

РАСТИТЕЛЬНОЕ СЫРЬЕ

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

Об алкалоидном комплексе Мерендера трехстолбиковой

(Представлено чл.-корр. АН Армянской ССР В. О. Казаряном 4/XI 1966)

Род Мерендера из сем. Лилейных, некоторые представители которого известны в качестве продуцентов алкалоидов с трополоновым кольцом⁽¹⁾, представлен в Армении двумя видами. Один из них, Мерендера трехстолбиковая, *Merendera trigyna* Wog., отличающаяся центральным положением стебля и черной окраской влагалищ клубнелуковицы, широко распространена в республике, особенно в Араратской долине и в предгорьях Алагяза. Мерендере нередко (но неправильно) называют „подснежником“, так как это одно из наиболее раннецветущих растений флоры Армении.

Алкалоидный состав Мерендера трехстолбиковой изучен слабо. Имеющиеся данные говорят только о наличии колхицина в семенах⁽²⁾.

Растения для исследования были собраны в фазе цветения в марте 1963 и 1964 гг. в Аштаракском районе (окрестности Бюракана). Алкалоиды извлекались по несколько видоизмененному способу, рекомендованному в литературе, с выделением нейтрально-фенольных и сильных оснований^(2, 3, 4). Фракционирование проводилось на колонке с окисью алюминия, элюация эфиром, хлороформом и метанолом в различных соотношениях.

Результаты контролировались хроматографией на тонкослойных пластинках с окисью алюминия и растворителями смесью хлороформа с метанолом (98:2), а также хроматографией на бумаге в системах: I-н-бутанол, уксусная кислота, вода (10:3:7, бумага насыщена парами воды) и II-бензол-хлороформ (7:3, бумага обработана формамидом).

Наличие алкалоидов с трополоновым кольцом устанавливалось реакцией Оберлин-Цейзеля. Проявлялись алкалоиды УФ-светом, реактивом Драгендорфа и парами иода.

Мерендера трехстолбиковая по общему содержанию алкалоидов и в частности нейтрально-фенольных оснований, в благоприятные годы почти не уступает наиболее высокоалкалоидным видам безвременника. Однако по годам, возможно под влиянием климатических условий, отмечаются существенные колебания как в суммарном накоплении алкалоидов, так и в удельном весе фракций (табл. 1).

Исследованный материал (воздушно-сухой вес в граммах)	Содержание алкалоидов по фракциям							
	нейтр. фен. основания		сильн. основания		сумма фрак.		содержание в % к сумме оснований	
	г	%	г	%	г	%	нейтр.-фенольн.	сильные
Клубнелуковица								
Сбор 1963 г.—25	0,035	0,14	0,020	0,08	0,055	0,22	63,63	26,37
Сбор 1964 г.—44 Чешуя	0,018	0,04	0,052	0,12	0,070	0,16	25,71	74,29
Сбор 1963 г.—33	0,058	0,17	0,010	0,03	0,068	0,20	85,29	14,71
Сбор 1964 г.—36 Листья	0,040	0,11	0,011	0,03	0,051	0,14	78,43	21,57
Сбор 1963 г.—110	0,022	0,02	0,966	0,87	0,988	0,89	2,23	97,73
Сбор 1964 г.—46 Цветки	0,190	0,42	0,120	0,26	0,310	0,68	61,29	38,71
Сбор 1963 г.—27	0,063	0,23	0,123	0,45	0,186	0,68	33,87	66,13
Сбор 1964 г.—20	0,048	0,16	0,035	0,12	0,083	0,28	57,83	42,17

В сборе 1963 г. сумма алкалоидов в растениях составляла 1,287 г, в том числе нейтрально фенольные вещества 0,178 г и сильные основания 1,119 г, а в 1964 г. с дождливой весной—0,514 г, 0,296 г и 0,218 г соответственно. Избыток влаги неблагоприятно отразился в первую очередь на биосинтезе сильных оснований. Как видно из таблицы, неодинаковым было и соотношение фракций для различных органов по годам. Отмечается обратная связь между накоплением различных по основности фракций в надземных и подземных органах, что, возможно, связано с транслокацией алкалоидов в различные периоды прохождения фазы цветения.

Наивысшее (в процентном соотношении) содержание нейтрально-фенольных оснований в течение двух лет отмечено для наружных оболочек клубнелуковицы. Выяснение условий, регулирующих соотношение фракций, несомненно заслуживает дальнейшие исследования.

Алкалоиды в растениях мало изменяются при хранении в течение 12—15 месяцев.

При хроматографии нейтрально-фенольной фракции получены следующие значения R_f (табл. 2).

Характеристика сильных оснований приводится в табл. 3.

Как видно из таблицы, в растениях численно преобладают нефенольные основания, что особенно выражено для щелочной фракции.

Состав алкалоидов нейтрально-фенольной фракции*

А л к а л о и д ы				
фенольные		нефенольные		
I система	II система	I система	II система	тонкослойная хроматография
0,00 жД	0,00 жД	0,00 жД	0,00 жД	0,00 ги
0,01 Д	0,05 к	0,03 ж	0,01 кД	0,00 жи
0,02 к	0,10 к	0,04 Д	0,15 к	0,20 ки
0,05 Д	0,12 Д	0,05 ф	0,40 к	0,40 ки
0,07 к	0,20 ж	0,07 кД	0,50 к	0,65 и
0,12 кД	0,40 ж	0,34 ж		

* Окраска парами иода, реактивом Драгендорфа и свечение в УФ обозначены в таблице начальными буквами: и, Д, к (коричневая); ж (желтая); ф (фиолетовая) и г (голубая).

Таблица 3

Состав алкалоидов основной фракции

А л к а л о и д ы					
фенольные			нефенольные		
I система	II система	тонкослойная хроматография	I система	II система	тонкослойная хроматография
0,00 жД	0,00 жД	0,00 жи	0,00 жД	0,00 жД	0,00 ги
0,05 Д	0,04 жД	0,40 и	0,04 жД	0,01 жД	0,10 ки
	0,05 кД	0,50 и	0,02 фД	0,10 жД	0,15 к
		0,90 ги	0,06 г	0,40 г	0,45 ж
			0,12 ж	0,80 г	0,60 и
			0,20 ж		0,87 и
			0,24 ж		

Нефенольные основания лучше разделяются на первой, а фенольные на второй системе.

Для фракций нефенольных нейтральных оснований во всех трех системах отмечены пятна с R_f 0,34 к, 0,50 к и 0,40 к, что совпадает или близко к значению R_f колхицина, однако в чистом виде алкалоид не был получен. Колхамин среди сильных оснований не найден. Вещество, имеющее в I системе близкое к нему значение R_f 0,05 кД, во второй системе показало R_f 0,13 кД при 0,46 кД свидетеля колхамина. Не был обнаружен колхамин и в эфирной фракции, куда иногда (по литературным данным) он переходит при промывании под-

кисленных вытяжек. Вместе с тем и нами отмечалось извлечение алкалоидов эфиром. При повторном выделении получены вещества со значением R_f 0,03 ф, 0,13 к и 0,70 ж (pH5), а также 0,00 ж, 0,00 Д и 0,04 Д (pH8).

Качественный состав оснований по органам представлен в табл. 4.

Состав алкалоидов Мерендеры по органам

Таблица 4

Лист		Цветок		Клубнелуковица		Чешуи клубнелуковицы	
I сист.	II сист.	I сист.	II сист.	I сист.	II сист.	внутрен.	наружн.
I сист.	II сист.	I сист.	II сист.	I сист.	II сист.	I сист.	II сист.
0,00 ж	0,00 жД	0,00 з	0,00 ж	0,00 ж	0,00 ж	0,00 ж	0,00 ж
0,06 к	0,02 г	0,10 к	0,02 к	0,10 к	0,07 к	0,04 к	0,04 к
0,12 Д	0,07 к	0,30 ж	0,07 к	0,30 ж	0,12 к	0,10 к	0,10 к
0,13 к	0,37 к		0,53 к		0,23 к	0,18 к	0,18 к
0,19 к	0,40 зг				0,55 к	0,22 к	0,36 ж
0,26 к	0,50 к				0,65 к	0,44 ж	
0,38 к	0,64 к				0,95 Д		
	0,89 гД						

Алкалоидный комплекс нейтрально-фенольных фракций цветков и клубней довольно близок, значение R_f главных оснований—0,00 ж, 0,10 к и 0,30 ж. Небольшое отличие наблюдается между комплексами алкалоидов наружных и внутренних частей клубнелуковицы, что свидетельствует об участии оболочек в обмене веществ растения. В значительно большей мере разнится состав алкалоидов листьев, что быть может связано в какой-то степени с биосинтезом алкалоидов. Во фракции нейтрально-фенольных оснований из листа найдено не менее восьми соединений, главные со значением R_f 0,00 ж, 0,07 к 0,12 Д, 0,26 к и 0,38 к. Основание с R_f 0,89 гД из листа близко по коэффициенту распределения к специозину, но имеет голубое, а не коричневое свечение.

Всего из Мерендеры было выделено и частично охарактеризовано четыре основания, в том числе три из нейтрально-фенольной и одно из основной фракции (табл. 5).

Алкалоид Мт—1, выпавший из водного экстракта при извлечении алкалоидов хлороформом, представляет собой желтоватый порошок. Реакция Оберлин-Цейзеля положительная до гидролиза. Не является колхицином (высокая T° плавления, значение R_f в I системе). С концентрированной серной кислотой и 10% HCl дает лимонно-желтое окрашивание, трополоновое основание.

Алкалоид Мт—2 выделен из нейтрально-фенольных оснований при элюации на колонке смесью хлороформа с метанолом (98:2). Желтоватый стекловидный порошок, окрашивается неорганическими кислотами в лимонно-желтый цвет. Трополоновое основание.

Характеристика индивидуальных оснований Мерендеры трехстолбиковой

Основания	Значение R _f в системах			Окраска			Реакция Оберлин-Цейзеля	Т° плавления	Максим. поглощ. в УФ
	тонк. хром.	I	II	свечения в УФ	р-вом Драгендор.	иодом			
Мт—1	0,00	0,29	0,00	Красн. Корич.	0	Корич.	Полож. без гидролиза	215—217	223 247 350
Мт—2	0,50	0,80	0,07	Корич.	0	Корич.	Полож. после гидролиза	178—179	231 288 350
Мт—3	0,35	0,81	0,13	Корич.	0	0	Полож. после гидролиза	75—79	231 288 353
Мт—4	0,56	0,76	0,01	0	Оранжев	Корич.	Отрицател.	106—108	348

Алкалоид Мт—3, элюирован с колонки нейтрально-фенольных оснований метанолом. Представляет собой мелкокристаллический, слегка желтоватый порошок. С кислотами дает лимонно-желтое окрашивание. Содержит трополоновое кольцо.

Алкалоид Мт—4 выделен на колонке при разделении сильных оснований смесью хлороформа с метанолом (98:2). Белые блестящие игольчатые кристаллы, не дают реакции на трополоновое кольцо. Реактивом Драгендорфа окрашивается в оранжевый цвет.

Ботанический институт
Академии наук Армянской ССР

Ս. ՅԱՆ ԶՈՒՍՏԵՆՅԱՆՍԻ, Փ. Հ. ԶԱԿՈՐՅԱՆ, Ի. Ս. ՄԵԼԿՈՒՄՅԱՆ և Վ. Ա. ՊԼՈՒՉՅԱՆ

Նոստունկ ձնծաղիկի արկալոիդային կոմպլեքսի մասին

Խրոմատոգրաֆիայի մեթոդով ուսումնասիրված է արկալոիդային կոմպլեքսի պարունակությունը նոստունկ ձնծաղիկի մոտ:

Պարզված է, որ բույսերի մեջ բոտ տարիների արկալոիդների գումարը տատանվում է 0,5—1,2%: Զորային տարիներում արկալոիդների գումարում գերակշռում են ուժեղ հիմքերը: Մաղկման շրջանում արկալոիդների մաքսիմում կուտակումը տեղի է ունենում տերևներում: Նկատված է վերցնելու և ստորցնելու օրգաններում արկալոիդների կուտակման հետադարձ եադը, բոտ տարրեր հիմնային ֆրակցիաների կենտրոնում և մասամբ բնութագրված է շորս անհատական արկալոիդներ, որոնցից երեքը (չիգոր-ֆենոլային ֆրակցիաներից) տրոպոլոնային օղակի ածանցյալներն են:

ЛИТЕРАТУРА — ՓՐԱԿԱՆՈՒԹՅՈՒՆ

¹ Г. Потешилова, И. Бартошова, Ф. Шантавы, Ann. pharm. franc. 1954, 12, 1955, 13. ² Ф. Шантавы, Д. В. Зайчек, А. Немецкова, Coll. Czech. Comptil. 1957, 22. ³ С. Я. Золотницкая, Г. О. Аюпян, И. С. Мелкумян, ДАН Армянской ССР, т. XLIII, № 3 (1965). ⁴ М. К. Юсупов, А. С. Садыков, ЖОХ, XXIV (XCVI), вып. 5, 1964.