

С. Я. ЗОЛОТНИЦКАЯ, Г. О. АКОПЯН, И. С. МЕЛКУМЯН, Л. В. РЕВАЗОВА

К ИЗУЧЕНИЮ АЛКАЛОИДОВ ПРЕДСТАВИТЕЛЕЙ РОДА ЖИВОКОСТЬ В АРМЕНИИ

Среди высокоалкалоидных растений, произрастающих в Армении, особое внимание привлекает род живокость, *Delphinium* из сем. Лютиковых, насчитывающий 14 видов. Виды живокости обитают в различных высотных поясах республики, от 900 до 3300 м над уровнем моря, и представлены разными экотипами. Исследованные нами пять многолетних видов принадлежат к двум секциям: *Elatopsis* Hutch. (*D. flexuosum* M. B., *D. foetidum* Lomak., *D. linearilobum* N. Busch.) и *Dichropetala* Hutch. (*D. cyphoplectrum* Boiss. и *D. freynii* Conr.). Высокая алкалоидность некоторых видов уже отмечалась нами ранее [4, 5].

Все растения исследованы в фазе цветения из типичных местобитаний. Основания выделялись по обычно практикуемому для живокости способу [1]. После извлечения алкалоидов дихлорэтаном из сырья, смоченного 5% раствором соды, и перевода их в 5—10% раствор серной кислоты, вытяжка повторно подщелачивалась содой до pH 8 и экстрагировалась эфиром, а затем хлороформом. Осадки промывались теми же растворителями, а также метанолом. В ряде случаев практиковалось фракционирование оснований на колонке с окисью алюминия, а также противоточное разделение.

Хроматография проводилась на бумаге в системе *n*-бутанол, ледяная уксусная кислота, вода (50 : 1 : 50) и на тонкослойных пластинках с окисью алюминия, растворитель смесь хлороформа с метанолом в соотношении 98 : 2 и 96 : 4. Основания проявлялись УФ-светом, реактивом Драгендорфа и парами йода.

D. flexuosum — ж. извилистая, встречается в дубовых и смешанных лесах, по опушкам, на полянах, часто у верхней границы леса, на субальпийских лугах и в составе растительности горных степей. В большом количестве отмечена в Степанаванском, Артикском, Севанском районах в средне-горной полосе 1900—2100 м. Наиболее продуктивное по растительной массе, хорошо облиственное с мощной корневой системой растение, достигающее высоты 2,0—2,5 м. Вес (воздушно-сухой) наземной части колеблется от 0,5 до 1,0—1,5 кг, причем 50—55% приходится на вес стеблей. Алкалоиды содержатся главным образом в корнях, листьях и плодах (коробочках), беднее других органов стебли. Поэтому в зависимости от соотношения веса органов в сырье алкалоидность колеблется от 0,5 до 1,0%.

Характеристика алкалоидов (по данным хроматографии на бумаге) приводится в табл. 1.

Таблица 1

Алкалоидный комплекс *D. flexuosum* по органам

Органы	Значения Rf оснований
Корни	0,47; 0,53; 0,71; 0,77; 0,93
Листья	0,26; 0,35; 0,47; 0,53; 0,70; 0,89; 0,93
Цветки	0,26; 0,42; 0,93

Одно из оснований, идентифицированное как метилликаконитин (со значением Rf 0,53), накапливается, главным образом, в корнях и листьях и составляет около $\frac{1}{4}$ — $\frac{1}{5}$ части всей суммы алкалоидов.

Из хлороформной фракции получено кристаллическое основание ДФ-1 со значением Rf на бумаге 0,70 и на тонкослойной пластинке 0,45, с t° плавления 166°. Основание хорошо растворяется в хлороформе и почти не растворимо в спирте, эфире, ацетоне и воде. Состав вещества выражается формулой $C_{35}H_{54}O_8N_2$.

Найдено %: С 65,86; 65,60; Н 8,58; 8,30; N 4,47.

Вычислено %: С 66,50; Н 8,71; N 4,43.

Основание ДФ-2 представляет собой прямоугольные кристаллы с t° плавления 201—202°. Значение Rf на бумажной хроматограмме—0,71 и 0,90 фй* на тонком слое. Хорошо растворяется в метаноле и ацетоне, слабо в этаноле, хлороформе и воде и не растворяется в эфире. Состав его соответствует формуле $C_{15}H_{29}O_7N$.

Найдено %: С 57,37; 57,09; Н 7,62; 7,43; N 3,77.

Вычислено %: С 57,82; Н 7,80; N 3,77.

Из метанольной фракции осаждением водой выделено третье кристаллическое основание ДФ-3 в виде тонких белых игл. Значение Rf основания на бумажной и тонкослойных хроматограммах 0,62 и 0,35 соответственно, t° плавления 113—115°. Основание хорошо растворимо в хлороформе, метаноле, ацетоне, слабо в воде.

Согласно Брутко и Уткину [2], в растении, собранном в фазе вегетации (сбор в апреле из Грузинской ССР), найдены метилликаконитин, антраноилликоктонин, дельпириин и выделено кристаллическое основание с формулой $C_{24}H_{39}O_6N$, названное дельфлексинном.

В алкалоидном комплексе *D. flexuosum* нами установлено наличие оснований, ацетаты которых растворимы в хлороформе. Значение Rf этих соединений на тонкослойных пластинках — 0,00 фй; 0,03 ф; 0,40 жй; 0,60 й и 0,95 гй. Некоторые основания этой фракции дают положительную реакцию с серной кислотой и п-диметилбензальдегидом.

D. foetidum — ж. вонючая, наиболее высокогорный из видов живокости, встречается куртинами на каменистых россыпях и щебнистых склонах Арагаца, в районе озера Сев-лич, на высоте 3312—3323 м над уров-

* Начальными буквами обозначена окраска свечения в УФ: ф — фиолетовая, ж — желтая, г — голубая. Буквой й — окраска парами йода.

нем моря, а также на некоторых вершинах Зангезурского хребта (Калуджух, Егасар). Растение хорошо облиственнено, высотой вместе с крупными соцветиями желтовато-фиолетовых цветков около 50—60 см. Обладает характерным железисто-волосистым опушением и неприятным запахом в свежем виде. Имеются указания, что некогда в народной медицине растение применялось при венерических заболеваниях [8]; какие-либо другие сведения о наличии физиологически активных веществ и их природе в литературе не были найдены.

Общее содержание суммы алкалоидов для всего растения, собранного в середине июля и в начале августа на горе Арагац в фазах начала и массового цветения, составляло 0,7—0,9%. Наиболее богаты алкалоидами соцветия с завязывающимися плодами (до 3,0%), затем корни (до 2,5%). В стеблях количество оснований не превышает 0,1—0,2%. Заморозки, которые застигают растения в цвету, значительно снижают алкалоидность наземных органов (в цветках ниже 0,5%).

Хроматографией на бумаге показано наличие четырех главных алкалоидов со значением R_f 0,38; 0,47; 0,57; 0,60; и еще пяти с R_f 0,26; 0,53; 0,72; 0,82; 0,86, представленных в меньшем количестве, частично следами. Состав алкалоидного комплекса по органам приведен в табл. 2.

Таблица 2
Алкалоидный комплекс *D. foetidum* по органам

Органы	Значение R_f оснований
Корни	0,47; 0,53; 0,57; 0,86
Листья	0,26; 0,38; 0,57; 0,60; 0,72; 0,82
Цветки	0,35; 0,38; 0,47; 0,57; 0,60; 0,86

В цветках преобладают основания с R_f 0,57 и 0,86, в листьях 0,38, 0,57, и 0,60. Алкалоиды корней почти полностью состоят из основания со значением R_f 0,57; из других оснований следует отметить метилликаконитин (R_f —0,53).

Из суммы алкалоидов выделены три основания, в том числе два в кристаллическом виде. Первое — ДФА — шелковистые белые иглы, полученные из метанольных фракций, имеет значение R_f на бумаге 0,25—0,26, на тонком слое 0,62. Плавится при t 110°. Легко растворяется в хлороформе, ацетоне и спирте и почти не растворимо в воде. Состав его выражается формулой $C_{18}H_{30}O_5N$.

Найдено %: С 62,60; 62,82; Н 8,85; 8,60; N 4,08.

Вычислено %: С 63,52; Н 8,82; N 4,11.

Второе основание ДФВ, также выделенное из метанольных фракций дробным осаждением водой, имеет значение R_f на бумаге 0,60 и на тонком слое 0,43. Температура плавления 153—154°. Основание хорошо растворяется в эфире и хлороформе, менее в спирте и ацетоне и не растворимо в воде. Состав его отвечает формуле $C_{15}H_{25}O_4N$.

Найдено %: С 64,07, 63,77; Н 8,08; 8,06; N 5,11; 4,99.

Вычислено %: С 64,20; Н 7,85; N 5,00.

Третье—аморфное основание ДФС со значением R_f на бумажной хроматограмме 0,57 и на тонком слое 0,51, также получено из метанольных фракций. Температура плавления 114—146°. Хорошо растворимо в хлороформе, хуже в метаноле и спирте и не растворимо в эфире и воде. По данным элементарного анализа состав его соответствует формуле $C_{27}H_{43}O_6N_2$.

Найдено %: С 65,43; 65,25; Н 8,86; 8,85; N 5,67; 5,66.

Вычислено %: 65,45; Н 8,71; N 5,67.

Установлена способность ряда оснований (в том числе обладающих положительной реакцией с п-диметилбензальдегидом) образовывать растворимые в хлороформе ацетаты.

Как показали наши исследования [6], сумма оснований *D. flexuosum* и *D. foetidum* подавляет развитие золотистого стафилококка, а алкалоиды первого вида активны и для кишечной палочки. Предельное разведение с бактерицидным действием для основания с R_f 0,71 из *D. flexuosum* в отношении указанных тест-объектов составляет 1 : 10,000.

D. linearilobum — ж. линейнолопастная, весьма близкая к живокости курчавенькой (*D. crispulum* L.), но выделяемая в настоящее время в особый вид, принадлежит к числу наиболее алкалоидных представителей рода. Эндемична для южного и юго-западного Закавказья. В Армении встречается в Мартунинском, Красносельском, Степанаванском и Гукасянском районах, обычно на каменистых, залуженных склонах, на высоте 2100—2600 м.

Растение достигает 80—85 см высоты, хорошо облиственно глубоко почти до основания рассеченными листьями. Соцветия крупные, голубые, слегка седоватые от опушения.

Сумма алкалоидов в корнях и в семенах достигает до 2,5%. В растении обнаружены алкалоиды, светящиеся в УФ свете и окрашивающиеся парами йода, не светящиеся, но окрашивающиеся и только светящиеся. Наряду с бесцветными имеются и окрашенные основания. Ацетаты некоторых оснований растворимы в хлороформе. Значения R_f оснований, выделенных из уксуснокислого извлечения по органам, приводятся в табл. 3.

Как видно из таблицы, больше всего оснований, ацетаты которых растворимы в хлороформе, содержится в листьях (девять), значительно меньше их в стеблях и в цветках (шесть и четыре соответственно). Число оснований, ацетаты которых не растворимы в хлороформе, примерно одинаково по органам. Обращает на себя внимание богатство алкалоидами стеблей растений, что не имело места у ряда других, исследованных нами видов живокости.

Одно из выделенных оснований, ДЛ-1, со значением R_f 0,10 (на бумажных хроматограммах R_f — 0,53), интенсивно светящееся в УФ фиолетовым цветом, окрашивающееся реактивом Драгендорфа, парами йода и представленное стекловидными пластинками с t плавления близ-

Таблица 3

Алкалоидный комплекс *D. linearilobum* по органам на тонкослойных пластинках

Фракции	Значения Rf, окраска свечения в УФ и парами йода		
	лист	стебель	цветки
Ацетаты оснований, растворимые в хлороформе	0,00 жи	0,00 жи	0,00 жи
	0,14 фи	0,17 г	0,05 ф
	0,20 фи	0,14 фи	0,12 фи
	0,28 фи	0,24 и	0,59 фи
	0,34 фи	0,37 и	
	0,42 фи	0,50 и	
	0,59 и		
	0,84 и		
	0,98 ги		
Хлороформная вытяжка при рН 8 (после извлечения ацетатов)	0,00 фи	0,00 фи	0,00 фи
	0,06 фи	0,08 и	0,04 ф
	0,20 фи	0,10 фи	0,17 фи
	0,28 фи	0,20 фи	0,23 фи
	0,50 и	0,40 и	0,37 и
	0,60 и	0,50 и	0,50 и
	0,80 и	0,60 и	0,64 и
		0,70 и	0,88 и

кой к 130°, идентифицировано с метилликаконитином. Другое — не идентифицированное основание ДЛ-2, с *t* плавления 173—175°, также имеет значение Rf 0,10 (на бумажной хроматограмме—0,50); дает слабое свечение в УФ, окрашивается парами йода и реактивом Драгендорфа.

Кроме указанных оснований, из эфирного извлечения от щелочного раствора (рН-8) выделено препаративным методом три основания со значением Rf 0,20; 0,48 и 0,95.

Первое из них обладает характерным зеленовато-голубым свечением. Второе под УФ при выделении характеризуется кирпично-коричневым свечением, изменяющимся затем при стоянии на розоватое и, наконец, приобретающее (на свету) фиолетовую люминисценцию, причем «пятно», изменяя окраску, следует за фронтом.

Таблица 4

Характеристика оснований *D. linearilobum* из эфирной фракции

Основание	Значение Rf	Окраска		Максимум поглощения в УФ
		свечения в УФ	парами йода	
ДЛ-3	0,20	зеленовато-голубая	коричневая	255, 280
ДЛ-4	0,48	кирпичная	—	255
ДЛ-5	0,98	ярко-голубая	коричневая	259

Соединение ДЛ-5 образует темно-красное кольцо при подслаивании концентрированной серной кислотой с *p*-диметилбензальдегидом; реакция с реактивом Марки дает коричневатое-розовое окрашивание.

Возможно, что не все выделенные вещества содержатся в растениях в нативном виде и некоторые из них возникают в процессе выделения. Алкалоиды видов живокости, как известно, слабоустойчивы к воздействию различных реагентов — света, температуры, щелочей и др.

D. sурhoplectum—слабооблиственное растение с тонким прутьевидными стеблями, обычное в кустарниковых зарослях и на травянистых, засушливых склонах предгорной полосы многих районов республики. Вид представлен весьма разнообразными формами, некоторые из них, по Дэвису, могут подниматься до 2600 м над уровнем моря [9].

Материал для анализа был собран на высоте 1250—1270 м над уровнем моря близ села Шатина, Ехегнадзорского района. *D. sурhoplectum*—один из наиболее бедных алкалоидами видов живокости как в количественном, так и в качественном отношениях.

Таблица 5
Алкалоидный комплекс *D. sурhoplectum*
по органам

Органы	Значение Rf оснований
Корни	0,00; 0,20; 0,30; 0,53; 0,67
Листья	0,00; 0,30; 0,35
Цветки	0,20; 0,35; 0,67
Стебли	0,20; 0,35; 0,67

Корни содержат метилликаконитин (Rf 0,53) в качестве одного из главных алкалоидов, вместе с алкалоидами со значением Rf 0,20 и 0,30. В листьях, цветках и стеблях эту роль играют соединения с 0,20 и 0,35.

D. freunii достигает высоты до 1,0—1,2 м, облиствен средне, характеризуется плотным соцветием. Близок к *D. flexuosum* по районам распространения и местообитаниям (оба эти вида иногда встречаются вместе), но нередко заходит на перелogi и даже в посевы как сорняк. Сборы для анализа проводились в районе озера Севан (северо-восточная часть побережья, на высоте 1900—1920 м) и близ Анкавана, на высоте 2000 м. В корнях и листьях найден метилликаконитин (Rf 0,53) в значительном количестве (табл. 6).

По Брутко с соавторами [2, 3], в растении найдены метилликаконитин (Rf—0,55), дельпирин (Rf 0,36), дельфренин (Rf 0,78) и антраноил-ликоктонин (Rf—0,60).

Изучение пяти видов живокости позволяет представить их сравнительную оценку в отношении продуктивности и содержания алкалоидов. Метилликаконитин, алкалоид промежуточной основности, в абсолютном и относительно большем количестве накапливается у видов—обитателей средне-горной полосы, *D. flexuosum* и *D. freunii*, которые и являются из всех исследованных видов наиболее перспективными для его получения. Интересно отметить, что по данным И. А. Губанова [10], в качестве источника метилликаконитина рекомендуется *D. dictiocarpum* DC.—среднегор-

Т а б л и ц а 6
Алкалоидный комплекс *D. freynii* по органам

Органы	Значения Rf оснований
Корни	0,26; 0,53; 0,63; 0,67
Листья	0,35; 0,53; 0,67
Цветки	0,30; 0,35; 0,65
Стебли	0,30, 0,47; 0,67

ный вид из Восточной Сибири и Казахстана, а Г. М. Мамедовым с соавт. [7] значительное количество метилликаконитина найдено у *D. buschia-num* A. Grossh., обитающего в полосе 2000—2100 м. В видах, обитателях предгорной и высокогорной зоны, метилликаконитин обнаруживается в значительно меньшем количестве и только в подземных органах.

Наблюдается большое сходство алкалоидного состава *D. flexuosum* с *D. freynii*, двух видов из разных секций, чем для видов одной секции (*D. flexuosum* и *D. foetidum* или *D. freynii* и *D. cyphoplectum*), населяющих различные экологические районы. Алкалоидный состав наземных органов более разнообразен, чем подземных, что дает основание для предположения об участии листьев в биосинтезе оснований.

Для ряда ацетатов оснований живокости установлена растворимость в хлороформе и положительная реакция с п-диметилбензальдегидом, а также реактивом Марки. Из видов живокости выделено несколько новых оснований, изучение которых продолжается.

Ботанический институт
АН АрмССР

Поступило 19.I 1967 г.

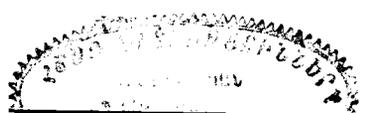
Ս. ՅԱ. ԶՈՒՈՏԵՆԿՈՅԱ, Գ. Հ. ՀՍԿՈՅԱՆ, Ի. Ս. ՄԵԼՔՈՒՄՅԱՆ, Լ. Վ. ՌԵՎԱԶՈՎԱ

ՀԱՅԱՍՏԱՆՈՒՄ ՈՋԼԱՆՈՏ ՅԵՂԻ ՆԵՐԿԱՅԱՑՈՒՑԻՉՆԵՐԻ ԱԼԿԱԼՈՒԴՆԵՐԻ ՌԻՍՈՒՄՆԱՍԻՐՈՒԹՅԱՆ ՇՈՒՐԶԸ

Ա մ փ ո փ ո լ մ

Հետազոտված են բազմամյա ոչլախոտի հինգ տեսակներ, որոնք պատկանում են երկու սեկցիաների: *Elatopsis* Hutch. (*D. flexuosum* M. B., *D. foetidum* Lomak., *D. linearilobum* M. Busch.) և *Dichropetala* Hutch. (*D. cyphoplectrum* Boiss., *D. freynii* Conr.).

Կատարված է արկալոիդային կոմպլեքսի խրոմատոգրաֆիկ անալիզը ըստ սրբանների: Տարբեր տեսակներից անջատված և մասամբ բնութագրված են մի շարք անհատական արկալոիդներ: Պարզված է, որ որպես մեթիլլիկակոնիտինի աղբյուր կարող են հանդիսանալ միջին լեռնային գոտում աճող *D. flexuosum* և *D. freynii* տեսակները: Նախալեռնային և բարձրալեռնային շրջ-
Биологический журнал Армении, XX, 8—2



զանների տեսակները պարունակում են քիչ քանակությամբ մեթիլլիկակոնին-տին, այն էլ գլխավորապես ստորգետնյա օրգաններում:

Վերգետնյա օրգանների ակալոիդային բաղադրությունն ավելի բազմազան է, քան ստորգետնյա օրգաններինը, որը հիմք է տալիս այն ենթադրությունը, թե ակալոիդաների բիոսինթեզին ակտիվ մասնակցում են տերևները:

Պարզված է, ոչլախոտի մի շարք ակալոիդների քաղախաթթվային աղերի համար, նրանց լուծելիությունը քլորոֆորմի մեջ, դրական սեակցիան պ-դիմեթիլբենզալիզեհիդի, ինչպես նաև Մարկիի սեակտիվի հետ:

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Бочарникова А. В., Андреева Е. И. ЖОХ. 28. 10. 1958.
2. Брутко Л. И., Уткин Л. М. Мед. пром., 11, 1961.
3. Брутко Л. И., Массажетов П. С. Химия природ., соед., 1, 1967.
4. Золотницкая С. Я. Изв. АН АрмССР (биол. науки), т. VII, 5, 1954.
5. Золотницкая С. Я. Лекарственные ресурсы флоры Армении, т. I и II, Изд. АН АрмССР, Ереван, 1958, 1965.
6. Золотницкая С. Я., Мелкумян И. С., Восканян В. Е. Изв. АН АрмССР (биол. науки), т. XV, 8, 1962.
7. Мамедов Г. М., Исмаилов Н. М. и Аббасов Р. М. ДАН АзССР, т. 20, 10, 1964.
8. Роллов А. Х. Дикорастущие растения Кавказа и их распространение, свойства и применение. Тифлис, 1908.
9. Davis P. H. Flora of Turkey and the East Aegean Islands, v. I, Edinburg, 1965.
10. Gubanow I. A. Planta medica, 2, 1965.