

После предварительного установления состава смесь катехинов разделили и в результате были выделены (—)-эпикатехин и (+)-катехин из кандыма и (—)-эпигаллокатехин, (—)-эпикатехин и (—)-эпикатехингаллат — из корней тарана; все катехины идентифицированы определением качества фенольных гидроксильных по физико-химическим константам и хроматографией на бумаге, а также получением для некоторых из них ацетильных производных.

ЛИТЕРАТУРА

1. Б. А. Рубин, Л. М. Перевязкина. Докл. АН СССР, 1951, 79, 303.
2. З. П. Пакудина, А. С. Садыков, П. К. Денлиев. Химия природных соединений, 1965, № 11, 67.
3. П. К. Денлиев, З. П. Пакудина, А. С. Садыков. Докл. АН УзССР, 1962, № 8, 34.
4. А. С. Садыков, А. К. Каримджанов. Узб. хим. журн., 1960, № 1, 52.
5. А. К. Каримджанов, А. С. Садыков. Реф. сек. сообщ. V Междунар. биохим. конгр., 1961, 2, 110.
6. М. Н. Запрометов, А. К. Каримджанов. Докл. АН СССР, 1964, 158, 726.
7. А. Л. Курсанов, М. Н. Запрометов. Биохимия, 1949, 14, 467.
8. Г. Я. Губанов. Физиол. растений, 1962, 9, 614.
9. К. Т. Сухоруков. Научные основы защиты урожая. М., Изд-во АН СССР, 1963.
10. А. К. Каримджанов, А. С. Садыков, А. И. Исмаилов. Научн. труды Узб. гос. ун-та, новая серия, 1964, 1, 263, 98.
11. С. Х. Чевренди. Дубильные растения Средней Азии. Ташкент, изд-во «Фан», 1966.

ФЕНОЛЬНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ КРОВОХЛЕБКИ

Г. Р. Азовцев, К. М. Джемухадзе

(Центральный Сибирский ботанический сад СО АН СССР, Новосибирск,
Ордена Ленина Институт биохимии им. А. Н. Баха АН СССР, Москва)

Дикорастущие лекарственные растения используются человеком с незапамятных времен. Наиболее ценные из них к настоящему времени получили широкую известность и признание. К числу таких растений относится и кровохлебка лекарственная (*Sanguisorba officinalis* L.). Издавна она применяется в народной медицине при легочных, маточных, почечных и желудочно-кишечных кровотечениях (отсюда и название «кровохлебка»), а также является надежным средством при лечении желудочно-кишечных заболеваний. Кроме того, употребляется при некоторых болезнях полости рта, горла и как глистогонное средство [1—3]. Еще в древности кровохлебка рекомендовалась как лечебное средство: «...Паче всех зелий концевы язвы заживляет» [4].

В настоящее время кровохлебка лекарственная приобрела большую известность. Эффективное ее действие при многих заболеваниях подтверждено фармакологическими и клиническими исследованиями [5—7]. Она введена в фармакопею и широко используется для лечебных целей [5, 6, 8, 9]. Лечебное действие кровохлебки объясняется наличием в ней большого количества и разнообразия биологически активных веществ фенольной природы. К сожалению, сведений о них в литературе очень мало. В настоящей работе сделана попытка восполнить указанный пробел.

По литературным данным [10—13], во всех органах кровохлебки лекарственной присутствуют дубильные вещества. Больше всего их накапливается в корневищах и корнях, которые считаются наиболее ценными в лекарственном отношении. Дубильные вещества подземных органов относят к смешанной (гидролизуемой и конденсированной) группе [14].

Кровохлебку лекарственную мы собирали в самых различных по экологическим условиям местах Западной Сибири. Изучали в отдельности листья, стебли, соцветия, корневища и корни. При этом выяснилось, что суммарное содержание фенольных веществ, определяемых методом Левенталья в модификации Курсанова [15], варьирует в зависимости от органа, фазы вегетации и условий обитания [16, 17]. Так, в надземных частях растения их количество колеблется от 4,0 до 12,0%, а в подземных — от 14,0 до 40,0% (от абсолютно сухого веса).

Из корневищ и корней мы получали суммарные препараты дубильных веществ, в которых впервые были обнаружены катехины. Оказалось, что в этих органах содержатся (+)-катехин, (+)-галлокатехин, а также продукты их окисления и конденсации [18]. В небольшом количестве (+)-катехин присутствует также в соцветиях. В листьях и стеблях катехинов не обнаружено. Однако в этих органах содержатся другие фенольные соединения.

Прежде всего нам казалось интересным изучить репродуктивные органы на присутствие в них антоцианов. С этой целью свежий растительный материал многократно растирали в ступке с 1%-ным раствором HCl в этаноле или воде (без нагревания). Полученные экстракты хроматографировали на бумаге. В результате выяснилось, что в указанных органах содержатся только антоцианы. Антоцианидинов в свободном состоянии не обнаружено. Было также установлено, что отдельные органы цветков имеют неодинаковый набор антоцианов.

Так, в чашелистиках присутствует всего лишь один антоциан, тогда как в тычинках их три (рис. 1).

Для установления природы агликоновой части антоцианов исходные водные экстракты, а также элюаты хроматограмм антоцианов гидролизовали HCl 30 мин. на кипящей водяной бане. Продукты гидролиза извлекали изоамиловым спиртом и изучали при помощи доступных нам методов.

Методом хроматографии на бумаге мы обнаружили в продуктах гидролиза присутствие лишь одного аглика. Сравнивая полученные величины R_f в различных системах растворителей с литературными данными [19, 20], мы пришли к выводу, что изучаемый аглик является цианидином. Опыты, проведенные со «свидетелем», подтвердили это. Аглик изучался также при помощи качественных реакций по схеме, описанной у Гейссмана [21]. При добавлении CH_3COONa к амилово-спиртовому или водному растворам, последние приобретают красновато-фиолетовую окраску, которая от FeCl_3 становится светло-синей. Исследуемый аглик частично извлекается «цианидиновым реактивом», придавая ему красную

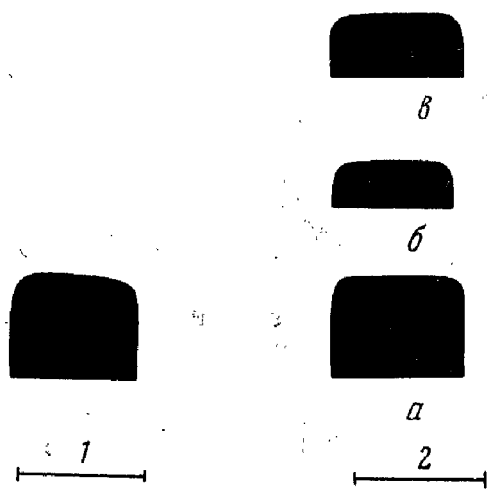


Рис. 1. Схема хроматограмм антоцианов репродуктивных органов кровохлебки лекарственной

1 — чашелистики цветков; 2 — тычинки цветков; а, б, в — антоцианы; растворитель — $\text{CH}_3\text{COOH} + \text{HCl} + \text{H}_2\text{O}$ (3 : 1 : 8)

окраску, и довольно устойчив к пробе на окисление. Таким образом, антоцианы, обнаруженные в репродуктивных органах кровохлебки лекарственной (рис. 1), имеют цианидиновую природу.

Мы попытались идентифицировать антоцианы и прежде всего — основной антоциан а.

Полученные величины R_f (бумага Schleicher und Schül 2043 в.м) для антоцианов а и б в системах приведены в таблице. Они совпадают с литературными данными для цианидин-3-моногликозида и цианидин-3,5-дигликозида [20].

Антоциан а перехроматографировали в системах: н-бутанол- CH_3COOH — вода (4 : 1 : 5), CH_3COOH — HCl — вода (3 : 1 : 8) и HCl — вода (3 : 97). Последнее элюирование антоциана а производили 0,01 %-ным раствором HCl в метаноле. Максимум поглощения антоциана а в видимой части спектра 525 мкм. Это соответствует литературным данным для цианидин-3-моногликозида [22, 23].

Антоциан б предположительно является цианидин-3,5-дигликозидом, антоциан в пока не идентифицирован.

Исследование стеблей и листьев показало, что они богаты соединениями флавонолового типа. Суммарное их содержание, определяемое методом Вильсона в модификации Гусевой и Нестюк [24],

в пересчете на рутин колебалось в пределах 1,0—1,5% в листьях и составляло около 1,0% в молодых стеблях (на абсолютно сухой вес). Путем двумерного хроматографирования метанольного экстракта листьев удалось разделить эти соединения (рис. 2, компоненты 1—9). На хроматограмме до проявления и после проявления ее AlCl_3 компоненты 1—7 обнаруживаются в УФ-свете в виде

Т а б л и ц а

Величины R_f антоцианов кровохлебки лекарственной

Антоцианы	Система растворителей	
	$\text{CH}_3\text{COOH} - \text{HCl} -$ вода (3 : 1 : 8)	н-бутанол — HCl — вода (5 : 1 : 2)
а	0,35—0,39	0,36—0,37
б	0,50—0,52	0,20—0,22
в	0,63—0,65	0,77—0,79

желтых пятен, что указывает на гликозидную их природу. Компонент 9 имеет более яркую с бирюзовым оттенком флуоресценцию и является, по-видимому, свободным агликоном. Пока нельзя утверждать, присутствует ли он в растении или является артефактом. В экстракте, полученном из свежесобранного материала, он обнаруживается в виде следов.

Следует заметить, что при повторном просмотре той же хроматограммы после длительного хранения (около года) мы заметили, что яркость флуоресценции компонентов 1—7 сильно возросла. Очевидно, это произошло вследствие частичного разрушения гликозидов и высвобождения агликонов. В результате, оказалось возможным обнаружить на хроматограмме компонент 8 (рис. 2).

Для получения агликонов проводили кислотный гидролиз метанольных экстрактов листьев. Агликоны из гидролизата извлекали эфиром и хроматографировали на бумаге. На хроматограммах в УФ-свете до и после проявления их AlCl_3 были обнаружены два агликona. Идентификацию их проводили в системах $\text{CH}_3\text{COOH} - \text{НСOOH} -$ вода (10 : 2 : 3), 60%-ная CH_3COOH и $\text{CHCl}_3 - \text{CH}_3\text{COOH}$ (3 : 2).

Хроматографированием в указанных системах растворителей со «свидетелями» как по R_f , так и с усилением пятен было установлено, что данные агликоны являются кверцетином и кемпферолом (рис. 3). Следовательно, в листьях кровохлебки в основном присутствуют гликозиды двух названных выше флавонолов.

Работая с водными и спиртовыми экстрактами кровохлебки, мы обратили внимание на присутствие в них других соединений, обна-

руживающихся на хроматограммах в УФ-свете в виде ярко флуоресцирующих фиолетовых, голубых и синих пятен. Это позволяет думать, что, кроме изученных нами соединений, в кровохлебке присутствуют, по-видимому, фенолкарбоновые кислоты.

Таким образом, в кровохлебке лекарственной содержится большое разнообразие соединений фенольной природы: катехины, антоцианы, флавонолгликозиды и др. Очевидно, этим и обуславливается многостороннее лечебное действие растения.

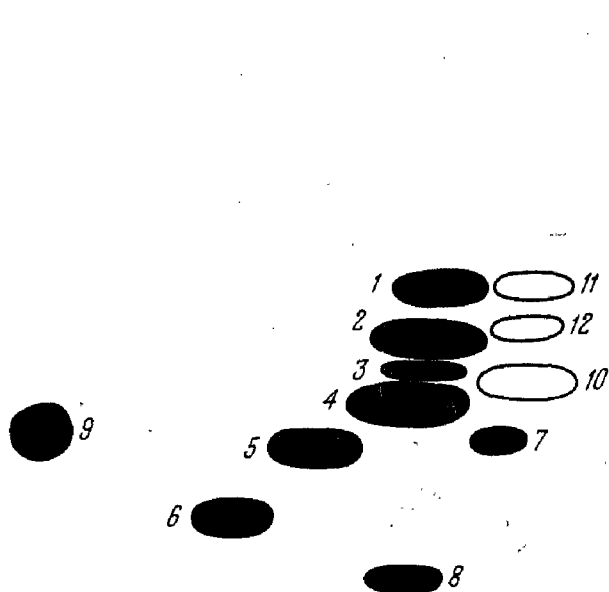


Рис. 2. Схема двумерной хроматограммы (метанольный экстракт листьев кровохлебки лекарственной)

окраска компонентов в УФ-свете: 1 — 8 — желтая; 9 — ярко-бирюзовая; 10 — 12 — голубая

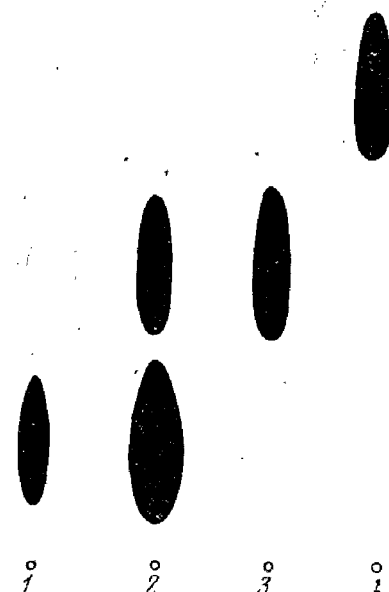


Рис. 3. Схема хроматограммы агликонов флавонолгликозидов листьев кровохлебки лекарственной

1 — кверцетин; 2 — эфирный раствор; 3 — кемпферол; 4 — изорамнетин; растворитель $\text{CHCl}_3 + \text{CH}_3\text{COOH}$ (3 : 2)

В результате изучения состава фенольных соединений кровохлебки лекарственной становится возможным объяснение наиболее важных ее лечебных свойств. В частности, присутствием катехинов можно объяснить кровоостанавливающее свойство и положительное действие при желудочно-кишечных заболеваниях. По данным некоторых авторов, (+)-катехин тормозит развитие экспериментально вызываемой саркомы 45, карциносаркомы Уокера и лимфосаркомы Плисса [25]. Именно этот катехин в большом количестве присутствует в кровохлебке лекарственной.

Наличие в кровохлебке лекарственной разнообразных биологически активных веществ фенольной природы позволяет рассматривать это растение как одно из перспективных для получения высокоэффективных медицинских препаратов.

ЛИТЕРАТУРА

1. Н. Щеглов. Хозяйственная ботаника, ч. II. СПб., 1828.
2. Л. А. Уткин. Народные лекарственные растения Сибири. М.—Л., 1931.
3. С. Е. Землинский. Лекарственные растения СССР. М., Медгиз, 1958.
4. Н. А. Богоявленский. Вopr. онкологии, 1955, № 4.
5. Н. В. Вершинин. В сб.: «Новые лекарственные растения Сибири и их лечебные препараты», вып. 1. Томск, 1944.
6. Н. Ф. Гофштадт. В сб.: «Новые лекарственные растения Сибири и их лечебные препараты», вып. 2. Томск, 1946.
7. А. Д. Основина-Ломовицкая. В сб.: «Новые лекарственные растения Сибири и их лечебные препараты», вып. 2. Томск, 1946.
8. Н. Б. Плахова. В сб.: «Вопросы краевой патологии, фитонцидов и производство бакпрепаратов», Томск, 1953.
9. Д. Д. Яблоков. В сб.: «Новые лекарственные растения Сибири и их лечебные препараты», вып. 2. Томск, 1946.
10. Е. И. Беляев. В сб.: «Лекарственные сырьевые ресурсы Иркутской области и их врачебное применение», вып. 1. Иркутск, 1947.
11. Е. П. Прасолова. В сб.: «Лекарственные сырьевые ресурсы Иркутской области и их врачебное применение», вып. 2. Иркутск, 1950.
12. В. Л. Эбертс, Н. Б. Плахова. В сб.: «Вопросы краевой патологии фитонцидов и производства бакпрепаратов». Томск, 1953.
13. А. М. Фой. Новости медицины, 1953, 34.
14. В. М. Глезин. Автореф. докт. дисс. М., 1958.
15. А. Л. Курсанов. Биохимия, 1944, 6, 3.
16. Г. Р. Азовцев. Растительные ресурсы, 1966, 2, 70.
17. Г. Р. Азовцев. Изв. СО АН СССР, серия биол.-мед. наук, № 1, 1967.
18. К. М. Джемухадзе, Г. Р. Азовцев. Докл. АН СССР, 1965, 161, 715.
19. Н. Н. Stroh, H. Seidel, G. Sarodnick. Z. Naturforsch., 1965, 20b, 36.
20. Г. Б. Самородова-Бианки. Физиол. растений, 1962, 9, 650.
21. Т. Гейссман. В кн.: «Биохимические методы анализа растений». М., ИЛ, 1960.
22. J. B. Harborne. Biochem. J., 1958, 7, 22.
23. K. Hayashi. In.: «The chemistry of flavonoid compounds». Pergamon Press, 1962.
24. А. Р. Гусева, М. Н. Нестюк. Биохимия, 1953, 18, 480.
25. О. К. Кабиев, С. М. Верменичев, Т. К. Чумбалов. Труды Казахского н.-и. ин-та онкологии и радиологии. Алма-Ата, 1965.

ФЛАВОНОИДЫ ЧАЙНЫХ ЛИСТЬЕВ

В СВЯЗИ С ПРОБЛЕМОЙ ПОВЫШЕНИЯ Р-ВИТАМИННЫХ СВОЙСТВ ГОТОВОГО ПРОДУКТА

М. А. Бокучава, Г. А. Соболева, М. С. Ульянова,
А. М. Князева, Н. И. Орагвелидзе

(Ордена Ленина Институт биохимии им. А. Н. Баха АН СССР, Москва)

Среди растений, синтезирующих фенольные вещества в значительных количествах, чайное растение, пожалуй, занимает одно из первых мест. Кроме того, чай, благодаря своему физиологическому действию, принадлежит к числу ценнейших пищевых продуктов. В связи с этим не удивительно, что изучению чайного растения и