

## ВЕРБАСКОЗИД ИЗ VERBASCUM GEORGICUM BENTH

Э. Ю. АГАБАБЯН, Л. С. АРУТЮНЯН, В. А. МНАЦАКАНЯН,  
Э. ГАЧ-БАЙЦ\* и Л. РАДИЧ\*

Институт тонкой органической химии им. А. Л. Миджояна  
АН Армянской ССР, Ереван

\*Центральный исследовательский институт химии ВАН, Будапешт

Поступило 10 XII 1984

Из листьев коровяка грузинского выделен гликозид фенольного характера, идентифицированный на основании УФ, ИК, ПМР, масс- и  $^{13}\text{C}$ -ЯМР спектров и гидролиза как известный гликозид вербаскозид— $\beta(3,4\text{-диоксифенил})\text{этил-О-}\alpha\text{-рамнопиранозил-}(1\rightarrow3)\beta\text{-D—}(4\text{-О-кофеонил})\text{глюкопиранозид}$ .

Библ. ссылок 10.

Коровяк грузинский (*Verbascum georgicum* Benth.), распространенный во многих районах Армении, близок к официальному виду — коровяку обыкновенному (*Verbascum tapersus* L.), может быть использован в качестве его заменителя [1]. Есть сведения о применении наслением листьев этого и других видов коровяка при периодической болезни.

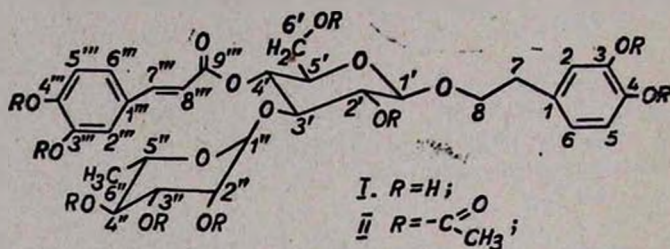
Ранее нами сообщалось [2, 3] о выделении из надземной части этого растения иридоидных гликозидов: аукубина, каталпола, 6-О- $\alpha$ -L-рамнопиранозилкаталпола, вербаскозидов А и В. Продолжая изучение гидрофильных компонентов метанольного экстракта листьев, мы выделили хроматографически индивидуальное аморфное фенольное вещество I, имеющее гликозидную природу. Кислотным гидролизом вещества I установили наличие в нем гликозильного и рамнозильного фрагментов, а щелочным гидролизом—присутствие кофеонильного остатка, что следует также из данных УФ и ИК спектров гликозида I ( $\lambda_{\text{max}}^{\text{MeOH}}$ : 260 (пл.), 339 нм,  $\lambda_{\text{max}}^{\text{KBr}}$ : 3400—3100, 1690, 1620, 1600, 1510  $\text{см}^{-1}$ ).

Ацелирование гликозида I привело к перацетату II, содержащему по данным спектра ПМР девять ацетоксигрупп, четыре из которых находятся при бензольных ядрах ( $\delta$  2,28—2,24 м. д., 12H).

Сопоставительный анализ спектров ПМР гликозида и перацетата и использование экспериментов двойного резонанса позволили предположить в качестве агликоновой части молекулы остаток  $\beta$ -диоксифенилэтанол [ $\delta$ , м. д.: 2,78 (2H, м), 4,07 (1H, м), 4,13 (1H, м), 6,65 д.д. (1H, J=8 и 1 Гц), 6,70 д (1H, J=8 Гц), 6,78 д (1H, J=1 Гц)].

В масс-спектре II обнаруживаются фрагменты триацетилрамнозы  $m/z$  273, 231, 213, 171, 153, III), диацетилкофейной кислоты ( $m/z$  247, 219, 205, 177, 163) и диацетоксифенилэтанола ( $m/z$  221, 179, 137). Низкая интенсивность пика иона с  $m/z$  331 и отсутствие пиков ионов с  $m/z$  289 и 271 показывают, что концевым сахарным фрагментом является рамноза, связанная гликозидной связью с глюкозой, которая в свою очередь ацилирована кофейной кислотой.

Положение рамнозильного и ацильного остатков определяли с помощью спектра  $^{13}\text{C}$ -ЯМР гликозида I, в котором наблюдаются сигналы 29 углеродных атомов, отнесение которых было сделано на основании сравнения со спектрами метил- $\alpha$ -L-рамнопиранозида [4], глюкобиоза [5], кофеонильных гликозидов форситиозида [6], вербаскозида и оробанкозида [7]. Хорошее совпадение величин хим. сдвигов в спектрах I и вербаскозида показало их идентичность и, таким образом, гликозид I имеет строение  $\beta$ -(3,4-диоксифенил)этил-О- $\alpha$ -рамнопиранозил (1 $\rightarrow$ 3)- $\beta$ -D-(4-О-кофеил)-глюкопиранозида (I).



Вербаскозид впервые был выделен из коровяка выемчатого (*Verbascum sinuatum* L.) [8], затем из сирени и назван актеозидом [9], впоследствии этот гликозид был обнаружен в ряде растений семейств вербеновых, геснериевых и заразиховых [7]. Присутствие его в коровяке грузинском отмечается впервые.

### Экспериментальная часть

УФ спектр снимали на приборе. «Specord UV-vis», ИК спектр—на приборе UR-20, спектр ЯМР—на приборе «Varian XL-100», масс-спектр—на спектрометре MX-1320, оптическую активность определяли на приборе «Polamat». Хроматографию проводили на бумаге марки «С» (БХ, в системе бутанол-1—уксусная кислота—вода, 4:1:5) и на пластинках «Silufol» (ТСХ в системе этилацетат—метанол—хлороформ—вода, 7:2:1:1). Сахара на хроматограмме обнаруживали бензидиновым реагентом (бензидин 0,5 г, уксусная кислота 20 мл, этанол 80 мл), гликозид—1% раствором ванилина в концентрированной соляной кислоте, фенольные соединения—1% водным раствором треххлористого железа.

**Выделение вербаскозида (I).** Сухие измельченные листья коровяка грузинского (2 кг) экстрагировали в перколяторе исчерпывающе метанолом. Метанольный экстракт сгустили при пониженном давлении до объема 600 мл, разбавили 600 мл воды, промыли хлороформом (5 раз по 0,5 л) и этилацетатом (5 раз по 0,5 л). Промытый раствор пропустили через колонку с 500 г полиамида марки «Woelm». Колонку промыли водой (9 л), затем смесью вода-метанол (1:1). Отбирали фракции по 200 мл. Водно-метанольные фракции, содержащие по ТСХ одно вещество с  $R_f$  0,47, объединили, упарили досуха при пониженном давлении. Получили 5,0 г светло-коричневой аморфной массы, которую растворили в 30 мл метанола, смешали с 20 г силикагеля, смесь высушили и поместили в колонку с силикагелем (2,5 $\times$ 40 см). Вещество элюи-

ровали смесью этилацетат-метанол-вода (100 : 17 : 13). Получили 3,0 г хроматографически чистого I,  $R_f$  0,47 (ТСХ, УФ свет—фиолетовое пятно, ванилиновый реагент—малиновое, раствор хлористого железа—бирюзовое),  $[\alpha]_D^{20}$  —112,4° (с 2,58, метанол).

ПМР спектр (в растворе смеси  $CDCl_3$ — $DMSO-d_6$ ),  $\delta$ , м. д.: 7,52 д (1H,  $J=16$  Гц, Н-7'''), 7,08 д  $J=2$  Гц, Н-2'''), 6,93 д (1H,  $J=8$  Гц, Н-5'''), 6,81 д. д. (1H,  $J=8$  и 2 Гц, Н-6'''), 6,73 д (1H,  $J=2$  Гц, Н-2), 6,70 д (1H,  $J=8$  Гц, Н-5), 6,65 д. д. (1H,  $J=8$  и 2 Гц, Н-6), 6,20 д (1H,  $J=16$  Гц, Н-8'''), 5,24 д (1H,  $J=2$  Гц, Н-1''). 4,91 т (1H,  $J=8$  Гц, Н-4'), 4,35 д (1H,  $J=8$  Гц, Н-1'), 4,13 м (1H, Н-8), 4,07 м (1H, Н-8), 3,81 м (2H, Н-3 и Н-2''), 4,0—2,9 м (7H, Н-2', Н-5', 2H-6', Н-3'', Н-4'', Н-5''), 2,78 м (2H, 2H-7), 1,11 д (3H,  $J=6$  Гц, 3H-6'').

$^{13}C$ -ЯМР спектр,  $\delta$ , м. д.: 129,82 (C-1), 116,37 (C-2), 144,73 (C-3), 143,32 (C-4), 115,46 (C-5), 119,91 (C-6), 35,18 (C-7), 70,63 (C-8), 102,74 (C-1'), 74,20 (C-2'), 79,16 (C-3'), 69,11 (C-4'), 74,20 (C-5'), 61,07 (C-6'), 101,03 (C-1''), 70,93 (C-2''), 70,63 (C-3''), 72,36 (C-4''), 68,65 (C-5''), 18,04 (C-6''), 125,89 (C-1'''), 114,53 (C-2'''), 145,47 (C-3'''), 148,35 (C-4'''), 113,63 (C-5'''), 121,65 (C-6'''), 146,06 (C-7'''), 115,79 (C-8'''), 166,34 (C-9''').

УФ, ИК, ПМР и  $^{13}C$ -ЯМР спектры совпадают с описанными спектрами вербаскозида (I) [7, 10].

Перацетат II,  $[\alpha]_D^{20} = -16,6^\circ$  (с 2,4, хлороформ),  $R_f$  0,81 (ТСХ) получен обычным ацетилированием I смесью пиридин-уксусный ангидрид.

**Гидролиз вербаскозида.** Раствор 500 мг I в 4 мл 2% раствора едкого натра оставили на ночь при комнатной температуре под слоем 20 мл эфира, затем подкислили 20 мл 1% серной кислоты, экстрагировали эфиром (всего 50 мл). Эфирный раствор высушили, эфир отогнали. Остаток на ТСХ дает пятно с  $R_f$  0,82, сходное с кофейной кислотой ( $R_f$  0,82, бирюзовое пятно с раствором хлорного железа).

Водно-кислый раствор нагревали 5 ч на кипящей водяной бане, охладили, нейтрализовали углекислым барием, отфильтровали, фильтрат упарили. В остатке на БХ обнаружили D-глюкозу и L-рамнозу,  $R_f$  0,30 и 0,52, соответственно.

## ՎԵՐԲԱՍԿՈՋԻՆԸ VERBASCUM GEORGICUM BENTH.-ԻՅ

Է. ՅԱԼ. ԱՂԱՐԱՔՅԱՆ, Լ. Ս. ՀԱՐՈՒԹՅՈՒՆՅԱՆ, Վ. Հ. ՄՆԱՅԱԿԱՆՅԱՆ,  
Է. ԳԱԶ-ՔԱՅՏՑ Ե Լ. ՌԱԽԻԶ

*Խոնդաւո (Yerbascum georgicum Benth.) բույսի տերևներէց անջատ-ված է մի ֆենոլային գլիկոզիդ և սպեկտրոսկոպիական եղանակներով և հիդրոլիզի միջոցով: Նույնականացված է հայտնի գլիկոզիդ վերբասկոզիդի [β 3,4-դիհիդրոքսիֆենիլ]-էթիլ-Օ-α-ռամնոպիրանոզիլ (1→3)-β-D-(4-Օ-կա-ֆեոիլ-)-գլիկոպիրանոզիդ) հետ:*

# VERBASCOSIDE FROM VERBASCUM GEORGICUM BENTH

E. Yu. AGHABABIAN, L. S. HARUTYUNIAN, V. A. MNATSAKANIAN,  
E. GACH-BAITZ and L. RADICH

A phenolic glycoside has been isolated from the leaves of *verbascum georgicum* Benth, and identified with the known glycoside verbascoside [ $\beta$ -(3,4-dihydroxyphenyl)ethyl-)-O- $\alpha$ -rhamnopyranosyl-(1  $\rightarrow$  3)- $\beta$ -D-(4-O-caffeoyl)glycopyranoside] by means of spectroscopical methods and hydrolysis.

## Л И Т Е Р А Т У Р А

1. С. Я. Золотницкая, Лекарственные ресурсы флоры Армении, Ереван, т. II, 263 (1965).
2. Э. Ю. Агабабян, Л. С. Арутюнян, В. А. Мнацаканян, Э. Гач-Байтц, Л. Радич, Химия природ. соед., 1982, 446.
3. Л. С. Арутюнян, Э. Ю. Агабабян, В. А. Мнацаканян, Химия природ. соед., 1983, 573.
4. K. Welnges, H. Eltz, Ann., 1978, 1968.
5. Tachl Usul, Naotaka Yamaoka, Kazuo Matsuda, Katuru Tuzimura, Hiroshi Sugijama, Shalchl Seto, J. Chem. Soc., 1973, 2425.
6. S. Nishibe, K. Okabe, H. Tsukamoto, A. Sakhlma, S. Hlsada, Chem. Pharm Bull., 30, 1048 (1982).
7. C. Andary, R. Wylde, C. Laffite, G. Privat, F. Winternitz, Phytochem., 21, 1123 (1952).
8. M. L. Scarpatt, D. Monache, Ann. Chlm. (Rome). 53, 356 (1963).
9. L. Birkoter, C. Kalser, U. Thomas, Z. Naturforsch, 23B, 1051 (1963).
10. C. Andary, G. Privat, P. Chevallet, H. Orzalet, J. J. Serano. M. Boucard. Farmaco, 35, 3 (1980).

Армянский химический журнал, т. 38, № 11, стр. 712—714 (1985 г.)

## КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

УДК 541.11.127.

### ВЗАИМНОЕ ВЛИЯНИЕ ПРОЦЕССОВ ГОРЕНИЯ СЕРОУГЛЕРОДА И ВОДОРОДА

К. В. АКОПЯН, Г. А. МАРТОЯН, М. П. ДЕМИРЧЯН и Г. А. АРУТЮНЯН

Институт химической физики АН Армянской ССР, Ереван

Поступило 17 VI 1985

Ранее было показано [1, 2], что добавки силана к смеси водорода с кислородом приводят к существенному расширению пределов воспламенения (ПВ) гремучей смеси. Таким образом, было показано, что взаимодействие двух различных по своим характеристикам разветвленно-цепных процессов может привести к интенсификации процесса горения.

В настоящей работе с целью выявления кинетических закономерностей предложенного метода промотирования изучено взаимное влия-