

БИОХИМИЯ РАСТЕНИЙ

УДК 581.192:547—314

С. Я. Золотницкая

А. А. Мурадян

Новый источник кумариновых лактонов смирновидка армянская

(Представлено чл.-корр. АН Армянской ССР В. О. Казаряном 14/III 1968)

Среди продуцентов лактонов одно из первых мест принадлежит, как известно, семейству Зонтичных. Уже первое рекогносцировочное обследование Зонтичных из флоры Армении (где представлено свыше шестидесяти родов) выявило ряд интересных растений по содержанию соединений этого класса; одним из них и является Смирновидка армянская—*Smyrniopsis armena* Schischk (1).

С. армянская, единственный представитель в СССР этого небольшого (всего 3—4 вида) средиземноморско-переднеазиатского рода. Встречается в Армении, которая составляет северную окраину его ареала. Род несколько обособлен в систематическом отношении (2); среди относительно близких к нему можно отметить такие богатые производными кумарина роды, как прангос и конский фенхель. С. армянская—многолетник, достигающий высоты 2,0—2,5 м. (вопреки встречающимся в литературе указаниям на однолетний образ жизни и низкорослость растения (3, 4)).

Корни крупные, стержневые, корнеплодного типа, иногда двуглавые и перекрученные. Вес (воздушно-сухой) после цветения составляет в среднем 150 г и доходит до 300 г (рис. 1). Стебли диаметром у корневой шейки до 5—8 см, покрыты снизу волокнистыми остатками отмерших листьев, в верхней трети они ветвистые, желтоватые, бороздчатые; внутри они заполнены губчатой беловатой паренхимой.

Цветки желтые, собранные в многочисленные зонтики. По сообщению Н. В. Мирзоевой, является монокарпиком. Плоды валикообразной формы, размером около 1 см, с неширокими, слегка волнистыми ребрами, обладают слабым коричневым запахом. Произрастает смирновидка на влажных субальпийских лугах, у канав и ручьев. Описан вид из селения Кодухванк Ехегнадзорского района. Материал для анализа был собран на южных склонах у Айодзорского перевала, близ Каравансарая, на высоте 2100—2000 м над уровнем моря, к концу плодоношения. Измельченные корни (2,7 кг) экстрагировались петролейным эфиром. После отгона растворителя (под вакуумом) остаток растворялся в 60°

спирте и лактоны повторно извлекались эфиром. Оставшаяся после отгона эфира смолка смешивалась с кислой окисью аммония и переносилась на колонку с тем же адсорбентом (1 кг). Элюация проводилась эфиром, петролейным эфиром с 40 и 60% бензола, бензолом и метанолом. Всего было получено 148 фракций. Состав фракций контролировался тонкослойной хроматографией на закрепленном гипсом слое окиси алюминия (95:5), в системе 1) бензол, петролейный эфир (2:8) и 2) ацетон-бензол (8:2).



Рис. 1. Корни смирновидки армянской.

Бумажная хроматография проводилась на бумаге, обработанной этиленгликолем с петролейным эфиром в качестве подвижной фазы. Окраска пятен в видимом свете и под УФ фиксировалась до и после обработки хроматограмм 10-процентным спиртовым раствором КОН, а также реактивом Кутачека. Состав производных кумарина в корнях и плодах, по данным тонкослойной хроматографии в системе приведен в табл. 1.

Таблица 1
Состав производных кумарина в корнях *S. армянской*

Вещества	Значение	Свечение в УФ-свете		Окраска реактивом Кутачека
		до обработки	после обработки КОН	
С-1	0,00	Коричневое	Желтое	Оранжевая
С-2	0,01	Коричневое	Желто-коричневое	Красно-коричневая
С-3	0,01	Синее	Голубоватое	Кирпичная
С-4	0,07	Розово-желтое	Зелено-голубое	Малиновая
С-5	0,10	Желтое	Желтое	Красная
С-6	0,13	Голубое	Зелено-голубое	Малиновая
С-7	0,40	Синее	Зеленое	Желтовато-красная
С-8	0,44	Желтое	Желтое	Вишневая
С-9	0,59	Голубое	Желтое	Вишневая
С-10	0,65	Фиолетовое	Желтое	Буро-фиолетовая
С-11	0,71	Зелено-желтое	Желтое	Желто-красная
С-12	0,80	Темно-желтое	Желтое	Буровато-красная

Как видно из таблицы, в корнях содержится не менее 11 производных кумаринов; состав плодов отличен от состава корней и значительно

беднее его (табл. 2). Плоды и корни дают реакцию на умбеллиферон, особенно выраженную для подземных органов.

Таблица 2

Состав производных кумарина в плодах *C. армянской*

Вещества	Значение	Свечение в УФ-свете		Окраска реактивом Кутачека
		до обработки	после обработки КОН	
Сп-1	0,00	Желтое	Желтое	Желто-розовая
Сп-2	0,17	Желто-голубое	Голубое	Оранжевая
Сп-3	0,40	Синее	Зеленое	Желто-красная
Сп-4	0,80	Голубое	Желтое	Фиолетовая
Сп-5	0,90	Зелено-голубое	Темно-желтое	Желто-красная
Сп-6	0,98	Голубое	Зеленое	Желто-красная

Вещество C_6 из корней и C_3 из плодов (с R_f 0,40 на тонком слое и R_f 0,80 на бумаге, обработанной этиленгликолем, с подвижной фазой петролейным эфиром) идентифицировано как остхол. По данным хроматографического анализа возможно также наличие аллоимператорина и оксипейцеданина.

В чистом виде из корней выделены два вещества, характеристика их приведена в табл. 3.

Таблица 3

Характеристика индивидуальных веществ из Смирновидки армянской

Вещество	Свечение в УФ		Окраска		t° плавления	Максимумы в УФ
	до обработки КОН	после обработки КОН	в видимом свете	реактивом Кутачека		
C_3	Ярко-синее	Зеленовато-голубое	Желтая	Корнево-красное	190—192°	224, 247, 256, 264, 304
C_5	Фиолетовое	Зеленовато-желтое	Желтая	Фиолетовое	121—122°	224, 264, 296, 320

Для C_8 на тонком слое в 1 системе значение R_f составляет—0,60, на бумажной хроматограмме (в уже упоминавшейся системе с обработкой этиленгликолем) R_f —0,83. Вещество C_3 в этих системах остается на старте. В системе петролейный эфир—бензол—метанол (2 : 4 : 5) на бумаге значение R_f —0,2, а на тонком слое—0,76.

Вещество C_3 мелкокристаллический порошок, получено из метанольных фракций (122—126) в количестве 0,8 г (рис. 2). Состав его соответствует формуле $C_{23}H_{30}O_7$.

Найдено в %: С 66,30; 66,12; Н 7,42; 7,14; О 26,46; 26,56.

Вычислено в %: С 66,28; Н 7,23; О 26,48.

Вещество хорошо растворяется в спирте, метаноле, хуже в бензоле, почти не растворимо в эфире, хлороформе и ацетоне. Спиртовые растворы обладают сильной синей флуоресценцией.

Вещество C_8 получено из 4—12 фракций (из корней) при элюировании смесью петролейного эфира с бензолом (60:40) в виде мелкокристаллического порошка (рис. 3). Всего выделено 7 г, что составляет 0,6% от веса корней.

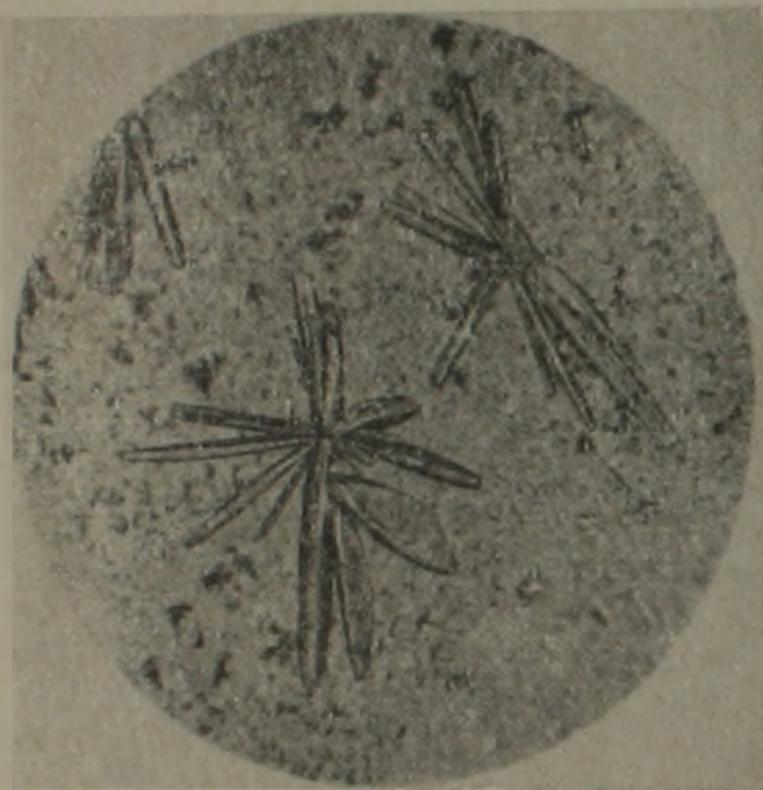


Рис. 4. Микрофото кристаллов смирновидина.

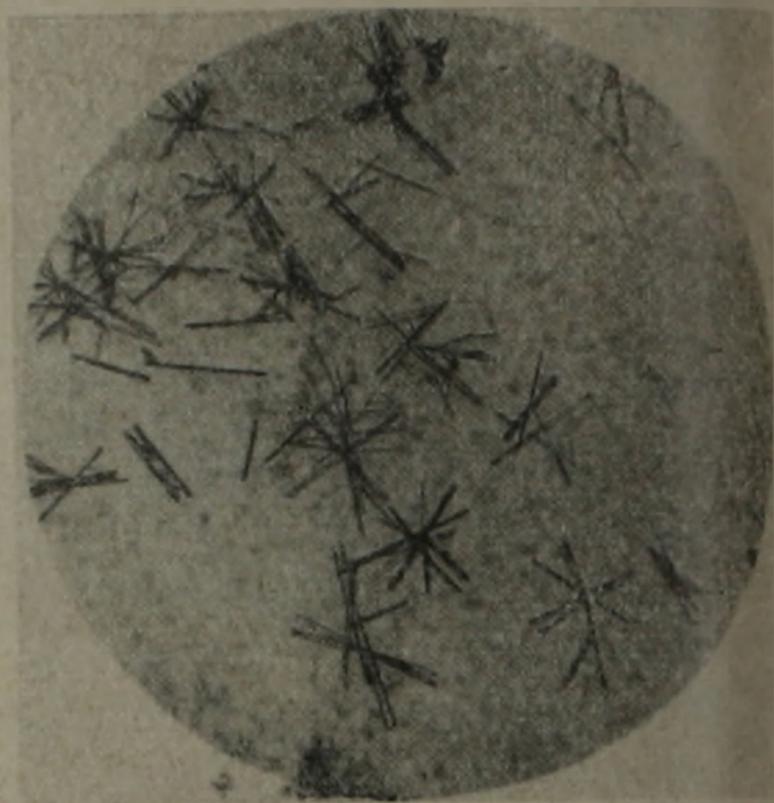


Рис. 3. Микрофото кристаллов смирновидина.

Элементарный анализ и определение молекулярного веса приводят к формуле $C_{15}H_{15}O_6$.

Найдено в %: С 64,52; 64,71; Н 5,79; 5,81; О 29,69.

Вычислено в %: С 64,54; Н 5,79; О 29,66.

Вещество хорошо растворимо в ацетоне, хлороформе и хуже в спирте. Кривая поглощения в УФ изображена на рис. 4.

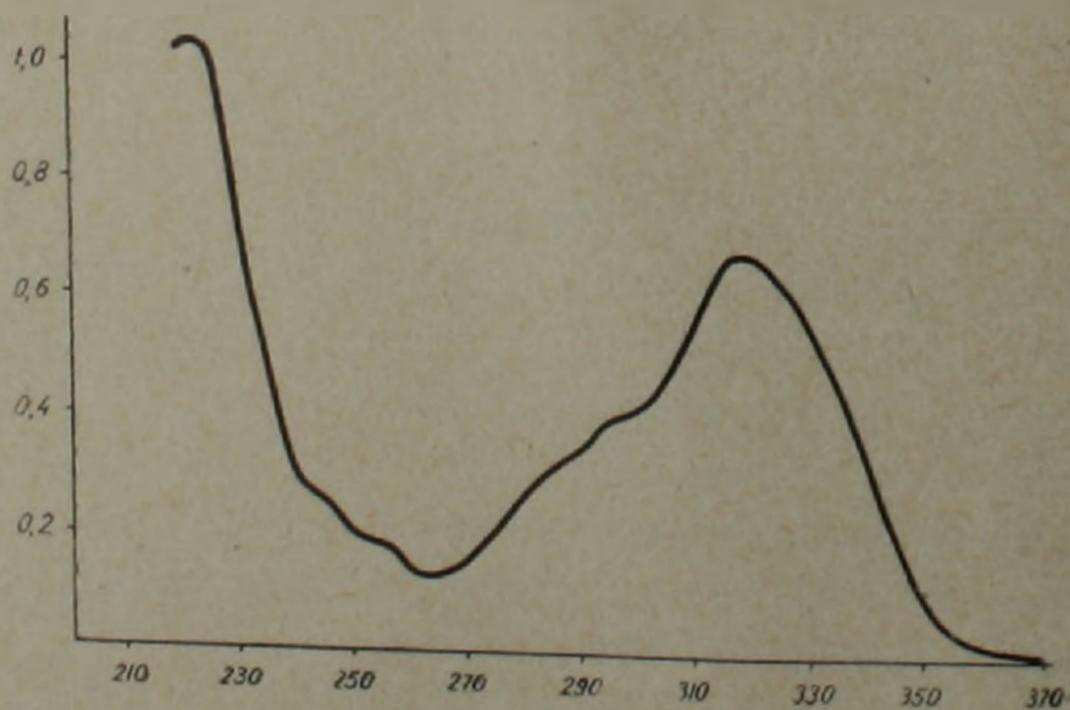


Рис. 2. Кривая поглощения смирновидина в УФ области.

Оба вещества растворяются в щелочи с желтой окраской и при подкислении выделяются в неизменном виде, что типично для кумаринов.

нов. Судя по составу и физико-химическим константам оба соединения являются новыми, им присвоены названия смирновидин (C_8) и смирновидинин (C_3).

Кроме того из корней были выделены в незначительном количестве белые игольчатые кристаллы: по t° плавления (145°), окраске свечения и значению Rf вещество близко к оксинеицеданину.

Ботанический институт
Академии наук Армянской ССР

Հայկական սմիրնովիդկան՝ կումարինային լակտոնների նոր աղբյուր

Ս. Յա. ԶՈՒՈՏՆԻՑԿԱՅԱ, Ա. Ա. ՄՈՒՐԱԴՅԱՆ

Հովանոցավորների ընտանիքից ուսումնասիրված է Հայկական սմիրնովիդկայի կումարինի ածանցյալների կազմը: Արմատներում բրոմատոգրաֆիկ մեթոդով հայտնաբերված է 12, իսկ պտուղներում 6 միացություններ: ՄՓ — ճառագայթներով և կուտաչիկի ռեակտիվով մշակված բրոմատոգրամաների Rf-ը համեմատվել են հայտնի կումարինների Rf-ների հետ և իզոնտիֆիկացվել է աստիսոլը, հնարավոր է օքսիպեյցեդանինը:

Բույսերից անջատված է 2 նոր լակտոն — կումարին, որոնց կազմը արտահայտվում է հետևյալ ֆորմուլաներով՝ $C_{15}H_{15}O_5$ և $C_{27}H_{30}O_7$: Բերված է նրանց հալման ջերմաստիճանը, ՄՓ-ի կլանման կորը և տվյալները նրանց լուծելիության մասին:

Л И Т Е Р А Т У Р А — Գ Ր Ա Կ Ա Ն Ո Ւ Թ Յ Ո Ւ Ն

- 1 С. Я. Золотницкая, Лекарственные ресурсы флоры Армении, ч. II, Ереван, 1965.
- 2 С. Г. Тамамшян, «Известия АН АрмССР» (серия биологич.), т. II, № 5—6 (1949).
- 3 Флора СССР, т. XVI, М., 1950. 4 А. А. Гроссгейм, Определитель растений Кавказа, М., 1949.