

БИОХИМИЯ РАСТЕНИЙ

С. Я. Золотницкая

Об алкалоидном комплексе *Delphinium foetidum* Lomak

(Представлено академиком АН Армянской ССР Г. Х. Бунятыном 14/III 1963)

Род *Delphinium* (сем. лютиковых) издавна привлекает к себе внимание исследователей как богатый источник алкалоидов, из которых многие известны в качестве ценных лекарственных средств. Таковы препараты курареподобного действия — элатин, кондельфин, мелликтин (йодгидрат алкалоида метилликаконитина), получаемые из среднеазиатских видов *D. elatum* L., *D. semibarbatum* Bienerf., *D. confusum* M. Pop. и др. (¹).

В наших предыдущих работах указывалось на богатство алкалоидами ряда армянских представителей этого рода (²). *D. foetidum* Lomak., наиболее высокогорный из видов живокости, встречается куртинами на каменистых россыпях и щебнистых склонах Арагаца, в районе озера Сев-лич (на высоте 3312—3328 м над ур. моря), а также на некоторых вершинах Зангезурского хребта (гора Капуджух, Егасар). Это хорошо облиственное растение, достигающее 50—60 см высоты, с крупными соцветиями желтовато-фиолетовых цветков, обладающих характерным железисто-волосистым опушением и неприятным запахом в свежем виде. Имеются указания, что растение некогда применялось как средство от венерических болезней (⁴); какие-либо другие сведения о наличии физиологически-активных веществ и их природе в литературе найдены не были.

Материал для исследования был собран в середине июля и августе 1960 и затем 1961 гг. на горе Арагац, в фазах начала — и массового цветения. Общее содержание суммы алкалоидов для всего растения в этот период составляло 0,7—0,8%. Наиболее богаты алкалоидами листья (3,0—3,6%), затем корни (2,5—2,7%). В цветках количество оснований не превышает 0,5%, еще беднее стебли растений — 0,1—0,2%. Заморозки, нередко застигающие растение в цвету, снижают алкалоидность наземных органов, что ранее уже нами отмечалось в отношении индийского (безвредного) дурмана (³).

Хроматографией на бумаге различных фракций алкалоидов из наземной части растения, в системе н-бутанол — уксусная кислота — вода (50 : 1 : 50), показано наличие четырех главных оснований со значением R_f 0,60; 0,57; 0,47; 0,38; и еще пяти со значением 0,92; 0,86; 0,82; 0,72; 0,25, представленных в меньшем количестве, частью следами.

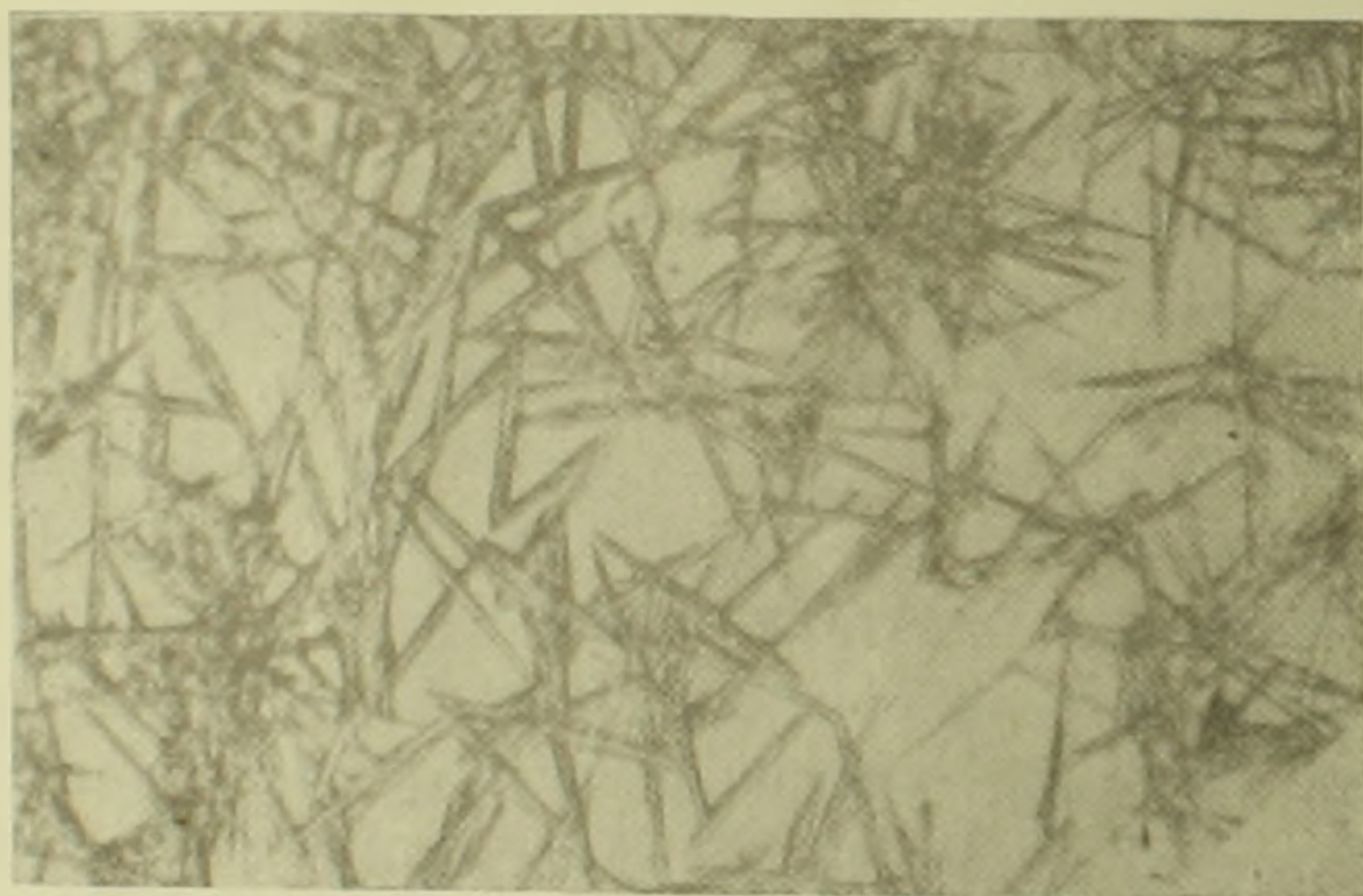
В цветках преобладают основания с R_f 0,58; 0,86; затем 0,47 и 0,38, а в листьях 0,60; 0,57 и 0,38. Алкалоиды корней почти нацело состоят из оснований со значением R_f 0,57.

Выделение смеси алкалоидов проводилось экстракцией дихлорэтаном и извлечением оснований из щелочного раствора эфиром и хлороформом.

Измельченный растительный материал (14 кг) смачивался 5% раствором соды и экстрагировался семикратным количеством дихлорэтана — до полного извлечения алкалоидов. Из органического растворителя основания переводились в 10% серную кислоту. После подщелачивания содой объединенных кислых вытяжек до pH 7 и добавления эфира выпал обильный осадок в количестве 54 г. Выпавший осадок отделялся, а основания последовательно извлекались из фильтрата эфиром и хлороформом.

Осадок и эфирные извлечения (после выпаривания растворителя) обрабатывались дихлорэтаном, ацетоном и метанолом. Дихлорэтановые вытяжки фракционированы при pH 4,5 с цитратно-фосфатным буфером, всего получено 10 фракций. Первая из них содержала основания со значением R_f 0,82; вторая — 0,865; восьмая — 0,59 и 0,40 и две последние — 0,40.

Из второй дихлорэтановой фракции выпали белые с шелковистым блеском тонкие, игольчатые кристаллы, собранные в виде розеток (фиг. 1).



Фиг. 1. Кристаллы основания А из *D. foetidum*

В вышеуказанной системе алкалоид (основание А) характеризуется значением R_f 0,258; T плавления после 3-кратной перекристаллизации из метанола и ацетона 85—86°.

Данные элементарного анализа приводят к формуле $C_{18}H_{30}O_5N$.

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

Вычислено % С 63,52; Н 8,82; N 4,11.

Основание легко растворяется в хлороформе, спирте и ацетоне и не растворимо в воде.

Метанольные фракции, обладающие резко выраженной фиолетовой флуоресценцией, были подвергнуты дробному осаждению водой. Из первых метанольных фракций при прибавлении воды выпали звездчатые кристаллы (фиг. 2) со значением R_f 0,60. Найдено % С 63,60; 63,83; Н 8,15; 8,20, N 5,12; 4,97. Вычислено % С 64,05; Н 8,18, N 4,98.

Состав алкалоида В соответствует формуле $C_{15}H_{23}O_4N$. Основание легко растворяется в хлороформе и метаноле и не растворимо в ацетоне и воде. Т пл.— 143° .

Из следующих метанольных фракций осаждением водой и промывкой осадка ацетоном выделено аморфное (при выделении мелкокристаллическое) основание С со значением R_f 0,57 и Т плавления $138—140^\circ$, составляющее не менее $\frac{1}{3}$ суммы алкалоидов.

На основании данных элементарного анализа и определения молекулярного веса состав алкалоида выражается формулой— $C_{29}H_{26}O_7N_2$.

Найдено % С 64,80; 65,09; Н 8,62; 8,33; N 5,23; 5,35.

Вычислено % С 65,16; Н 8,63; N 5,24.

Основание легко растворимо в хлороформе, трудно в эфире и спирте и не растворимо в воде. При растворении в 10% HCl и добавлении насыщенного раствора $Mg(ClO_4)_2$ легко образует перхлорат в виде коротких игольчатых кристаллов.



Фиг. 2. Кристаллы основания В из *D. foetidum*

Ацетон и хлороформ извлекали преимущественно основания с низким значением R_f . Выделенное из этих фракций темноокрашенное маслообразное основание с R_f 0,40 быстро разрушается под влиянием солнечного света с образованием пяти (определено по значению R_f) других алкалоидных соединений.

Выводы: 1. Методом бумажной хроматографии охарактеризован алкалоидный комплекс *D. foetidum* по различным органам растений в фазе цветения.

2. Выделено три (в том числе два кристаллических) основания А, В и С, состав которых отвечает формулам $C_{18}H_{30}O_5N$ (со значением R_f 0,25); $C_{15}H_{23}O_4N$ (со значением R_f 0,60) и $C_{29}H_{46}N_2$ (со значением R_f 0,57).

Ботанический институт Академии наук
Армянской ССР

Ոջլախոս ցեղի հայկական ներկայացուցիչների ալկալոիդային կոմպլեքսի մասին

Թղթի խրամատորագրային մեթոդով ընդթաղրվել է ծաղկման փուլում *Delphinium foetidum*-ի տարբեր օրգանների ալկալոիդային կոմպլեքսը:

Անջատված է երեք ալկալոիդ A, B և C, որոնց համասլուստասխանում են հետևյալ էմպիրիկ ֆորմուլաները՝ $C_{15}H_{30}O_5N$ (Rf-0,25), $C_{15}H_{23}O_4N$ (Rf-0,60) և $C_{29}H_{46}O_7N_2$ (Rf-0,57)।

ЛИТЕРАТУРА — ЧИТАТЕЛЬСТВО

¹ Фармакопея СССР, изд. IX, Медгиз, 1961. ² С. Я. Золотницкая, Лекарственные ресурсы флоры Армении, 1958. ³ С. Я. Золотницкая, Очерк биологии и влияние биологических факторов на содержание алкалоидов у *Datura metel* L. Бюлл. Бот. сада, № 5, 1948. ⁴ А. Х. Роллов, Дикорастущие растения Кавказа, их распространение, свойства и применение, Тифлис, 1908.