

КРАТКИЕ НАУЧНЫЕ СООБЩЕНИЯ

Н. В. Вильямс | и Л. М. Джанполадян

Химический состав жира пыльцы березы

Пыльца растений является источником белка, солей, жира и углеводов для пчел. Попытки найти заменители пыльцы искусственного кормления пчел пока не совсем удачны.

Изучение химической природы пыльцы может иметь не только теоретическое, но и практическое значение для пчеловодства.

Химический состав пыльцы растений мало исследован, но все исследователи [1, 3, 4], когда-либо занимавшиеся анализом пыльцы, отмечают наличие в ней веществ, растворимых в эфире, и именуют их жирами или бальзамом.

Содержание так называемого, жира в пыльце различных растений не одинаково. По нашим анализам пыльца некоторых лесных пород содержит следующее количество жира: береза *Betula verrucosa* 15,58%; тополь *Populus nigra* — 5,70%; сосна *Pinus silvestris* 3,72%.

Ввиду большого количества жира в пыльце березы была поставлена задача—определить его природу. Для этого было заготовлено 692 гр пыльцы березы, с двух сороколетних деревьев на территории Академии им. Тимирязева.

Для выделения жира 675 гр пыльцы подвергалось экстрагированию сервым эфиром.

Из эфирной вытяжки, после сушки ее над прокаленным сернокислым натрием, был отогнан эфир. Оставшийся в колбе клейкий густой „жир“ при охлаждении быстро затвердел, образуя каинфолеобразный ком, легко растирающийся в порошок и обладающий фруктовым запахом. Вес жира 81,0 гр.

В полученном образце были определены константы, которыми обычно характеризуются жиры: получены следующие результаты:

Иодное число . . . . .	54,80
Кислотное число . . . . .	36,36
Эфирное число . . . . .	71,40
Число омыления . . . . .	107,76
Ацетильное число . . . . .	94,00
$n_D^{20}$ . . . . .	1,5132
$[\alpha]_D^{20}$ в хлороформе . . . . .	+1°50

Температура плавления . . . . .	68°
Неомыляемые вещества . . . . .	18,18%

Жир пыльцы растворяется на холоду в серном эфире, в хлороформе, в бензоле, в ацетоне, в серной кислоте, в уксусноэтиловом эфире; при нагревании—в амиловом спирте и в этиловом спирте. Не растворяется он в петролейном эфире и в пятипроцентном растворе углекислого натрия.

Сравнивая константы полученного жира с обычными растительными маслами, можно отметить, что в жире пыльцы березы очень низкие числа—иодное, эфирное, ацетильное омыления; высоки кислотность и содержание неомыляемых. Рефракция выше, чем у растительных масел.

В целях выделения неомыляемых веществ из жира, навеску 45,0 гр подвергли омылению водноспиртовым раствором NaOH нагреванием на водяной бане в течение 1,5 часа и оставлением ее на ночь. По окончании омыления в колбе образовался темнокоричневый прозрачный раствор и объемистый осадок мыла. Осадок образовал с водой эмульсию.

Взбалтыванием в делительной воронке с петролейным эфиром, затем серным эфиром были выделены: 1) неомыляемые вещества, растворимые в петролейном эфире; 2) неомыляемые вещества, растворимые в серном эфире.

После удаления неомыляемых веществ раствор был подкислен и извлечены жирные кислоты 40% раствором серной кислоты при нагревании на водяной бане.

#### Неомыляемые вещества, извлекаемые петролейным эфиром

Витяжки петролейного эфира, слитые вместе, промывались водой до исчезновения щелочной реакции. После просушки над прокаленным серноокислым натрием, растворитель был удален. Остаток представлял собой смесь белых кристаллов, собранных в друзы с вазелиноподобной желтоватой массой. Вес остатка 1,45 гр что составляет 3,044% от жира. Кристаллы растворялись в этиловом спирте при нагревании. Растворили весь остаток в этиловом спирте и охладив раствор, мы получили студнеобразную массу, которую профильтровали через стеклянный фильтр.

На фильтре осталось мелко кристаллическое белое вещество в количестве 0,303 гр. Оно плавится частично при 68°, а полностью при 167°. Вещество, перенесенное на стеклянный фильтр, присоединенный к водоструйному насосу, помещалось в сушильный шкаф и в токе углекислоты нагревалось до 75°. При этом соединение, плавящееся при температуре ниже 75°, перешло в приемник, а на фильтре остались блестящие бесцветные кристаллы в форме пластинок. После перекристаллизации из спирта получено вещество № 1 с Т. плавления 194°, 0,031 гр.

Соединение, собранное в приемник, было перекристаллизовано из спирта, образовалась легкая пушистая кристаллическая масса № 2 с Т. пл.  $61^{\circ}$ , 0,262 гр.

Маточный раствор, полученный от фильтрации студнеобразной массы, выделил игольчатые кристаллы вещества № 3 с Т. плавления  $50^{\circ}$ , 0,115 гр.

Из маточного раствора, оставшегося после выделения кристаллов вещества № 3, было выделено 0,980 гр вазелиноподобного, некристаллического вещества № 4, желтовато-зеленого цвета с сильным запахом фиалки. При стоянии в течение одного дня вещество омылилось, получило коричневую окраску, а запах фиалки сменился запахом стираксовой смолы.

Небольшое количество полученных соединений не дало возможности подробно изучить их. В первых трех веществах определялся элементарный состав и молекулярный вес. Четвертое вещество, представляющее несомненный интерес, ввиду его осмоления не подвергалось анализу.

Результаты анализов следующие:

#### Вещество № 1

0,0180 гр вещ. : 0,0203  $\text{CO}_2$ ; 0,0304  $\text{H}_2\text{O}$ ;  
 0,0102 гр вещ. : 0,1096 камфоры ;  $\Delta t$   $25^{\circ}$ .  
 Найдено % : С 76,42; Н 12,66 ; М 475;  
 $\text{C}_{30}\text{H}_{42}\text{O}_2$ ; вычислено % : С 76,31; Н 13,27; М 470.

#### Вещество № 2

0,0297 гр вещ. : 0,0883  $\text{CO}_2$ ; 0,0381  $\text{H}_2\text{O}$ ;  
 0,0120 гр вещ. : 0,1012 камфоры ;  $\Delta t$   $18^{\circ}$ .  
 Найдено % : С 81,08; Н—14,35; М 351;  
 $\text{C}_{24}\text{H}_{30}\text{O}$ ; вычислено % : С 81,26; Н 14,22; М 354.

#### Вещество № 3

0,3500 гр вещ. : 0,1041 гр  $\text{CO}_2$ ; 0,0460  $\text{H}_2\text{O}$ ;  
 0,0165 гр вещ. : 0,1213 гр камфоры ;  $\Delta t$   $22^{\circ}$ .  
 Найдено % : С 81,13; Н 14,79; М 396;  
 $\text{C}_7\text{H}_{10}\text{O}$ ; вычислено % : С—81,87; Н 14,25; М 100.

#### Неомыляемые вещества, извлекаемые серным эфиром

После выделения неомыляемых петролеинным эфиром, мыльный раствор обрабатывался серным эфиром в делительной воронке. Водная эмульсия с эфиром образовала устойчивую смесь, не расслаивающуюся при стоянии.

Эфирные вытяжки, содержащие неомыляемые вещества, отмывались водой, просушивались над безводным сернистым натрием. После декантации от осадков и отгонки растворителя остатки эфира удалялись в токе углекислоты при температуре  $75^{\circ}$ . Застывшее ве-

щество некристаллическое, оранжевого цвета, легко растирается в порошок, обладает слабым запахом груши. Вес вещества 18,81 гр. выход от жира 41,84%. Т. пл. 84°.

Реакция вещества нейтральная; зольных элементов не содержит; горит оно коптящим пламенем с резким запахом канифоли. Растворяется в спирте, в серном эфире, в бензоле, в ксилоле.

#### А н а л и з:

0,1208 гр вещ. : 0,3262 гр  $\text{CO}_2$ ; 0,1214 гр  $\text{H}_2\text{O}$ ;  
 0,1200 гр вещ. : 0,3268 гр  $\text{CO}_2$ ; 0,1212 гр  $\text{H}_2\text{O}$ ;  
 0,1412 гр вещ. : 0,1157 гр камфоры;  $\Delta t$  15°.  
 Найдено %: С 74,14; 74,27; Н 11,24; 11,20; М 441;  
 $\text{C}_{27}\text{H}_{48}\text{O}_4$ ; вычислено %: С 74,47; Н 11,09; М 436;  
 иодное число 58,8.

Бромная вода образует обильный осадок бромида, величина иодного числа дает возможность предположить, что соединение имеет одну двойную связь.

В каком положении в соединении находится кислород не установлено. Метоксильной и гидроксильной групп нет. Реакции на карбоксильную группу семикарбизидом, димедоном, хлористоводородным гидроксилламинном отрицательны, лишь фуксиносернистая кислота дает положительную реакцию.

Реакция Либермана и Гагера-Сальковского на фенольную группу отрицательны.

#### Смоляные кислоты

После выделения неомыляемых, имелись три раствора, где следовало искать жирные кислоты: 1) мыльный раствор, полученный над осадком мыла; 2) водный слой, образовавшийся при взбалтывании мыльного раствора с серным эфиром и 3) средний смолообразный слой, полученный при той же операции. Для выделения кислот каждый раствор в отдельности обрабатывался 40% серной кислотой на водяной бане в течение 1,5 часа.

Выделенные твердые кислоты отделялись от раствора, просушивались, растворялись в этиловом спирте, затем в серном эфире.

Отогнав растворители, получали твердые кислоты коричневой окраски, некристаллические. Свинцовые соли дают некристаллические осадки. Иодные и кислотные числа низкие.

Таким образом из трех растворов были получены следующие кислоты (таблица 1).

Полученные данные показывают, что кислоты жира пыльцы далеко стоят от обычных жирных кислот. По своему характеру их следует отнести к смоляным кислотам.

Очевидно, благодаря наличию смолы в пыльце она сохраняется и в торфяниках в течение многих веков.

Таблица 1

Смоляные кислоты жира пыльцы березы

В е с	Темпера- тура плав- ления	Иодное число	Кислотное число	%, от жира
2.64	84,89	83,40	76,61	5,87
0,33	166,0	47,18	87,21	0,73
4.05	82,85	62,78	67,00	9,00
1.93	159,211	48,71	55,87	4,29
9.46	84,89	63,83	46,28	21,02
	18,41			40,91

## В ы в о д ы

1. Жироподобные вещества пыльцы березы состоят главным образом из восковых веществ (44,87%) и смоляных кислот (40,91%); жирные кислоты в пыльце отсутствуют.

2. В „жире“ пыльцы, большой процент составляют неомыляемые вещества, из которых 3,04% растворимых в петролейном эфире, а 41,83% растворимых в серном эфире.

3. Выделено 4 вещества из неомыляемой части жира путем экстракции петролейным эфиром.

4. Неомыляемое вещество, растворимое в серном эфире, представляет собой некристаллическое соединение состава  $C_{27}H_{44}O_4$ , температуры плавления 84°.

5. Выделено 5 смоляных кислот, отличающихся друг от друга по своему иодному числу, кислотности и температуре плавления.

Сельскохозяйственная Академия  
им. Тимирязева, г. Москва

Поступило 15 VII 1950

## Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Д. С. Метропольский—Пчеловодство 1,15, 1935.
2. Н. А. Каблуков—О меде, воске и пчелином улье. 12, 1927.
3. В. С. Козлов—Z. Physiol. ch. 120, 86, 1923.
4. M. Rostenmacher—Propolis B. D. Pharm. 21,1 1907.

Ն. Վ. Վիլյամս | եզ Է. Մ. Ջանիբաղյան

ԿԵՅՈՒ ԾԱՂԿԱՓՈՇՈՒ ՅՈՒՂԻ ԱՆԱԼԻԶԸ  
ԱՄՓՈՓՈՒՄ

Ուսումնասիրության առարկա է հանդիսացել կեչու ծաղկափոշու յուղը, որի քանակը վերցրած հմուշի մեջ կազմում էր 15,58%: Անալիզի արդյունքները ցույց են տալիս, որ ըստ իր ցուցանիշների այդ յուղը սովորական յուղերից տարբերվում է ցածր յուղային, ալցեոլիլային, էթերային

Известия III, № 10—62

սապնացման թվերով: Սովորական բուսական յուղերից զգալի չափով արձր է ծաղկափոշու յուղի ռեֆրակցիան և թթվումթյունը: Չսապնացող յութերի քանակը շատ մեծ է և կազմում է 18,18%:

Ծաղկափոշու այուղը քաղկացած է գլխավորապես մոմային նյութերից (44,87%), խեժային թթուներից (40,91%), ճարպաթթուներ ծաղկափոշու մեջ չեն գտնվում:

Չսապնացող նյութերից 3,04% լուծվում է պետրոլ էթերի մեջ, իսկ 1,83% էթիլ էթերի մեջ:

Պետրոլ էթերի մեջ լուծվող չսապնացող նյութերից անջատված է որս նյութ, որոնցից երեքը համասեռ են և ունեն հեռեկալ քաղաղրու-թյունը՝  $C_{30}H_{62}O_2$ , հալման կետը 194°.  $C_{24}H_{50}O$  հալման կետը 64° և  $C_{27}H_{54}O$  հալման կետը 50°, էթիլ էթերի մեջ լուծվող նյութը բյուրեղային չէ և ստ էլեմենտար ֆորմուլայի համապատասխանում է  $C_{27}H_{48}O_4$ , հալման կետը 84°: Այս նյութը հազեցած չէ, ունի մեկ կրկնակի կապ:

Ծաղկափոշու այուղից անջատված են նաև չինգ խեժային թթուներ, որոնք տարրերվում են իրարից յուրային թվերով, թթվաթյամբ և հալման կետերով: