

2. Хачоян В. И., Ордян М. Б., Мадакян В. Н., Казарян Р. К., Степанян А. С. — Журн. exper. и клинич. медицины, 1985, т. 25, № 1, с. 28.
3. Sugata S., Jantouchi Sh., Matsushima Y. — Chem. Pharm. Bull., 1977, v. 25, p. 884.
4. Гуринович Г. П., Савченко А. Н., Соловьев К. Н. — Спектроскопия хлорофилла и родственных соединений. Минск, Наука и техника, 1968, с. 170.
5. Gilt N. S., Nutall R. H., Scaife D. E., Sharp D. W. — J. Inorg. Nucl. Chem., 1961, v. 18, p. 79.

Армянский химический журнал, т. 42, № 10, стр. 646—653 (1989 г.)

УДК 547.972

ФЛАВОНОИДНЫЕ ГЛИКОЗИДЫ *TEUCRIUM HYRCANICUM* L.

Г. Б. ОГАНЕСЯН, В. А. МНАЦАКАНЯН, Э. ГАЧ-БАЙТЦ и Л. РАДИЧ

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

Центральный исследовательский институт химии ВАН, Будапешт

Поступило 20 VII 1988

В надземной части дубровника гирканского обнаружены линарин, диосмин и рутинозид пектолинаригенина, выделенные в виде ацетатов и идентифицированные на основании ИК, УФ, ^1H , ^{13}C ЯМР и масс-спектров ацетатов и продуктов кислотного гидролиза.

Табл. 1, библиограф. ссылок 11.

Продолжая исследования химического состава дубровника гирканского (*Teucrium hyrcanicum* L., Lamiaceae) [1, 2], мы изучили флавоноидные компоненты осадка, выпавшего из метанольного экстракта растения. В осадке методом ТСХ обнаружили три флавоноида, главный из которых (с R_f 0,35) соответствует неидентифицированному нами ранее гликозиду этилацетатной фракции метанольного экстракта [2].

Осадок трудно растворим в воде и органических растворителях, не содержит ацилированных компонентов (ИК спектр) и для его разделения мы прибегли к ацетилированию. Хроматографическим разделением продуктов ацетилирования получили ацетаты I, II, III и смеси ацетатов I, IV и II, IV.

Кислотным гидролизом соединений I и II установили наличие в них глюкозильного и рамнозильного фрагментов (БХ), а также акацетина (5,7-дигидрокси-4'-метоксифлавоноид) (V), идентифицированного по ИК и УФ (с диагностическими добавками) спектрам [3—5], обнаружением в масс-спектре пиков ионов с m/z 152 и 132, характеризующих замещение в кольцах А и В [6], и по данным масс-спектра и спектра ПМР диацетата агликона (VI).

В масс-спектрах соединений I и II наблюдаются пики ионов, характерных для гексаацетилрамнозильного гликозида (m/z 273, 213, 171, 153, 111 и 229, 169, 129) и акацетина.

В спектре ПМР соединения I наряду с сигналами протонов не-проацетилированного по С-5-ОН акацетина имеются сигналы шести алифатических ацетоксигрупп, а также сигналы, характерные для рутинозида [7], присоединенного β-гликозидной связью по С-7-О агликаона [5].

Спектр ПМР соединения II отличается от спектра I отсутствием сигнала протона гидроксильной группы при С-5 и наличием дополнительной (ароматической) ацетоксигруппы (2,40 м. δ). Ацетилированием соединения I уксусным ангидридом в пиридине при нагревании было получено соединение II.

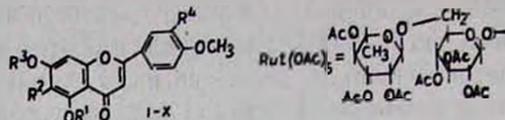
Спектры ЯМР ¹³С соединений I и II и отнесение сигналов в них, сделанное сравнением со спектрами акацетина и линарина (акацетин 7-0-рутинозид) [8, 9] с учетом эффектов ацетилирования, согласуются с приведенными выше данными. Таким образом, ацетаты I и II являются соответственно гекса- и гептаацетатами линарина. Линарин в роде дубровник обнаружен впервые.

Кислотный гидролиз соединения III привел к глюкозе, рамнозе (БХ) и диосметину (5,7,3'-тригидрокси-4'-метоксифлавонон) (VII), идентифицированному на основании данных УФ и масс-спектров (ионы с m/z 153 и 148), а также ПМР и масс-спектров триацетата VIII.

Сравнение спектров (масс-, ¹H и ¹³С ЯМР) соединений I, II и III позволило идентифицировать III как октаацетат диосмина (диосметин 7-0-рутинозид). Диосмин известен как сосудоукрепляющий и антигеморрагический препарат [10]. В дубровнике гирканском диосмин обнаружен впервые.

Ацетат IV хроматографически трудноотделим от соединений I и II. Кислотным гидролизом обеих смесей (I, IV и II, IV) были получены в каждом случае глюкоза и рамноза (БХ), а также смесь двух агликонов, один из которых идентифицирован с акацетином (V). Второй агликон (IX) на основании данных ИК, УФ и масс-спектров (ионы с m/z 167 и 133), а также ПМР и масс-спектров диацетата X был идентифицирован с пектолинаригенином (5,7-дигидрокси-6,4'-метоксифлавонон).

В масс-спектрах смесей I, IV и II, IV наблюдаются пики ионов акацетина, пектолинаригенина и гексаацетилрамноглюкозида. Соотношение акацетина и пектолинаригенина в агликоновых смесях неодинаково, что исключает возможность бифлавоноида. Это подтверждается также соотношением интегральных интенсивностей сигналов протонов сахарной и флавоноидной частей в спектрах ПМР смесей ацетатов I, IV и II, IV. Эти данные показывают, что соединение IV является ацетатом рутинозида пектолинаригенина, возможно, пектолинарина (пектолинаригенин 7-0-рутинозид), ранее не обнаруженного в роде дубровник и обладающего, как и диосмин, антигеморрагическим свойством [11].



- I. $R^1 = R^2 = R^4 = H$, $R^3 = \text{гексаацетилрутинозил} = \text{Rut}(\text{OAc})_6$; II. $R^1 = \text{Ac}$, $R^2 = R^4 = H$, $R^3 = \text{Rut}(\text{OAc})_6$; III. $R^1 = \text{Ac}$, $R^2 = H$, $R^3 = \text{Rut}(\text{OAc})_6$, $R^4 = \text{OAc}$; IV. $R^1(R^2) = \text{Ac}$, $R^3 = \text{OCH}_3$, $R^4(R^3) = \text{Rut}(\text{OAc})_6$, $R^4 = H$; V. $R^1 = R^2 = R^3 = R^4 = H$; VI. $R^1 = R^2 = \text{Ac}$, $R^3 = R^4 = H$; VII. $R^1 = R^2 = R^3 = H$, $R^4 = \text{OH}$; VIII. $R^1 = R^2 = \text{Ac}$, $R^3 = H$, $R^4 = \text{OAc}$; IX. $R^1 = R^2 = R^3 = H$, $R^4 = \text{OCH}_3$; X. $R^1 = R^3 = \text{Ac}$, $R^2 = \text{OCH}_3$, $R^4 = H$.

Экспериментальная часть

ТСХ проводили на пластинках «Silufol UV-254» в системах растворителей хлороформ—метанол, 19:1 (система 1); гексан—ацетон, 5:4 (система 2); бензол—метанол, 5:1 (система 3); хлороформ—метанол, 9:1 (система 4). Обнаружение пятен УФ светом и 5% водным раствором хлорного железа. Хроматографию сахаров проводили на бумаге марки «С» в системе *n*-бутанол—уксусная кислота—вода, 4:1:5 (система 5) и *n*-бутанол—бензол—пиридин—вода, 5:1:3:3 (система 6). Сахар обнаруживали бензидиновым и авилинфталатным реагентами. Для колоночной хроматографии (КХ) использовали силикагель (СГ) КСК (120/160 меш.) и силикагель L (ЧССР, 40/100 меш.).

Температуру плавления определяли на приборе Бэстиус-72. УФ спектры снимали на приборе «Specord UV—VIS» в метаноле, ИК спектры—на «Specord-751» в КВг, спектры ЯМР—на «Varian VXR-400», XL-100 и T-60 в дейтерохлороформе (хим. сдвиги приведены относительно ТМС в м.д., δ -шкала), масс-спектры—на спектрометре МХ-1320, оптическую активность определяли на приборе «Polamat А». Данные элементного анализа соответствуют вычисленным. Агликоны показывали положительную цианидиновую реакцию на флавоны.

Выделение суммы флавоноидных гликозидов. Сухую измельченную надземную часть собранного в фазу цветения дубровника гирканского (25,85 кг) многократно настаивали в метаноле в перколяторе. Объединенные сливы упарили на вакуумном ротационном испарителе до объема 15 л и оставили при 5—10°. Выпавший после месячного стояния коричневый осадок отфильтровали, промыли последовательно бензолом, хлороформом, эфиром и метанолом. Получили беловато-серый аморфный порошок, растворимый в пиридине и диметилсульфоксиде, а также при нагревании частично в воде и метаноле. ТСХ (этилацетат—метанол—вода—хлороформ, 7:2:1:1): R_f 0,28; 0,35 и 0,41.

Ацетилирование суммы флавоноидных гликозидов. 6 г осадка растворили при нагревании в 180 мл пиридина. К раствору добавили 90 мл уксусного ангидрида, смесь выдержали при комнатной температуре 2 дня, смешали с 500 мл ледяной воды и экстрагировали хлороформом. Экстракт промыли 3 н соляной кислотой, насыщенным раствором NaHCO_3 и водой. Хлороформ отогнали, получили 6,5 г ко-

ричневой смолки, которую делили КХ (СГ КСК). Смесью бензол-ацетон (от I до 15%) элюировали ацетаты I, смесь I и IV, смесь II и IV; II, смесь II и III. Смесь ацетатов II и III рехроматографировали. Смесью хлороформ-эфир (15%) элюировали ацетаты II и III, последний дополнительно очищали препаративной ТСХ в системе 2.

Таблица

Хим. сдвиги ^{13}C ацетатов I, II, III

Атомы углерода	I	II	III	Атомы углерода	I	II	III
C-2	162,79 с	162,40 с	161,22	C-1'''	98,15 д	98,06 д	97,88
C-3	104,45 д	106,99 д	107,23	C-2'''	69,54 д	69,40 д	69,25
C-4	182,49 с	176,24 с	175,93	C-3'''	68,84 д	68,75 д	68,59
C-5	157,40 с	150,72 с	150,46	C-4'''	71,10 д	70,97 д	70,84
C-6	99,88 д	109,10 д	108,94	C-5'''	66,78 д	66,76 д	66,63
C-7	164,53 с	158,38 с	158,01	C-6'''	17,33 к	17,31 к	17,26
C-8	93,33 д	102,30 д	102,15	CH_3COO	20,62 к (4Ac)	20,60 к (3Ac)	20,56 (3Ac)
C-9	161,92 с	159,75 с	159,54		20,75 к (2Ac)	20,68 к (2Ac)	20,58
C-10	106,95 с	112,81 с	112,56			20,72 к	20,65
C-1'	123,42 с	123,41 с	123,54			21,10 к	20,66
C-2'	128,21 д	127,95 д	120,79				20,71
C-3'	114,60 д	114,48 д	139,87				21,04
C-4'	162,42 с	162,45 с	153,76	CH_2COO	169,12 с	169,15 с	168,40
C-5'	114,60 д	114,48 д	112,37		169,40 с	169,36 с	168,87
C-6'	128,21 д	127,95 д	125,17		169,75 с	169,62 с	169,07
OCH_3	55,53 к	55,48 к	56,02		169,99 с	169,73 с	169,30
C-1''	98,05 д	97,82 д	97,60		170,08 с	169,79 с	169,48
C-2''	71,00 д	70,85 д	70,72		170,17 с	169,92 с	169,57
C-3''	72,60 д	72,48 д	72,31			170,12 с	169,64
C-4''	69,00 д	68,98 д	68,86			170,12 с	169,85
C-5''	73,47 д	73,45 д	73,32				
C-6''	66,43 т	66,23 т	66,09				

Ацетат I. 1,16 г светло-желтого вещества состава $\text{C}_{40}\text{H}_{44}\text{O}_{20}$. Т. пл. 112—115°, $[\alpha]_D^{20} -35,36 \pm 0,03^\circ$ (с 3,5; хлороформ), R_f 0,42 (система 3). ИК спектр, ν , см^{-1} : 3400 (ОН), 3050—3000 (С—Н Аг), 2855, 1375 (С—Н OCH_3), 1760 (С=О сложн. эфира), 1667 (С=О γ -пирона), 1627, 1580 (С=С γ -пирона), 1613 (—СО—С=С—ОН), 1600, 1500 (С=С Аг), 1260 (С—О—сложн. эфира), 1227 (С—О OCH_3) [3]. Спектр ПМР (100 МГц): 1,18 д (3Н, $J = 7$ Гц, Н-6'''); 1,92 с; 2,01 с; 2,03 с; 2,05 с; 2,06 с; 2,08 с (каждый 3Н, всего 6 OCH_3); 3,89 с (3Н, OCH_3); 3,65—4,15 м (4Н, Н-5'', 2Н-6'', Н-5'''); 4,75 д (1Н, $J = 1,5$ Гц, Н-1'''); 5,00 м (1Н, $W_{1/2} = 10$ Гц, Н-1''); 5,10—5,50 м (6Н, Н-2'', Н-3'', Н-4'', Н-2''', Н-3''', Н-4'''); 6,44 д (1Н, $J = 2,3$ Гц, Н-6); 6,56 д (1Н, $J = 2,3$ Гц, Н-8); 6,58 с (1Н, Н-3); 7,05 дд (2Н, $J = 9$ и

1,5 Гц, Н-3' и Н-5'); 7,85 дд (2Н, $J = 9$ и 1,5 Гц, Н-2' и Н-6'); 12,78 с (1Н, ОН).

Ацетат II. 0,8 г бесцветного вещества состава $C_{12}H_{16}O_{21}$. Т. пл. 120—122°, $[\alpha]_D^{20,7} = -36,00 \pm 0,03$ (с 5,16, хлороформ), R_f 0,35 (система 3). ИК спектр, ν , cm^{-1} : 3050—3000 (С—Н Аг), 2855, 1375 (С—Н OCH_3), 1760, 1750 пл. (С=О) сложн. эфира), 1653 (С=О γ -пирона), 1620 (С=С γ -пирона), 1580, 1520 (С=С Аг), 1260 (С—О сложн. эфира), 1227 (С—О OCH_3). Спектр ПМР (100 МГц): 1,14 д (3Н, $J = 7$ Гц, Н-6'''); 1,89 с (3Н); 1,99 с (3Н); 2,02 с (6Н); 2,04 с (3Н); 2,06 с (3Н); 2,40 с (3Н) (7Ас); 3,86 с (3Н, OCH_3); 3,55—4,10 м (4Н, Н-5'', 2Н-6'', Н-5'''); 4,73 уш. с. (1Н, Н-1'''); 5,00 м (1Н, $W_{1/2} = 10$ Гц, Н-1''); 5,10—5,38 м (6Н, Н-2'', Н-3'', Н-4'', Н-2''', Н-3''', Н-4'''), 6,51 с (1Н, Н-3); 6,65 д (1Н, $J = 2,3$ Гц, Н-6); 6,97 д (1Н, $J = 2,3$ Гц, Н-8); 7,02 дд (2Н, $J = 9$ и 1,5 Гц, Н-3' и Н-5'); 7,79 дд (2Н, $J = 9$ и 1,5 Гц, Н-2' и Н-6').

Ацетилирование ацетата I. К раствору 50 мг I в пиридине добавили 0,5 мл уксусного ангидрида. Смесь нагревали при 60° с обратным холодильником 10 ч. После обычной обработки реакционной смеси получили 38,2 мг ацетата II.

Ацетат III. 0,2 г бесцветного вещества состава $C_{44}H_{48}O_{23}$. Т. пл. 110—112°, $[\alpha]_D^{21,7} = -42,00 \pm 0,03^\circ$ (с 0,86; $CHCl_3$), R_f 0,17 (система 2); 0,37 (система 1). Спектр ПМР (400 МГц): 1,15 д (3Н, $J = 6$ Гц, Н-6'''); 1,92 с (3Н); 2,03 с (3Н); 2,06 с (6Н); 2,07 с (3Н); 2,11 с (3Н); 2,37 с (3Н); 2,44 с (3Н), (8Ас); 3,91 с (3Н, OCH_3); 3,60—4,05 м (4Н, Н-5'', 2Н-6'', Н-5'''); 4,72 с (1Н, Н-1'''); 5,02 м (1Н, $W_{1/2} = 8$ Гц, Н-1''); 5,15—5,38 м (6Н, Н-2'', Н-3'', Н-4'', Н-2''', Н-3''', Н-4'''); 6,52 с (1Н, Н-3); 6,66 д (1Н, $J = 2,3$ Гц, Н-6); 6,97 д (1Н, $J = 2,3$ Гц, Н-8); 7,08 д (1Н, $J = 8,8$ Гц, Н-5'); 7,56 д (1Н, $J = 2,4$ Гц, Н-2'); 7,73 дд (1Н, $J = 8,8$ и 2,4 Гц, Н-6').

Кислотный гидролиз ацетатов гликозидов. Вещество растворяли в водно-этанольной (3:7) 10% серной кислоте (65 мл на 1 ммоль) и нагревали с обратным холодильником на кипящей водяной бане 6 ч. После охлаждения реакционной смеси агликон экстрагировали хлороформом, экстракт промыли водой, растворитель отогнали. Водно-кислый раствор после подщелачивания $CaCO_3$ отфильтровали, упарили и анализировали БХ со свидетелями. Обнаружены: глюкоза R_f 0,15 (система 5), 0,30 (система 6) и рамноза— R_f 0,38 (система 5); 0,65 (система 6).

Акацетин (5,7-дигидрокси-4'-метоксифлавонон) (V). Гидролизом 150 мг соединения I (123 мг II) получили 44,3 мг (35,5 мг) соединения V. $C_{16}H_{12}O_6$, т. пл. 262—264° (метанол), R_f 0,32 (система 1); 0,63 (система 4). ИК спектр, ν , cm^{-1} : 3400 (ОН ассоц.), 3160 (СН=С—О), 2850, 1465, 1370 (С—Н OCH_3), 1670, 1655 (С=О γ -пирона), 1620, 1565 (С=С γ -пирона), 1580, 1520, 1430 (С=С Аг), 1300, 1190, 1170, 1040 (С—О фенола), 1245 (С=С— OCH_3). УФ спектр, λ_{max} , $m\mu$: 270, 290 пл., 330; (CH_3COONa) 276, 300 пл., 361; ($CH_3COONa + H_3BO_3$) 270, 303 пл., 333; ($AlCl_3$) 259 пл., 280, 303, 343, 381 пл., ($AlCl_3 + HCl$)

273 пл., 280, 303, 341, 380 пл., (CH_3ONa) 278, 298 пл., 366; (ZrOCl_2) 351; ($\text{ZrOCl}_2 + \text{лимонная кислота}$) 333. Масс-спектр, m/z (%): 284 (M^+ , 100); 241(8), 152(8), 133(7), 132(19). Т. пл., УФ спектр соответствуют такому акацетина [6, 7].

Из 40 мг акацетина V обычным способом получили (КХ на СГ L, CHCl_3) 43 мг диацетата VI, $\text{C}_{20}\text{H}_{16}\text{O}_7$, т. пл. 202—204° (хлороформ), R_f 0,55 (система 1); 0,75 (система 4). ИК спектр, ν , см^{-1} : 1765, 1260 ($\text{C}=\text{O}$ сложн. эфира). M^+ 368 (масс-спектр). Спектр ПМР (60 МГц): 2,33 с (3H, OSCOCH_3); 2,43 с (3H, OSCOCH_3); 3,83 с (3H, OCH_3); 6,55 с (1H, H-3); 6,83 д (1H, $J = 2,2$ Гц, H-6); 6,97 дд (2H, $J = 9$ и 1,5 Гц, H-3' и H-5'); 7,33 д (1H, $J = 2,2$ Гц, H-8); 7,80 дд (2H, $J = 9$ и 1,5 Гц, H-2' и H-6').

Диосметин (5,7,3'-тригидрокси-4'-метоксифлаво) (VII). Гидролизом 75 мг соединения III получили (КХ на СГ L, хлороформ—метанол, 19:1) 21 мг соединения VII состава $\text{C}_{16}\text{H}_{12}\text{O}_6$, Т. пл. 256—258°, R_f 0,25 (система 1); 0,53 (система 4). УФ спектр, λ_{max} , нм: 241 пл., 252, 267 пл., 270, 292 пл., 345; (CH_3COONa) 273, 277, 322 пл., 370; ($\text{CH}_3\text{COONa} + \text{H}_3\text{BO}_3$) 254, 269 пл., 294 пл., 348; (AlCl_3) 260, 272 пл., 278, 296, 355, 388; ($\text{AlCl}_3 + \text{HCl}$) 258, 272 пл., 278, 296, 350, 383; (CH_3ONa) 238, 272 пл., 305, 383. Масс-спектр, m/z (%): 300 (M^+ 100), 285(6), 271(10), 257(36), 229(24), 153(38), 152(7), 149(10), 148(20), 133(28). Т. пл. и УФ спектр соответствуют такому диосметина [6, 7].

Из 22 мг VII обычным способом получили (КХ на СГ L, хлороформ) 25,1 мг триацетата VIII, $\text{C}_{22}\text{H}_{18}\text{O}_9$. Т. пл. 187—189° (метанол), R_f 0,88 (система 1), M^+ 426 (масс-спектр). Спектр ПМР (60 МГц): 2,30 с (6H, 2OSCOCH_3); 2,36 с (3H, OSCOCH_3); 3,86 с (3H, OCH_3); 6,53 с (1H, H-3); 6,80 д (1H, $J = 2$ Гц, H-6); 7,01 д (1H, $J = 9$ Гц, H-5'); 7,31 д (1H, $J = 2$ Гц, H-8); 7,53 д (1H, $J = 2,2$ Гц, H-2'); 7,70 дд (1H, $J = 9$ и 2,2 Гц, H-6').

Пектолинаригенин (5,7-дигидрокси-6,4'-диметоксифлаво) (IX). Гидролизом 820 мг смеси соединений I и IV получили 256 мг смеси двух веществ, которую разделили КХ на СГ КСК. Хлороформом вымыли 88,5 мг акацетина (V) и 60,1 мг IX состава $\text{C}_{17}\text{H}_{14}\text{O}_6$, т. пл. 205—207° (хлороформ), R_f 0,38 (система 1), 0,70 (система 4). ИК спектр, ν , см^{-1} : 3440 (ОН димер), 3400 (ОН ассоц.), 3080 ($\text{C}-\text{H}$ Аг), 2935, 2840, 1470, 1375 ($\text{C}-\text{H}$ OCH_3), 1660, 1650 ($\text{C}=\text{O}$ γ -пирона), 1630, 1580 ($\text{C}=\text{C}$ γ -пирона), 1605, 1520, 1500, 1430 ($\text{C}=\text{C}$ Аг), 1310, 1175, 1100, 1035 ($\text{C}-\text{O}$ фенолов), 1260 ($\text{C}-\text{O}=\text{C}-\text{OCH}_3$), УФ спектр, λ_{max} , нм: 276, 333; (CH_3COONa) 278, 298 пл., 368; ($\text{CH}_3\text{COONa} + \text{H}_3\text{BO}_3$) 278, 298 пл., 337; (AlCl_3) 262 пл., 294 пл., 302, 354; ($\text{AlCl}_3 + \text{HCl}$) 261 пл., 294 пл., 302, 351; (CH_3ONa) 276, 297 пл., 371; (ZrOCl_2), 364; ($\text{ZrOCl}_2 + \text{лимонная кислота}$) 335. Масс-спектр, m/z (%): 314 (M^+ , 100); 299(63), 296(49), 285(7), 271(41), 268(9), 167(16), 139(18), 133(26), 132(9). Т. пл. и УФ спектр соответствуют такому пектолинаригенина [6].

Из 43 мг соединения IX обычным способом получили (КХ на СГ КСК, хлороформ) 45 мг диацетата X, $C_{21}H_{18}O_6$. Т. пл. 155—157° (хлороформ), R_f 0,55 (система 1); 0,75 (система 4). ИК спектр, ν , cm^{-1} : 1765, 1260 (C=O сложн. эфира). M^+ 398 (масс-спектр). Спектр ПМР (60 МГц); 2,40 с (3H, OCOCH₃); 2,50 с (3H, OCOCH₃); 3,88 с (6H, 2OCH₃); 6,58 с (1H, H-3); 7,03 дд (2H, $J = 9$ и 1,5 Гц, H-3' и H-5'); 7,31 с (1H, H-8); 7,88 дд (2H, $J = 9$ и 1,5 Гц, H-2' и H-6').

Гидролизом 1,02 г смеси соединений II и IV получили 323 мг смеси соединений V и IX. После разделения КХ на СГ КСК получили 79 мг IX и 101 мг V.

TEUCRIUM HYRCANICUM L. ԲՈՒՅՍԻ ՏԼԱՎՈՆՈՒԴԱՅԻՆ ԳԼԻԿՈԶԻԴՆԵՐԸ

Գ. Բ. ՀՈՎՀԱՆՆԻՍԻԱՆ, Վ. Հ. ՄՆԱՏԱԿԱՆԻԱՆ, Է. ԳԱՉ-ՐԱՅՑ Ե Լ. ՌԱԴԻՉ

Teucrium hyrcanicum L. (Lamiaceae) բույսի վերերկրյա մասում հայտնաբերված են առաջին անգամ այդ բույսի համար երեք ֆլավոնոիդային գլիկոզիդներ՝ լինարին, դիոսմին և պեկտոլինարինգենինի 0-ռուտինոզիդ, որոնց կառուցվածքը որոշված է գլիկոզիդների ացետատների, ինչպես նաև այդ ացետատների ԹԹՎային հիդրոլիզի արգասիքների ֆիզիկա-քիմիական ուսումնասիրությունների (ԻԿ, ՈՒՄ, ¹H և ¹³C ՄՄՌ-սպեկտրոսկոպիա և մասս-սպեկտրոմետրիա) տվյալների հիման վրա:

FLAVONOID GLYCOSIDES OF TEUCRIUM HYRCANICUM L.

G. B. HOVHANNISSIAN, V. H. MNATSAKANIAN, E. GACS-BAITZ
and L. RADICS

Linarin, diosmin and pectolinarigenin O-rutinoside have been found for the first time in above the ground part of *Teucrium hyrcanicum* L. (Lamiaceae). The structure of those compounds has been determined on the basis of spectral analysis (IR-, UV-, ¹H and ¹³C NMR) of the corresponding acetates as well as of their acid hydrolysis products.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Gacs-Baitz S., Radics L., Oganessian G. B., Mnatsakanian V. A. — *Phytochem.* 1978, v. 17, № 11, p. 1967.
2. Оганесян Г. Б., Мнацаканян В. А. — ХПС, 1987, № 6, с. 910.
3. Кросс А. — Введение в практическую инфракрасную спектроскопию. М., ИТ, 1961, с. 86.
4. Клышев Л. К., Бандюкова В. А., Алюкина Л. С. — Флавоноиды растений. Алма-Ата, Наука, 1978, с. 290.
5. Mabry T. J., Markham K. R., Thomas M. B. — *The Systematic Identification of Flavonoids*. N-Y—Heidelberg—Berlin, Springer Verlag, 1970, 354p.
6. Briskorn C. H., Blechle W. — *Tetrah. Leit.*, 1969, № 31, p. 2603.
7. Rösler H., Mabry T. J., Cranmer M. F., Kagan J. — *J. Org. Chem.*, 1965, v. 30, № 12, p. 4346.
8. Itokawa H., Suto K., Takeya K. — *Chem. Pharm. Bull.*, 1981, v. 29, № 6, p. 1771.
9. Charl V. M., Jordan M., Wagner H., Thies P. W. — *Phytochem.*, 1977, v. 16, № 7, p. 1110.

10. *Organisch-chemische Arzneimittel und ihre Synonyma*. 5 Auflage von M. Negwer, Bd. 2, Berlin, Academic Verlag, 1978, s. 1059.
11. *Ishida H., Umino T., Tsuji K., Kosuge T.* — Chem. Pharm. Bull., 1987, v. 35, № 2, p. 861.

Армянский химический журнал, т. 42, № 10, стр. 653—656 (1989 г.)

УДК 541.127+547.821

ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ АКРИЛАМИДА В ВОДЕ В ПРИСУТСТВИИ ДИАЛКИЛСУЛЬФОКСИДОВ

Ш. А. МАРАКАРЯН, Дж. Г. ЧШМАРИТЯН и Н. М. БЕЙЛЕРЯН

Ереванский государственный университет

Поступило 2 XI 1988

Проведено кинетическое исследование радикальной полимеризации акриламида в смешанном растворителе вода-диалкилсульфоксид в температурном интервале 40°—50°, инициированной персульфатом калия. Показано, что замедление полимеризации обусловлено взаимодействием растущего макрорадикала с диалкилсульфоксидом в акте передачи цепи.

Рис. 1, табл. 2, библиографические ссылки 8.

Известно, что диметилсульфоксид (ДМСО) и его гомологи существенным образом действуют на процессы радикальной полимеризации ряда виниловых мономеров и на свойства полученных полимеров [1—5]. Как полярные и комплексообразующие соединения они влияют на константы скоростей элементарных реакций роста и обрыва полимерных цепей [1, 2]. В работе [1] исследована полимеризация акриламида (АА) в смеси ДМСО-вода. Показано, что ДМСО снижает скорость и среднюю степень полимеризации. Это объясняется образованием донорно-акцепторного комплекса ДМСО с макрорадикалом, приводящим к уменьшению константы скорости роста цепи. В той же работе сделан вывод о влиянии конформации полимерного клубка на полимеризацию АА.

Нами было показано [5], что при проведении полимеризации метилметакрилата в смешанном растворителе диалкилсульфоксид (ДАСО)-бензол происходит значительное изменение скорости полимеризации. При этом в ряду ДМСО, диэтилсульфоксид (ДЭСО), дибутилсульфоксид (ДБСО) этот эффект из положительного становится отрицательным, что обусловлено увеличением коэффициента передачи цепи на сульфоксид.

Образовавшийся из сульфоксида радикал $\text{—}\overset{\cdot}{\text{C}}\text{—S—}$
 $\text{H} \quad \parallel$ проявляет

малую, по сравнению с макрорадикалом, активность в продолжении кинетической цепи. С целью проверки ингибирующего действия ДАСО на радикальную полимеризацию АА в данном сообщении нами изучены кинетические закономерности полимеризации в смешанных растворителях ДМСО-вода и ДБСО-вода. Показано, что отрицательное