

вегетации). Выделенная сумма алкалоидов, составляющая 0,12% веса сухого сырья, представляла собой густую темную некристаллизующуюся смолу, состоящую, по данным хроматографии, по меньшей мере, из двух оснований. Попытки разделения суммы алкалоидов были безуспешны.

Рассмотрение полученных данных (табл. 2) позволяет заключить, что наиболее богаты сесквитерпеновыми лактонами листья (особенно в фазу плодоношения), плоды и бутоны.

Таблица 1

Типы веществ	Корни	Надземная часть
Алкалоиды	+	+++
Гликозиды	+	+++
Лактоны	+++	+++
Флавоноиды	—	+++
Кумарины	—	—
Антрахионы	—	—
Дубильные вещества	—	—
Углеводы	++	+++
Сапонины	++	++
Сесквитерпеновые лактоны	+++	+++
Стероиды		+++

— отсутствие, + следы, ++ средняя реакция, +++ сильная реакция.

Таблица 2

Орган	Бутонизация			Цветные			Плодоношение		
	%	R _f	ИК спектр, см ⁻¹	%	R _f	ИК спектр, см ⁻¹	%	R _f	ИК спектр, см ⁻¹
Бутоны	3,56	0,65	1760; 1810						
Цветки				1,22	0,65	1755; 1790			
Плоды							3,72	0,3 0,47	1740; 1795
Стебли	0,71	0,65	1760	1	0,65	1755	1,47	0,47 0,57	1745; 1780
Лист	5,13	0,65	1760; 1780	4,77	0,65	1755; 1780	7,21	0,45 0,57	1745; 1770
Прикорнев. розетка	3,8	0,65	1760; 1780	0,42	0,65	1755; 1780			
Корень	0,1	0,46	1755	0,31	0,55	1750; 1770	0,27	0,47	1740

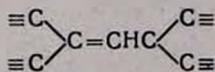
Из петролейно-эфирной фракции экстракта растения хроматографией на колонке с окисью алюминия выделено оптически активное кристаллическое вещество I нейтрального характера с выходом 0,053% состава C₃₀H₅₀O₂. Определение природы I качественными реакциями позво-

лило отнести его к классу стероидов. В его ИК спектре имеется широкая полоса поглощения при 3250—3460 (валентные колебания OH) и средней интенсивности при 1630 см^{-1} (несопряженная C=C связь). Спиртовый характер I подтвердился его ацелированием и окислением хромовым ангидридом до кетона. В ИК спектре ацетильного продукта отсутствует полоса активного водорода и появляется интенсивная полоса поглощения при 1720 (валентные колебания C=O сложного эфира) и полоса при 1245 см^{-1} (валентные колебания C—O ацетата). В ИК спектре продукта окисления вместо полос спиртового гидроксила обнаруживается сильная полоса при 1710 см^{-1} , соответствующая циклогексаноновому карбонилу [21].

На принадлежность спирта I, прозрачного в области 220—400 нм в обычных растворителях, к ряду пентациклических тритерпенов указывает появление характерного максимума поглощения в УФ спектре I при 308 нм после непродолжительного нагревания его серникоислого раствора [22].

Обилие сигналов протонов C—CH₃-групп в ЯМР спектрах I, ацетильного продукта и кетона в интервале 0,69—1,4 м. д. (δ) также указывает на возможную принадлежность I к пентациклическим тритерпенолам. Ацелирование I приводит к появлению в спектре трехпротонного синглета с химическим сдвигом 1,99 м. д. (CH₃—CO) и парамагнитному сдвигу сигнала водорода, геминального к гидроксилу (однопротонный мультиплет при 2,9—3,15 м. д. в I переходит в однопротонный мультиплет при 4,31—4,45 м. д. в ацетильном продукте). В спектре кетона отсутствует сигнал этого водорода.

В ЯМР спектрах всех трех соединений наблюдается однопротонный синглет при 4,56 м. д., имеющий слабое расщепление ($J=2 \text{ гц}$), обусловленное, по-видимому, дальним спин-спиновым взаимодействием. Сигнал этот следует отнести к олефиновому водороду и, таким образом, в соединении I можно предположить существование фрагмента



Соединение I является новым веществом, т. к. по своим характеристикам не совпадает ни с одним из описанных в литературе тритерпенолов.

Экспериментальная часть

Качественному фитохимическому анализу по общепринятой методике [23] подвергали воздушно-сухое измельченное растение *Centaurea squarrosa* Willd, собранное в фазу цветения (с. Аван, 1968 г.) и по фазам вегетации (с. Джрвез, 1969 г.).

ИК спектры сняты на спектрометре UR-10 в хлороформном растворе, ЯМР спектры — на спектрометре Varian 60A с внутренним эталоном TMS в растворе четыреххлористого углерода.

Выделение суммы алкалоидов. 5,3 кг воздушно-сухого измельченного растения экстрагировали в перколяторе метанолом до полного извле-

чения алкалоидов. Экстракт сгустили до 1 л, разбавили 1 л воды, промыли хлороформом, и водный раствор после подщелачивания 25%-ным раствором аммиака экстрагировали хлороформом. Хлороформный экстракт высушили сульфатом натрия, хлороформ отогнали. Остаток—6,36 г (0,12% веса растения) прозрачной желто-бурой смолы на хроматограмме показывает два пятна с R_f 0,70 и 0,80 (нисходящая БХ в системе *n*-бутанол, вода, уксусная кислота 5:4:1; проявитель—реактив Драгендорфа).

Выделение сумм сесквитерпеновых лактонов по органам в каждую фазу вегетации производили экстракцией проб 200 г высушенного сырья метанолом (5 раз по 1 л). Объединенный метанольный раствор сгущали до 50 мл, разбавляли 100 мл воды, промывали петролейным эфиром (экстракт А) и экстрагировали 300 мл хлороформа (порциями по 50 мл). После отгонки высушенного сульфатом натрия хлороформного раствора оставалась темная прозрачная смола, имеющая характерные для сесквитерпеновых лактонов полосы поглощения в ИК спектре [11] и дающая окрашивание на бумажной хроматограмме при опрыскивании 1%-ным раствором перманганата калия в 2%-ной серной кислоте, что также характерно для сесквитерпеновых лактонов [11] (табл. 2).

Тритерпеновый спирт I. Объединенные петролейно-эфирные экстракты А (около 3 л) сгустили до объема 50 мл и хроматографировали на колонке с окисью алюминия IV степени активности. Элюирование проводили петролейным эфиром. Из фракций 11—17 получили 1,48 г (0,053% веса растения) кристаллического вещества, плавящегося после многократных перекристаллизаций из ацетона и спирта при 196—198°. R_f 0,66 (ТСХ на окиси алюминия IV степени активности в системе хлороформ—спирт, 30:1, проявитель—пары йода), $[\alpha]_D^{20} = 71^\circ \pm 2,5^\circ$ (с 1,09 хлороформ). Найдено %: С 84,42; Н 11,97; N 0,00. Мол. вес 450 (по Рау), 426 (масспектрометрически). $C_{30}H_{50}O$. Вычислено %: С 84,43; Н 11,81. Мол. вес 426,7. Вещество дает положительную качественную реакцию на стероиды (реакции Либермана-Бурхарда и Залковского) [24] и нерастворимо в кислотах и щелочах.

Ацетилпроизводное из I. 0,3 г I растворили в 3 мл уксусного ангидрида и 5 мл пиридина, нагревали на водяной бане 2 часа и оставили стоять 18 час. Холодную смесь разбавили 100 мл воды, отфильтровали выпавшие кристаллы и промыли 10%-ной соляной кислотой, затем водой. Осадок высушили и перекристаллизовали из ацетона. Получили 0,23 г ацетилпроизводного с т. пл. 214—215°, $[\alpha]_D^{24} = 100^\circ \pm 3$ (с 0,87 хлороформ). R_f 0,88. Проба смешения с I плавится при 162—167°.

Окисление I. 0,1 г I растворили в 50 мл ацетона, перегнанного над перманганатом калия и смешали при 0° с 10 каплям смеси из 1 г хромового ангидрида, 5 мл воды и 8 мл серной кислоты. К реакционной смеси через 2 мин. прибавили 100 мл воды и экстрагировали эфиром. Эфирное извлечение (200 мл) промыли водой, высушили сульфатом натрия, эфир отогнали. Остаток растворили в 20 мл бензола и пропустили через колонку с окисью алюминия II° степени активности. Из бензольных элюа-

тов получили 48 мг кристаллического вещества с т. пл. 145—147° (из эфира), R_f 0,74 (ТСХ на окиси алюминия II степени активности), $[\alpha]_D^{25} = -90^\circ \pm 5^\circ$ (с 0,23 четыреххлористый углерод).

ՏԵՐԵՓՈՒԿ՝ CENTAUREA SQUARROSA WILLD
 ԲՈՒՅՍԻ ԲՈՒՍԱՔԻՄԻԱԿԱՆ ԱՆԱԼԻԶ

Լ. Վ. ՌԵՎԱԶՈՎԱ, Մ. Ի. ԵՐԻՔԵԿՅԱՆ և Վ. Հ. ՄՆԱՏԱԿԱՆՅԱՆ

Ցույց է տրված տերեփուկ՝ *Centaurea squarrosa* բույսում ալկալոիդների, ստերոիդների, սեսքվիտերպենային լակտոնների, ֆլավոնոիդների, սպայոնինների և ածխաջրերի ներկայությունը: Որոշված է բույսի տարբեր օրգաններում սեսքվիտերպենային լակտոնների պարունակությունը նրա ածեցողության տարբեր շրջաններում: Անջատված է $C_{30}H_{50}O$ մոլեկուլային բանաձևով օպտիկապես ակտիվ բյուրեղային սպիրտ, որի պենտացիկլիկ տրիտերպենային բնույթն ապացուցված է ացետիլ օքսիդացումով, ՈՒՄ, ԻԿ, ՄՄՌ սպեկտրների միջոցով:

PHYTOCHEMICAL ANALYSIS OF THE PLANT CENTAUREA SQUARROSA WILLD

L. V. REVAZOVA, M. I. YERIBEKIAN and V. H. MNATSAKANIAN

The presence of alkaloids, steroids, sesquiterpenic lactones, flavonoids, saponins and hydrocarbons in the plant *Centaurea squarrosa*, has been established. The contents of sesquiterpenic lactones in different plant organs according to vegetative phases have been determined. A crystalline optically active alcohol of molecular structure $C_{30}H_{50}O$ has been isolated, whose pentacyclic triterpenic nature has been proved by acetylation, oxidation and by means of UV, IR and NMR spectra.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. С. Я. Золотницкая, Лекарственные ресурсы флоры Армении, т. II, Изд. АН Арм. ССР, Ереван, 1965.
2. Б. В. Курмаз, Фитохимическое исследование некоторых васильков юго-восточной Украины, Канд. дисс., Запорожье, 1964.
3. В. Г. Дроботко, Б. Е. Адзман, М. О. Швайгер, С. Н. Зеленуха, Т. П. Мандрик, Антимикробные вещества в высших растениях, АН УССР, Киев, 1958, стр. 283, 292.
4. М. Монжа, М. Sabau, G. Racz, *Planta medica*, 16, 58 (1968).
5. А. Д. Кузовков, П. С. Масагетов, Р. И. Богомасова, ЖОХ, 23, 167 (1953).
6. М. А. Бакенова, Тр. ин-та ботаники АН Каз. ССР, 17, 177 (1963).
7. Z. F. Ahmed, F. M. Hammouda, A. M. Rizk, S. I. Izmail, *Planta medica*, 18, 227 (1970).
8. Б. В. Курмаз, Укр. фарм. ж., № 2, 60 (1962).
9. А. Д. Турова, Лек. раст. СССР и их применение, Медицина, М., 1967, стр. 636.

10. B. Drozd, Dissert. pharmac. pharmacol. PAN, 20, 93 (1968).
11. К. С. Рыбалко, М. Е. Перельсон, А. И. Шретер, М. И. Власов, И. А. Губанов, М. Г. Пименов, Р. Е. Пименова, Н. П. Новосельцева, А. А. Серебрякова, Апт. дело, № 5, 37 (1965).
12. M. Suchy, V. Herout, Coll., 27, 1510 (1962).
13. M. Suchy, V. Herout, F. Sorm, Coll., 33, 2238 (1968).
14. W. E. Thlessen, H. Hope, N. Zarghami, D. E. Heinz, P. Deuel, E. A. Hahn, Chem. and Ind., 1969, 460.
15. N. Zarghami, D. E. Heinz, Chem. and Ind., 1969, 1556.
16. М. Н. Мухаметжанов, А. И. Шретер, Д. А. Пакали, ХПС, 590 (1969).
17. М. Н. Мухаметжанов, В. И. Шейченко, А. И. Баньковский, К. С. Рыбалко, ХПС, 505 (1970).
18. Р. И. Евстратова, М. Н. Мухаметжанов, В. И. Шейченко, А. И. Шретер, Д. А. Пакали, ХПС, 186 (1969).
19. Z. F. Ahmed, F. M. Hammouda, A. M. Rizk, S. I. Ismail, Planta medica, 19, 264 (1971).
20. М. Н. Мухаметжанов, А. И. Шретер, Д. А. Пакали, ХПС, 435 (1969).
21. А. Кросс, Введение в практическую инфракрасную спектроскопию, ИЛ, М., 1961, стр. 90.
22. Э. Т. Оганесян, А. Л. Шинкаренко, В. А. Бандюкова, ХПС, 212 (1968).
23. Г. К. Никонов, Лоу-Чжи-Цин, Чи Чин-Де, Мо Лин-Тэнь, Дун Ли-Ли, Мин Чи-Мез, Хо Туан-Сэнь, Ло Я-Чин, Апт. дело, № 2, 71 (1961).
24. Г. В. Лазурьевский, Н. В. Терентьева, Л. А. Шамшурич, Практик. работы по химии прив. соедин., Высшая школа, М., 1961, стр. 178.