



О вторично-спиртовом характере гидроксильных групп говорит пятипротонная мультиплетная группа сигналов в спектре П в области от 4,9 до 5,2 м. д., обнаруживаемая для I в области от 3,75 до 3,95 м. д.

Образование пентаацетильного производного подтверждается также данными масс-спектрометрического распада II. Выброс молекулярным ионом ( $M^+$  404) и первичными фрагментами кетена ( $m/e$  362,  $M-CH_2=C=O$ ; 182,  $M-3CH_2COOH-CH_2=C=O$ ; 140,  $M-3CH_2COOH-2CH_2=C=O$ ) и уксусной кислоты ( $m/e$  244,  $M-CH_3COOH$ ; 284,  $M-2CH_2COOH$ ; 224  $M-3CH_2COOH$ ) типичен для пентаацетатов полиолов [2, 3].

Вышеприведенные данные позволили предположить идентичность вещества I с монометиловым эфиром гексагидроциклогексана—d-пинитолом, что было подтверждено совпадением их физико-химических характеристик [4].

Из метанольного экстракта *A. microcephalus* обработкой растворителями и хроматографией на колонке получили гликозидную и аминокислотную фракции. Многократной хроматографией на колонке гликозидной фракции выделили кристаллический гликозид III, относящийся, по данным УФ спектра его сернокислого раствора, к ряду тритерпеновых сапонинов. Сернокислый гидролиз III дает ксилозу и агликон IV. Последний, по данным ИК спектра, содержит карбонильную группу. Вследствие недостаточности количества III подробнее он не изучался.

Состав аминокислотной фракции исследовался тонкослойной и бумажной хроматографией. Установили, что эта фракция содержит аспарагин, серин, аланин, пролин, валин, фенилаланин.

### Экспериментальная часть

Для тонкослойной хроматографии применяли силикагель марки КСК с 5% гипса; пятна выявляли 50% раствором  $H_2SO_4$  с последующим нагреванием, 3% раствором нингидрина и раствором анилинфталата. Для хроматографии применяли системы растворителей: 1) этилацетат—этанол—вода, 10:2:1; 2) бутанол—метанол—вода, 10:2:1; 3) бензол—метанол, (4:1); 4) бутанол—пиридин—вода, 6:4:3; 5) бутанол—уксусная кислота—вода, 4:1:5; 6) бутанол—уксусная кислота—вода, 40:15:5; 7) пропанол—вода, 7:3. ГЖХ проводили на приборе «Хром-4» на колонке с 2% силиконом Е-301 на силинизированном Chromaton N-AW-GMDS при 250°, газ-носитель—гелий.

**Выделение d-пинитола.** 15 кг сухой надземной части *A. augeus*, собранной в районе Бюракана Армянской ССР в фазу цветения, исчерпывающе экстрагировали метанолом. Экстракт упарили до 1 кг, тщательно промыли ацетоном и абс. этанолом. Из сгущенного этанольного раствора при стоянии выпало 4,05 г (0,026% от веса сухого сырья) белых кристаллов с т. пл. 188,5° (из этанола),  $(\alpha)_D^{25} + 71$  (с 1,4  $H_2O$ ). Найдено %: С 42,4; Н 6,9.  $C_7H_{14}O_6$ . Вычислено %: С 43,3; Н 7,2.

Для  $\alpha$ -пинитола— $C_7H_{14}O_6$ , по [4] т. пл.  $186^\circ$ ,  $(\alpha)_D^{25} + 65$  (с  $2,4 H_2O$ ).

*Получение пентаацетата II.* Смесь 50 мг I, 2 мл пиридина и 5 мл уксусного ангидрида оставили стоять на ночь. Раствор упарили при пониженном давлении досуха, остаток разбавили водой, экстрагировали хлороформом. Хлороформный экстракт промыли 5% раствором  $Na_2CO_3$ , затем водой и сушили над прокаленным  $Na_2SO_4$ . Хлороформ отогнали, остаток перекристаллизовали из эфира. Получили 43 мг пентаацетата с т. пл.  $98^\circ$ ,  $(\alpha)_D^{25} + 11,4$  (с  $1,77 C_2H_5OH$ ). Найдено %: С 50,7; Н 6,2.  $C_{17}H_{24}O_{11}$ . Вычислено %: С 50,5; Н 5,9. По литературным данным [4], пентаацетат пинитола имеет т. пл.  $98^\circ$ ,  $(\alpha)_D^{25} + 8,7$  (с  $1,96 C_2H_5OH$ ).

*Выделение гликозида III.* Измельченное воздушно-сухое растение (2,1 кг) *A. microcephalus*, собранное в районе Ехегнадзора Армянской ССР в фазу цветения, исчерпывающе экстрагировали метанолом. Экстракт упарили до объема 200 мл, разбавили 2-кратным количеством воды и последовательно экстрагировали эфиром, хлороформом, этилацетатом и бутанолом. Из бутанольной вытяжки (52 г) многократным хроматографированием на колонке с силикагелем выделили 82 мг вещества с т. пл.  $262^\circ$  (из  $CH_3OH$ ),  $(\alpha)_D^{20} + 28,3$  (с  $0,2 CH_3OH$ );  $R_f$  0,31 (система 1 и 2),  $\lambda_{max} H_2SO_4$  310 нм. Масс-спектр:  $M^+$  474, 457, 438, 423, 421, 407, 405, 396, 395, 381, 311.

*Гидролиз гликозида III.* 40 мг гликозида и 80 мл 5% раствора  $H_2SO_4$  нагревали в запаянной ампуле 8 час. После гидролиза содержимое экстрагировали хлороформом, упарили, остаток на ТСХ проявился в виде смеси трех веществ с  $R_f$  0,49; 0,75 и 0,83 (система 3). Колоночной хроматографией на силикагеле элюированием системой 3 получили 13,4 мг агликона IV в виде масла.  $R_f$  0,49 (система 3),  $(\alpha)_D^{20} + 10^\circ$  (с  $0,2 CH_3OH$ ). ИК спектр,  $cm^{-1}$ : 1730. Масс-спектр:  $M^+$  456, 441, 423, 405, 397, 329, 311, 293.

Фильтрат сгустили, нейтрализовали насыщенным раствором  $BaCO_3$ , отфильтровали, упарили. При хроматографировании части остатка на бумаге в системе 4 со свидетелями получили одно пятно, соответствующее по  $R_f$  (0,43) ксилозе. Остальную часть остатка силилировали по методу [5], идентифицировали на газовом хроматографе со свидетелем—силильным производным ксилозы.

*Выделение аминокислотной фракции.* При дальнейшем промывании колонок метанолом после выделения гликозида III получили сумму аминокислот. Методом двухмерной БХ в системах 5 и 6, а также ТСХ на силикагеле в системе 7 со свидетелями идентифицировали аспарагин  $R_f$  0,14 (система 5 и 6); 0,62 (система 7); серин  $R_f$  0,2 (5 и 6), 0,68 (7); аланин  $R_f$  0,34 (5 и 6); 0,71 (7); пролин 0,39 (5 и 6), 0,67 (7); валин 0,50 (5 и 6); 0,64 (7); фенилаланин 0,58 (5 и 6), 0,73 (7).

ASTRAGALUS AUREUS WILLD եՎ ASTRAGALUS MICROCEPHALUS  
WILLD ՊՈԼՅԱՐ ՆՐԱԿՑԻԱՆԵՐԻ ԲԱՂԱԴՐՈՒԹՅՈՒՆԸ

Լ. Ս. ՀԱՐՈՒԹՅՈՒՆՅԱՆ, Մ. Ի. ԵՐԻՔԵԿՅԱՆ և Վ. Հ. ՄՆԱՑԱԿԱՆՅԱՆ

Ուսումնասիրված է պոլյար ֆրակցիաների բաղադրությունը: Առաջինից անջատված և իդենտիֆիկացված է հեքսահիդրոցիկլոհեքսանի մոնոմեթիլ եթեր՝ d-պինիտոլ, իսկ երկրորդից՝ անհայտ տրիտերպենային գլիկոզիդ, ասպարագին, սերին, ալանին, պրոլին, վալին և ֆենիլալանին ամինոթթուներ:

THE COMPOSITION OF THE POLAR FRACTIONS OF ASTRAGALUS  
AUREUS WILLD AND ASTRAGALUS MICROCEPHALUS WILLD

L. S. HAROUTYUNIAN, M. I. ERIBEKIAN and V. H. MNATSAKANIAN

The composition of the polar fractions of the two species *Astragalus aureus* Willd and *Astragalus microcephalus* Willd has been investigated. The monomethyl ether of hexahydrocyclohexane (d-pinitol) has been isolated and identified from the first species, and an unknown triterpenic glycoside, as well as the amino acids asparagine, serine, alanine, proline, valine, and phenyl alanine from the second one.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. А. Д. Турова, Лекарственные растения СССР и их применение, Изд. «Медицина», М., 1974, стр. 181.
2. Л. С. Головкина, О. С. Чижов, Н. С. Вульфсон, Изв. АН АН СССР, 11, 1915 (1966).
3. D. C. Yongh, K. Blemann, J. Chem. Soc., 35, 2289 (1963).
4. D. C. Pease, M. Y. Reider, R. C. Elderfield, J. Org. Chem., 5, 198 (1940).
5. А. Я. Хорлин, Методы исследования углеводов. Изд. «Мир», М., 1975, стр. 10.