

УДК 547.918

НЕКОТОРЫЕ КОМПОНЕНТЫ СЕМЯН И ЦВЕТКОВ *HELLEBORUS CAUCASICUS* A.BR.

© Т.С. Музашвили*, Э.П. Кемертелидзе

Тбилисский государственный медицинский университет, Институт фармакохимии им. И.Г. Кутателадзе, ул. П. Сараджишвили, 36, Тбилиси, 0159 (Грузия), e-mail: tamar.muzashvili@gmail.com

В представленной статье приведены результаты исследования этилацетатных фракций семян и цветков морозника кавказского – *Helleborus caucasicus* A.Br. С высокоэффективным жидкостным хроматографированием этилацетатной фракции семян изолированы три вещества (1–3), с разделением этилацетатной суммы цветков также получены три вещества (4–6). Структуры индивидуальных веществ установлены с сравнением физико-химических и спектральных данных с литературными источниками. 20-гидроксиэкдизон и геллебригенин 3-0-β-D-глюкопиранозид (1–2) ранее нами были выделены из подземных органов и листьев *Helleborus caucasicus*; 20-гидроксиэкдизон 3-0-β-D-глюкозид (3) новое соединение для данного вида. *n*-кумаровая и кофейнная кислоты (4, 6) впервые описаны в роде *Helleborus*.

Ключевые слова: морозник кавказский, цветки, семя, стероидные вещества, фенольные кислоты.

Работа выполнена при финансовой поддержке Грузинского национального фонда науки им. Ш. Руставели (грант №PG/102/8-404/13).

Виды рода *Helleborus L.* – морозника обращают на себя внимание полиморфным химическим составом и многообразной биологической активностью. Цветение морозника начинается ранней весной и длится почти полгода.

В основном изучаются и используются подземные органы морозника, а надземные части – весьма редко. Данные по изучению цветков морозника в литературе почти не встречаются. В семенах некоторых видов описаны буфадиенолиды, экдистероиды и состав липидов [1–4]. Из семян морозников флоры Грузии – *Helleborus abchasicus* A.Br. и *H. caucasicus* A.Br. выделены 30–32% нейтральных липидов, которые по химическому составу отличаются от типичных жиров растений низким содержанием основного класса три- и диацилглицеридов (11–12%) и высоким содержанием свободных жирных кислот (55%) [5].

В представленной статье приведены результаты исследования этилацетатной фракции семян и цветков морозника кавказского.

Сырье для исследования собирали в окрестностях г. Тбилиси (с. Мухатцкаро), цветки в апреле, а семена – в июне 2009 г. Форэкстракцию измельченных семян проводили петролейным эфиром; обезжиренное сырье извлекали сначала абсолютным, а затем 80% метанолом. После удаления спирта водную фазу извлекали этилацетатом. Аналогичным образом обработали цветки. Выход этилацетатной фракции из семян составляет 1%, а цветков – 3,2%.

Этилацетатные фракции разделяли на 515 ВЭЖХ Waters R590, на колонке с обращенной фазой

Музашвили Тамара Сергеевна – кандидат фармацевтических наук, научный сотрудник, ассистент-профессор,
e-mail: tamar.muzashvili@gmail.com

Кемертелидзе Этери Петровна – ведущий научный сотрудник, руководитель лаборатории стероидных соединений, e-mail: ether_kemertelidze@yahoo.com

XTerra C₁₈ (7,8×300 мм, LiCroprep RP 18, 10 μm) смесью метанол – вода в изократных условиях. С разделением этилацетатной фракции семян с использованием мобильной фазы 45% метанола изолированы вещества **1** (1,2 мг, t_R = 13,0 мин) и **2** (1,5 мг, t_R = 29,4 мин), а 37% – вещество **3** (1,5 мг t_R = 26,2 мин). Из

* Автор, с которым следует вести переписку.

этилацетатной суммы цветков 37% метанольной мобильной фазы получены вещества **4** (1,1 мг, $t_R = 13,4$ мин) и **5** (2,2 мг, $t_R = 24,0$ мин), а при 30% – вещество **6** (1,3 мг, $t_R = 14,4$ мин).

Вещества 1 и 5. $C_{27}H_{44}O_7$; аморфные порошки белого цвета; т. пл. 242–244 °С; $[\alpha]_D^{20} +61,8^\circ$ (с MeOH), ИК-спектр – KBr, $\nu, \text{см}^{-1}$ 3500 (ОН), 1645 (циклогексенон); УФ-спектр (EtOH, λ_{max} , нм) 240; ESI/MS 480; ЯМР ^1H (CD_3OD , 500 МГц) δ 0,92 (3H, с, Me-18), 0,99 (3H, с, Me-19), 1,23 (3H, с, Me-21), 1,22 (3H, с, Me-26), 1,22 (3H, с, Me-27), δ 3,87 (1H, м, H-2), 3,98 (1H, м, H-3), δ 2,41 (1H, дд, H-5), δ 5,84 (1H, д, H-7), 3,36 (1H, дд, H-22).

Сравнением физико-химических и спектральных параметров с литературными данными вещества 1 и 5 отождествлены с 20-гидроксиэкдизоном [6, 7].

Вещество 2. $C_{30}H_{42}O_{11}$; аморфный порошок белого цвета; т. пл. 256–260 °С (с разл.); $[\alpha]_D^{20} +0,05^\circ$ (с 1,0; MeOH); ИК-спектр – KBr, $\nu, \text{см}^{-1}$ 1725 (C=O), 1600 (C=C); УФ-спектр (EtOH, λ_{max} , нм) 300; ESI/MS 578; ЯМР ^1H (CD_3OD , 500 МГц) δ 0,70 (3H, с, Me-18), δ 10,0 (1H, с, H-19), δ 4,39 (1H, д, H-1' Glc), δ 8,01 (1H, дд, H-22), 7,44 (1H, д, H-21), 6,30 (1H, д, H-23). Вещество это охарактеризовано как геллебригенин 3-0- β -D-глюкопиранозид [6, 7].

Вещество 3. $C_{33}H_{54}O_{12}$; аморфный порошок белого цвета; т. пл. 297–300 °С; ИК-спектр – KBr, $\nu, \text{см}^{-1}$ 3419 (ОН), 1660 (C = O), 1051 (C - O); ESI/MS 642; ЯМР ^1H (CD_3OD , 500 МГц) δ 0,88 (3H, с, Me-18), 0,96 (3H, с, Me-19), 1,18 (3H, с, Me-21), 1,19 (3H, с, Me-26), 1,19 (3H, с, Me-27), δ 4,02 (1H, д, H-2), 4,13 (1H, уш, H-3), 2,38 (1H, м, H-5), δ 5,80 (1H, д, H-7), 3,30 (1H, м, H-22).

Сравнением физико-химических и спектральных данных с литературными источниками установлено, что вещество 3 представляет собой 20-гидроксиэкдизон 3-0- β -D-глюкозид [3].

Вещество 4. $C_9H_8O_3$; желтые кристаллы; т. пл. 210–213 °С; УФ-спектр (EtOH, λ_{max} , нм) 223, 286; ESI/MS 164; ЯМР ^1H (CDCl_3 , 500 МГц): δ 7,53 (1H, д, J = 16,0 Гц, H-7), 7,38 (2H, д, J = 8,0 Гц, H-2 и H-6), 6,78 (2H, д J = 8,0 Гц, H-3, H-5), 6,42 (1H, д, J = 16,0 Гц, H-8), 5,72 (1H, уш. с, H-4).

Вещество 4 оказалось кумаровой кислотой [8].

Вещество 6. $C_9H_8O_4$; желтые моноклинные кристаллы; т. пл. 193–196 °С; УФ-спектр (EtOH, λ_{max} , нм) 243, 299 (пл), 328; ESI/MS 180; ЯМР ^1H (CD_3OD , 500 МГц) δ 7,55 (1H, д, J = 15,9 Гц, H-7), 7,07 (1H, д, J = 2,0 Гц, H-2), 6,95 (1H, дд, J = 8,2; 2,0 Гц, H-6), 6,81 (1H, д, J = 8,2; H-5), 6,24 (1H, д, J = 15,9 Гц, H-8). Физико-химические и спектральные данные этого соединения совпадают с таковыми кофейной кислоты [9].

20-гидроксиэкдизон и геллебригенин 3-0- β -D-глюкопиранозид ранее нами были выделены из подземных органов и листьев *Helleborus caucasicus* [6,7]; 20-гидроксиэкдизон 3-0- β -D-глюкозид – новое соединение для данного вида [3]. Кумаровая и кофейная кислоты впервые выделены из рода *Helleborus*.

Список литературы

1. Kissmer B., Wichtl M. Bufadienolide aus samen von *Helleborus odoratus* // *Planta Medica*. 1986. Vol. 52. N2. Pp. 152–153.
2. Kissmer B., Wichtl M. Ecdysone aus wurzeln und samen von *Helleborus* arten // *Arch. Pharm. Weinheim*. 1987. Vol. 320. N6. Pp. 541–546.
3. Meng Y., Whiting P., Sik V., Rees H.H., Dinan L. Ecdysteroids and bufadienolids from *Helleborus torquatus* (Ranunculaceae) // *Phytochemistry*. 2001. Vol. 57. N3. Pp. 401–407.
4. Aitzetmuller K., Tsevegsuren N., Werner G. Seeds oil fatty acid patterns of the *Aconitum-Delphinium-Helleborus* complex (Ranunculaceae // *Plant systematics and evolution*. 1999. Vol. 215. N1–4. Pp. 37–47.
5. Кемертелидзе Э.П., Далакишвили Ц.М. Биологически активные липиды некоторых растений, произрастающих в Грузии. Тб., 1996. 186 с.
6. Bassarello C., Muzashvili T., Skhirtladze A., Kemertelidze E., Pizza C., Piacente S. Steroidal glycosides from the underground parts of *Helleborus caucasicus* // *Phytochemistry*. 2008. Vol. 69. N5. Pp. 1227–1233.
7. Muzashvili T., Perrone A., Napolitano A., Kemertelidze E., Pizza C., Piacente S. Caucasicosides E-M, furostanol glycosides from *Helleborus caucasicus* // *Phytochemistry*. 2011. Vol. 72. N17. Pp. 2180–2188.
8. Haminiuk Ch.W.I., Maciel G.M., Plata-oviedo M.S.V., Peralta R.M. Phenolic compounds in fruits – an overview // *International journal of food science and technology*. 2012. Vol. 47. Pp. 2023–2044.
9. Jeong Ch., Jeong H.R., Choi G.N., Kim D., Lee U., Heo H.J. Neuroprotective and anti-oxidant effects of caffeic acid isolated from *Erigeron annuus* leaf // *Chinese Medicine*. 2011. Vol. 6. N25. Pp. 1–9.

Поступило в редакцию 26 января 2014 г.

После переработки 16 октября 2014 г.

Muzashvili T.S.* , Kemertelidze E.P. SOME COMPONENTS FROM FLOWERS AND SEEDS OF *HELLEBORUS CAUCASICUS* A.BR.

Tbilisi State Medical University, Institute of Pharmaceutical them. I.G. Kutateladze, st. P. Saradjishvili, 36, Tbilisi, 0159 (Georgia), e-mail: tamar.muzashvili@gmail.com

In present paper we report on results of investigation of the ethyl acetate fractions from *Helleborus caucasicus* seeds and flowers. By HPLC separation 3 individual compounds (1–3) have been isolated from the ethyl acetate fraction of plant seeds and 3 compounds as well (4–6) have been obtained from similar fraction of flowers. Structures of individual compounds were established by comparison of the physical-chemical and spectral data to the literary resources. 20-hydroxyecdysone and hellebrigenin 3-0- β -D-glucopyranoside (1–2) we had previously isolated from underground parts and leaves of *Helleborus caucasicus*; 20-hydroxyecdysone 3-0- β -D-glucoside (3) is a novel compound for this species. p-Coumaric and caffeic acids (4,6) are reported here for the first time in *Helleborus* genus.

Keywords: *Helleborus caucasicus* A.Br., flowers, seeds, steroidal compounds, phenolic acids.

References

1. Kissmer B., Wichtl M. *Planta Medica*, 1986, vol. 52, no. 2, pp. 152–153.
2. Kissmer B., Wichtl M. *Arch. Pharm. Weinheim.*, 1987, vol. 320, no. 6, pp. 541–546.
3. Meng Y., Whiting P., Sik V., Rees H.H., Dinan L. *Phytochemistry*, 2001, vol. 57, no. 3, pp. 401–407.
4. Aitzetmuller K., Tsevegsuren N., Werner G. *Plant systematics and evolution*, 1999, vol. 215, no. 1–4, pp. 37–47.
5. Kemertelidze Je.P., Dalakishvili C.M. *Biologicheski aktivnye lipidy nekotoryh rastenij, proizrastajushhih v Gruzii*. [Bioactive lipids of some plants growing in Georgia]. Tbilisi, 1996, 186 p. (in Russ.)
6. Bassarello C., Muzashvili T., Skhirtladze A., Kemertelidze E., Pizza C., Piacente S. *Phytochemistry*, 2008, vol. 69, no. 5, pp. 1227–1233.
7. Muzashvili T., Perrone A., Napolitano A., Kemertelidze E., Pizza C., Piacente S. *Phytochemistry*, 2011, vol. 72, no. 17, pp. 2180–2188.
8. Haminiuk Ch.W.I., Maciel G.M., Plata-oviedo M.S.V., Peralta R.M. *International journal of food science and technology*, 2012, vol. 47, pp. 2023–2044.
9. Jeong Ch., Jeong H.R., Choi G.N., Kim D., Lee U., Heo H.J. *Chinese Medicine*, 2011, vol. 6, no. 25, pp. 1–9.

Received January 26, 2014

Revised October 16, 2014

* Corresponding author.

