ՀԱՅԿԱԿԱՆ ՍՍՀ ԳԻՏՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ ԱԿԱԴԵՄԻԱ: ՀԱՅԱՍՏԱՆԻ ԿԵՆՍԱԲԱՆԱԿԱՆ ՀԱՆԴԵՍ
АКАДЕМИЯ НАУК АРМЯНСКОЙ ССР. БИОЛОГИЧЕСКИЙ ЖУРНАЛ АРМЕНИИ
т. XXI, № 12, 1968

А. А. МУРАДЯН

# СОДЕРЖАНИЕ КУМАРИНОВЫХ ПРОИЗВОДНЫХ В SMYRNIOPSIS ARMENA SCHISCHK. ПО ОРГАНАМ И ФАЗАМ РАЗВИТИЯ

К роду Smyrniopsis Boiss.— смирновида — принадлежат четыре вида, распространенные в Малой Азии, и один вид S. armena Schischk.— смирновидка армянская — в Армении.

Известно два места произрастания этого вида—у Айоцдзорского перевала, на южных склонах (Караван сарай, высота 2200—2300 м над ур. моря) и в окрестностях села Кодухванк Ехегнадзорского района (высота 1300 м над ур. моря).

В народной медицине Закавказья этот вид применялся при астме и желудочных заболеваниях [5]. Богат (корни и плоды) лактонами кумаринового ряда, в том числе умбеллифероном; в корнях найдены также алкалоиды [2].

При исследовании растения, собранного в фазе плодоношения, в корнях и плодах было установлено наличие не менее 12 производных кумарина, среди которых по характеру свечения в УФ и значению Rf (коэффициент распределения) идентифицированы остхол и, возможно, императорин, а также аллоимператорин. Из корней были выделены вещества—смирновидин с молекулярной формулой $C_{15}H_{15}O_5$, *т. пл. 121—122° и смирновидинин, отвечающий формуле* $C_{23}H_{30}O_7$, *т. пл.* 190—192°, (по данным УФ спектра, оба соединения являются производными кумарина) [3].

Представляется интересным дальнейшее исследование этого растения, как богатого источника соединений кумаринового ряда.

Цель настоящей работы—выявить распределение кумаринов по органам, а также определить содержание их в корнях в фазы цветения (середина июля) и после плодоношения (конец сентября).

Для определения суммы кумариновых лактонов навески (50 г) мелко измельченных корней, листьев, цветков и стеблей исчерпывающе экстрагировались техническим спиртом (проба с реактивом Кутачека), из которого затем этиловым эфиром извлекались соединения кумаринового ряда. Растворитель отгонялся во взвешенной колбе, после чего определялся вес остатка (табл. 1).

В результате установлено, что наибольшим содержанием кумариновых соединений в фазе цветения отличаются корни, затем цветки и листья, в стеблях их значительно меньше. Качественный состав лактонов изучался методом хроматографии на бумаге и в тонком слое. Бумажная хроматография проводилась в системе: подвижная фаза—петролейный эфир (65—75°), неподвижная фаза—20% водный раствор этиленгликоля [6]; тонкослойная хроматография—в системе этилацетат-бензол (1:1) на окиси алюминия II степени активности [4].

Таблица 1

Содержание кумариновых лактонов по органам S. armena в фазе цветения

| Орган | Содержание лактонов | | |
|---|---|---|---|
| | в г | в % к навеске | в % к сумме лактонов |
| Корни | 6,17 | 12,34 | 38,82 |
| Цветки | 4,80 | 9,60 | 30,21 |
| Листья | 4,57 | 9,14 | 28,76 |
| Стебли | 0,35 | 0,70 | 2,20 |

Хроматограммы проявлялись под УФ светом до и после обработки 10% метанольным раствором гидрата окиси калия, а затем окрашивались реактивом Кутачека.

Результаты бумажной хроматографии представлены на рис. 1 и 2 и на табл. 2.

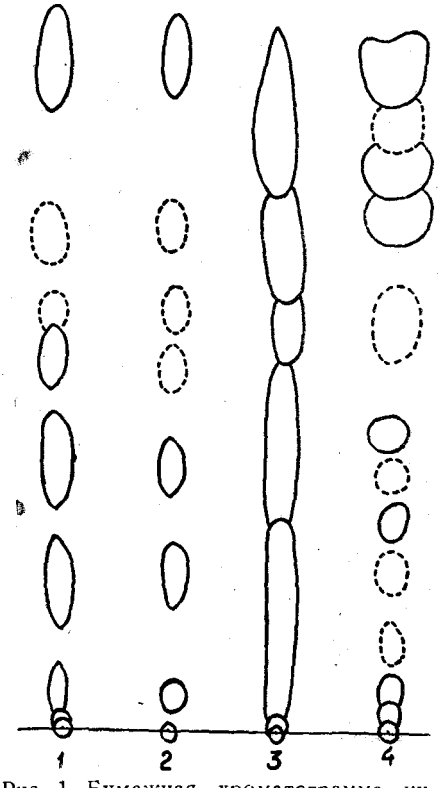


Рис. 1. Бумажная хроматограмма кумариновых лактонов S. armena. 1— цветки, 2— листья, 3— стебли, 4— плоды.

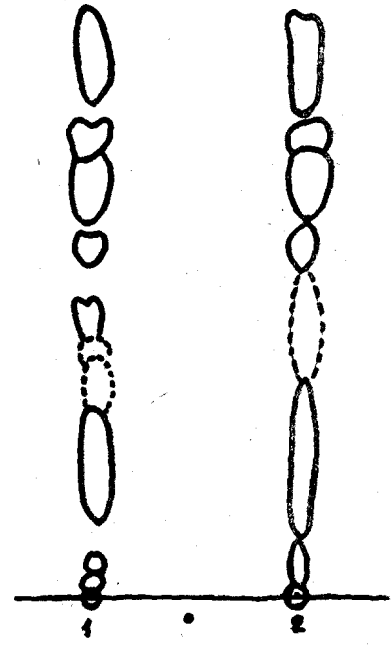


Рис. 2. Бумажная хроматограмма кумариновых лактонов корней S. armena по фазам. 1— цветение, 2— после плодоношения.

Таблица 2

Распределение кумариновых лактонов S. armena по органам в различные фазы развития

| Вещество | | Свечение в УФ света до обработки КОН | После обработки КОН | | Окраска с реактива Кутачека | Идентифицированные вещества | Цветение | | | | Плодоношение | После плодоношения |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | | свечение в УФ свете | окраска в видимом свете | | | цветки | листья | стебли | корни | плоды | корни |
| 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 | 10 | 11 | 12 | 13 |
| $C_1$ | 0,00 | коричневое | коричневое | кирпичная | кирпичная | аллоимператорин | + | | + | | + | + |
| $C_2$ | 0,00 | фиолетовое | синее | желтая | кирпичная | $C_{23}H_{30}O_7$ | | + | | + | | + |
| $C_3$ | 0,015 | фиолетовое | синее | желтая | розовая | | + | | + | | | |
| $C_4$ | 0,03 | голубое | голубое | желтая | фиолетовая | | | | | + | + | |
| $C_5$ | 0,05 | фиолетовое | голубое | желто-голубая | розовая | умбеллиферон | + | сл. | сл. | + | + | + |
| $C_6$ | 0,11 | — | желто-коричневое | желтая | светло-розовая | | | | | | + | |
| $C_7$ | 0,14 | фиолетовое | зелено-голубое | зелено-желтая | красная | | | | + | | | |
| $C_8$ | 0,20 | фиолетовое | зеленое | желтая | красная | | + | + | | + | сл. | + |
| $C_9$ | 0,27 | фиолетовое | зелено-голубое | — | розовая | | | | | | + | |
| $C_{10}$ | 0,34 | фиолетовое | голубое | — | красная | | + | сл. | | | | |
| $C_{11}$ | 0,35 | — | зеленое | — | розовая | | | | | + | | |
| $C_{12}$ | 0,37 | светло-фиолетовое | зелено-голубое | — | розовая | | | + | + | | | |
| $C_{13}$ | 0,38 | — | светло-фиолетовое | — | розовая | | | | | + | | |
| $C_{14}$ | 0,39 | светло-зеленовато-голубое | желто-коричневое | желтая | фиолетовая | | | | | | + | |
| $C_{15}$ | 0,42 | — | желтое | — | сиреневая | | | | | | | + |
| $C_{16}$ | 0,43 | голубое | зеленое | — | светло-розовая | | | | | + | | |
| $C_{17}$ | 0,47 | фиолетовое | голубое | — | розовая | | + | сл. | | | | |
| $C_{18}$ | 0,52 | фиолетовое | желтое | — | сиреневая | | | | + | | | |

| 1 | 2 | 3 | 4 | 5 |
|---|---|---|---|---|
| $C_{19}$ | 0,53 | — | зелено-голубое | желтая |
| $C_{20}$ | 0,54 | фиолетовое | желто-зеленое | желтая |
| $C_{21}$ | 0,63 | голубое | желтое | фиолетовая |
| $C_{22}$ | 0,65 | фиолетовое | желтое | желтая |
| $C_{23}$ | 0,67—0,69 | голубое | желто-коричневое | — |
| $C_{24}$ | 0,70 | зелено-голубое | фиолетовое | — |
| $C_{25}$ | 0,73 | зелено-желтое | желто-коричневое | — |
| $C_{26}$ | 0,79 | — | зеленое | желтая |
| $C_{27}$ | 0,82 | фиолетовое | желтое | желтая |
| $C_{28}$ | 0,85 | фиолетовое | зеленое | — |
| $C_{29}$ | 0,86 | фиолетовое | желтое | желтая |

| 6 | 7 | 8 | 9 | 10 | 11 | 12 | 13 |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| красная | | сл. | сл. | | | + | |
| розовая | | | | | + | | + |
| | | | | + | | | |
| фиолетовая | | | | | + | | + |
| фиолетовая | | сл. | сл. | | | + | |
| светло-сиреневая | | | | | + | | + |
| светло-сиреневая | императорин | | | | | + | |
| розовая | | | | | | + | |
| фиолетовая | $C_{15}H_{15}O_5$ | | | + | + | | + |
| желто-красная | остхол | | | | | + | |
| сиреневая | | + | + | | | | |

Кумариновый состав отдельных органов растения отличается большим разнообразием. Общим для всех органов кумарином является умбеллиферон, обнаруженный как с помощью специфической реакции — ярко-голубая флуоресценция в УФ свете в щелочной среде, так и на бумажной хроматограмме (Rf 0,05). Выделенное нами вещество $C_{15}H_{15}O_5$ присутствует в корнях в фазе цветения и после плодоношения, а также в стеблях и является преобладающим; в эти же фазы вещество $C_{23}H_{30}O_7$ содержится в корнях и листьях.

При сравнении кумаринового состава корней во время цветения и после плодоношения наблюдаем некоторые изменения: в фазе цветения он несколько богаче, содержит 11 кумариновых соединений, а после плодоношения — 9, ряд веществ исчезает (с Rf 0,35; 0,38; и 0,43) и появляется аллоимператорин, в фазе цветения не обнаруженный.

Состав плодов значительно отличается от состава остальных органов. В них найдено около 12 производных кумарина, из которых с помощью метчиков идентифицированы остхол, аллоимператорин, ангелицин, предполагается также наличие императорина.

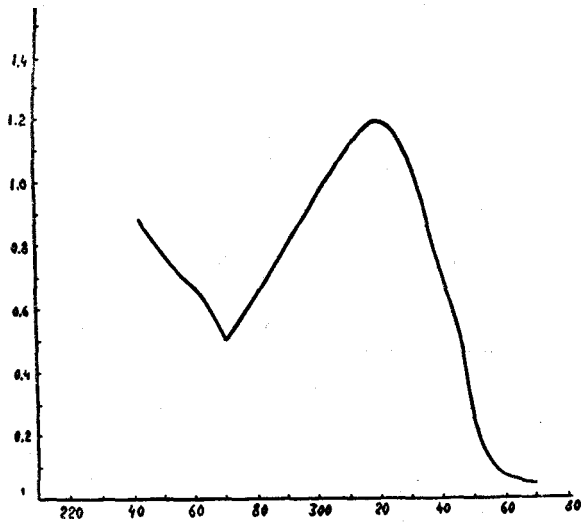


Рис. 3. Кривая поглощения в УФ области вещества с Rf 0,14.

Как видно по табл. 2, цветки и листья имеют очень близкий кумариновый состав, с тем отличием, что цветки содержат аллоимператорин и вещество с Rf 0,015, отсутствующие в листьях, а в последних содержится вещество $C_{23}H_{30}O_7$, которого нет в цветках.

Стебли содержат восемь кумаринов, из коих четыре найдены только в этом органе. Идентифицированы аллоимператорин, следы умбеллиферона, а также кумарин $C_{15}H_{15}O_5$, как и в корнях здесь преобладающий.

Препаративным методом с бумажных хроматограмм элюирован ряд производных кумарина, обнаруженный в отдельных органах растения, определены их спектры поглощения в УФ свете на СФ-4 (в

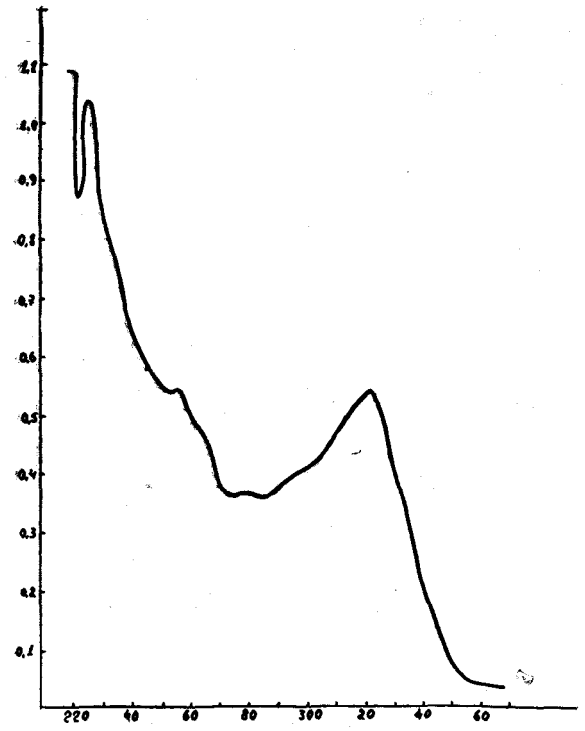

Рис. 4. Кривая поглощения в УФ области вещес с Rf 0,37.

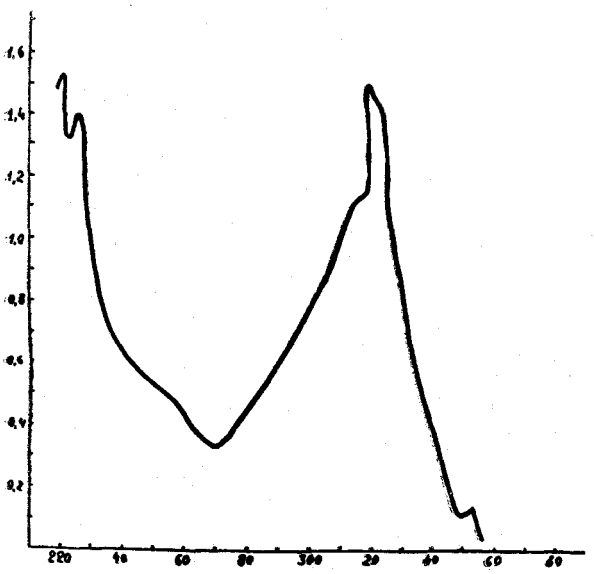

Рис. 5. Кривая поглощения в УФ области вещества с Rf 0,52.

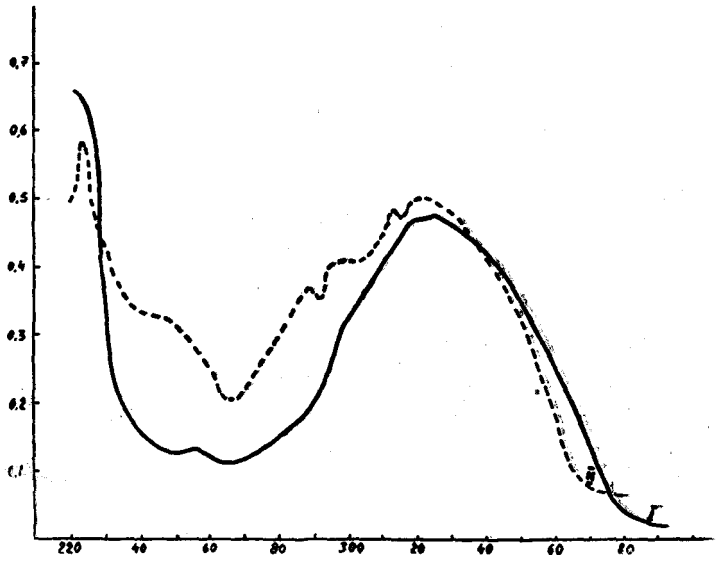

Рис. 6. Кривая поглощения в УФ области вещества с I — Rf 0,67, II — Rf 0,54.

Таблица 3

Характеристика кумариновых лактонов из стеблей и плодов S. armena

| Органы | Фаза | Вещество | Rf | Свечение в УФ свете до обработки КОН | После обработки КОН | | Окраска с реактивом Кутачека | Максимум в УФ |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | | | | свечение в УФ свете | окраска в видимом свете | | |
| Стебли | цветение | $C_7$ | 0,14 | фиолетовое | зеленовато-голубое | зеленовато-желтое | красная | 320, 322 |
| Стебли | цветение | $C_{12}$ | 0,37 | светло-фиолетовое | зеленовато-голубое | — | розовая | 226, 324 |
| Стебли | цветение | $C_{18}$ | 0,52 | фиолетовое | желтое | — | сиреневая | 226, 322 |
| Плоды | плодоношение | $C_{22}$ | 0,67 | голубое | желто-коричневое | — | фиолетовая | 228, 230, 328 |

спиртовом растворе). Максимумы поглощения представлены на табл. 3, кривые—рис. 3—6.

Как известно, часто тот же вид растения в зависимости от местообитания отличается по составу кумариновых лактонов [1]. В связи с этим нами с помощью тонкослойной хроматографии был изучен кумариновый состав корней, собранных после плодоношения из Кодухванка и на Айоцдзорском перевале. Оказалось, что корни имеют почти идентичный состав, при некоторых отличиях количественного соотношения отдельных веществ. Так, вещества с Rf 0,67; 0,88; 0,95 в корнях, собранных в Кодухванке, имели больший, а с Rf 0,8—меньший удельный вес по отношению к общему количеству кумариновых лактонов (рис. 7).

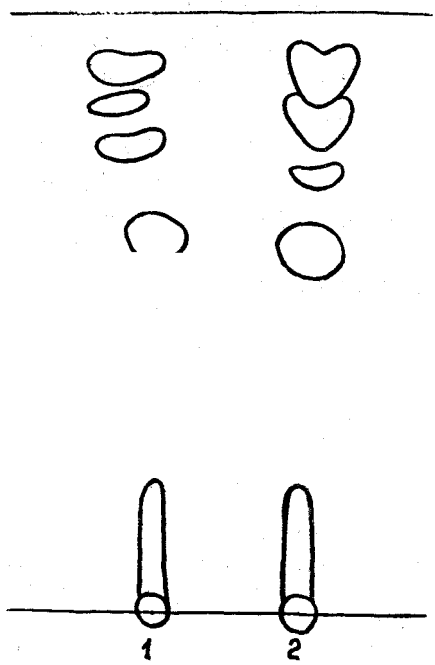


Рис. 7. Тонкослойная хроматограмма кумариновых лактонов корней S. armena с разных мест произрастаний. 1. Айоцдзорский перевал, Караван-сарай. 2. Ехегнадзорский район, с. Кодухванк.

Ботанический институт
АН АрмССР

Поступило 5.IV 1968 г.

Ա. Ա. ՄՈՒՐԱԴՅԱՆ

## ԿՈՒՄԱՐԻՆԱՅԻՆ ԱԾԱՆՑՅԱԼՆԵՐԻ ՊԱՐՈՒՆԱԿՈՒԹՅՈՒՆԸ SMYRNIOPSIS ARMENA SCHISCHK-ում ԸՍՏ ՕՐԳԱՆՆԵՐԻ ԵՎ ԶԱՐԳԱՑՄԱՆ ՓՈՒԼԵՐԻ

### Ա մ փ ո փ ո ւ մ

*Ուսումնասիրված է հայկական սմիռնովիդկայի կումարինային լակտոնների կազմը։*

*Կումարինային միացությունների առավելագույն կուտակումը դիտվում է ծաղկման փուլում արմատների մեջ՝ 12,34%, ծաղիկների մեջ 9,6%, տերևներում՝ 9,14%, իսկ ցողունի մեջ անհամեմատ քիչ է՝ 0,7%։ Հայկական սմիռնովիդկայի առանձին օրգանների կումարինային բաղադրությունը նույնպես տարբեր է։*

*Պտուղների մեջ հայտնաբերված են կումարինի 12 ածանցյալներ, որոնցից իդենտիֆիկացված են ալլոիմպերատորինը, իմբելիֆերոնը, անգելիցինը. ենթադրվում է իմպերատորինի առկայությունը։*

*Տերևները և ծաղիկներն ունեն միանման կումարինային բաղադրություն։ Ծաղիկներում կան կումարինային 9 ածանցյալներ, իսկ տերևներում՝ 8։ Երկու օրգաններում էլ հայտնաբերված է ումբելիֆերոն, իսկ տերևներում, բացի այդ, $C_{23}H_{30}O_7$, ծաղիկներում՝ ալլոիմպերատորին։*

*Ցողունները պարունակում են 8 կումարինային լակտոններ, որոնցից իդենտիֆիկացվել են ալլոիմպերատորինը, ումբելիֆերոնը և $C_{15}H_{15}O_5$։ Կումարինային ածանցյալների բաղադրությունը արմատներում պտղաբերումից հետո որոշ չափով տարբերվում է նրանց բաղադրությունից ծաղկման փուլում։ Վերջին դեպքում առկա են 11 կումարինային ածանցյալներ, իսկ պտղաբերումից հետո՝ միայն 9։ Իդենտիֆիկացված են ումբելիֆերոնը և ալլոիմպերատորինը (պտղաբերումից հետո), պարունակվում են նաև $C_{15}H_{15}O_5$ և $C_{23}H_{30}O_7$։*

## ЛИТЕРАТУРА

1. Герасименко И. И., Никонов Г. К. Растительные ресурсы, I, 4, 1965.
2. Золотницкая С. Я. Лекарственные ресурсы флоры Армении. Ереван, т. II, 196
3. Золотницкая С. Я., Мурадян А. А. Новый источник кумариновых лакто нов — Смирновидка армянская. ДАН АрмССР, XLVII, 2, 1968.
4. Пигулевский Г. В., Назаренко М. В., Рамзаев Ф. С. Растительны ресурсы, I, вып. 2, 1965.
5. Роллов А. Х. Дикорастущие растения Кавказа, их распространение, свойства и применение. Тифлис, 1908.
6. Riedl K., Neugebauer L. Monatsh. Chem., 83, 1952.