

УДК: 547.314

МОНОЭФИРЫ 3',4'-ДИГИДРОСЕСЕЛИНА КОРНЕЙ *SESELI CAMPESTRE*

© Н.Х. Микаилова, С.В. Серкеров*

Институт ботаники НАН Азербайджана, Бадамдарское шоссе, 40, Баку
AZ1073 (Азербайджан), e-mail: s.serkerov@mail.ru

Из суммы экстрактивных веществ, полученных из корней *Seseli campestre* Bess., собранных в фазе конца цветения – начала плодоношения, методом колоночной хроматографии выделены два вещества: $C_{19}H_{20}O_6$, т.пл. 120,0–121,5 °С (I), $C_{19}H_{20}O_6$, бесцветная смолка (II). На основании данных, полученных при изучении ИК-, ЯМР 1H , ^{13}C , Dept 135 и Dept 90 спектров, установлено их строение как 3'-ангелоилокси-4'-окси-3',4'-дигидросеселин (I) и 3'-окси-4'-сенециоилокси-3',4'-дигидросеселин (II).

Ключевые слова: *Seseli*, дигидросеселин, ЯМР-спектроскопия, химический сдвиг.

Введение

В литературе [1–3] имеется достаточное число работ, посвященных изучению кумаринового состава корней *Seseli campestre* Bess., произрастающей в Молдавии и на Кавказе. Сведения об исследовании *Seseli campestre*, произрастающей в Азербайджане, отсутствуют. По сравнению с другими представителями семейства *Apiaceae* (Сельдерейные) виды рода *Seseli* L. (жабрица) изучены недостаточно. По данным А.З. Абышева и др. [4] из 80 видов, распространенных в мировой флоре, исследованы только 46 видов. До недавнего времени из 69 видов, описанных во флоре России, в химическом отношении изучено только 36 видов, остальные 33 вида не исследованы [4].

Из содержащихся в видах *Seseli* соединений хромонов, полиацетиленовых соединений, флавоноидов, терпеноидных хинонов и других, наиболее подробно изучены вещества кумаринового ряда. Установлено, что представители рода *Seseli* отличаются от растений других родов семейства *Apiaceae* содержанием различных по структуре соединений, таких как производные кумарина, линейного фурукумарина (псоралена), 4',5'-дигидропсоралена, ангулярного фурукумарина (ангелицина), 4',5'-дигидроангелицина, 3',4'-дигидроксантилетина, ломатина и келлактона [4].

Экспериментальная часть

Материалом для исследования служили корни *Seseli campestre*, собранные в 2012 г. в фазе цветения – начала плодоношения на горе Бешбармак (Сиязанский район Азербайджанской Республики). Гербарные материалы были определены Н.П. Мехтиева и хранятся в коллекциях Института ботаники НАН Азербайджана (№104900-104909).

Сумму экстрактивных веществ получали методом экстракции корней растений ацетоном. Получение веществ в индивидуальном состоянии осуществляли методом хроматографии на колонке, заполненной нейтральной окисью алюминия (III–IV ст. акт.).

Индивидуальность выделенных соединений определяли на пластинках Silufol UV 254, температуру плавления – на столике Бозтиуса. ИК-спектры снимали на спектрометре Varian 640 IR в вазелиновом масле.

Спектры ЯМР 1H и ^{13}C снимали на спектрометре Bruker 300 с резонансной частотой 300 МГц для 1H и 75 МГц для ядер ^{13}C . Растворитель DMSO- d_6 . Химические сдвиги даны по δ -шкале. Внутренний стандарт – ТМС.

Микаилова Нигяр Хазри кызы – диссертант,
e-mail: mikailova.nigar@rambler.ru

Серкеров Сираждеддин Вели оглу – Заслуженный
деятель науки Азербайджанской Республики, главный
научный сотрудник, доктор химических наук,
профессор, e-mail: s.serkerov@mail.ru

* Автор, с которым следует вести переписку.

Получение суммы экстрактивных веществ. 300,0 г мелкоизмельченных воздушно-сухих корней *Seseli campestre* трехкратно (каждый раз в течение 3-х дней) экстрагировали ацетоном. Ацетон отфильтровали и отгоняли на водяной бане при помощи роторного испарителя. Остаток 20,2 г – темно-коричневая смола. Выход составил 6,73%.

Хроматографирование суммы экстрактивных веществ. 10,0 г темно-коричневой смолы хроматографировали на колонке, заполненной окисью алюминия (нейтральная, III–IV ст. акт., $h=45$, $d=3$ см). Объем каждой фракции – 100 мл. Элюировали гексаном, смесью гексана и бензола в соотношении 4 : 1, 3 : 2, 1 : 1, 1 : 2 и т.д., бензолом, смесью бензола с хлороформом (4 : 1; 3 : 2; 1 : 1, 1 : 2) и хлороформом.

Обсуждение результатов

Фракции 41–63, элюируемые бензолом, состояли из смеси двух веществ. Используя метод дробной перекристаллизации из смеси гексана и хлороформа и водного этанола, а также рехроматографию, в индивидуальном состоянии получили два вещества – I и II.

Состав вещества I $C_{19}H_{20}O_6$ и т.пл. 120,0–121,5 °С. ИК-спектр вещества имеет полосы поглощения гидроксильной группы (3400 см^{-1}), карбонильных групп δ -лактонного цикла (1719 см^{-1}), α,β -ненасыщенной сложноэфирной группы (1711 см^{-1}) и двойных связей (1649 , 1604 , 1568 см^{-1}).

^1H ЯМР-спектр вещества I (рис. 1) обнаруживает шестипротонный синглет при 1,50 м.д. (6H), принадлежащий двум метильным группам при одном и том же углероде ($>C(CH_3)_2$). Сигналы при 1,80 (с., 3H, $CH_3-C=$) и 1,85 м.д. (д., $J=7,0$ Гц, 3H, $CH_3-C=$) наряду с мультиплетом при 6,10 м.д. (2H) свидетельствуют о присутствии в молекуле исследуемого соединения сложноэфирной группы, состоящей из остатка ангеликовой кислоты. Гем-сложноэфирный протон (H-3'), налагаясь на мультиплет ангелицильной группы, в спектре проявляется при 6,10 м.д. Однопротонный дублет при 5,10 м.д. ($J=18,38$ Гц) вызван гем-гидроксильным протоном (H-4'), взаимодействующим с одним вицинальным протоном (H-3').

Однопротонные дублеты, обнаруживаемые в слабом поле спектра 6,25 (д., $J=9,65$ Гц, H-4), 7,95 (д., $J=9,65$ Гц, H-3), 7,50 (д., $J=8,73$ Гц, H-5), 7,80 м.д. (д., $J=8,73$ Гц, H-6) наряду с другими сигналами, найденными в ^1H ЯМР-спектре, однозначно указывают на принадлежность исследуемого соединения к моноэфирам келлактона (3',4'-дигидросеселина) [4, 6, 7].

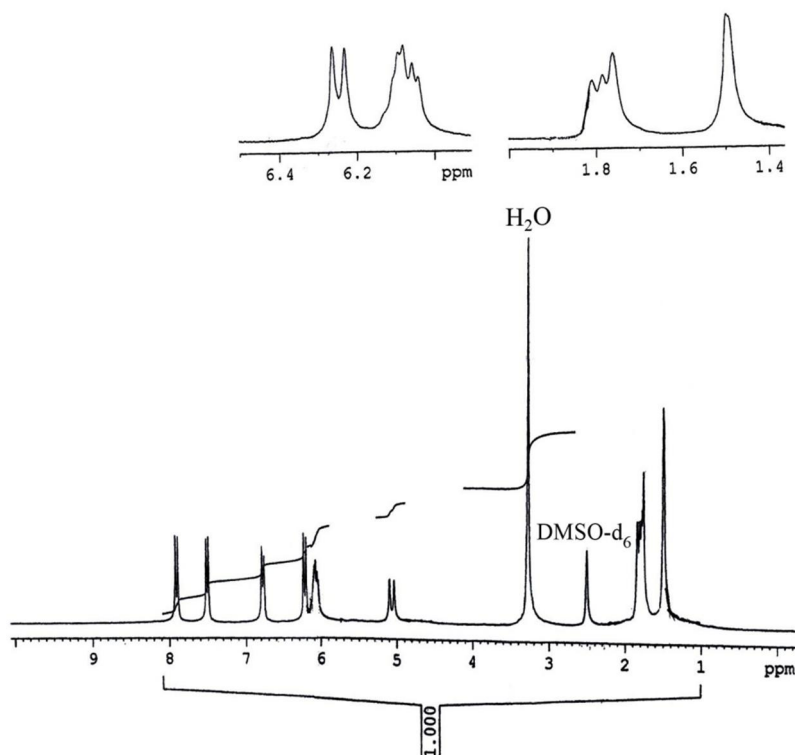


Рис. 1. ^1H ЯМР-спектр 3'-ангелоилокси-4'-окси-3',4'-дигидросеселина

В ЯМР ^{13}C -спектре исследуемого соединения, снятого с полным подавлением спин-спинового взаимодействия, проявляются 19 синглетных сигналов, из которых, по данным ^{13}C ЯМР Dept 135 спектра, 11 относятся к протонированным атомам углерода, в том числе 4 метильным (20,00; 24,00; 25,00; 27,00 м.д.), двум метиновым (61,00; 72,00 м.д.), четырем ароматическим и одному олефиновому атомам углерода (113,00; 114,50; 115,50; 130,00; 144,00 м.д.). Наличие в молекуле двух метиновых (61,00; 72,00 м.д.), одного олефинового (113,00 м.д.) и четырех ароматических (114,50; 115,50; 130,00; 144,00 м.д.) атомов углерода также подтверждает Dept 90 спектр исследуемого соединения.

Таким образом, суммируя физико-химические показатели (состав и т.пл.) и спектральные (ИК-, ^1H , ^{13}C ЯМР, Dept 135, Dept 90) данные, исследуемому соединению нами предложено строение 3'-ангелоилокси-4'-окси-3',4'-дигидросеселина (I) [3].

ИК-спектр (3400, 1718, 1700, 1646, 1602, 1565, 1490 cm^{-1}) вещества II очень близок к строению вещества I и различается в деталях в области «отпечатков пальцев» спектра. Это наводит на мысль, что исследуемое соединение, вероятно, отличается от I характером сложноэфирной группы.

В ^1H ЯМР-спектре (рис. 2) соединения проявляется 4 трехпротонных сигнала, принадлежащих четырем метильным группам. Из них два сигнала (с., 1,35 и 1,70 м.д.) отнесены к двум метильным группам, находящимся при одном и том же углероде. Другие два сигнала: 1,85 (с., 3H) и 2,10 м.д. (с., 3H) вызваны винил-метилами сложноэфирной группы. Синглетный характер винильного протона (с., 5,70 м.д.) свидетельствует о присутствии в молекуле соединения сложноэфирной группы, состоящей из остатка сенеционовой кислоты.

Однопротонные сигналы, проявленные в слабом магнитном поле спектра при 6,25 (д., $J=9,65$ Гц, H-4), 7,95 (д., $J=9,65$ Гц, H-3), 7,50 (д., $J=8,73$ Гц, H-5) и 7,80 м.д. (д., $J=8,73$ Гц, H-6), относятся к ароматическим протонам.

Из корней *Seseli campestre*, собранных в Молдавии и на Кавказе, выделена смесь двух пиранокумаринов, состоящих из 3'-ангелоилокси-4'-окси-3',4'-дигидросеселина и 3'-сенециоилокси-4'-окси-3',4'-дигидросеселина [3, 4]. Эти соединения также выделены из *S. tortuosum*, синонимом которого считают *S. campestre* [5]. Поскольку сложноэфирная группа в соединении как I, так и в II, находится при C-3', а гидроксильная группа – при C-4', можно полагать, что в основе исследуемых соединений лежит углеродный скелет 3',4'-диокси-3',4'-дигидросеселина, гем-гидроксильные протоны которых имеют химический сдвиг 4,70 (д., $J=14,71$ Гц, H-3') и 5,10 м.д. (д., $J=18,38$ Гц, H-4'). Парамагнитный сдвиг 4'-H сигнала (5,10 м.д.) на 0,40 м.д., по-видимому, связан с вицинальным положением последнего с ароматической системой.

Следовательно, соединение, сигнал гем-гидроксильного протона которого проявляется при 5,10 м.д., имеет строение 3'-ангелоилокси-4'-окси-3',4'-дигидросеселина (I) [3], а таковой сигнал, имеющий химический сдвиг при 4,70 м.д. – строение 3'-окси-4'-сенециоилокси-3',4'-дигидросеселина (II) [8].

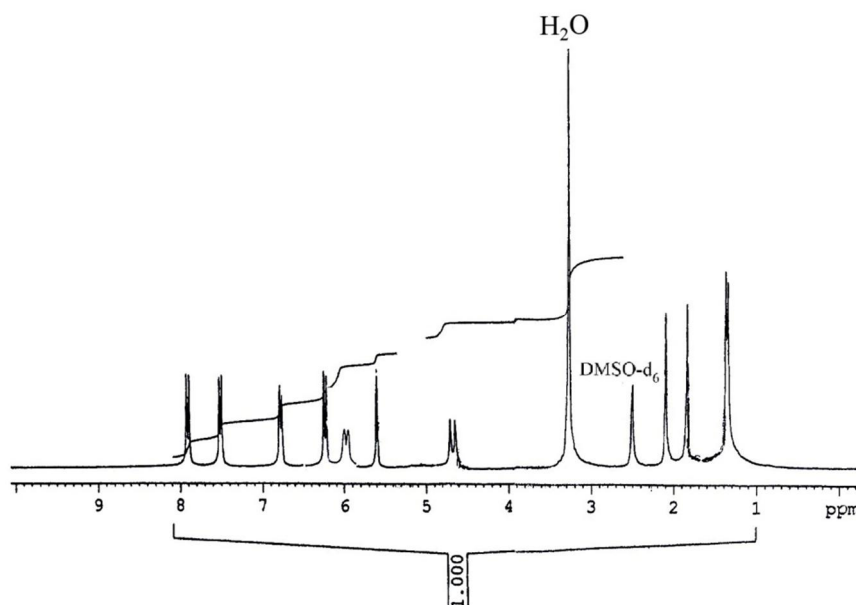
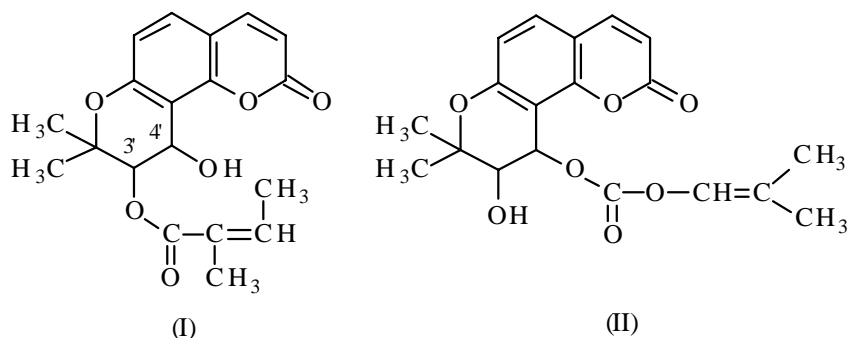


Рис. 2. ^1H ЯМР-спектр
3'-окси-4'-сенециоилокси-
3',4'-дигидросеселина



Выводы

1. Из корней *Seseli campestre* выделены два пиранокумарина $C_{19}H_{20}O_6$, т.пл. 120,0–121,5 °С (I), $C_{19}H_{20}O_6$, прозрачная смолка (II).

2. На основании данных спектроскопии (ИК-, ЯМР 1H , ^{13}C , Dept 135 и Dept 90) установлено, что вещество I имеет строение 3'-ангелоилокси-4'-окси-3',4'-дигидросеселина, а вещество II – строение 3'-окси-4'-сенециоилокси-3',4'-дигидросеселин.

Список литературы

1. Кузнецова Г.А., Флоря В.Н. Кумарины из корней, надземной массы и плодов *Seseli campestre* Bess., произрастающей в Молдавии // Журнал прикладной химии. 1970. Т. 43, вып. 6. С. 1412–1414.
2. Шагова Л.И., Флоря В.Н., Кузнецова Г.А. и др. Диэфиры келлактона и рутарин (кампесенин) из *Seseli campestre*, произрастающей в Молдавии // Химия природных соединений. 1973. №5. С. 665–666.
3. Абышев А.З., Сидоров И.П., Абышев Д.З., Флоря В.Н. и др. Сравнительная характеристика кумаринового состава *Seseli campestre*, произрастающей в Молдавии и на Кавказе // Химия природных соединений. 1982. №4. С. 434–441.
4. Абышев А.З., Агаев Э.М., Керимов Ю.Б. Химия и фармакология природных кумаринов. Баку, 2003. 112 с.
5. Черепанов С.К. Сосудистые растения СССР. Л., 1981. 509 с.
6. Spath E., Bose P.K., Matzke S. et al. Die cumarine von *Seseli indicum* und die constitution des *Seselins* // Berichte. 1939. Vol. 72. S. 821–830.
7. Чернобай В.Т., Колесников Д.Г. Кумарины Жабрицы равнинной (*Seseli campestre*) // Украинский журнал. 1959. Т. 25, №1. С. 111–113.
8. Gonzales A.G. Piranocoumarin derivatives from *Seseli tortuosum* // Phytochemistry. 1979. Vol. 18, N6. Pp. 1021–1023.

Поступило в редакцию 5 апреля 2014 г.

После переработки 29 мая 2014 г.

Mikhailova N.Kh., Serkerov S.V.* MONOESTERS 3',4'-DIHYDROSESELINE OF THE ROOTS OF *SESELI CAMPESTRE*

Institute of Botany of Azerbaijan NAS, Badamdard shosse, 40, Baku, AZ1073 (Azerbaijan), e-mail: s.serkerov@mail.ru

From the sum of extractive substances of roots of the *Seseli campestre* collected in phase end of flowering – beginning of fructification by column chromatography two compounds: C₁₉H₂₀O₆, m.p. 120,0–121,5 °C (I) and C₁₉H₂₀O₆, colorless resin (II) has been isolated. Based on the data obtained at the study of the spectra (I: IR, ν, cm⁻¹: 3400, 1719, 1711, 1649, 1604, 1568; NMR ¹H, δ, ppm: 1.50, 2CH₃; 1.80, CH₃-C=; 1.85, J=7,0 Hz, CH₃-CH=; 5,10, J=18,38 Hz, H-4'; 6,10, 2H; 6,25, J=9,65 Hz, H-4; 7,95, J=9,65 Hz, H-3; 7,50, J=8,73 Hz, H-5; 7,80, J=8,73 Hz, H-6; II: IR, ν, cm⁻¹: 3400, 1718, 1700, 1646, 1602, 1565, 1490; ЯМР ¹H, δ, ppm: 1,35, CH₃-; 1,70, CH₃-; 1,85, (CH₃-); 2,10 (CH₃-); 4,70, J=14,71 Hz, 5,70; 6,10, J=18,38 Hz; 6,25, J=9,65 Hz, H-4; 7,95, J=9,65 Hz, H-3; 7,50, J=8,73 Hz, H-6; Dept 135 и Dept 90) established that compound I have structure of 3'-angeloiloxy-4'-oxy-3',4'-dihydroseseline and II – 3'-oxy-4'-senecioiloxy-3',4'-dihydroseseline.

Keywords: *Seseli*; dihydroseselin; NMR-spectroscopy; chemical shift.

References

1. Kuznetsova G.A., Floria V.N. *Zhurnal prikladnoi khimii*, 1970, vol. 43, no. 6, pp. 1412–1414. (in Russ.).
2. Shagova L.I., Floria V.N., Kuznetsova G.A. et al. *Khimiia prirodnykh soedineni*, 1973, no. 5, pp. 665–666. (in Russ.).
3. Abyshev A.Z., Sidorov I.P., Abyshev D.Z., Floria V.N. et al. *Khimiia prirodnykh soedinenii*, 1982, no. 4, pp. 434–441. (in Russ.).
4. Abyshev A.Z., Agaev E.M., Kerimov Iu.B. *Khimiia i farmakologiia prirodnykh kumarinov*. [Chemistry and Pharmacology of natural coumarins]. Baku, 2003, 112 p. (in Russ.).
5. Cherepanov S.K. *Sosudistye rasteniia SSSR*. [Vascular plants of the Soviet Union]. Leningrad, 1981, 509 p. (in Russ.).
6. Spath E., Bose P.K., Matzke S. et al. *Berichte*, 1939, vol. 72, pp. 821–830. (in German).
7. Chernobai V.T., Kolesnikov D.G. *Ukrainskii zhurnal*, 1959, vol. 25, no. 1, pp. 111–113. (in Russ.).
8. Gonzales A.G. *Phytochemistry*, 1979, vol. 18, no. 6, pp. 1021–1023.

Received April 5, 2014

Revised May 29, 2015

* Corresponding author.

