

1. А. Х. Гюльназарян, Т. А. Саакян, А. Т. Бабаян, Арм. хим. ж., 34, 76 (1981).
2. А. Х. Гюльназарян, Ф. С. Киноян, Т. А. Саакян, А. Т. Бабаян, Арм. хим. ж., 35, 117 (1982).
3. А. Х. Гюльназарян, Н. Г. Хачатрян, Т. А. Спакян, Ф. С. Киноян, И. А. Гарбузова, В. Т. Александян, А. Т. Бабаян, Арм. хим. ж., 37, 297 (1984).
4. W. B. Person, G. R. Anderson, J. N. Fordemwalt, J. Chem. Phys., 35, 908 (1961); G. C. Hayward, P. J. Handra, Spectrochem. Acta, 23A, 2309 (1957).
5. О. В. Свердлова, Электронные спектры в органической химии, Изд. «Химия», Л., 1973, стр. 188.

*Армянский химический журнал, т. 38, № 1, стр. 57—61 (1985 г.)*

УДК 547.972

## ФЛАВОНОИДЫ ДУБРОВНИКА БЕЛОВОЙЛОЧНОГО (TEUCRIUM POLIUM L., LAMIACEAE)

Г. Б. ОГАНЕСЯН и В. А. МНАЦАКАНЯН

Институт тонкой органической химии АН Армянской ССР, Ереван

Поступило 29 XI 1983

Из наземной части дубровника беловойлочного выделены два флавонона, строение которых изучено с помощью физико-химических методов и химических превращений. Библ. ссылок 24.

Дубровник беловойлочный с давних времен использовался в народной медицине Армении при расстройствах желудочно-кишечного тракта, язвенной болезни, катарах дизентерийного типа, желтухе, водянке, бесплодии и ряде других заболеваний [1—4]. В современной научной литературе упоминается об антигрибковых [5], антидиабетических [6], гипотензивных [7] свойствах и возбуждающем действии дубровника беловойлочного и галеновых препаратов из него на нервно-мышечные аппараты кишечника и матки, в последнем случае приближающемуся по своему эффекту к действию спорыньи [8].

Некоторые авторы полагают, что спазмолитическое и гипотензивное действие препаратов дубровника связано с наличием флавоноидов [7, 9]. В этом плане интересно было выделение и изучение флавоноидов дубровника беловойлочного, произрастающего в Армении.

Из эфирной фракции метанольного экстракта растения нами выделены два вещества (I и II), которые на основании качественных реакций, ИК и УФ спектров были отнесены к флавонам [10, 11]. При ацетилировании вещество I образует триацетат (III).

Анализ УФ спектров I с диагностическими добавками указал на наличие двух вицинальных гидроксильных групп в кольце В при 3' и 4' углеродных атомах и гидроксильной группы в кольце А при 5 углеродном атоме [12, 13].

Сплавление вещества I со щелочью [14] привело к образованию 3,4-диоксибензойной кислоты (IV), идентифицированной по т. пл. и ка-

чественной реакции с  $\text{FeCl}_3$  и  $\text{NaHCO}_3$  [15], а также по спектру ПМР диацетата кислоты V. Это подтвердило положение гидроксильных групп в кольце B. Вещество I, по данным спектра ПМР, содержит также две группы  $\text{OCH}_3$ , положение которых при  $\text{C}_6$  и  $\text{C}_7$  определено на основании положительной реакции Баргеллини [16] и отрицательной гоосипетоновой реакции [10] для деметилированного производного вещества I (VI) [17]. Этот вывод подтвержден наличием в масс-спектре соединения I характеристического для 6-оксифлавонов иона с  $m/z$  181 [18] и преобладанием интенсивности молекулярного иона с  $m/z$  330 над ионом  $\text{M}^+ - \text{CH}_3$  с  $m/z$  315, характерным для 5-окси-6,7-диметоксифлавонов [19].

Таким образом, вещество I имеет строение 5,3',4'-триокси-6,7-диметоксифлавона. Впервые оно было выделено из шалфея лекарственного под названием 7-метилловый эфир 6-метоксифлавонола [17]. Вещество это известно также под названием цирсилиол [20], которое чаще употребляется в литературе. Из растений рода дубровник цирсилиол выделен впервые.

Вещество II по брутто-формуле, т. пл., УФ спектру с диагностическими добавками и масс-спектру соответствует известному в литературе 5,4'-диокси-6,7-диметоксифлавону, который также имеет несколько названий: цирсимаритин [21], скрофулеин [22] и 6-метоксигенкванин [18]. Ранее вещество это было выделено из дубровника белойочного [18].

### Экспериментальная часть

ТСХ проведена на пластинках «Silufol» в системе хлороформ—метанол 19:1 с добавлением 1 капли уксусной кислоты. Обнаружение пятен парами йода. Для колоночной хроматографии использован силикагель марки L (ЧССР, 100/250 меш). Температура плавления определена на приборе «Бозниус-72». Спектры ПМР сняты на приборе «Vagian A-60A». Химические сдвиги приведены в м. д. (δ шкала) относительно внутреннего стандарта ТМС, а КССВ—в Гц. Масс-спектры получены на масс-спектрометрах МХ-1303 и МХ-1320 с системой прямого ввода образца в источник ионов. ИК спектры сняты на приборе UR-20 в вазелиновом масле, УФ спектры—на приборе UV-VIS в метаноле.

**Выделение флавонов.** 5,9 кг воздушно-сухого измельченного сырья (надземная часть растения), собранного в период цветения 27.06.1974 г. окрестностях села Нор Гехи Егвардского района Арм.ССР, исчерпывающе экстрагировали метанолом. Сгущенное до 1 л извлечение разбавили водой (1:1), промыли бензолом, а затем экстрагировали кипящим эфиром. При сгущении эфирного извлечения выпал светло-желтый кристаллический осадок вещества I (цирсиллиол) (1,7 г), т. пл. 276—279° (ацетон),  $R_f$  0,34, ИК спектр,  $\nu$ ,  $\text{см}^{-1}$ : 3470—3400 (ОН), 1650 (C=O  $\gamma$ -пирона), 1595, 1570 (C=C аромат, ядра), 1280, 1260 (=COC), 1215 (CO фенола), 1125 ( $\text{OCH}_3$ ). УФ спектр,  $\lambda_{\text{max}}$ , нм: 253, 276, 343; (+ $\text{CH}_3\text{ONa}$ ), 270, 400 (+ $\text{NaOAc}$ ), 377, 420 (пл.); (+ $\text{NaOAc} + \text{H}_3\text{BO}_3$ ), 370 (+ $\text{AlCl}_3$ ), 435, (+ $\text{AlCl}_3 + \text{HCl}$ ), 377; (+ $\text{ZrOCl}_2$ ) 422; (+ $\text{ZrOCl}_2 + \text{лимонная кислота}$ ) 345. Спектр ПМР, а) ДМСО: 12,8 с

(1H, COOH), 7,5 м (2H, C<sub>2</sub>, —H, C<sub>4</sub>, —H), 7,0 д (1H, C<sub>5</sub>, —H, 8), 6,9 с (1H, C<sub>5</sub>—H), 6,58 с (1H, C<sub>3</sub>—H); б) пиридин: 4,00 с (3H, OCH<sub>3</sub>), 3,87 с (3H, OCH<sub>3</sub>). Масс-спектр: 330 (M<sup>+</sup>) (100%), 315 (M-CH<sub>3</sub>) (63), 301 (15), 299 (9), 287 (14), 284 (14), 181 (10), 153 (16), 135 (7). Найдено %: С 61,90; Н 3,89. C<sub>17</sub>H<sub>13</sub>O<sub>7</sub>. Вычислено %: С 61,82; Н 4,27. М 330, 282.

Маточный эфирный раствор сгустили (27,28 г), часть смолки (2,5 г) нанесли на колонку с силикагелем (80 г) и колонку промыли смесью хлороформ-эфир (15%) с последующим градиентным уменьшением концентрации эфира. При промывании колонки чистым хлороформом из элюата выпали светло-желтые игольчатые кристаллы вещества II (цироимаритин) (0,04 г), т. пл. 258—260°, R<sub>f</sub> 0,46. ИК спектр,  $\nu$ , см<sup>-1</sup>: 3400—3100 (ОН), 1650 (C=O,  $\gamma$ -пирона), 1595, 1560 (C=C аромат. ядра), 1260 (=COC), 1180, 1125 (OCH<sub>3</sub>). УФ спектр,  $\lambda_{\max}$ , нм: 277, 334, (+CH<sub>3</sub>ONa), 277, 377; (+NaOAc) 344, 391; (+NaOAc+H<sub>3</sub>BCl<sub>3</sub>) 377; (+AlCl<sub>3</sub>) 362; (+AlCl<sub>3</sub>+HCl) 357; (+ZrOCl<sub>2</sub>) 369; (+ZrOCl<sub>2</sub>+лимонная кислота) 340. M<sup>+</sup> 314 (масс-спектр) соответствует молекулярной массе цирсимартина C<sub>17</sub>H<sub>13</sub>O<sub>6</sub>.

*Триацетат цирсилиола (III)*. 100 мг I ацетилировали обычным способом уксусным ангидридом в пиридине [23]. Получили 110 мг триацетата I (III), т. пл. 176—177° (этанол). ИК спектр,  $\nu$ , см<sup>-1</sup>: 1750 (C=O сложн. эфира). Спектр ПМР, CDCl<sub>3</sub>: 7,71 м (2H, C<sub>6</sub>—H, C<sub>2</sub>, —H), 7,37 м (1H, C<sub>5</sub>, —H), 6,87 с (1H, C<sub>3</sub>—H), 6,53 с (1H, C<sub>3</sub>—H), 3,95 с (3H, OCH<sub>3</sub>), 3,83 с (3H, OCH<sub>3</sub>), 2,45 с (3H, CH<sub>3</sub>COO), 2,30 с (6H, 2CH<sub>3</sub>COO). M<sup>+</sup> 456 (масс-спектр, C<sub>23</sub>H<sub>20</sub>O<sub>10</sub>).

*Щелочная деструкция цирсилиола*. 100 мг I растворили в расплаве 10 г безводного едкого кали (220—240°). Через 5 мин расплав охладили, растворили в 50 мл воды, нейтрализовали конц. соляной кислотой до pH 5 и экстрагировали этилацетатом. После удаления растворителя темно-коричневую смолку хроматографировали на колонке с силикагелем (8 г). Элюированием смесью хлороформ-метанол (5%) выделили 60 мг 3,4-диоксибензойной кислоты (IV), т. пл. 204—205°; R<sub>f</sub> 0,25. M<sup>+</sup> 154 (масс-спектр, C<sub>7</sub>H<sub>6</sub>O<sub>4</sub>).

*Диацетат 3,4-диоксибензойной кислоты (V)*. 52 мг IV ацетилировали обычным способом [23]. Получили 50 мг диацетата V, т. пл. 160—162° (этилацетат—бензол). Спектр ПМР, CDCl<sub>3</sub>: 10,70 с (1H, COOH), 8,00 д. д (1H, C<sub>6</sub>, —H, 8 и 2), 7,91 с (1H, C<sub>3</sub>, —H), 7,28 д (1H, C<sub>5</sub>, —H), 2,3 с (6H, 2CH<sub>3</sub>COO). M<sup>+</sup> 238 (масс-спектр, C<sub>11</sub>H<sub>10</sub>O<sub>6</sub>).

*Деметилирование цирсилиола*. 11,5 мг цирсилиола (I) нагревали с 10 мл бромистоводородной кислоты (47,5%) на кипящей водяной бане 4 ч, контролируя образование продукта реакции по ТСХ. Затем реакционную смесь охладили, добавили 20 мл этилацетата, промыли водой до pH 5 и высушили над безводным сульфатом натрия. При удалении растворителя из раствора выпало кристаллическое вещество VI (8 мг), идентифицированное как 6-оксилитеолин по т. пл. (328—330° с разл.) [24] и УФ спектру,  $\lambda_{\max}$ , нм: 235 (пл.), 245 (пл.), 284, 349 [11]. R<sub>f</sub> 0,27.

ԽԵՎՈՂՎՈՒԶԱԿԻ (TEUCRIUM POLIUM L., LAMIACEAE)  
ՏԼԱՎՈՆՈՒԴՆԵՐ

Գ. Բ. ՀՈՎՀԱՆՆԻՍՅԱՆ և Վ. Հ. ՄՆԱՏԱԿԱՆՅԱՆ

Խնկողկուզակի վերերկրյա մասի մեթանոլային էքստրակտից անջատված են երկու ֆլավոնոիդներ՝ ցիրսիլիոլ (5,3',4'-տրիօքսի-6,7-դիմեթօքսիֆլավոն) և ցիրսիմարիտին (5,4''-դիօքսի-6,7-դիմեթօքսիֆլավոն), որոնց կառուցվածքը որոշված է ֆիզիկա-քիմիական ուսումնասիրությունների (ԻԿ-, ՈՒՄ-, ՄՄՌ-սպեկտրոսկոպիա և մասս-սպեկտրոմետրիա) և քիմիական փոխարկումների միջոցով: Ցիրսիլիոլը խնկողկուզակում հայտնաբերված է առաջին անգամ:

FLAVONOIDS OF CAT THYME (TEUCRIUM POLIUM L.,  
LAMIACEAE)

G. B. HOVHANNISSIAN and V. A. MNATSAKIAN

Two flavonoids: cirsiol (5,3',4'-trioxy-6,7-dimethoxyflavon) and cirsimaritin (5,4''-dioxy-6,7-dimethoxyflavon) have been isolated from the overground part of cat thyme. The structures of these compounds have been determined by means of physico-chemical investigations (IR-, UV-, PMR-spectroscopy and mass-spectrometry) and chemical conversions. In this plant cirsiol has been discovered for the first time.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Амирдовлат Амасиаци, Ангятац анпет, Мхитарнаи тпаран, Вена, 1927 (арм.).
2. А. Х. Роллов, Дикорастущие растения Кавказа, их распространение, свойства и применение, Изд. Кавказского филоксерного комитета, Тифлис, 1908.
3. С. Я. Золотницкая, Лекарственные ресурсы флоры Армении, Изд. АН Арм. ССР, Ереван, 1965, т. 2, стр. 238.
4. Лекарственные растения Армении и их лечебные препараты, Изд. АН Арм. ССР, Ереван, 1949, стр. 73.
5. G. M. Wassel, S. S. Ahmed, Pharmazie, 29, 351 (1974).
6. F. G. Sulman, E. Meczel, Harakeach Hatvri, 9, 6 (1962); [С. А., 57, 11308b (1962)].
7. И. А. Дамиров, Тр. 1-го Всесоюз. съезда фармацевтов, М., 1970, стр. 285.
8. Т. С. Татевосян, Тр. Ереванского мед. ин-та, вып. 12, 39 (1962).
9. E. Neumann, Planta med., 13, 331 (1965).
10. В. А. Бандюкова, А. Л. Шинкаренко, Качественный анализ флавоноидов в растительном материале при помощи хроматографии на бумаге. Пятигорск, 1972.
11. Л. К. Клышев, В. А. Бандюкова, Л. С. Алюкина, Флавоноиды растений, Изд. «Наука», Алма-Ата, 1978.
12. T. J. Mabry, K. R. Markham, M. B. Thomas, The systematic identification of flavonoids, Springer Verlag, N. Y., 1970, p. 41.
13. L. Hörhammer, K. Hansel, Archiv der Pharmazie, 234/56, 276 (1951).
14. Н. Цв. Николаев, В. И. Литвиненко, Ч. П. Ковалев, ХПС, 1973, 148.
15. Dictionary of organic compounds, N. Y., Oxford University Press, 1946, p. 539.
16. Установление структуры органических соединений физическими и химическими методами, под ред. А. Вайсбергера, Изд. «Химия», М., 1967, кн. 1, стр. 69.
17. C. H. Briescorn, W. Biechele, Archiv der Pharmazie, 304, 557 (1971).
18. C. H. Briescorn, W. Biechele, Tetrah. Lett., 1969, 2603.
19. M. Goudard, J. Faure-Bonvin, J. Strellsky, M. Nogradi, J. Chopin, Phytochem., 18, 186 (1979).
20. N. Morita, M. Shimizu, M. Arizawa, Phytochem., 12, 421 (1973).

21. N. Morita, M. Shimizu, Yakugaku Zasshi, 83, 615 (1963); [[С. А., 59, 15374d (1963)].
22. С. Г. Ахмедов, Азерб. хим. ж. № 5, 80 (1968).
23. Г. Б. Оганесян, В. А. Мнацаканян, ХПС, 1977, 215.
24. W. Herz, P. S. Santhanam, H. Wagner, L. Höber, L. Hörhammer, L. Farkas, Chem. Ber., 103, 1822 (1970).

Армянский химический журнал, т. 38, № 1, стр. 61—63 (1985 г.)

## КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

УДК 547.391.31261

### ВЛИЯНИЕ АМИНОСПИРТОВ НА МОЛЕКУЛЯРНО-МАССОВЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ПОЛИМЕТИЛМЕТАКРИЛАТА, ПОЛУЧЕННОГО В МАССЕ

Л. Х. СИМОНЯН, Ж. А. ПОГОСОВА и Г. Э. САФАРЯН

Ереванский государственный университет

Поступило 12 VII 1983

Дилатометрические исследования полимеризации метилметакрилата (ММА) в присутствии системы перекись бензоила—фенилдиэтанол-амин (ПБ—ФДЭоЛА) [1] привели к следующим результатам:  $W_{\text{пол}} \sim [ПБ]^{1/2}[ФДЭоЛА]^{1/2}$ , под влиянием ФДЭоЛА распад ПБ значительно больше, чем без амина, амин не меняет механизма квадратичного обрыва цепи, инициирование идет только за счет бимолекулярной реакции ПБ—ФДЭоЛА.

На основании уравнения Флори-Хаггинса, связывающего температуру осаждения полимера с молекулярной массой [2], исследовано молекулярно-массовое распределение полиметилметакрилата (ПММА), полученного в присутствии аминспиртов

$$\frac{1}{T_{\text{см}}} = \frac{1}{\theta} \left( 1 + \frac{b}{M^{0.5}} \right)$$

$\theta$ —температура, при которой в данном растворителе осаждается полимер с бесконечной массой,  $T_{\text{см}}$  — критическая температура смешения полимера с данной молекулярной массой.

Если  $M \rightarrow \infty$ , то уравнение принимает вид:

$$\frac{1}{T_{\text{см}}} = \frac{1}{\theta} \quad \text{или} \quad T_{\text{см}} = \theta$$

Температурное фракционирование ПММА проводили на приборе ТОП-1. В качестве  $\theta$ -растворителя для ПММА был выбран *n*-бутанол. Для данной системы  $\theta = 351 \text{ K}$ ,  $b = 106$ , скорость охлаждения —  $0,256 \text{ град/мин}$ , Концентрации исследуемых растворов  $1-4 \cdot 10^{-4} \text{ г/100 мл}$ .