляске, авторы [84] отметили существенные различия с ранее исследованными образцами. Авторы обнаружили соединения 31, 32, 33, 35, 38, 87, 88, 90, 96, 97, 101, 103, 104, 141. Главным компонентом эфирных масел указанных разновидностей является гермакрон (104), в то время как мирцен (13) отсутствует. Характерными разновидностями для эфирного масла могут служить, как считают исследователи, довольно большое количество миртеналя (90) и незначительное содержание борнилацетата (96).

Алифатические соединения:

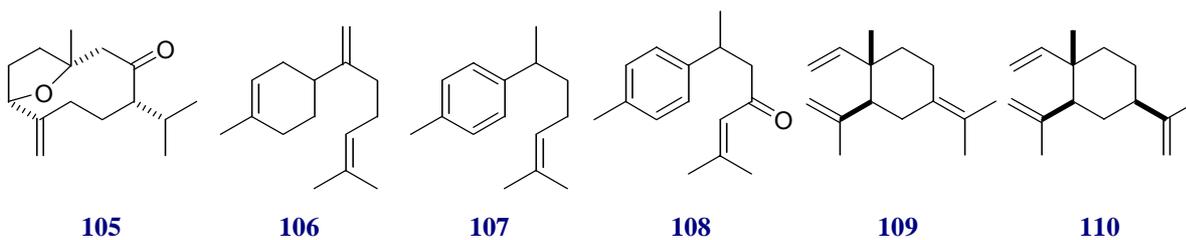
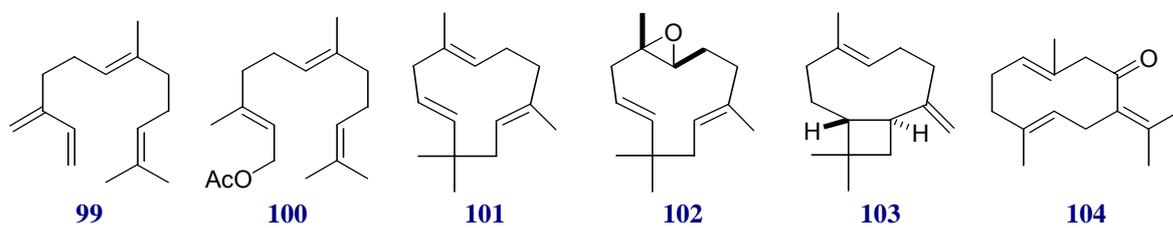
Жирные кислоты C₄-C₁₁, C₁₃-C₁₆, C₁₈

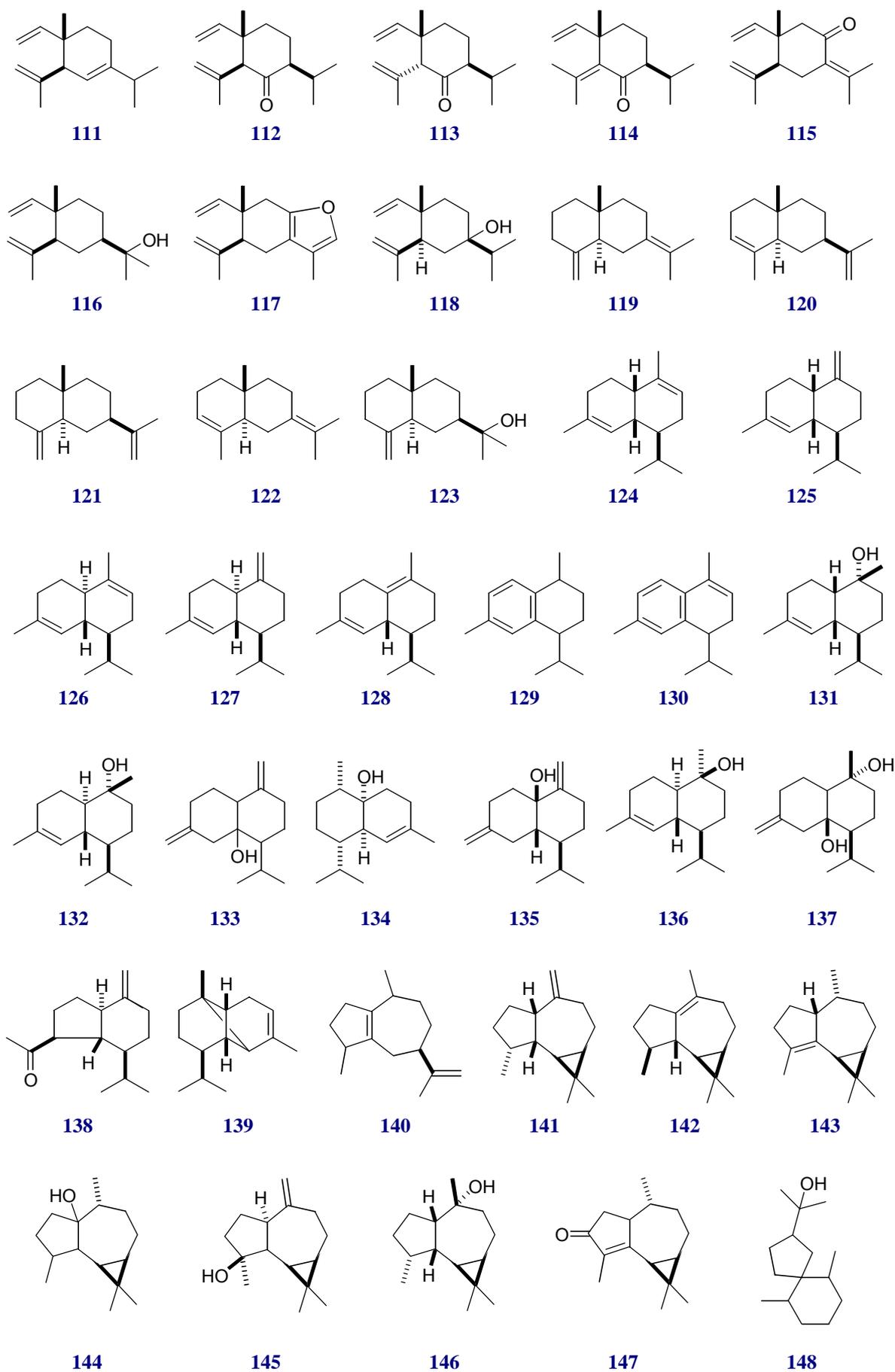
Ароматические производные (нетерпеновой природы):

Монотерпеноиды (C₁₀) и соответствующие нор-производные:



Сесквитерпеноиды (C₁₅):



Рис. 1. Компоненты эфирного масла багульников (*Ledum L.*)

Наиболее детальный анализ эфирного масла багульника болотного проведен в работах голландских [86] и японских [87] ученых, которые широко использовали весь арсенал современных физико-химических методов исследования, включая разнообразные хроматографические приемы и данные молекулярных спектров. Татъе и Бос [86] изучили состав эфирного масла растений, произрастающих в ботаническом саду г. Гронинген. Полученное методом паровой дистилляции листьев эфирное масло было разделено на 17 фракций колоночной хроматографией на силикагеле. Методами газовой хроматографии и хромато-масс-спектрометрии, а также путём сопоставления спектральных данных выделенных веществ с характеристиками известных соединений было идентифицировано 80 соединений: **1-4, 6, 14, 15, 21, 28, 31-41, 45, 47, 55, 57-59, 63, 67, 71-78, 81-83, 87-99, 101, 103, 104, 109-111, 115-117, 119, 120, 122, 123, 128, 141, 143-146, 148**, из них около 50 – впервые для багульника. Главными компонентами масла являются ледол (**146**), палюстрол (**144**) и миртеналь (**90**).

Наиа, Нагахана и Котакэ [87] исследовали эфирное масло произрастающего в Японии *Ledum palustre* L. var. *nipponicum et yezoense*, в котором обнаружили 56 соединений: **5, 13, 14, 28, 30-33, 35, 36, 38-41, 43, 44, 49, 50, 54, 56, 60-62, 80, 87, 88, 90, 96, 97, 99, 101-104, 109, 110, 112-115, 119, 121, 122, 124-126, 128-132, 136, 137, 139, 141, 143**. Исследованное масло резко отличается по составу от эфирного масла европейских образцов багульника: его главными компонентами являются аскаридол (**56**) – до 38% и изоаскаридол (**54**) – до 24%. Ледол (**146**) и палюстрол (**144**) вообще отсутствуют.

В литературе имеются данные о составе эфирного масла багульника болотного из северных районов Монголии и Китая, в которых ледол (**146**) не обнаружен. По данным Шатара [88,89], из компонентов эфирного масла багульника (**13, 31-33, 36, 38, 68-70, 80, 87, 88, 97, 100**), произрастающего в Монголии, главными являются *n*-цимол (**38**) и неидентифицированный автором кетон состава $C_{10}H_{14}O$, отмечено также значительное содержание сабинена (**80**) и пиненов (**87, 88**). Китайские авторы [90], исследовавшие *Ledum palustre* L. var. *angustum* E. Busch, идентифицировали *n*-цимол (**38**), β -туйен (**79**), миртеналь (**90**), куминовый альдегид (**76**).

Анализ литературных данных, полученных разными авторами в разное время, показывает, что популяции багульника болотного, произрастающего в Европе и Азии, резко отличаются по составу эфирного масла. В то время как состав терпеноидной части эфирного масла растений в европейской части России и на севере европейских стран практически идентичен, эфирное масло багульника болотного и других представителей рода *Ledum* L., распространённых в Западной Сибири, Саянах и на Дальнем Востоке, значительно отличается друг от друга и от европейских образцов. Одни авторы связывают это с влиянием эколого-географических факторов [91, 92], другие – с систематической неоднородностью вида [70, 93, 94].

Последние по времени и наиболее полные данные по составу эфирного масла различных видов багульника получены Белоусовой с соавторами [95, 96, 97, 98, 99, 100], исследовавшими множество образцов эфирных масел багульников, собранных в различных районах Сибири и Дальнего Востока. Перечень исследованных образцов эфирных масел приведен в таблице 1. Образцы цельного эфирного масла и отдельные фракции, полученные разделением масла перегонкой в вакууме и адсорбционной колоночной хроматографией на силикагеле, исследовались методом капиллярной газожидкостной хроматографии. В исследованных эфирных маслах обнаружено 63 соединения, 49 компонентов выделено в чистом виде и идентифицировано по физико-химическим характеристикам (температура плавления, показатель преломления, удельное вращение) и спектральным данным (спектроскопия ядерного магнитного резонанса на ядрах 1H и ^{13}C , ИК- и УФ-спектроскопия, масс-спектрометрия), остальные – по данным ГЖХ. Состав эфирных масел приведен далее в таблицах 2–5 и обсуждается в тексте.

Терпеноиды эфирного масла *L. palustre* L. из южных районов Томской области

Ранее в эфирном масле багульника болотного, произрастающего в окрестностях Томска, Клоковой с соавторами [46] были идентифицированы 17 компонентов. Однако, по данным капиллярной ГЖХ, в указанном масле содержится несколько десятков компонентов, многие из которых, в особенности минорные, выделить и идентифицировать в то время не удалось. Позже это было сделано Белоусовой с соавторами (см. таблицы 2 и 3).

Ранее в эфирном масле образца багульника из Суйги по данным ГЖХ было отмечено значительное содержание гермакрона (**104**), однако авторам выделить это соединение не удалось. В то же время из кубового остатка после ректификации было получено значительное количество β -элеменона (**115**). Возможно, что небольшое количество β -элеменона находилось в нативном масле (что подтверждается его присутствием в других образцах эфирного масла *Ledum L.* [86, 87]) Однако в данном случае наличие значительного количества β -элеменона объясняется, по-видимому, термической изомеризацией гермакрона, происходящей при ректификации [101, 102]. Всего в исследуемом эфирном масле идентифицировано 37 моно- и 26 сесквитерпенов. Три из них оказались новыми природными соединениями: *n*-мента-1,8(10)-диен-3,9-эпоксид (**65**), которому дано название *лепалокс*, 3,6-эпокси-3-метил-7-метилен-10-циклодеканон (3,10-эпокси-4(14)-гермакрен-8-он) – *лепаксон* (**105**) и 7-элеменол (**118**) [103].

Химическая изменчивость эфирного масла багульника болотного, произрастающего в Томской области

Багульник болотный широко распространен на территории Томской области. По данным Березовской с соавторами [80], ежегодно здесь можно заготавливать до 200 т сухого сырья. Гришенин [75] была изучена динамика накопления в растении эфирного масла и трех его компонентов – ледола (**146**), палюстрола (**144**) и гермакрона (**104**). Авторами отмечено, что сырье багульника болотного, заготавливаемое в Томской области, непригодно для использования в качестве источника ледола (**146**) из-за его низкого содержания. Ранние работы томских исследователей [46, 75] были посвящены изучению эфирного масла багульника болотного, произрастающего в основном в южных районах области. Детальное изучение состава эфирного масла багульника болотного из разных, преимущественно северных районов Томской области типичной разновидности *Ledum palustre L.* [104] показало следующее (см. таблицы 2 и 3). Наибольшее содержание эфирного масла (1.1–1.9%) характерно для багульника, произрастающего в багульниково-сфагновых сосняках. Отмечено, что образцы, полученные из растений, произрастающих на северо-востоке от реки Обь, в долинах реки Тым и ее притока реки Сангилька, отличаются по цвету и запаху от других образцов. Они имеют бледную желто-зеленую окраску или практически бесцветны (в отличие от интенсивной желтой или желто-зеленой окраски у других образцов), слабый приятный запах (у других образцов – резкий, специфический), в них кристаллизуется значительное количество ледола (**146**) (в других образцах масел ледол не кристаллизуется). Газохроматографический анализ образцов из разных районов Томской области показал, что большинство из них близко по набору входящих в его состав терпеноидов, отличия имеются лишь в количественном содержании компонентов.

На основе полученных данных следует сделать вывод о химической неоднородности багульника болотного типичной разновидности, произрастающего на территории Томской области, и необходимо выделить по крайней мере три хемотипа.

Таблица 1. Характеристика образцов эфирных масел багульников, собранных в различных районах Сибири и Дальнего Востока. Состав эфирных масел приведен в таблицах 2-5

(1)	(2)	(3)	(4)	(5)	(6)
Номер образца	Вид растения, место и время сбора	Содержание эфирного масла, % *	Показатель преломления (n_D^{20})	Плотность (d_4^{20} , г/см ³)	Удельное вращение $[\alpha]_D^{20}$, для растворов в СНСl ₃
1	<i>Ledum palustre</i> L., окр.г. Томск, берег оз. Песчаного, багульниково-сфагновый сосняк (июль 1987 г.)	1.75	1.4856	0.9732	-27.3 (с 2.4)
2	<i>Ledum palustre</i> L., Томский р-н, окрестности пос. Курлек, багульниково-сфагновый сосняк (июль 1987 г.)	1.52	1.4869	0.9091	-53.2 (с 7.0)
3	<i>Ledum palustre</i> L., Бакчарский р-н Томской обл., окрестности деревни Усть-Галка, облесненное мезоолиготрофное сфагновое болото (июль 1987 г.)	0.47	1.4875	0.8971	-36.6 (с 2.6)
4	<i>Ledum palustre</i> L., Молчановский р-н Томской обл., окрестности пос. Суйга, багульниково-сфагновый сосняк (июль 1987 г.)	1.87	1.4848	0.8871	-31.0 (с 2.6)
5	<i>Ledum palustre</i> L., Колпашевский р-н Томской обл., окрестности пос. Чажемо, багульниково-сфагновый сосняк (июль 1987 г.)	1.10	1.4939	0.8999	-28.1 (с 6.5)
6	<i>Ledum palustre</i> L., Каргасокский р-н Томской обл., окрестности пос. Новый Тевриз, багульниково-долгомощный кедрач (июль 1987 г.)	0.69	1.4962	0.9057	-24.2 (с 2.8)
7	<i>Ledum palustre</i> L., Каргасокский р-н Томской обл., окрестности пос. Средний Васюган, облесненное олиготрофное сфагновое болото (июль 1987 г.)	0.24	1.4829	0.9043	-60.5 (с 3.6)
8	<i>Ledum palustre</i> L., Каргасокский р-н Томской обл., окрестности дер. Мыльджино, облесненное олиготрофное сфагновое болото (июль 1987 г.)	0.26	1.4839	0.9022	-47.0 (с 2.7)
9	<i>Ledum palustre</i> L., Каргасокский р-н Томской обл., устье р. Нюрольки, кедрач и багульниково-сфагновый сосняк (июль 1987 г.)	0.37	1.4856	0.9017	-52.3 (с 3.1)
10	<i>Ledum palustre</i> L., Каргасокский р-н Томской обл., окрестности дер. Усть-Чижапка, облесненное мезоолиготрофное осоково-сфагновое болото (июль 1987 г.)	0.56	1.4866	0.8475	-44.7 (с 2.6)
11	<i>Ledum palustre</i> L., Каргасокский р-н Томской обл., окрестности с. Староюгино, багульниково-сфагновый сосняк (июль 1987 г.)	1.14	1.4848	0.9988	-57.4 (с 2.6)
12	<i>Ledum palustre</i> L., Каргасокский р-н Томской обл., окрестности дер. Бол.Грива, облесненное мезоолиготрофное сфагновое болото (июль 1987 г.)	0.52	1.4895	0.9004	-39.7 (с 2.7)
13	<i>Ledum palustre</i> L., Каргасокский р-н Томской обл., окрестности дер. Киндал, облесненное мезоолиготрофное сфагновое болото (июль 1987 г.)	0.69	1.4858	0.8690	-47.0 (с 2.8)
14	<i>Ledum palustre</i> L., Каргасокский р-н Томской обл., окрестности дер. Тымск, багульниково-долгомощный кедрач (июль 1987 г.)	0.55	1.4855	0.8997	-9.7 (с 2.7)
15	<i>Ledum palustre</i> L., Каргасокский р-н Томской обл., окрестности пос. Вертикос, багульниково-сфагновый сосняк (июль 1987 г.)	1.25	1.4892	0.9224	-41.8 (с 3.1)
16	<i>Ledum palustre</i> L., Каргасокский р-н Томской обл., окрестности пос. Киевский, облесненное мезоолиготрофное сфагновое болото (июль 1987 г.)	0.75	1.4832	0.9970	-30.8 (с 5.6)
17	<i>Ledum palustre</i> L., Каргасокский р-н Томской обл., окрестности дер. Толпарово, облесненное мезоолиготрофное сфагновое болото (июль 1987 г.)	0.78	1.4887	0.9133	-43.6 (с 2.9)

Продолжение таблицы 1

(1)	(2)	(3)	(4)	(5)	(6)
18	<i>Ledum palustre</i> L., Каргасокский р-н Томской обл., окрестности пос. Молодежный, облесненное мезоолиготрофное сфагновое болото (июль 1987 г.)	0.52	1.4833	0.8832	-13.9 (с 2.6)
19	<i>Ledum palustre</i> L., Каргасокский р-н Томской обл., окрестности пос. Напас, облесненное мезоолиготрофное сфагновое болото (июль 1987 г.)	0.53	1.4863	0.8547	-13.4 (с 2.7)
20	<i>Ledum palustre</i> L., Александровский р-н Томской обл., окрестности с. Прохоркино. Напас, облесненное мезоолиготрофное сфагновое болото (июль 1987 г.)	0.63	1.4909	0.9084	25.9 (с 2.8)
21	<i>Ledum palustre</i> L., Бурятия, Прибайкальский р-н, окрестности оз. Байкал и оз. Котокельское, смешанный лиственнично-березовый лес (июль 1981 г.)	1.33	1.4878	0.9135	-20.0 (с 7.1)
22	<i>Ledum palustre</i> L., северные окраины г. Тында, Амурская обл., смешанный лиственничный лес (июль 1981 г.)	1.68	1.4895	0.9135	+24.0 (с 4.3)
23	<i>Ledum palustre</i> L., окрестности пос. Сквородино, Амурская обл., лиственничный лес (июль 1981 г.)	1.57	1.4803	0.9119	+2.7 (5.9)
24	<i>Ledum palustre</i> L. (узколистная разновидность), Якутия, окрестности г. Нерюнгри, северный склон лесотундры (июль 1981 г.)	0.61	1.4858	0.9143	-3.9 (с 8.8)
25	<i>Ledum palustre</i> L. (узколистная разновидность), Магаданская обл., окрестности г. Оротукан, березовое редколесье (май 1981 г.)	0.39	1.4895	0.9135	-13.7 (с 6.0)
26	<i>Ledum palustre</i> L. (широколистная разновидность), Магаданская обл., окрестности г. Оротукан, березовое редколесье (май 1981 г.)	0.78	1.4830	0.9135	-4.0 (с 5.5)
27	<i>Ledum palustre</i> L., Сахалинская обл., окрестности дер. Утесная, заболоченный лиственничник и ельник, (июль 1982 г.)	1.54	1.4953	0.9337	-65.8 (с 13.4)
28	<i>Ledum hypoleucum</i> Kom., Хабаровский край, окрестности пос. Мухен, облесненное мезоолиготрофное болото (июль 1981 г.)	0.72	1.4850	0.8774	+0.91 (с 6.6)
29	<i>Ledum hypoleucum</i> Kom., Сахалинская обл., окрестности г. Южно-Сахалинска, лиственничное сфагновое болото (июль 1984 г.)	1.47	1.4923	0.9409	-67.8 (с 6.1)
30	<i>Ledum decumbens</i> (Ait) Lodd. ex Stend., Якутия, окрестности пос. Мирный, лиственничный лес (июль 1981 г.)	0.62	1.4903	0.8831	-26.5 (с 6.6)
31	<i>Ledum decumbens</i> (Ait) Lodd. ex Stend., Якутия, окрестности пос. Светлый, заболоченный лиственничный лес (июль 1981 г.)	0.78	1.4898	0.9115	-22.4 (с 6.2)
32	<i>Ledum decumbens</i> (Ait) Lodd. ex Stend., Камчатская обл., юго-западный склон вулкана Толбачинский (август 1981 г.)	0.56	1.5017	0.9208	-14.8 (с 9.5)
33	<i>Ledum decumbens</i> (Ait) Lodd. ex Stend., Сахалинская обл., окрестности г. Южно-Сахалинск, заболоченный лиственничник и ельник, (июнь 1984 г.)	0.63	1.4885	0.9135	-1.5 с (6.7)
34	<i>Ledum macrophyllum</i> Tolm., Хабаровский край, окрестности г. Николаевск-на-Амуре, облесненное мезоолиготрофное болото (июнь 1981 г.)	1.86	1.4917	0.9331	-2.6 (с 11.0)
35	<i>Ledum macrophyllum</i> Tolm., Сахалинская обл., окрестности пос. Смирных, лиственничное багульниково-сфагновое болото (август 1984 г.)	1.78	1.4922	0.9191	-38.8 (с 5.9)
36	<i>Ledum macrophyllum</i> Tolm., Сахалинская обл., окрестности г. Южно-Курильск, склон кратера вулкана (август 1984 г.)	1.68	1.4860	0.9128	-49.7 (с 7.0)
37	<i>Ledum macrophyllum</i> Tolm., Сахалинская обл., окрестности г. Южно-Курильск, ельник заболоченный (август 1984 г.)	1.74	1.4830	0.8866	-68.9 (с 7.0)

Примечание к таблице:

* Содержание эфирного масла приведено в % по отношению к массе воздушно-сухого сырья.

Таблица 2. Состав образцов эфирного масла *Ledum palustre L.*, собранных в Томской области.*

(1)	(2)	(3)	(4)	(5)	(6)	(7)	(8)	(9)	(10)	(11)	(12)
Компоненты эфирных масел		Содержание отдельных компонентов, %									
Название	Номер структуры										
Номер образца (см. табл. 1):		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Трициклен	98	0.1	-	0.2	-	0.1	-	0.2	+	+	0.1
α -Пинен	87	0.9	0.8	2.1	0.2	1.4	0.2	0.8	2.6	0.6	1.6
Камфен	97	0.6	0.6	1.5	0.1	0.6	0.1	0.4	1.1	0.4	0.6
Сабинен	80	0.3	0.1	0.4	0.2	0.4	-	+	0.5	0.1	0.2
β -Пинен	88	0.6	0.4	1.1	0.2	0.7	0.1	0.3	1.2	0.4	0.7
Мирцен	13	0.9	1.0	0.7	0.2	0.8	0.2	0.5	0.8	2.5	0.5
α -Фелландрен	34	1.4	3.7	0.6	-	1.3	2.1	4.4	3.7	4.6	4.5
α -Терпинен + <i>n</i> -Цимол [♦]	32+38	3.8	9.4	19.2	2.7	8.1 [▼]	5.0	8.4	16.7	9.0	15.4
Лимонен + β -Фелландрен [♦]	31+35	50.3	27.9	48.0	22.2	21.6 [▲]	7.9	49.9	38.4	35.0	26.3
<i>цис</i> - β -Оцимен	14	0.2	0.3	0.4	0.1	0.5	-	0.3	0.7	0.3	0.5
γ -Терпинен	33	0.1	0.3	-	-	0.7	0.1	0.2	1.5	0.2	0.9
<i>n</i> -Цименен + Терпинолен [♦]	39+36	0.8	1.6	1.2	3.0	0.7	3.0	3.0	2.0	2.2	2.7
Линалоол + <i>транс</i> -Сабинен-гидрат [♦]	25+82	0.2	1.0	0.2	0.6	0.2	0.6	0.6	0.4	0.9	0.9
<i>цис</i> - <i>n</i> -Мента-2,8-диен-1-ол	47	0.8	1.2	0.1	0.4	0.2	0.5	0.2	0.4	0.7	0.7
<i>транс</i> - <i>n</i> -Мента-2,8-диен-1-ол + Метилхавикол [♦]	48+6	0.7	1.2	+	0.3	0.2	0.3	0.1	0.3	1.1	0.5
4-Изопропилиденциклогексанон	51	0.4	1.6	0.2	0.6	0.4	1.0	0.6	0.7	1.2	1.6
Борнеол	95	0.1	0.1	-	+	-	0.9	0.1	0.1	0.2	0.2
4-Изопропилиден-2,5-циклогексадиенон	52	0.3	0.3	+	0.3	0.2	-	+	0.3	-	0.2
Терпинеол-4	40	0.3	0.2	+	0.3	0.2	-	0+	0.1	-	0.2
<i>транс</i> - <i>n</i> -Мента-1(7),8-диен-2-ол	61	4.8	12.7	2.3	9.1	2.8	15.7	5.5	4.1	7.9	10.2
3,9-Эпокси- <i>n</i> -мента-1,8(10)-диен	65	0.6	1.0	+	0.8	0.4	1.3	0.5	0.5	1.4	1.0
Миртеналь	90	0.7	1.3	+	0.4	0.3	1.1	0.4	0.4	0.8	0.8
3,6-Диметилбензофуран	66	0.5	1.4	0.2	1.0	0.3	1.4	0.4	0.4	1.0	1.1
<i>цис</i> - <i>n</i> -Мента-1(7),8-диен-2-ол + Изопиперитенон [♦]	62+64	3.6	11.8	1.4	12.1	2.7 ^{**}	18.0	4.6	3.1	6.8	9.1
Аскаридол	56	1.4	2.8	1.5	2.8	1.2	4.5	1.8	1.6	2.3	3.1
Перилловый альдегид	74	+	0.4	-	0.5	0.1	0.2	0.1	+	0.3	0.6
Гераниол	27	+	0.3	0.2	0.3	0.4	0.3	0.1	+	0.4	0.2

Продолжение таблицы 2

(1)	(2)	(3)	(4)	(5)	(6)	(7)	(8)	(9)	(10)	(11)	(12)
Линалилацетат	26	+	0.4	0.1	0.2	-	0.5	0.3	0.1	0.4	0.4
Тимол + Борнилацетат [♦]	67+96	0.6	0.5	1.3	0.8	1.0	1.0	1.4	1.2	0.5	1.4
Карвакрол	63	-	-	0.1	-	0.3	0.1	0.1	-	-	-
Цитронеллилацетат	30	0.2	0.4	0.3	1.0	0.9	0.7	0.7	0.2	0.3	0.4
Геранилацетат	28	1.0	0.7	0.2	3.3	3.7	2.5	1.8	1.2	0.7	1.9
α -Гурьюнен + γ -Элемен [♦]	143+109	1.6	-	0.2	0.5	0.2	0.3	0.2	0.2	-	0.2
Кариофиллен	103	0.2	-	0.3	0.2	0.3	0.1	0.1	0.2	-	0.1
Селина-3,7(11)-диен	122	0.2	-	0.1	+	0.6	+	+	0.2	0.3	0.1
Гумулен	101	0.1	-	0.2	+	0.6	+	+	-	-	-
Аллоаромаденрен	141	1.8	2.6	1.3	3.5	1.0	7.5	3.7	2.9	2.6	2.8
<i>ar</i> -Куркумен	107	0.1	0.5	0.3	0.6	2.3	0.3	0.1	0.5	-	0.1
γ -Муrolен	125	0.1	0.3	-	0.6	0.8	0.6	0.2	0.4	0.3	0.2
α -Муrolен	124	0.2	0.1	0.3	0.3	0.3	-	0.5	0.6	0.7	0.2
Леден	142	0.4	0.1	0.1	2.3	0.5	1.9	0.4	0.4	0.5	0.3
γ -Кадинен	127	0.2	0.1	0.1	1.5	0.6	0.9	0.3	0.5	0.3	0.2
δ -Кадинен	128	0.3	1.2	2.7	6.4	13.7	1.1	0.7	1.6	0.3	0.5
α -Кадинен	126	+	-	-	0.7	2.0	0.2	0.2	0.1	-	-
Каламенен	129	0.2	-	-	1.1	-	2.2	0.8	-	0.4	-
α -Калокорен	130	0.2	0.1	1.2	1.0	3.2	0.5	-	0.4	-	0.4
Палюстрол	144	7.2	3.7	1.8	2.0	1.3	0.9	0.5	1.2	5.8	1.0
Оплопенон	138	0.3	-	-	0.4	0.7	-	-	0.2	0.3	+
Ледол + β -Элеменон [♦]	146+115	3.9	2.2	2.6	3.0	1.0	4.5	2.2	1.9	3.5	1.4
Дегидроизокаламендиол + <i>эпи</i> -кубенол + муrolандиенон [♦]	133+134 + 135	0.2	0.5	0.4	2.4	2.4	1.6	0.5	0.8	0.3	0.4
3,4-эпокси-4(14)-гермакрен-8-он	105	0.3	-	-	1.6	-	3.6	0.7	0.2	0.4	0.4
Гермакрон	104	+	0.4	1.8	2.0	5.4	0.3	-	0.3	-	-
Изокаламендиол	137	0.2	-	-	0.1	-	0.2	-	-	-	-
Циклолоренон	147	1.8	0.5	-	0.4	0.2	0.4	-	-	-	-

* содержание компонентов приведено в % от массы цельного масла. Знак "+" вместо точного содержания компонента указывает, что соответствующее вещество присутствует в смеси, но его содержание меньше 0.1%. Знак "-" означает, что соответствующий компонент не обнаружен. Серым цветом выделены доминирующие компоненты, содержание которых в смеси составляет не менее 2%;

♦ пики компонентов на хроматограмме совпадают;

♥ соотношение α -терпинен : *n*-цимол = 4:1;

▲ соотношение лимонен : β -фелландрен = 17:1;

** соотношение *цис*-*n*-мента-1(7),8-диен-2-ол : изопиперитенон = 6:1.

Таблица 3. Состав образцов эфирного масла *Ledum palustre L.*, собранных в Томской области*

(1)	(2)	(3)	(4)	(5)	(6)	(7)	(8)	(9)	(10)	(11)	(12)
Компоненты эфирных масел		Содержание отдельных компонентов, %									
Название	Номер структуры										
Номер образца (см. табл. 1):		11	12	13	14	15	16	17	18	19	20
Трициклен	98	0.1	0.1	0.2	0.3	0.1	-	-	-	-	+
α -Пинен	87	1.2	1.7	1.6	1.9	0.8	-	0.4	0.1	0.1	0.3
Камфен	97	0.9	1.2	0.8	0.7	0.5	-	0.3	-	-	0.2
Сабинен	80	0.3	0.5	0.6	0.7	0.8	-	0.1	-	-	0.2
β -Пинен	88	0.8	1.2	0.9	1.1	0.5	-	0.2	0.1	-	0.2
Мирцен	13	0.5	0.6	0.6	15.3	2.6	55.7	11.3	46.5	35.3	14.0
α -Фелландрен	34	4.3	4.6	3.2	1.1	2.0	0.9	1.5	0.3	0.5	0.3
α -Терпинен + <i>n</i> -Цимол [♦]	32+38	13.0	23.1	11.9	15.5	7.3	0.2	3.5	0.3	4.7	2.1
Лимонен + β -Фелландрен [♦]	31+35	33.6	24.6	31.5	10.6	28.3	1.3	35.9	8.3	3.8	15.9
<i>цис</i> - β -Оцимен	14	0.6	1.5	0.5	0.5	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.1
γ -Терпинен	33	0.8	1.7	1.2	1.7	0.6	-	-	-	-	0.2
<i>n</i> -Цименен + Терпинолен [♦]	39+36	1.9	4.0	1.4	1.0	0.9	0.1	1.1	0.2	0.2	0.3
Линалоол + <i>транс</i> -Сабинен-гидрат [♦]	25+82	0.7	0.4	0.8	0.7	0.2	0.5	0.4	0.7	0.5	0.4
<i>цис</i> - <i>n</i> -Мента-2,8-диен-1-ол	47	0.7	0.4	1.0	0.2	0.4	2.3	1.6	1.1	1.5	0.8
<i>транс</i> - <i>n</i> -Мента-2,8-диен-1-ол + Метилхавикол [♦]	48+6	0.5	0.3	0.7	0.5	0.7	0.2	0.5	0.2	0.2	0.3
4-Изопропилиденциклогексанон	51	1.3	1.7	1.0	0.5	0.7	1.0	0.6	0.9	0.8	0.6
Борнеол	95	0.3	0.2	0.1	0.1	-	-	0.1	-	-	-
4-Изопропилиден-2,5-циклогексадиенон	52	0.2	0.3	0.2	0.1	0.2	-	-	-	-	-
Терпинеол-4	40	0.5	0.3	0.2	0.4	0.2	-	-	-	-	-
<i>транс</i> - <i>n</i> -Мента-1(7),8-диен-2-ол	61	9.3	7.7	6.6	2.7	4.0	0.2	3.7	0.4	0.4	1.5
3,9-Эпокси- <i>n</i> -мента-1,8(10)-диен	65	1.1	0.8	0.8	0.4	0.5	0.1	0.8	0.1	0.1	0.1
Миртеналь	90	0.8	0.4	0.9	0.4	0.5	0.1	0.4	0.1	0.2	0.2
3,6-Диметилбензофуран	66	1.1	0.8	0.7	0.3	0.4	0.1	0.3	0.1	0.2	0.5
<i>цис</i> - <i>n</i> -Мента-1(7),8-диен-2-ол + Изопиперитенон [♦]	62+64	8.3	5.7	5.9	1.9	3.5	0.1	3.1	0.4	0.3	1.3
Карвон + <i>транс</i> -Карвеол [♦]	59+57	2.5	2.6	3.3	0.3	1.2	-	0.4	0.1	0.2	0.5
Перилловый альдегид	74	0.3	0.5	0.4	0.5	0.2	0.4	1.1	0.3	0.4	0.2
Гераниол	27	0.1	0.2	0.1	0.4	0.1	+	0.2	0.2	0.3	0.1
Линалилацетат	26	0.2	0.3	0.2	0.5	0.1	0.7	0.4	0.5	0.5	0.1

Продолжение таблицы 3

(1)	(2)	(3)	(4)	(5)	(6)	(7)	(8)	(9)	(10)	(11)	(12)
Тимол + Борнилацетат [♦]	67+96	1.3	1.8	1.2	1.0	0.8	-	0.4	-	+	0.2
Карвакрол	63	-	-	-	0.4	-	-	-	-	-	-
Цитронеллилацетат	30	0.2	0.2	0.2	0.2	0.1	0.1	0.2	0.2	0.1	0.1
Геранилацетат	28	0.9	0.7	1.0	0.8	0.7	0.3	0.9	0.7	0.7	0.6
α -Гурьюнен + γ -Элемен [♦]	143+109	0.3	0.1	0.3	0.2	0.1	0.9	0.2	0.7	0.3	0.3
Кариофиллен	103	-	-	-	-	-	+	-	0.1	0.1	-
Селина-3,7(11)-диен	122	+	-	+	0.1	0.2	0.2	0.2	0.2	0.3	+
Гумулен	101	+	-	+	0.1	0.1	0.2	0.4	0.1	0.2	0.5
Аллоаромаденрен	141	2.4	2.2	2.9	3.0	2.4	2.7	2.5	2.3	3.1	3.4
<i>ar</i> -Куркумен	107	+	+	+	-	0.3	-	0.2	+	0.2	-
α -Селинен	120										
γ -Муrolен	125	+	-	+	0.2	+	+	+	+	+	+
α -Муrolен	124	0.5	+	0.6	+	+	+	0.9	+	+	+
β -Бизаболен	106										
Леден	142	0.4	+	0.4	1.2	+	+	+	+	+	+
γ -Кадинен	127	0.2	0.1	0.3	+	+	+	0.3	+	+	+
δ -Кадинен	128	0.3	0.6	0.3	0.3	0.2	-	0.2	0.1	0.2	0.1
Каламенен	129	0.2	+	1.0	-	-	-	-	-	-	-
α -Калокорен	130	-	+	-	-	-	-	0.3	-	-	0.1
Палюстрол	144	3.4	1.1	6.8	18.7	21.0	19.6	14.1	21.1	29.9	31.6
Оплопенон	138	-	-	-	0.5	1.1	0.6	0.7	0.7	0.9	0.9
Ледол + β -Элеменон [♦]	146+115	1.5	1.2	4.5	7.9	10.2	7.6	7.4	9.6	10.9	18.1
Дегидроизокаламендиол + <i>эпи</i> -кубенол + муrolандиенон [♦]	133+134 + 135	0.2	0.5	+	0.3	0.2	-	0.2	-	+	0.1
3,4-эпокси-4(14)-гермакрен-8-он	105	0.3	-	0.5	-	-	-	-	-	-	-
Гермакрон	104	-	-	+	-	0.1	-	-	-	+	-
Циклоколоренон	147	-	-	+	0.3	0.6	0.9	0.5	1.0	0.8	0.8

* содержание компонентов приведено в % от массы цельного масла. Знак "+" вместо точного содержания компонента указывает, что соответствующее вещество присутствует в смеси, но его содержание меньше 0.1%. Знак "-" означает, что соответствующий компонент не обнаружен. Серым цветом выделены доминирующие компоненты, содержание которых в смеси составляет не менее 2%;

♦ пики компонентов на хроматограмме совпадают.

Растения первого хемотипа распространены в большинстве районов Томской области. В них доминируют левовращающие лимонен (31) и спирты ряда *n*-ментана: изомерные *n*-мента-1(7),8-диан-2-олы (61, 62) и *n*-мента-2,8-диан-1-олы (47, 48). Поскольку названные спирты образуются при фотоокислении лимонена [105], то биогенетическое направление образования лимонена является, по-видимому, доминирующим в данном хемотипе, а фотохимические превращения – характерными для биосинтеза терпеноидов в этом хемотипе. Аналогичный процесс отмечается и в ряду сесквитерпеноидов: наряду с высоким содержанием δ -кадинена (128) в эфирном масле багульника из Суйги, найден продукт его фотоокисления – муrolандиенол (135). Среди сесквитерпеноидов багульника из окрестностей г. Томск преобладают соединения аромадендранового ряда: аллоаромандрен (141), α -гурьюнен (143), палюстрол (144), ледол (146) и циклоколоренон (147). Однако в основном эфирное масло первого хемотипа характеризуется незначительным содержанием палюстрола (144) и ледола (146). Для эфирного масла второго хемотипа характерно наличие мирцена (13) в качестве основного компонента (35–56%), в меньших количествах – палюстрола (20–30%) и ледола (8–11%); содержание лимонена (31) и спиртов *n*-ментанового ряда незначительно. По составу эти масла близки к эфирному маслу европейских образцов багульника болотного, а также к багульнику крупнолистному из Хабаровского края [106]. Багульник болотный, отнесенный по составу масел к третьему хемотипу, территориально находится между двумя первыми. Этим, по-видимому, объясняется тот факт, что эфирное масло растений третьего хемотипа характеризуется набором веществ, свойственных маслам первого и второго хемотипов.

Состав эфирного масла *Ledum palustre* L. из Забайкалья

В близких по составу образцах эфирного масла багульника болотного, произрастающего на побережье озера Байкал (образец № 21) и в окрестностях г. Тынды Амурской области (образец № 22), главным компонентом является сабинен (до 33%, см. табл. 4), содержание которого в других образцах эфирного масла багульника незначительно (как правило, менее 1%). Из эфирного масла выделено новое природное соединение – бицикло[3.1.0]-гекс-3-ен-5-изопропил-2-он (86) - *лебайкон*. Среди макрокомпонентов обнаружены *n*-цимол (38), терпинен-4-ол (40) и 5-изопропилбицикло[3.1.0]-гекс-2-ен-2-карбальдегид (84). Ранее это соединение было получено только синтетическим путём [107]. Из исследованного масла в незначительном количестве выделен 1-изопропил-4-метилбицикло[3.1.0]-гексан-3-он (85), синтез которого также описан в литературе [108,109].

Отличительной особенностью эфирного масла багульника болотного из Забайкалья (табл. 4, образцы № 21–23) является значительное содержание бициклических монотерпеноидов. Из кислородсодержащих монотерпеноидов выделены аскаридол (56) и изопропилфенол (аустролол) (53). Среди сесквитерпеноидов в масле багульника из окрестностей озера Байкал доминирует циклоколоренон (147), содержание ледола (146) незначительно; в образце из Амурской области содержание ледола (146) и палюстрола (144) выше, циклоколоренон отсутствует вообще. Багульник из Забайкалья, таким образом, существенно отличается по составу от других образцов багульника болотного и является, по-видимому, новым хемотипом или новой разновидностью *L. palustre* L.

Состав эфирных масел багульников Сибири и Дальнего Востока

По данным капиллярной ГЖХ, эфирное масло сибирских и дальневосточных багульников значительно отличаются по составу от образцов, собранных в Европейской части России и странах Европы. Данные по составу эфирного масла приведены в таблице 5.

Терпеноиды эфирного масла *Ledum hypoleucum* Kom.

Из терпеновой части эфирного масла багульника-подбела (образцы № 28, 29) выделено и идентифицировано 21 моно- и 12 сесквитерпеновых соединений [110], причем основными компонентами эфир-

ного масла среди монотерпеноидов являются *n*-цимол (38) и аскаридол (56), а среди сесквитерпеноидов доминируют представители двух биогенетических групп - бизаболана (*ar*-куркумен (107), *ar*-турмерон (108) и β-бизаболен (106)) и селинана (селина-3,7(11)-диен (122) и α-селинен (120)), что существенно отличает данное эфирное масло от других. Ледол (146) в эфирном масле багульника-подбела находится в незначительном количестве.

Эфирное масло *Ledum macrophyllum* Tolm.

В эфирном масле багульника крупнолистного из Хабаровского края (образец № 34) хроматографическими и спектральными методами идентифицированы 32 терпеновых соединения. Макрокомпонентами в эфирном масле являются палюстрол (144) и ледол (146), присутствуют также и другие гидроазуленовые сесквитерпеноиды - α-гурьюнен (143), аллоаромадендрен (141), леден (142). Среди монотерпенов доминируют мирцен (13), лимонен (31) и спирты ряда *n*-ментана: *цис*- и *транс*-*n*-мента-1(7),8-диен-2-олы (61, 62). Таким образом, по составу эфирное масло этого вида багульника из Хабаровского края близко к эфирному маслу европейских образцов багульника болотного и хемотипа багульника болотного, растущего на северо-востоке Томской области. Наличие в нем значительного количества ледола (146) показывает возможность его заготовки в качестве сырья для медицинских целей. Однако эфирное масло трех образцов багульника крупнолистного с острова Сахалин (образцы № 35-37) сильно отличается от образца №34 по содержанию основных компонентов.

Терпеноиды эфирного масла *Ledum decumbens* (Ait.) Lodd. ex Stend.

Главным компонентом из 34-х идентифицированных терпеноидов эфирного масла багульника стелющегося из Якутии (образцы №№30 и 31) является *n*-цимол (38). Для образца №30 в значительном количестве обнаружен также и аскаридол (56). Биогенетическими предшественниками обоих соединений служат α- и γ-терпинены (32, 33), найденные также в значительных количествах. Кроме того, идентифицированы также бициклические монотерпеноиды (84, 85, 86), характерные для эфирного масла багульника болотного из Забайкалья. Опять, как и в случае багульника крупнолистного, образцы масла багульника стелющегося с Дальнего Востока (с Камчатки – образец №32, с острова Сахалин – образец №33) заметно отличаются от образцов из Якутии и сильно отличаются друг от друга.

Состав эфирного масла *Ledum palustre* L., произрастающего на Сахалине

В терпеновой части эфирного масла *Ledum palustre* L., произрастающего на Сахалине (образец №27), найдено 56 компонентов. Главными компонентами эфирного масла являются *n*-цимол (38) и аскаридол (56). Среди сесквитерпеновых соединений доминирует циклоколоренон (147) на фоне заметного содержания других соединений гидроазуленового ряда – α-гурьюнена (143) и аллоаромадендрена (141), ледола (146) и палюстрола (144), хотя содержание последних двух спиртов существенно ниже, чем в европейских образцах. Интересен состав сесквитерпеновых углеводородов, где отличительным является достаточно высокое содержание гумулена (101). В эфирном масле находится и ряд производных гермакранового ряда – гермакрон (104), шиобунон (112) и эпишиобунон (113), которые ранее были обнаружены в эфирном масле *Ledum palustre* var. *nipponicum* [87]. Однако несмотря на близости качественного состава масла с эфирным маслом японской разновидности, наблюдаются различия в содержании ряда основных компонентов: главным компонентом в японском образце является изоаскаридол (54), а циклоколоренон (147) отсутствует вообще. Полученные данные доказывают резко выраженную внутривидовую химическую изменчивость *Ledum palustre* L. и позволяют говорить о еще одном хемотипе багульника болотного с *n*-цимолем (38) в качестве основного компонента.

Таблица 4. Состав образцов эфирного масла *Ledum palustre* L и *Ledum hypoleucum* Kom., собранных в различных районах Сибири и Дальнего Востока*

(1)	(2)	(3)	(4)	(5)	(6)	(7)	(8)	(9)	(10)	(11)
Компоненты эфирных масел		Содержание отдельных компонентов, %								
Название	Номер структуры	<i>Ledum palustre</i>						<i>Ledum hypoleucum</i>		
Номер образца (см. табл. 1):		21	22	23	24	25	26	27	28	29
Трициклен	98	2.8	2.6	0.6	0.6	1.1	-	0.2	0.9	1.4
α-Пинен	87	1.1	1.2	2.3	1.8	0.4	0.4	1.0	2.7	0.8
Камфен	97	1.1	0.8	0.8	1.0	0.3	0.4	0.6	1.2	0.4
Сабинен	80	21.9	33.2	4.8	3.0	1.6	0.4	0.5	4.6	1.3
β-Пинен	88	0.8	0.8	2.2	1.5	0.2	-	1.0	2.9	0.3
Мирцен	13	0.2	3.2	0.5	0.9	-	-	+	1.4	0.1
α-Фелландрен	34	0.5	-	0.4	1.1	0.2	-	0.4	0.5	0.7
α-Терпинен + <i>n</i> -Цимол*	32+38	12.9	17.1	34.3	23.6	9.1	17.0	22.0	30.9	29.3
Лимонен + β-Фелландрен*	31+35	1.6	0.9	3.2	6.2	0.6	1.4	5.1	5.2	3.1
<i>cis</i> -β-Оцимен	14	1.5	-	0.4	0.4	-	0.1	0.2	1.7	-
γ-Терпинен	33	6.3	0.7	4.1	2.6	2.4	0.4	0.9	7.2	0.6
1-Изопропил-4-метилбицикло [3.1.0]гексан-3-он	85	0.2	1.2	1.6	2.7	0.3	1.0	-	1.4	1.7
<i>n</i> -Цименен + Терпинолен*	39+36	0.9	0.5	+	0.8	0.6	0.3	2.3	-	0.8
Линалоол + <i>trans</i> -Сабинен-гидрат*	25+82	1.4	1.9	1.0	0.5	-	-	0.5	1.2	-
1-изопропилбицикло [3.1.0] гекс-2-ен-3-он	86	3.7	5.0	0.6	1.0	11.1	0.3	-	-	-
<i>cis-n</i> -Мента-2,8-диен-1-ол	47	0.2	0.5	+	0.6	0.4	0.3	0.6	0.3	0.2
<i>trans-n</i> -Мента-2,8-диен-1-ол + Метилхавикол*	48+6	0.8	0.7	1.8	0.6	0.8	1.6	0.5	0.4	0.5
4-Изопропилиденциклогексанон	51	1.7	2.5	-	1.2	4.2	0.3	1.3	-	0.7
Борнеол	95	0.6	0.4	0.2	0.3	0.6	0.1	0.9	0.4	0.6
4-Изопропилиден-2,5-цикло-гексадиенон	52	-	-	-	1.7	-	-	0.4	-	0.5
5-Изопропилбицикло[3.1.0]гекс-2-ен-2-карбальдегид	84	17.1	4.1	2.1	0.7	26.9	2.4	-	-	-
Терпинеол-4	40	7.5	7.8	3.0	3.0	9.9	3.7	1.8	3.0	1.4
<i>trans-n</i> -Мента-1(7),8-диен-2-ол	61	1.8	1.8	1.0	4.3	2.8	1.0	7.5	1.4	7.4
3,9-Эпокси- <i>n</i> -мента-1,8(10)-диен	65	-	-	+	0.3	0.1	0.1	0.6	0.2	1.0
Миртеналь	90	-	0.8	+	0.3	0.2	0.1	1.3	+	0.4
3,6-Диметилбензофуран	66	-	-	-	0.3	0.2	0.7	0.6	0.3	0.9
<i>cis-n</i> -Мента-1(7),8-диен-2-ол + Изопиперитенон*	62+64	0.4	1.1	-	2.8	1.4	1.6	5.9	0.7	4.3
Аскаридол	56	3.0	1.0	29.7	13.2	2.0	49.2	8.7	7.2	11.3
Изопропилфенол	53	0.9	0.4	0.5	-	1.4	1.2	-	0.3	0.6
Карвон + <i>trans</i> -Карвеол*	59+57	0.4	-	1.2	0.4	-	2.9	0.7	0.5	1.6

Продолжение таблицы 4

(1)	(2)	(3)	(4)	(5)	(6)	(7)	(8)	(9)	(10)	(11)
Перилловый альдегид	74	-	-	-	0.8	0.2	0.5	0.6	0.3	0.3
Гераниол	27	0.2	1.1	-	0.5	0.2	0.3	1.6	0.2	0.5
Линалилацетат	26	0.5	0.4	-	-	-	0.9	0.8	0.2	0.6
Тимол	67	-	-	-	0.6	1.0	2.6	1.8	+	1.9
Борнилацетат	96	1.0	0.9	2.9	8.8	10.8	4.2	2.0	2.4	2.3
Карвакрол	63	-	-	-	2.2	+	-	5.4	0.7	0.4
Цитронеллилацетат	30	+	+	-	0.2	-	0.3	0.1	0.5	0.5
Геранилацетат	28	+	+	0.4	0.6	-	1.3	0.2	1.7	0.5
α -Гурьюнен + γ -Элемен [♦]	143+109	-	-	-	-	-	-	1.4	1.4	-
Кариофиллен	103	-	0.5	-	-	-	-	+	0.7	-
Селина-3,7(11)-диен	122	-	-	-	-	-	-	-	2.0	0.1
Гумулен	101	-	-	-	-	-	-	1.6	+	-
Аллоаромаденрен	141	0.6	0.9	0.3	2.8	0.5	0.6	0.4	1.4	1.5
<i>ar</i> -Куркумен	107	-	-	-	-	-	-	-	2.5	0.6
α -Селинен	120	-	-	-	-	-	-	-	+	-
γ -Муrolен	125	-	-	-	-	-	-	+	-	-
α -Муrolен	124	-	-	-	-	-	-	+	+	-
β -Бизаболен	106	-	-	-	-	-	-	+	0.8	-
Шиобунон + Эпишиобунон [♦]	112+113	-	-	-	-	-	-	+	-	-
γ -Кадинен	127	-	-	-	-	-	-	+	+	-
δ -Кадинен	128	-	-	-	0.3	-	-	+	0.7	0.6
α -Кадинен	126	-	-	-	-	-	-	-	-	+
Каламенен	129	-	-	-	-	-	-	-	-	+
α -Калокорен	130	-	-	-	-	-	-	+	-	-
Палюстрол	144	0.7	1.8	+	2.2	0.1	0.9	2.3	1.1	2.1
Оплопенон	138	-	-	-	-	-	-	-	-	0.6
Ледол + β -Элеменон [♦]	146+115	0.4	1.4	+	0.3	0.9	0.3	2.0	0.3	2.3
<i>ar</i> -Турмерон	108	-	-	-	-	-	-	-	3.1	-
Дегидроизокаламендиол	133	-	-	-	0.3	0.8	0.1	+	1.9	-
<i>эпи</i> -кубенол	134	-	-	-	-	-	-	+	-	+
муrolандиенол	135	-	-	-	-	-	-	-	-	+
3,4-эпокси-4(14)-гермакрен-8-он	105	-	-	-	-	-	-	-	+	-
Гермакрон	104	-	-	-	0.3	-	-	+	-	0.6
Изокаламендиол	137	-	-	-	-	-	-	0.6	-	-
Циклоколоренон	147	2.9	-	+	-	-	-	12.0	0.2	10.5

* содержание компонентов приведено в % от массы цельного масла. Знак "+" вместо точного содержания компонента указывает, что соответствующее вещество присутствует в смеси, но его содержание меньше 0.1%. Знак "-" означает, что соответствующий компонент не обнаружен. Серым цветом выделены доминирующие компоненты, содержание которых в смеси составляет не менее 2%;

♦ пики компонентов на хроматограмме совпадают.

Таблица 5. Состав образцов эфирного масла *Ledum decumbens* (Ait) Lodd. ex Stend. и *Ledum macrophyllum* Tolm., собранных в различных районах Сибири и Дальнего Востока*

(1)	(2)	(3)	(4)	(5)	(6)	(7)	(8)	(9)	(10)
Компоненты эфирных масел		Содержание отдельных компонентов, %							
Название	Номер структуры	<i>Ledum decumbens</i>				<i>Ledum macrophyllum</i>			
Номер образца (см. табл. 1):		30	31	32	33	34	35	36	37
Трициклен	98	0.3	3.4	0.2	0.2	-	0.8	0.5	0.1
α -Пинен	87	1.9	2.4	1.5	1.4	-	1.9	1.4	1.1
Камфен	97	0.6	3.1	0.7	0.8	-	1.3	0.9	0.6
Сабинен	80	1.1	1.1	0.2	1.0	-	0.6	1.6	0.4
β -Пинен	88	1.9	1.8	0.7	1.7	-	1.5	0.8	0.6
Мирцен	13	0.2	0.6	1.2	0.2	6.6	0.5	0.4	0.8
α -Фелландрен	34	0.3	1.0	0.1	0.4	-	1.0	1.8	0.6
α -Терпинен + <i>n</i> -Цимол*	32+38	43.2	44.0	14.7	51.7	0.7	37.3	13.0	7.1
Лимонен	31	2.7	3.6	7.0	2.5	5.1	10.6	39.8	68.6
β -Фелландрен	35	0.1	0.1	0.3	0.1	0.2	0.4	1.7	2.9
<i>цис</i> - β -Оцимен	14	0.1	-	-	0.2	-	0.2	0.1	0.3
γ -Терпинен	33	1.1	4.2	0.3	1.4	-	2.0	1.1	0.5
1-Изопропил-4-метилбицикло [3.1.0]гексан-3-он	85	3.2	0.3	-	3.3	-	-	1.6	0.9
<i>n</i> -Цименен + Терпинолен*	39+36	0.6	0.9	0.8	1.0	0.3	3.8	-	-
Линалоол + <i>транс</i> -Сабинен-гидрат*	25+82	0.1	1.5	0.2	-	0.3	1.2	-	-
1-изопропилбицикло[3.1.0]гекс-2-ен- 3-он	86	1.3	0.7	-	-	-	-	-	-
<i>цис</i> - <i>n</i> -Мента-2,8-диен-1-ол	47	-	0.3	-	0.1	0.3	0.2	0.4	-
<i>транс</i> - <i>n</i> -Мента-2,8-диен-1-ол	48	-	0.1	-	0.2	0.2	-	0.6	-
Метилхавикол	6	0.3	0.6	-	-	0.5	-	-	-
4-Изопропилиденциклогексанон	51	0.2	0.7	-	0.9	1.2	0.7	-	-
Борнеол	95	-	0.9	-	0.3	0.5	0.1	0.6	-
4-Изопропилиден-2,5- циклогексадиенон	52	-	-	-	0.2	0.7	1.1	-	-
5-Изопропилбицикло[3.1.0]гекс-2-ен- 2-карбальдегид	84	3.1	7.0	-	1.3	-	-	-	-
Терпинеол-4	40	2.5	2.9	-	0.7	-	1.0	0.7	-
<i>транс</i> - <i>n</i> -Мента-1(7),8-диен-2-ол	61	0.6	1.5	0.1	1.4	2.5	2.3	10.9	2.7
3,9-Эпокси- <i>n</i> -мента-1,8(10)-диен	65	-	-	-	0.2	0.3	+	+	0.4
Миртеналь	90	-	-	-	+	0.3	+	0.7	-
3,6-Диметилбензофуран	66	0.3	-	-	-	0.5	+	1.6	0.6
<i>цис</i> - <i>n</i> -Мента-1(7),8-диен-2-ол + Изо- пиперитенон*	62+64	1.3	0.4	0.2	0.1	2.2	0.6	7.6	2.1
Аскаридол	56	21.2	3.4	-	9.8	-	0.3	3.8	1.2
Изопропилфенол	53	0.8	-	-	1.3	-	-	-	-
Карвон + <i>транс</i> -Карвеол*	59+57	1.7	-	0.1	0.5	0.6	0.8	-	-
Перилловый альдегид	74	0.7	-	-	0.4	0.3	0.2	-	-

Продолжение таблицы 5

(1)	(2)	(3)	(4)	(5)	(6)	(7)	(8)	(9)	(10)
Гераниол	27	0.4	0.6	-	0.3	0.5	0.2	-	-
Линалилацетат	26	0.3	-	-	0.3	0.1	-	-	-
Тимол	67	1.2	0.6	-	2.1	-	1.8	-	-
Борнилацетат	96	3.6	1.2	0.5	1.9	0.8	6.1	0.5	0.5
Карвакрол	63	-	-	-	0.1	-	-	-	-
Цитронеллилацетат	30	-	-	2.3	0.4	0.2	0.4	-	-
Геранилацетат	28	0.6	-	4.0	1.0	0.6	1.1	-	-
α -Гурьонен + γ -Элемен [♦]	143+109	-	-	0.2	-	1.7	0.9	-	-
Кариофиллен	103	-	-	0.5	0.4	-	0.2	-	-
Селина-3,7(11)-диен	122	-	-	2.8	0.5	-	0.7	-	-
Гумулен	101	-	-	0.7	0.8	0.7	1.0	-	-
Аллоаромаденрен	141	1.7	2.1	4.6	0.9	3.0	0.9	2.7	2.2
<i>ar</i> -Куркумен	107	-	-	3.1	1.0	-	-	0.1	0.1
α -Селинен	120	-	-	+	-	-	-	+	0.4
γ -Муrolен	125	-	-	1.6	1.0	-	-	0.7	0.1
α -Муrolен	124	-	-	-	+	0.6	+	+	+
β -Бизаболен	106	-	-	-	+	0.1	-	+	0.1
Шиобунон + Эпишиобунон [♦]	112+113	-	-	-	+	-	-	+	+
Леден	142	-	-	-	-	2.6	1.5	+	1.4
γ -Кадинен	127	-	-	-	0.7	-	-	-	+
δ -Кадинен	128	0.1	0.3	19.7	1.3	+	1.0	0.9	0.4
α -Кадинен	126	-	-	+	+	-	+	-	-
Каламенен	129	-	-	3.8	-	-	0.5	-	-
α -Калокорен	130	-	-	3.6	-	-	1.1	-	-
Палюстрол	144	0.2	0.8	0.4	-	40.0	1.0	1.6	1.5
Оплопенон	138	-	-	0.9	-	2.7	0.3	-	-
Ледол	146	-	1.3	0.1	-	18.3	0.9	0.5	0.5
β -Элеменон	115	-	+	+	-	0.3	0.1	+	0.2
<i>ar</i> -Турмерон	108	-	-	2.4	-	-	+	+	+
Дегидроизокаламендиол + эпикубенол + муrolандиенол [♦]	133+134+135	-	-	-	-	-	0.8	1.5	0.2
3,4-эпокси-4(14)-гермакрен-8-он	105	-	-	1.1	-	-	-	-	-
Гермакрон	104	-	-	15.2	-	-	2.7	-	-
Изокаламендиол	137	-	-	-	-	-	-	-	-
Циклолоренон	147	-	2.4	-	0.2	2.6	4.0	-	-

* содержание компонентов приведено в % от массы цельного масла. Знак "+" вместо точного содержания компонента указывает, что соответствующее вещество присутствует в смеси, но его содержание меньше 0.1%. Знак "-" означает, что соответствующий компонент не обнаружен. Серым цветом выделены доминирующие компоненты, содержание которых в смеси составляет не менее 2%;

♦ пики компонентов на хроматограмме совпадают.

Сравнительный анализ и особенности терпеноидного состава эфирного масла багульников

При всей кажущейся несхожести составов различных образцов эфирного масла багульников, всем им присущ весьма ограниченный круг структурных типов соединений, доминирующих среди остальных компонентов эфирных масел. Типичный вид хроматограммы эфирного масла багульника показан на *рисунке 2*.

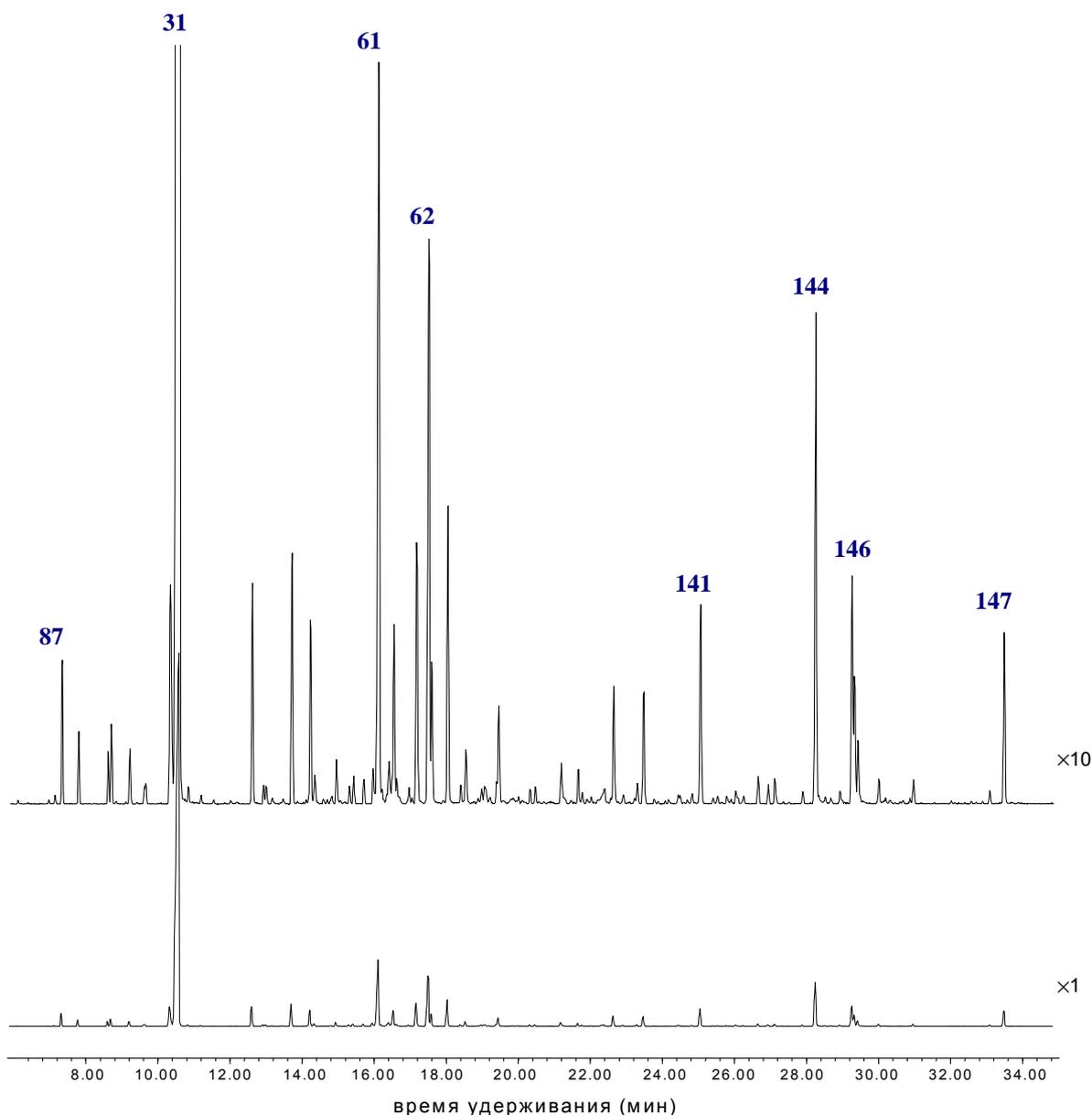


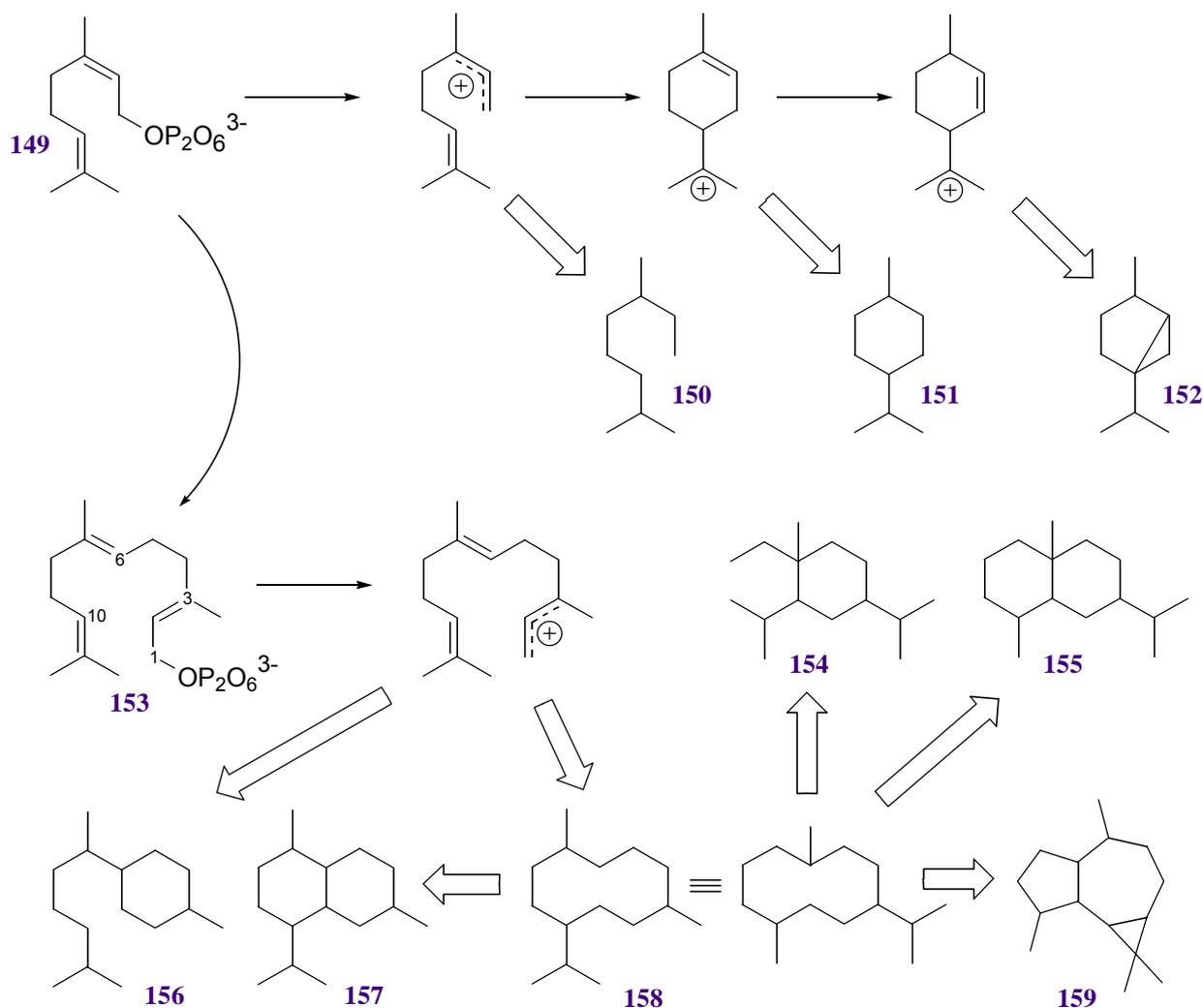
Рис. 2. Типичный вид хроматограммы эфирного масла *Ledum palustre L.*, полученной с использованием стеклянной капиллярной колонки длиной 30 м и внутренним диаметром 0.25 мм (толщина слоя неподвижной фазы 0.25 мкм). Над некоторыми пиками показаны номера соответствующих структур

Разнообразие идентифицированных соединений багульников обманчиво: многообразие касается лишь множественности путей вторичных процессов окисления терпенов. По существу, все главные структурные типы компонентов, выделенных из эфирного масла багульников, могут быть охвачены про-

стой схемой биогенеза (схема 1). Среди монотерпеноидов, происходящих из геранилпирофосфата (149), встречаются в основном соединения ряда 2,6-диметилпиперидина (150), *n*-ментана (151) и 1-изопропил-4-метилбисцикло[3.1.0]гексана (152). Би- трициклические монотерпеноиды других структурных типов, характерные для многих других эфирных масел (соединения ряда карана, пинана, камфана), хотя и обнаруживаются почти во всех образцах, но не являются доминирующими компонентами. Набор структурных типов сесквитерпеноидов также очень ограничен, доминирующими являются:

- 1) продукты 1,6-циклизации фарнезилпирофосфата (153) - соединения группы бизаболана (156);
- 2) соединения гермакранового ряда (158), образующиеся в результате 1,10-циклизации фарнезилпирофосфата
- 3) продукты последующих превращений гермакрановых предшественников - соединения групп кадинана (157), элемана (154), селинана (155) и 1,1,4,7-тетраметилдекагидроциклопропа[e]азулена (3,3,8,12-трицикло[7.3.0.0^{2,3}]ундекана, 159).

Схема 1



При смещении ареала произрастания багульников от Урала на восток состав терпенов в них существенно изменяется. Данные по изучению составов эфирного масла свидетельствуют о том, что близкие

по составу эфирные масла могут быть обнаружены у багульников различных видов и, наоборот, в багульнике одного вида из разных мест сбора могут накапливаться эфирные масла разного состава. Основные различия наблюдаются в количественном содержании главных компонентов. Можно выделить четыре основных хемотипа багульника, биосинтез терпенов у которых идет по выраженным биогенетическим направлениям. Первый хемотип характеризуется преобладанием терпенов ряда *n*-ментана и макрокомпонента лимонена (южные районы Томской обл., Курильские о-ва), второй хемотип – с преобладанием мирцена и соединений гидроазуленового ряда (северо-восток Томской обл., Хабаровский край), третий хемотип – наличием сабинена и других бициклических монотерпенов ряда бицикло[3.1.0]гексана (Забайкалье), четвертый хемотип – с доминированием терпиненов и их производных - *n*-цимена и аскаридола (Восточная Сибирь, Камчатка, Амурская обл.). Наибольшее распространение по указанной территории имеет четвертый хемотип, который встречается среди всех видов багульников. Главным компонентом в нем среди углеводородов является *n*-цимол, а из кислородсодержащих соединений доминирует, как правило, аскаридол.

Наибольшее содержание *n*-цимола наблюдалось в эфирном масле багульника стелющегося из окрестностей поселков Мирный и Светлый в Якутии (43–44%) и в образцах багульников с Сахалина (до 62%). Аскаридола больше всего (49%) было найдено в образце эфирного масла багульника болотного из Оротукана (Магаданская область). Конечно, у отдельных эфирных масел есть свои особенности.

При сравнении состава эфирных масел разных видов багульника, собранных вблизи побережья Тихого океана, можно сделать вывод, что существует выраженная химическая изменчивость эфирного масла в пределах родового комплекса, что зависит, в первую очередь, от конкретных эколого-географических и генетических факторов.

Случаи изменчивости терпеноидного состава у эфирно-масличных растений встречаются достаточно часто [111, 112, 113]. Последователи С.Я. Иванова – автора климатической теории изменчивости [114] – находят объяснение этому во влиянии почвенно-климатических условий [115, 116]. В то же время доказано, что часто эфирные масла одного и того же вида растения, произрастающего в одном месте обитания, имеют совершенно разный состав [48]. Это объясняется наличием внутривидовых химических таксонов растений – хеморас или хемотипов [117].

Действительно, от различных почвенно-климатических условий, определяемых географическим положением местности, зависит само развитие растений, активность (как абсолютная так и относительная) различных ферментов и групп ферментов, определяющих состав вторичных метаболитов и, в конечном счете, состав эфирного масла. Длительное и определенное действие факторов среды может обусловить перестройку биохимического процесса, не изменяя резко морфологии растения [60]. Многочисленными исследованиями показано, что терпеноидный состав эфирных масел различных хемотипов генетически устойчив и воспроизводим в семенном потомстве, поэтому хемотип, имеющий свой характерный биосинтез и отличающийся постоянством качественного состава и количественного содержания терпенов [48, 118, 119], можно рассматривать как генетически детерминированную структурную единицу вида.

Для растений рода *Ledum L.* центром наибольшего разнообразия видов и хемотипов несомненно является Дальний Восток, где сталкиваются четыре флористические области - Восточно-Сибирская, Маньчжурская, Охотская и Даурская. Действие разнообразных климатических и природных факторов привело и тому, что на относительно небольшой территории обнаруживаются все четыре хемотипа багульника болотного, а во всех видах багульника, собранных на острове Сахалин и отнесенных к конкретным видам по морфологическим и микроскопическим признакам, доминирует *n*-цимол и наблюдается повы-

шенное содержание сесквитерпенов. При смещении ареала багульников на запад по мере стабилизации внешних условий стабилизируется и состав эфирного масла. Так биосинтез в направлении *n*-цимола и аскаридола идет практически у всех образцов багульников разных видов, произрастающих в суровых условиях севера Сибири (Якутия, Магаданская область), а второй хемотип багульника болотного с макрокомпонентом мирценом распространен в европейской части России и на севере Европы.

Полученные данные подтверждают необходимость учета особенностей биосинтеза терпенов в эфирном масле багульников и стандартизации каждой конкретной популяции при заготовке сырья для практического здравоохранения.

Кислоты и фенолы эфирных масел багульников

В эфирном масле багульников присутствует заметное количество органических кислот и фенольных соединений, однако исчерпывающих сведений о содержании и составе фракций этих важных групп соединений в эфирном масле багульников до сих пор нет. В работе [120] приводятся данные, которые можно рассматривать как предварительные, так как много веществ не было идентифицировано. Обработкой образцов цельного эфирного масла последовательно насыщенным водным раствором NaHCO_3 и 5%-ным водным раствором NaOH были отделены фракции кислот и фенолов. Содержание насыщенных жирных кислот в образцах эфирного масла разных видов багульника колеблется в широких пределах: от 0.1% до 1.2% у багульника болотного, от 0.1% до 3.9% у багульника-подбела, от 0.02% до 1.7% у багульника стелющегося и от 0.05% до 0.60% у багульника крупнолистного. Состав кислот из эфирного масла багульника болотного, багульника-подбела, багульника стелющегося и багульника крупнолистного приведены в *таблице б*.

Из таблицы видно, что эфирные масла различных видов багульника заметно отличаются по составу кислот. В эфирном масле багульника-подбела преобладают низкомолекулярные кислоты предельного ряда, наибольшее содержание приходится на пеларгоновую и ундекановую кислоты. Ундекановая кислота доминирует и в эфирном масле багульника крупнолистного, на втором месте - каприновая кислота. В эфирном масле багульника стелющегося, где идентифицированы всего 5 монокарбоновых кислот, макрокомпонентом выступает пеларгоновая кислота. Зато она отсутствует в эфирном масле багульника болотного, в котором преобладают более тяжелые кислоты, и доминирует миристиновая кислота.

Значительное содержание отдельных кислот (например, миристиновой в багульнике болотном) и отсутствие их у других видов может быть использовано в качестве химических маркеров в хемосистематике рода *Ledum L.* Однако прежде следует выяснить, не подвержен ли состав фракции кислот эфирного масла сильным вариациям в зависимости от условий произрастания и возраста растений, времени сбора и условий хранения сырья и проч. До настоящего времени таких работ не проводилось, поэтому говорить об использовании состава фракции кислот в целях хемосистематики пока преждевременно.

В разных образцах эфирного масла багульников находится в среднем 2–3% фенолов. Содержание основных идентифицированных соединений приведено в *таблице б*. Главными компонентами фракций фенолов эфирного масла всех видов багульника являются 3,4-кскленол, тимол и *n*-крезол.

Таблица 6. Содержание жирных кислот и фенолов в эфирных маслах багульников

Жирные кислоты	Содержание в эфирном масле (мкг/г)			
	<i>Ledum palustre</i>	<i>Ledum hypoleucum</i>	<i>Ledum decumbens</i>	<i>Ledum macrophyllum</i>
Масляная (C ₄)	-	4.44	-	1.21
Валериановая (C ₅)	2.14	2.64	-	0.97
Капроновая (C ₆)	14.97	14.94	1.36	2.06
Энантовая (C ₇)	-	25.02	3.15	18.27
Каприловая (C ₈)	1.49	45.59	5.01	8.86
Пеларгоновая (C ₉)	-	75.23	13.09	15.83
Каприновая (C ₁₀)	5.30	24.12	9.01	57.20
Ундекановая (C ₁₁)	5.95	75.77	-	94.66
Лауриновая (C ₁₂)	-	-	-	-
Тридекановая (C ₁₃)	0.83	-	-	14.11
Миристиновая (C ₁₄)	60.85	-	-	-
Пентадекановая (C ₁₅)	2.70	-	-	-
Пальмитиновая (C ₁₆)	0.65	-	-	-
Маргариновая (C ₁₇)	-	-	-	-
Стеариновая (C ₁₈)	8.79	-	-	-
<i>Всего идентифицировано (в % от массы кислот)</i>	57	25	26	44
Фенолы	Содержание, в % от массы фракции фенолов			
Гваякол	4.30	2.59	2.09	-
2,6-Ксиленол	5.18	0.27	3.49	2.41
Фенол	0.86	0.37	1.92	1.20
<i>n</i> -Крезол	11.44	1.47	24.72	20.04
Тимол	22.02	9.90	13.73	12.02
3,4-Ксиленол	26.99	82.52	44.21	33.07
Пирокатехин	2.16	0.09	1.22	9.62
α -Нафтол	-	0.02	-	8.02
<i>Всего компонентов во фракции фенолов</i>	18	14	14	10

Литература

1. Танащенко Ф.С. Эфирные масла. Содержание и состав в растениях. Киев, 1985. 286 с.
2. *Растительные ресурсы СССР*. Цветковые растения, их химический состав, использование. Семейства *Raeoniaceae – Thymelaeaceae*. М., 1986. С. 143–146.
3. Троценко С.Д. // Лекарственные ресурсы Иркутской области. Иркутск, 1961. Вып. 3. С. 116–119.
4. Макаров А.А., Стручкова С.П. // Ботанические материалы по Якутии. Якутск, 1975. С. 133–144.
5. Новоселов Ф.А., Борштейн М.М. // Труды Новосибирского института усовершенствования врачей. 1945. №24. С. 259–262.
6. Лекарственные средства, применяемые в медицинской практике в СССР: Справочник / Сост. М.А. Клюев и др.; Под ред. М.А. Клюева. М., 1989. 512 с.
7. Андропова Л.М. // Сборник научных работ ВИЛР. 1975. Вып. 8. С. 186–188.
8. Побег багульника болотного: Фармакопейная статья 42-2209-84. М., 1984. 9 с.
9. Сычев Н.А. // Сборник трудов Архангельского государственного медицинского института. Архангельск, 1956. Вып. 3. С. 73–78.
10. Татаров А.П. Фармакология и токсикология, 1943. №(4). С. 33–35.
11. Телятьев В.В. Полезные растения Центральной Сибири. Иркутск 1987. 400 с.
12. Васина А.И. Использование растений диких видов для борьбы с вредителями садовых и овощных культур. М., 1978. 79 с.
13. Кормовые растения сенокосов и пастбищ СССР. М.–Л., 1956. Т. III. С. 194.
14. Кристутите Я.П. // Научные труды учебных заведений Литовской ССР. Сер. Биология. 1967. №7. С. 138–139.
15. Токин Б.П. Целебные яды растений. Л., 1974. 343 с.
16. Васильев Ф.А. // Труды Архангельского лесотехнического института им. Куйбышева. 1957. №17. С. 193–201.
17. Справочник по лекарственным растениям / Сост. А.М. Задорожный, А.Г. Кошкин, С.Я. Соколов и др. М., 1988. 415 с.
18. Гаммерман А.Ф., Блинова К.Ф., Бадмаев А.Н. // Фитонциды, их биологическая роль и значение для медицины и народного хозяйства. Киев, 1967. С. 107–114.
19. Соболева К.П., Макаров А.А. и др. // Материалы к изучению лекарственной флоры Якутии. Якутск, 1977. С. 95–102.

20. Клокова М.В., Михайлова Т.Н., Тихонов В.Н. // Успехи в изучении природных и синтетических лекарственных средств. Томск, 1982. С. 138–140.
21. Клокова М.В., Чернова Н.А., Прищеп Т.П. // Растительные ресурсы. 1983. №19 (1). С. 108–112.
22. Супрунов Н.И., Горовой П.Г., Панков Ю.А. Эфиромасличные растения Дальнего Востока. Новосибирск, 1972. 188 с.
23. Куренцова Г.Э. Лекарственные растения Приморского края. Владивосток, 1954. 84 с.
24. Willis J.C. A Dictionary of the Flowering Plants and Feras. Cambridge University Press, 1966. 1214 p.
25. Григорьева Л.М. // Тезисы докладов Всесоюзной конференции «Новые лекарственные препараты из растений Сибири и Дальнего Востока». Томск, 1989. Вып. 2. С. 47.
26. Олешко Г.И. // Тезисы докладов Всесоюзной конференции «Новые лекарственные препараты из растений Сибири и Дальнего Востока». Томск, 1989. Вып. 2. С. 126–127.
27. Березовская Т.П., Гришин, А.В., Клокова М.В. и др. // Проблемы освоения лекарственных ресурсов Сибири и Дальнего Востока. Новосибирск, 1983. С. 4–5.
28. Плотников Д.А., Шмидт А.С. // Растительные ресурсы. 1988. №24 (2). С. 177–182.
29. Тимошок Е.Е., Гришин А.В. // Растительные ресурсы. 1989. №25 (4). С. 486–497.
30. Силаев Е.Я. // Лекарственные растения Алтайского края. Томск, 1986. С. 9–13.
31. Гуськова О.И., Масюк И.М., Рябова И.Н. и др. // Тезисы докладов Всесоюзной конференции «Новые лекарственные препараты из растений Сибири и Дальнего Востока». Томск, 1989. Вып.2. С. 51–52.
32. Шретер А.И. Лекарственная флора советского Дальнего Востока. М., 1975. 328 с.
33. Крылов П.Н. // Флора Западной Сибири. Томск, 1937. Т. 9. С. 2105–2107.
34. Буш Е.А. // Флора СССР. М.-Л., 1952. Т. 18. С. 27–30.
35. Толмачев А.И. // Ботанические материалы гербария БИН. М.-Л., 1953. Т. 15. С. 197–207.
36. Гришин А.В. // Растительные ресурсы. 1986. №22 (2). С. 184–191.
37. Ворошилов В.Н. Определитель растений советского Дальнего Востока. М., 1982. 672 с.
38. Мазуренко М.Т., Хохряков А.П. // Журнал общей биологии. 1987. №48 (2). С. 213–221.
39. Караваев М.Н. // Определитель высших растений Якутии. Новосибирск, 1974. С. 388.
40. Sugavara S. Illustrated Flora of Sachalien. Tokyo, 1940. Vol. 4. 1957 p.
41. Ohwi J. Flora of Japan. Wachington: Smitsonian Inst., 1963. 1065 p.
42. Kitagawa M. Neo-Lineamenta Floral Manshuricae Vaduz: A.R. Gantner Verlag, 1979. 715 s.
43. Чернодубов А.И., Дерюжкин Р.И. Эфирные масла сосны: состав, получение, использование. Воронеж, 1990. 112 с.

44. Ekundayo O., Oguntimein B., Adeoye A. // *Fitoterapia*. 1986. №57 (4). S. 267–268.
45. Акимов Ю.А. // *Хемосистематика и эволюционная биохимия высших растений*. М, 1986. С 14–16.
46. Клокова М.В., Хан В.А., Дубовенко Ж.В. и др. // *Химия природ. соедин.* 1983. №(3). С 293–296.
47. Белоусова Н.И. // *Выделение и анализ природных биологически активных веществ*. Томск, 1987. С. 5–25.
48. Дембицкий А.Д. // *Известия АН Казахской ССР. Сер. Химическая*. 1984. №4. С. 4–10.
49. Gildemeister E., Hoffman F. *Die atherischen OleI*; Berlin: Akademie-Verlag. В. 3. 1960. 436 s.
50. Karrer W. In: *Konstitution und Vorkommen der organischen-Pflanzenstoffe*; Basel und Stuttgart, 1958. S. 765–766.
51. Iwanow N. *Pharm. Seitschrift fur Russland*. 1876. №15 (19). S. 577–582.
52. Rizza B. *Bull. de l Akademie Imperiale des sciencesde. St. Peterbourg*, 1883. №28. P. 449–455.
53. Wienhaus H. // *Berichte*. 1914. №47. S. 322–330.
54. Кирьялов Н.П. // *Журнал общей химии*. 1949. №19. С. 2123–2129.
55. Buchi G., Chow S.W., Matsuura T. // *Tetrahedron Letters*. 1959. №6. P. 14–19.
56. Dolejs L., Sorm F. // *Tetrahedron Letters*. 1959. №17. P. 1–6.
57. Олешко Г.И., Просовский М.А., Левинова В.Ф. и др. // *Тезисы докладов Республиканской конференции «Перспективы использования физико-химического анализа для разработки технологических процессов и методов аналитического контроля химических и фармацевтических производств»*. Пермь, 1985. С. 53–54.
58. Кабанов В.С., Евстратова Р.И. // *Химия природ. соедин.* 1978. №6. С. 715–718.
59. Михайлова Н.С., Рыбалко К.С., Коновалова О.А. // *Хим.-фарм. журнал*. 1980. №14 (14). С. 112–117.
60. Кирьялов Н.П., Наугольная Т.Н. // *Труды БИНа им. Комарова. Растительное сырье*. М.-Л., 1961. Вып. 9. С. 169–174.
61. Кирьялов Н.П. // *Доклады АН СССР*. 1948. №61 (2). С. 305–308.
62. Noboru H. // *J. Chem. Soc. Japan*. 1943. №64. P. 1041–1044.
63. Кирьялов Н.П. // *Тезисы докладов конференции по изучению и освоению растительных ресурсов Сибири и Дальнего Востока*. Новосибирск, 1961. С. 72–74.
64. Михайлова Н.С., Рыбалко К.С., Шейченко В.И. // *Химия природ. соедин.* 1979. №3. С. 322–325.
65. Евстратова Р.И., Кабанов В.С., Крылова И.Л., Прокошева Л.И. // *Хим.-фарм. журнал*. 1978. №11. С. 71–77.
66. Олешко Г.И., Левинова В.Ф. // *Растительные ресурсы*. 1989. №25 (2). С. 229–233.

67. Михайлова Н.С., Коновалова О.А., Рыбалко К.С. // Химия природ. соедин. 1978. №1. С. 127–130.
68. Михайлова Н.С., Коновалова О.А., Захаров П.И., Рыбалко К.С. // Химия природ. соедин. 1978. №2. С. 212–215.
69. Березовская Т.П., Серых Е.А., Вострикова С.С. и др. // Изучение препаратов растительного и синтетического происхождения. Томск, 1978. С. 11–12.
70. Клокова М.В., Березовская Т.П., Серых Е.А., Харкевич С.С. // Химия природ. соедин. 1981. №6. С. 802–803.
71. Регир В.Г., Галактионова Г.А. // Материалы III Всероссийского съезда фармацевтов. Свердловск, 1975. С. 303–304.
72. Михайлова Н.С., Рыбалко К.С., Кабанов В.С. // Растительные ресурсы. 1980. №16 (3). С. 393–396.
73. Макаров А.А., Стручкова С.П. // Ботанические материалы по Якутии. Якутск, 1975. С. 133–144.
74. Крылова И.Л., Прокошева Л.И. // Растительные ресурсы. 1979. №15 (4). С. 575–583.
75. Гришин А.В., Кабанов В.С., Березовская Т.П. // Растительные ресурсы. 1989. №25 (2). С. 233–238.
76. Юдина В.Ф., Холопцева Н.П., Либман Л.А. Полезные растения Карелии. Ленинград, 1988. 280 с.
77. Растительные лекарственные средства / Под ред. Н.П. Максютин, Н.Ф. Комиссаренко, А.П. Прокопенко и др. Киев, 1986. 280 с.
78. Турова А.Д., Сапожникова Э.Н. Лекарственные растения СССР и их применение. М., 1983. 288 с.
79. Гришин А.В., Положий А.В., Мاستинская Р.А., Березовская Т.П. // Растительные ресурсы. 1985. №21 (1). С. 30–36.
80. Березовская Т.П., Гришин А.В., Клокова М.В. и др. // Научные труды ВНИИ фармации. Современные методы исследования лекарственных растений. 1983. №20. С. 21–25.
81. Прокошева Л.И. Выявление оптимальных районов заготовки багульника болотного по урожайности и содержанию действующих веществ в европейской части СССР: Автореф. дис. ... канд. биол. наук. М., 1980. 15 с.
82. Клокова М.В., Кабанов В.С. // Химия природ. соедин. 1981. №5. С. 666–667.
83. Коновалова О.А., Рыбалко К.С., Кабанов В.С., Шретер А.И. // Растительные ресурсы. 1984. №20 (3). С. 392–396.
84. Von Schantz M., Hiltunen R. // Scientia Pharmaceutica. 1971. №39 (3). P. 137–146.
85. Von Schantz M., Viden K.-G., Hiltunen R. // Acta Chim. Scand. 1973. №27 (2). P. 551–555.
86. Tattje D.H.E., Bos R. // Planta Med. 1981. №41 (3). P. 303–307.
87. Naya Y., Nagahama Y., Kotake M. // Heterocycles. 1978. №10. P. 29–36.

88. Шатар С. Исследования химического состава эфирных масел вечнозеленых растений северо-западного района Монгольской Народной Республики: Автореф. ... канд. хим. наук. Улан-Батор, Алма-Ата, 1973, 19 с.
89. Satar S. // *Pharmazie*. 1988. №43 (4). S. 293.
90. Zhao De-Xiu, Wang Hua-Ting, Wu Cheng-Shun et al. // *Acta Bot. Sin.* 1987. №29 (2). P. 189–192.
91. Крылова И.Л., Прокошева Л.И. // *Растительные ресурсы*. 1980. №16 (4). С. 502–513.
92. Кирьялов Н.П. // *Растительные ресурсы Сибири, Урала и Дальнего Востока*. Новосибирск, 1965. С. 187–192.
93. Березовская Т.П. // *Материалы II-го совещания по исследованию лекарственных растений Сибири и Дальнего Востока*. Томск, 1961. С. 16–18.
94. Белова Н.В. // *Хемосистематика и эволюционная биохимия высших растений*. М., 1979 С. 14–15.
95. Белоусова Н.И., Дмитрук С.Е., Хан В.А. // *Хим.-фарм. журнал*. 1989. №3. С. 317–319.
96. Белоусова Н.И., Хан В.А., Березовская Т.П. // *Химия природ. соедин.* 1990. №4. С. 472–480.
97. Белоусова Н.И., Хан. В.А. // *Химия природ. соедин.* 1990. №5. С. 627–629.
98. Белоусова Н.И., Ткачев А.В., Шакиров М.М., Хан В.А. // *Химия природ. соедин.* 1991. №1. С. 24-29.
99. Белоусова Н.И., Хан В.А., Березовская Т.П., Саленко В.Л., Вялков А.И., Дмитрук С.Е. // *Растительные ресурсы*. 1991. №3. С. 81–89.
100. Белоусова Н.И. // *Выделение и анализ природных биологически активных веществ / Под ред. Е.Е. Сироткиной*. Томск, 1987. С. 5–25.
101. Majetich G., Grieco P.A., Nishizawa M. // *J. Org. Chem.* 1977. №42 (13). P. 2327–2329.
102. Reichardt P.V., Anderson B.J., Clausen Th.P., Hoskins L.C. // *Canad. J. Chem.* 1989. №67 (7). P. 1174.
103. Ткачёв А.В., Белоусова Н.И., Хан В.А. // *Химия растительного сырья*. 1999. №3. С. 39-40.
104. Березовская Т.П., Буч Т.Г., Вострикова Г.Г. и др. // *Растительные ресурсы*. 1983. №19 (3). С. 327–335.
105. Schench G.O., Gollnick K., Buchwald G. et al // *Annalen*. 1964. №674. P. 93–117.
106. Белоусова Н.И. // *Материалы 2-й республиканской конференции по медицинской ботанике*. Киев, 1988. С. 200–201.
107. Catalan A., Retamar J. // *An. Acad. Bras. Sci.* 1972. №44. P. 360–367.
108. Kropp P.J. // *J. Amer. Chem. Soc.* 1966. №88 (21). P. 4926–4934.
109. Walkowicz M., Laczynska-Przepiora B. // *Pol. J. Chem.* 1985. №59 (7–9). P. 801–810.
110. Белоусова Н.И., Хан В.А., Клокова М.В., Березовская Т.П. // *Химия природ. соедин.* 1987. №1. С. 104–107.

111. Джумаев Х.К., Ткаченко К.Г., Зенкевич И.Г., Цибульская И.А. // Растительные ресурсы. 1989. №25 (2). С. 238–243.
112. Ravid U., Putievsky E. // Planta Med. 1985. №4. P. 337–338.
113. Smith A.L., Campbell C.L., Walker D.B. et .al // Biochem Syst. and Ecol. 1988. №16 (7–8). P. 627–630.
114. Иванов С.Л. Климатическая теория образования органических веществ. М., 1961. 88 с.
115. Харитонов Ю.Д., Бойков Т.Г. // Растительные ресурсы Забайкалья и их использование. Улан-Удэ, 1987. С. 112–124.
116. Митрофанов Д.П. Химический состав лесных растений Сибири. Новосибирск, 1977. 120 с.
117. Тетени П. // Ботанич. журн. 1962. №47 (12). С. 1731–1741.
118. Николаев А.Г., Писова М.Т. // Растительные ресурсы. 1988. №24 (4). С. 591–597.
119. Акимов Ю.А., Работягов В.Д. // Хемосистематика и эволюционная биохимия высших растений. М., 1986. С. 19-20.
120. Белоусова Н.И., Слизов Ю.Г. // Химия природ. соедин. 1986. №4. С. 506.

Поступило в редакцию 25 августа 1999 г.