

БИОХИМИЯ РАСТЕНИЙ

С. Я. Золотницкая, Г. О. Акопян, И. С. Мелкумян и А. А. Мурадян

Новые растения продуценты алкалоидов с трополоновым  
 кольцом из флоры Армении

(Представлено чл. корр. АН Армянской ССР В. О. Казаряном 10/IV 1965)

Открытие способности алкалоидов с трополоновым кольцом замедлять или совершенно подавлять деление клеток имело результатом значительные успехи в области терапии злокачественных образований, а также получение высокопродуктивных полиплоидных сортов сельскохозяйственных культур. Увеличение потребности в соединениях этого ряда и относительно слабая изученность растений-продуцентов побудили нас к поискам среди представителей сем. Лилейных флоры Армении новых видов, способных к биосинтезу производных трополона.

Как известно, до настоящего времени в растительном мире трополоновые алкалоиды обнаружены в семи (не считая трех-четырех спорных) родах сем. Лилейных: *Androcymbium*, *Bulbocodium*, *Gloriosa*, *Littonia*, *Torfieldia*, *Merendera* и *Colchicum*; из них в Армении произрастают виды только двух последних родов. Характеристика видов из родов *Colchicum* и *Merendera* дана нами в отдельных сообщениях. Здесь приводятся результаты исследования шести новых видов из подсемейств *Lilioideae* и *Asphodeloideae*.

Сбор растений производился весной и в начале лета 1964 г. *Lilium armenum* J. Mand., *Puschkinia scilloides* Ad., *Tulipa julii* C. Koch и *T. polychkroma* Stapf. в фазе цветения, *Bellevalia maculensis* G. Worg. и *Eremurus spectabilis* M. B. в начале плодоношения.

Алкалоиды извлекались по способу, рекомендованному профессором Ф. Шантавым и его школой<sup>(1,2)</sup>, т. е. основания из растений экстрагировались спиртом, затем после отгона растворителя переводились в подкисленную водную фазу (рН 5), откуда выделялись эфирная и две хлороформные фракции (А — нейтрально-фенольные и В — сильные основания), а также фракция глюкоалкалоидов. При очистке алкалоиды частично переходили в эфирное извлечение, откуда они повторно выделялись при рН 5 и рН 8. Количественное содержание алкалоидов для трех наиболее богатых ими видов представлено по фракциям в табл. 1.

Виды	Органы	Вес (сырой) в г	Содержание алкалоидов по фракциям в г		Сумма алкалоидов	
			нейтрально- фенольная	основная	в г	в %
<i>Bellevalia macuensis</i>	Листья	80	0,1762	0,1106	0,2868	0,359
	Плоды	14	0,1250	0,0252	0,1502	1,070
	Луковицы	100	0,1136	0,0014	0,1150	0,115
<i>Lilium armenum</i>	Листья	55	0,2774	0,0400	0,3174	0,635
	Цветки	95	0,6050	0,2514	0,8564	0,758
	Луковицы	113	0,1002	0,1198	0,2200	0,550
	Стебли	400	0,1360	0,2440	0,3800	0,095
<i>Puschkinia scilloides</i>	Листья	100	0,2058	0,1274	0,3332	0,233
	Цветки	100	0,1274	0,1426	0,2700	0,270
	Луковицы	165	0,8096	0,0426	0,8522	0,104

Как видно из таблицы, у первого вида наиболее богаты алкалоидами плоды, у двух других, собранных в фазе цветения, соответственно — цветки и листья. Однако в некоторых случаях в луковицах пушкинии отмечалось значительное количество алкалоидов, в том числе положительно реагирующие с кремневольфрамовой кислотой. По органам большей частью наблюдается обычное для безвременника и мерендеры преобладание в сумме алкалоидов фракция нейтрально-фенольных оснований.

В цветках и листьях лилии превалирует нейтрально-фенольная фракция, но в стеблях, составляющих основную часть вегетативной массы растения, преобладают сильные основания, которые и являются главными алкалоидами растения, несмотря на невысокое относительное их содержание в стеблях.

Наличие алкалоидов с трополоновым кольцом проверялось реакцией Оберлин-Цейзеля на водных извлечениях, хлороформных фракциях, а также на отдельных „пятнах“ хроматограмм до и после гидролиза оснований. Хроматография проводилась нисходящим способом на бумаге, обработанной в течение 12 часов парами воды, в системе бензол — уксусная кислота — вода (10:3:7). На хроматограммах отмечались „пятна“ и окраска их свечения в УФ свете, затем они обрабатывались 1% раствором HCl и 7% FeCl<sub>3</sub> на холоду и при нагревании. Хроматограммы окрашивались также реактивом Драгендорфа. Качественный состав алкалоидного комплекса трех видов подсемейства *Lilioideae* представлен в табл. 2 и на фиг. 1, 2\*. Алкалоиды эфирных фракций выделены при pH 5, а для эфирной фракции из защитных чешуй луковицы *B. macuensis* также при pH 8.

Алкалоиды с положительной реакцией Оберлин-Цейзеля до гидролиза найдены в цветках и луковицах лилии, нейтрально-фенольные

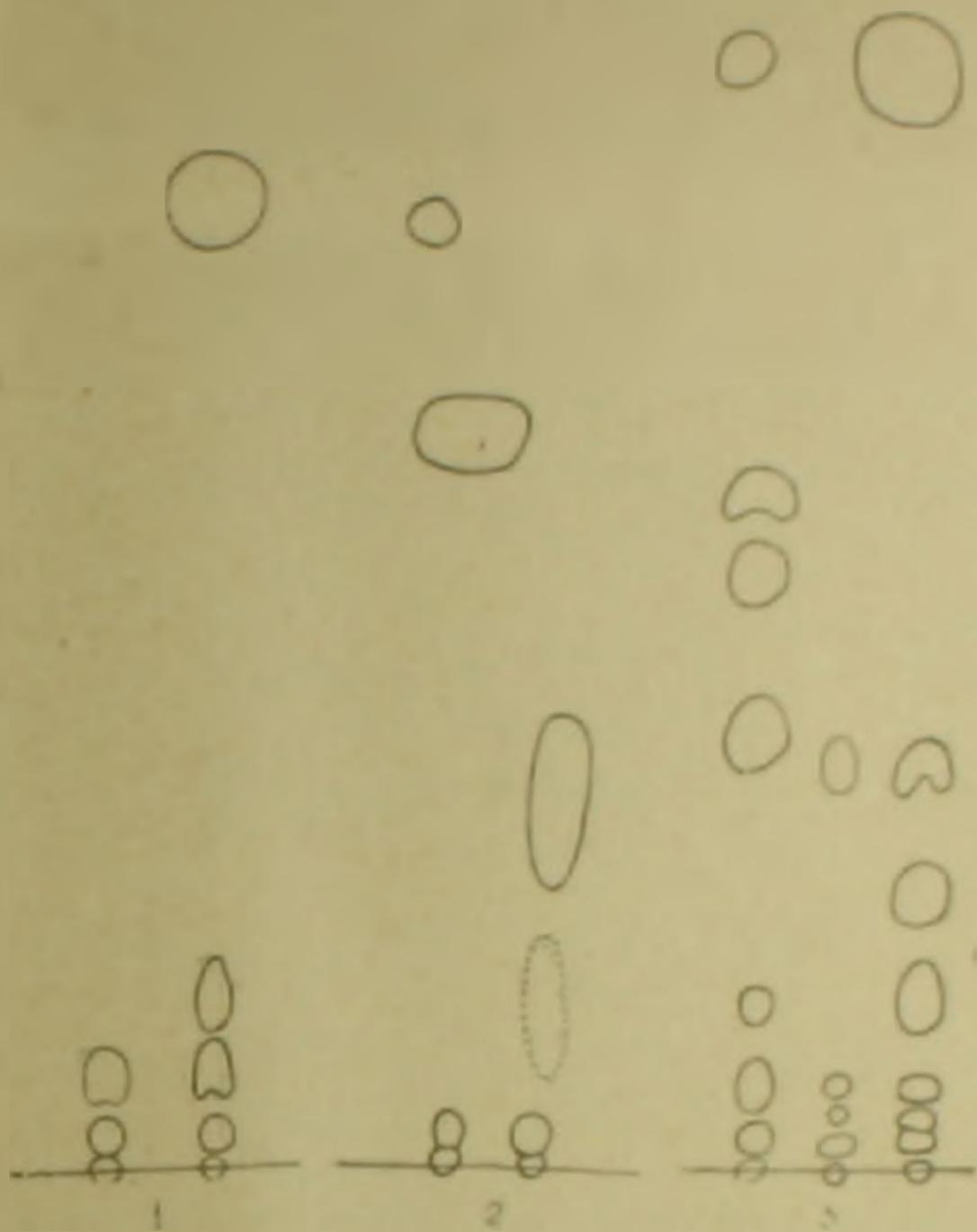
\* Пунктирной линией отмечено „пятно“, не светившееся под УФ-светом, но окрашивавшееся реактивом Драгендорфа.

Алкалоидный комплекс лилии, беллевалли и пушкинии

Вид	Органы	Значение Rf, свечение и окраска алкалоидов фракции		
		эфирной	нейтрально-фенольной	щелочной
<i>Lilium artemisium</i>	Листья	0,00 яр; 0,06 ф; 0,18 с; 0,90 к	0,00 гД; 0,04 ф; 0,09 ф; 0,18 ф; 0,53 ф	0,00 згД; 0,03 ф; 0,88 г; 0,64 г
	Цветки	0,00 к°; 0,03 лж; 0,08 ф; 0,25 с	0,00 жД°; 0,03 ж; 0,10 г; 0,29 г; 0,55 г	0,00 гД; 0,03 ф; 0,08 г; 0,65 г; 0,75 ф
	Луковица	0,00 г; 0,01 ф; 0,08 ж; 0,13 прф; 0,08 ф	0,00 жД°; 0,01 зг; 0,05 г; 0,08 г; 0,18 г; 0,27 г; 0,34 г	0,00 гД
	Стебли	0,00 г; 0,07 ф	0,00 гД°; 0,01 зг; 0,05 г; 0,08 г; 0,18 г; 0,27 г; 0,34 г	0,00 гД; 0,85 г
<i>Bellevalia macuensis</i>	Листья	0,00 ж°, 0,03 г; 0,06 к°, 0,12 ф; 0,36 г; 0,49 к	0,00 жД; 0,02 г; 0,10 ф; 0,26 г	0,00 гД
	Плоды	0,00 жД°, 0,03 г; 0,06 к	0,00 жД; 0,02 г	0,00 гД
	Луковица, защитные чешуи	0,00 ж°; 0,02 с; 0,08 с; 0,13 с; 0,32 ф; 0,16 ж; рН в 0,00 жс; 0,02 с; 0,02 ф	0,00 жД; 0,03 г; 0,67 к; 0,93 ж	0,00 серД°
	сочные чешуи	0,00 гД; 0,04 г	0,00 жД; 0,03 г; 0,67 к; 0,93 ж	0,00 сер.
<i>Puschkinia scilloides</i>	Листья	—	0,00 ж°, 0,02 г°; 0,04 к; 0,06 к; 0,13 ф; 0,20 ж; 0,30 ж; 0,30 г	0,00 кф; 0,02 ф; 0,02 гД
	Цветки	—	0,00 ж; 0,02 к; 0,04 ф; 0,06 к; 0,30 ф	0,00 кфД; 0,02 ф; 0,04 г; 0,08 ф
	Луковица	—	0,00 жД°; 0,02 г; 0,06 г; 0,11 г; 0,32 г; 0,42 г; 0,50 г; 0,80 г	0,00 ж; 0,02 сД

Примечание: буквами отмечена окраска свечения в УФ свете, ж — желтая, г — голубая и т. д.; заглавной буквой Д — положительная реакция с реактивом Драгендорфа. Звездочкой отмечены основания, окрашиваемые HCl в желтый цвет. Фракции, Rf 0,0) жД, а также в эфирной фракции из цветков, Rf 0,0) жД. Листья беллевалли содержат основания с положительной реакцией Оберлин-Цейзеля после гидролиза в эфирной (Rf 0,00 ж и 0,06 к) и щелочной фракциях (Rf 0,00 гД); второе основание найдено и в пло-

дах. В эфирных вытяжках из плодов и защитных чешуй луковицы установлено наличие оснований с  $Rf$  0,00 жД и 0,46 ж с положительной реакцией на трополоновое кольцо до гидролиза. Аналогичное основание с 0,00 жД обнаружено в нейтрально-фенольной фракции пушкинии.

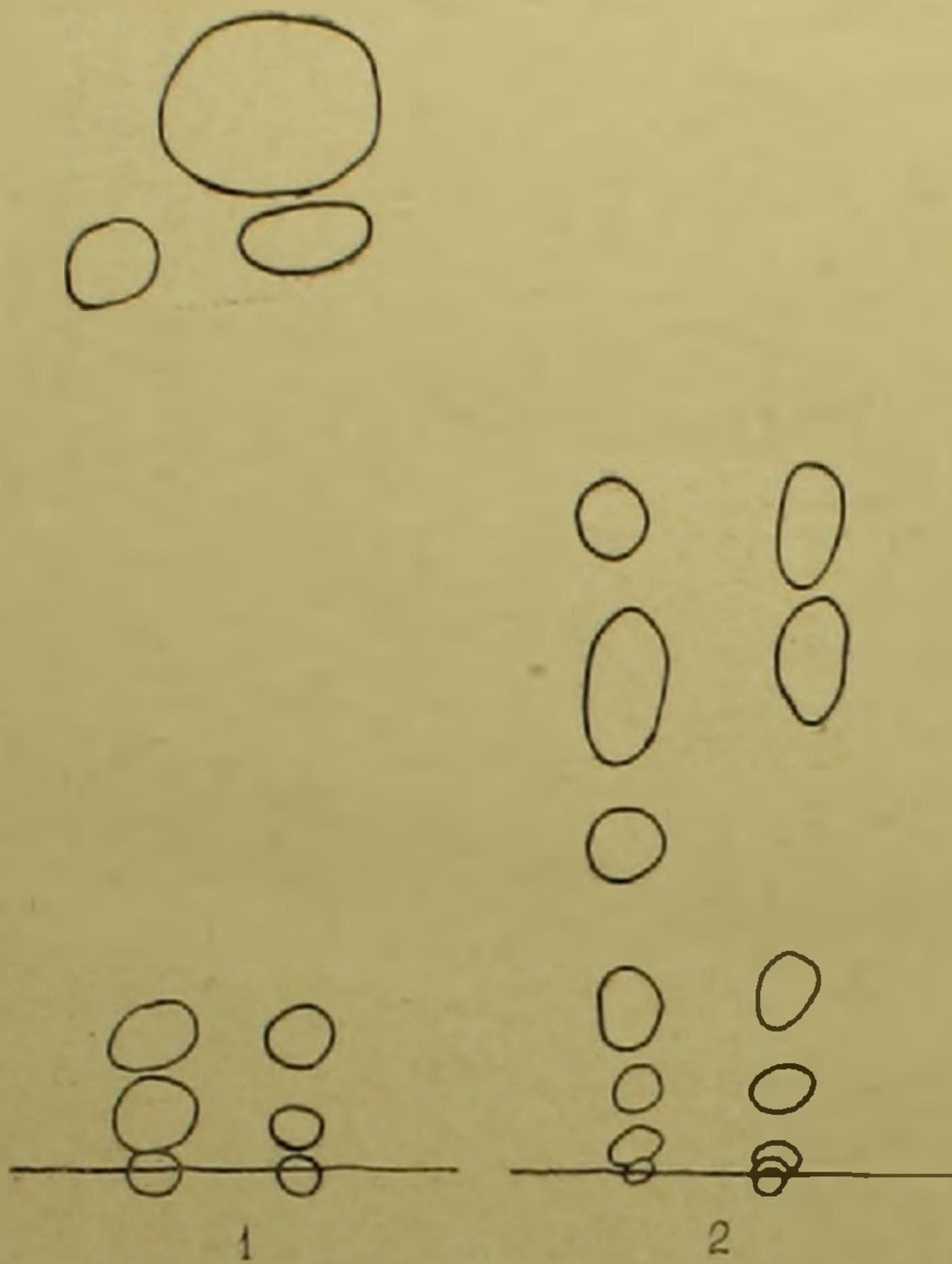


Фиг. 1. Хроматография нейтрально фенольных алкалоидов. 1 - - *Eremurus spectabilis*, слева из корней, справа из листьев; 2 - *Bellevalia maculensis*, слева из луковиц, справа из листьев; 3 - *Paschkinia scilloides*, слева из луковиц, в центре из цветков, справа из листьев.

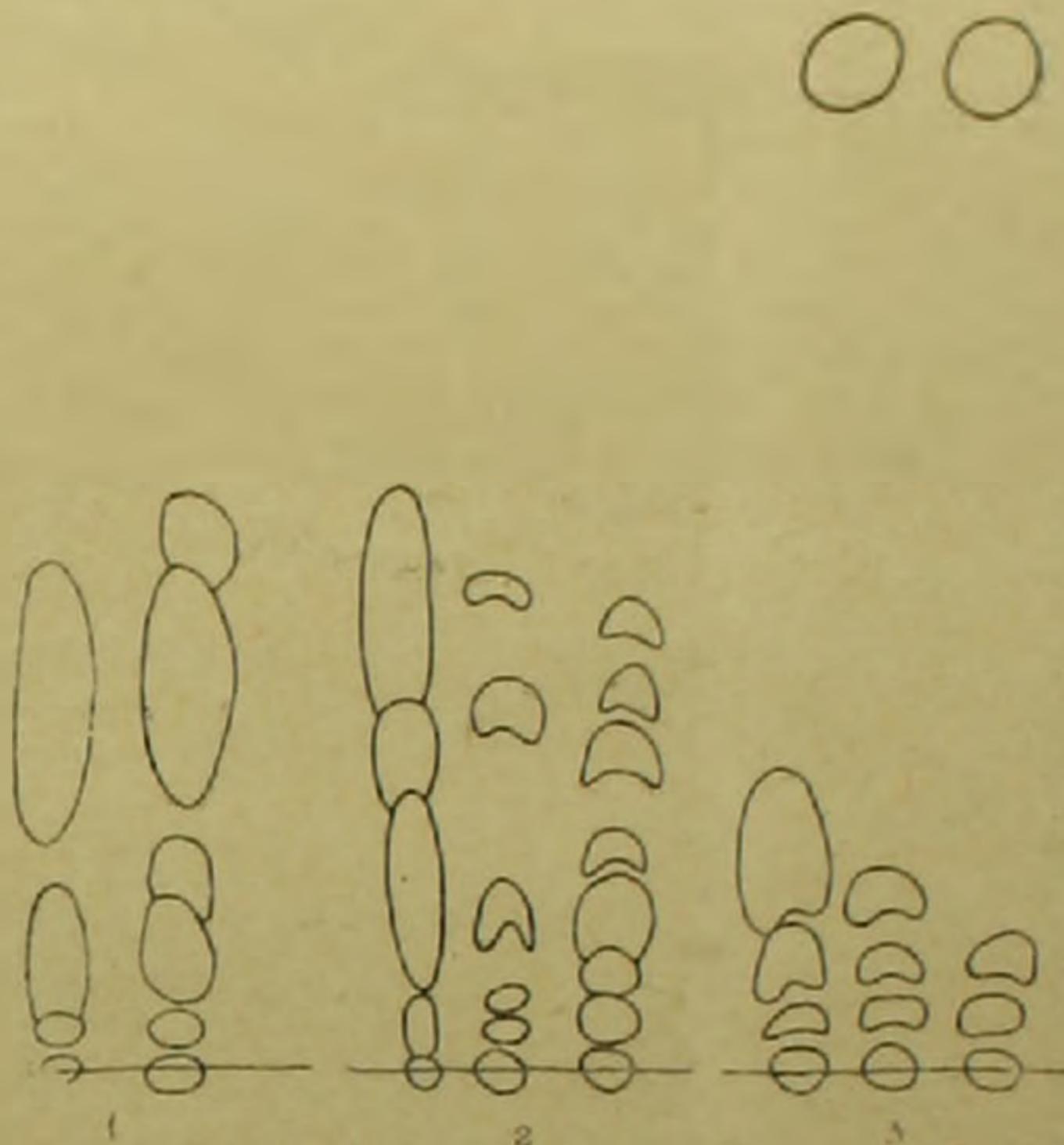
Большая часть трополоновых оснований (за исключением алкалоида из защитных чешуй луковицы беллевалии) имеет низкое значение  $Rf$  или остается на старте.

У двух исследованных видов тюльпанов из этого же подсемейства в листьях и особенно в луковицах количественно преобладают щелочные алкалоиды. Представляется, однако, интересным отметить наличие и у рода *Tulipa* общих с другими Лилейными нейтрально-фенольных оснований (табл. 3 и фиг. 3).

В цветках и листьях *T. julia*, как и у предшествовавших видов, установлено наличие на старте оснований (из эфирной и нейтрально-фенольных фракций с  $Rf$  0,00 г и 0,00 жД) с положительной реакцией на трополоновое кольцо до гидролиза, что характерно для колхици-



Фиг. 2. Хроматография алкалоидов *Lilium artemit*.  
 1 — сильные основания, слева из листьев, справа из  
 цветков; 2 — нейтрально-фенольные основания, слева  
 из луковицы, справа из стеблей.



Фиг 3. Хроматография алкалоидов *Tulipa*. 1—*T. julia*, нейтрально-фенольные основания, слева из цветков, справа из листьев; 2—*T. polychroma*, нейтрально-фенольные основания, слева из луковиц, в центре из цветков, справа из листьев; 3—*T. polychroma*, щелочные алкалоиды, слева из луковицы, в центре из цветков, справа из листьев.

Вид	Органы	Значение Rf, свечение и окраска алкалоидов фракций		
		эфирной	нейтрально-фенольной	щелочной
<i>T. julia</i>	Листья	0,00 ж*; 0,03 гж; 0,08 ж; 0,17 серг; 0,44 г	0,00 жД; 0,04 гД; 0,11 г; 0,17 г; 0,32 ярс; 0,35 г	0,00 гД; 0,07 г
	Цветки	0,00 г; 0,08 яр г; 0,31 г; 0,48 г	0,00 жД; 0,04 с; 0,09 с; 0,32 ярс	—
	Луковица, защитные чешуи, сочные чешуи	—	0,00 жД; 0,04 г; 0,09 г; 0,28 г	0,00 гД; 0,07 г; 0,11 г
		—	0,00 г; 0,12 серг; 0,36 с; 0,43 ж; 0,94 г	0,04 гД; 0,12 г; 0,33 г
<i>T. polychroma</i>	Листья	—	0,00 кД; 0,07 г; 0,13 г	0,00 жД; 0,05 г; 0,09 серг; 0,90 г
	Цветки	—	0,00 к; 0,02 г; 0,05 г; 0,35 г; 0,53 к; 0,06 ф; 0,78 к; 0,88 к; 0,98 жД	0,00 кД; 0,05 г; 0,09 серг; 0,16 с; 0,90 г
	Цветоносы	—	0,00 жД; 0,07 г; 0,13 г	—
	Луковица	—	0,00 гД; 0,03 гД; 0,09 г; 0,29 г	0,00 яр гД; 0,05 г; 0,09 серг; 0,20 серг

на. На хроматограмме *T. polychroma* отмечалось по „пятнам“ лишь окрашивание реактивом Драгендорфа.

В сумме алкалоидов последнего вида, *Eremurus spectabilis* из подсемейства *Asphodeloideae*, где преобладают основания щелочного характера, также обнаружены нейтрально-фенольные соединения, с низким значением Rf, окрашиваемые HCl в желтый цвет, а во фракции из подземных органов также „пятно“ (Rf 0,00 ж) с положительной (до гидролиза) реакцией Оберлин-Цейзеля (табл. 4 и фиг. 1).

Таблица 4

Алкалоидный комплекс *Eremurus spectabilis*

Органы	Значение Rf, свечение и окраска алкалоидов фракций	
	нейтрально-фенольной	щелочной
Листья	0,00 ж; 0,02 ф; 0,07 ярз	0,00 фз; 0,02 г; 0,08 г
Плоды	0,00 г*; 0,03 ярг; 0,10 г; 0,48 г	0,00 жД; 0,02 г
Стебли	0,00 гД; 0,03 ярг; 0,10 г; 0,48 з	0,00 з; 0,02 г
Корни	0,00 ж; 0,02 ф; 0,07 ярз; 0,10 з; 0,70 ярз	0,00 ярз; 0,07 з

Работа по выделению и идентификации алкалоидов, а также выяснению возможности их практического использования продолжается.

**Выводы.** Методом бумажной хроматографии изучен впервые алкалоидный состав представителей шести родов из сем. Лилейных флоры Армении. Установлена положительная реакция на трополоновое кольцо для трех родов и видов: *Puschkinia scilloides*, *Bellevalia macuensis* и *Lilium armenum*. Следы трополоновых оснований с низким значением  $R_f$  обнаружены также в родах *Tulipa* (*T. julia*) и *Eremurus* (*E. spectabilis*).

У всех исследованных видов нейтрально-фенольная группа была представлена большим числом алкалоидов, чем щелочная; у двух видов пушкинии и беллевалии они преобладали и количественно.

Значительные отличия между алкалоидным комплексом фракций из подземных органов и листьев, а также богатство последних основаниями свидетельствуют в пользу активной роли листьев в биосинтезе и накоплении алкалоидов у Лилейных.

Ботанический институт  
Академии наук Армянской ССР

Ս ՅԱ. ԶՈՒՈՏՆԻՅՎԱԵՍԻԼ, Կ. Զ. ԶԱԿՈՐՅԱՆ, Ի. Օ. ՄԵԼԵՐՈՒՄՅԱՆ և Ա. Զ. ՄՈՒՐԱԴՅԱՆ

**Նոր բույսեր Հայաստանի ֆլորայից որպես սրտայտոնային սկալոպիդների պրոպագենդներ**

Բզբի իրոմա-ոգրաֆիայի մեթոդով առաջին անգամ ուսումնասիրված է սկալոպիդների պրոպագենդներ Շուշանազգիների ընտանիքից վեց տեսակների մաս: Տրոպոլոնային օգտի սկալոպիդային դրական տեսակցիան պարզված է Լըրը նոր զեզերի և տեսակների համար՝ *Puschkinia scilloides*, *Bellevalia macuensis* և *Lilium armenum*: Տրոպոլոնային հիմքերի հետքերը հայտնաբերված է նաև *Tulipa* (*T. julia*) և *Eremurus* (*E. spectabilis*)... ցեղի ներկայացուցիչների մեջ:

Ստորգետնյա օրգաններից և տերևներից ստացվող ֆրակցիաների սկալոպիդային կոմպլեքսների միջև Էզած նկատելի տարբերությունը, ինչպես նաև տերևների հարուստ լինելը սկալոպիդներով, վկայում են վերջիններիս ակտիվ դերի մասին Շուշանազգիների բիոսինթեզում:

**ЛИТЕРАТУРА — ԳՐԱԿԱՆՈՒԹՅՈՒՆ**

<sup>1</sup> М. Зален, С. Эль-Ганджи, А. Эль-Хамиди, Ф. Шантавий. Collect., 28, № 12, 1963. <sup>2</sup> Н. Каул, А. Моза, Ф. Шантавий и П. Врибловский, Collect., 29, № 7, 1964.