



УДК 547.972.2.051.06

НОВЫЙ ИЗОФЛАВОНОВЫЙ ГЛИКОЗИД ИЗ *Caragana alaiica*© 2000 г. М. П. Юлдашев[#], Э. Х. БатировИнститут химии растительных веществ им. акад. С.Ю. Юнусова АН РУз,
700170, Ташкент, просп. Х. Абдуллаева, 77

Поступила в редакцию 11.04.2000 г. Принята к печати 23.06.2000 г.

Из надземной части *Caragana alaiica* выделены 3-*O*-рамнопиранозилизорамнетин, 3-*O*-глюкопиранозилизорамнетин, 7-*O*-галактопиранозиллютеолин, кверцитрин, изокверцитрин, вистин и новый изофлавоноид 3'-гидрокси-6,4'-диметокси-7-*O*-β-*D*-глюкопиранозилизофлавоноид. Известные соединения идентифицированы на основании их физико-химических констант и спектральных данных. Химический переход к известному соединению кладрастину и спектральный анализ позволили установить строение нового изофлавонового гликозида.

Ключевые слова: карагана алайская *Caragana alaiica*; 3'-гидрокси-6,4'-диметокси-7-*O*-β-*D*-глюкопиранозилизофлавоноид; 3-*O*-рамнопиранозилизорамнетин; 3-*O*-глюкопиранозилизорамнетин; 7-*O*-галактопиранозиллютеолин.

Карагана алайская – *Caragana alaiica* A. Pojark (сем. Fabaceae) представляет собой невысокий кустарник с сильно разветвленными ветвями, покрытыми желтовато-зеленоватой корой и мелкими простыми, реже – тройчатыми колочками, располагающимися при основании листьев. Произрастает карагана алайская по каменистым склонам гор, ущелий, речных берегов и террас [1]. Данное растение ранее фитохимическому исследованию не подвергалось.

Надземная часть растения собрана в период начала плодоношения в окрестностях поселка Иркештам. Из спиртового экстракта надземной части методом колоночной хроматографии на силикагеле выделили известные флавоноиды 3-*O*-рамнопиранозилизорамнетин (I) [2, 3], 3-*O*-глюкопиранозилизорамнетин (II) [3–5], 7-*O*-галактопиранозиллютеолин (III) [2, 6], кверцитрин (IV) [2, 7], изокверцитрин (V) [2, 6, 7] и вистин (VI) [2, 7, 8], а также новый изофлавоновый гликозид (VII).

УФ-спектр соединения (VII) (λ_{\max} 257, 262, 287 нм, 317 нм) характерен для производных изофлавоноидов.

В спектре ¹H-ЯМР рассматриваемого вещества (VII) проявляется характерный для изофлавонов сигнал протона H2 в виде синглета при 8.07 м. д. [2]. В том же спектре наблюдаются сигналы двух протонов кольца А: H5 (8.29 м. д., с) и H8 (6.75 м. д., с) и трех протонов кольца В: H5' (6.94 м. д., д, J 8.5 Гц), H6' (7.23 м. д., дд, ¹J 8.5 и ²J 2.5 Гц), H2' (7.65 м. д., д, J 2.5 Гц), а также сигналы аномерного протона (5.70 м. д., д, J 6.5 Гц), других протонов углеводной части (4.05–4.50 м. д., м) и

протонов двух метоксильных групп (3.64 м. д., 3H, с и 3.76 м. д., 3H, с).

Кислотным гидролизом гликозида (VII) были получены агликон (VIII) (7,3'-дигидрокси-6,4'-диметоксиизофлавоноид, C₁₇H₁₄O₆, M⁺ 314) [2, 8] и глюкоза. В силу того, что из этого же растения были выделены известные гликозиды (II), (V) и (VI), содержащие *D*-глюкопиранозу, глюкозу, полученную в результате гидролиза гликозида (VII), мы также отнесли к *D*-ряду.

Ацетилирование глюкозида (VII) уксусным ангидридом в пиридине привело к пентаацетиловому производному (IX), в масс-спектре которого, наряду с пиком молекулярного иона с *m/z* 686, имеются интенсивные пики фрагментных ионов остатка тетраацетилгексозы с *m/z* 331, 329, 271, 169 [9]. Таким образом, вещество (VII) содержит один остаток сахара.

В масс-спектре агликона (VIII) присутствуют пики ионов (*a* + 1)⁺ с *m/z* 167 и *b* с *m/z* 148, образующиеся в результате ретродиенового распада молекулярного иона с *m/z* 314 (см. схему). Это свидетельствует о наличии в каждом из ароматических колец А и В по одной метоксильной и гидроксильной группе [10].

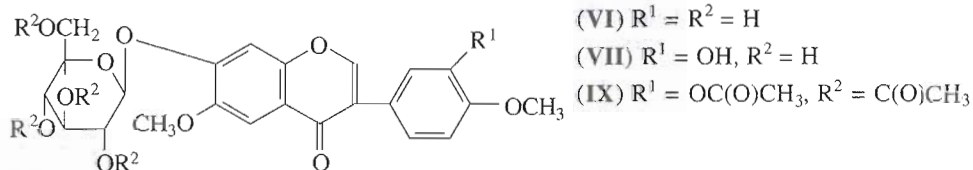
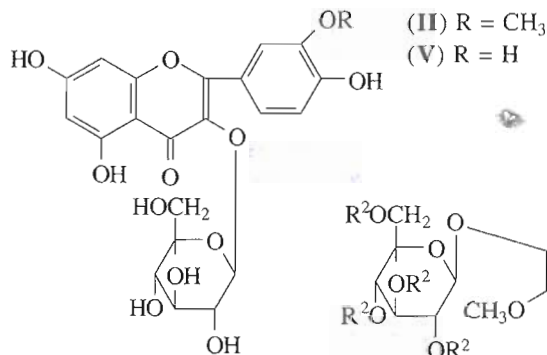
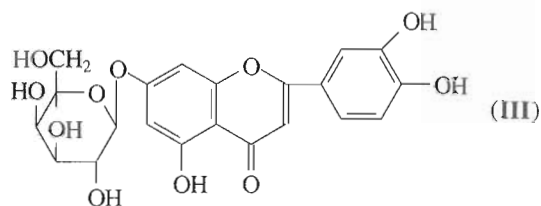
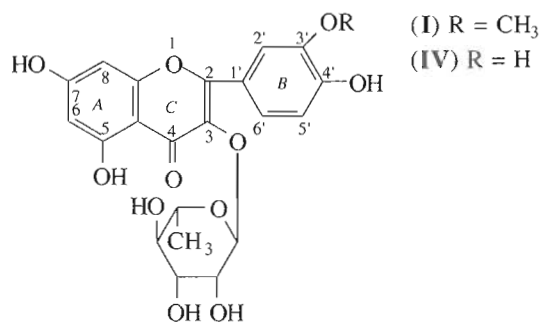
Сравнительное изучение УФ-спектров соединений (VII) и (VIII) в присутствии ацетата натрия показывает, что в спектре агликона (VIII) наблюдается bathochromный сдвиг коротковолновой полосы на 8 нм. Это указывает на наличие в молекуле агликона (VIII) свободной 7-ОН-группы [11].

Для окончательного подтверждения местонахождения углеводного остатка в гликозиде (VII) его метилировали диметилсульфатом в присутствии карбоната калия. В результате кислотного

[#] Автор для переписки (тел.: (371) 137-60-22).

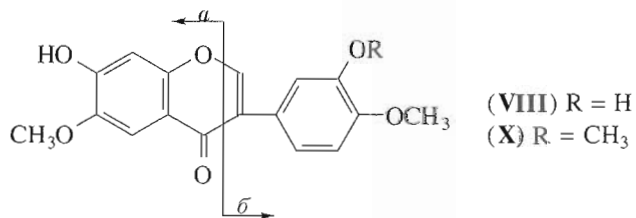
гидролиза образующегося продукта метилирования получили вещество (X), идентичное по физико-химическим свойствам и спектральным данным кладырастину (7-гидрокси-6,3',4'-триметоксиизофлаону) [13]. Таким образом, в молекуле гликозида (VII) углеводный остаток присоединен к гидроксильной группе в положении С7, а одна из метоксильных групп занимает положение С6 кольца А. По биогенетическим соображениям (наличие метоксильной группы в положении С4' молекулы вистина) вторая метоксильная группа в молекуле гликозида (VII), вероятно, находится

при С4'. Это подтверждается результатами сравнительного изучения спектров ¹H-ЯМР гликозида (VII) и пратензеина (5,7,3'-тригидрокси-4'-метоксиизофлаона) [12], снятых в пиридине-*d*₅. Хорошее совпадение значений химических сдвигов сигналов протонов кольца В гликозида (VII) (7.65 м. д., H2'; 6.94 м. д., H5'; 7.23 м. д., H6') и пратензеина (7.63 м. д., H2'; 6.93 м. д., H5'; 7.20 м. д., H6') свидетельствует об одинаковом расположении гидроксильных групп в кольцах В обоих флавоноидов.

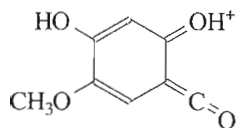


Величина КССВ сигнала аномерного протона в спектре ¹H-ЯМР гликозида (VII) составляет *J*

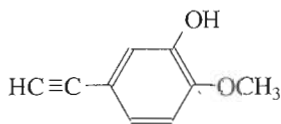
6.5 Гц, что указывает на ⁴C₁-конформацию моносахаридного цикла и, следовательно, β-конфигурацию гликозидного центра *D*-глюкозы [14].



Таким образом, гликозид (VII) имеет строение 3'-гидрокси-6,4'-диметокси-7-*O*-β-*D*-глюкопиранозилизофлаона и является новым соединением. 3-*O*-Рамнопиранозилизорамнетин (I), 3-*O*-глюкопиранозилизорамнетин (II), 7-*O*-галактопиранозильнотеолин (III), кверцитрин (IV), изокверцитрин (V) и вистин (VI) выделены из *C. alata* впервые.



(*a* + 1)⁺, *m/z* 167



b, *m/z* 148

Схема.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

ИК-спектры регистрировали на спектрофотометре Perkin-Elmer System 2000 FT-IR в таблетках с КВг. УФ-спектры снимали в этаноле на спектрофотометре Perkin-Elmer "Lambda 16". Масс-спектры получали на приборе MX-1310 при ионизации электронным ударом (50 эВ, EI-MS). Спек-

тры $^1\text{H-NMR}$ определяли на спектрометре BS-567 (Tesla) в пиридине- d_5 с рабочей частотой 100 МГц. Температуры плавления определяли на приборе "Boetius".

Для колоночной хроматографии использовали силикагель марки КСК 100/160 мкм. Хроматографию в тонком слое проводили на пластинках Silufol UV-254, бумажную хроматографию – на хроматографической бумаге Filtrak № 11. Для ТСХ и БХ применяли систему растворителей *n*-бутанол–пиридин–вода (6 : 4 : 3). Пятна флавоноидов при ТСХ обнаруживали обработкой пластинок парами аммиака. Сахара на бумаге обнаруживали опрыскиванием *o*-толуидинсалицилатом с последующим нагреванием при 90–100°C.

Экстракция и разделение флавоноидов. Воздушно-сухую измельченную надземную часть караганы алайской (1.2 кг), собранную в период начала плодоношения (июль 1992 г.) в окрестностях поселка Иркештам (Алайская долина, Республика Киргизстан), экстрагировали при комнатной температуре 7 раз этиловым спиртом (7 × 4 л). Объединенный спиртовой экстракт сгущали в вакууме до 0.6 л и разбавляли водой до 1.2 л. Водно-спиртовой экстракт последовательно встряхивали с петролейным эфиром (5 × 500 мл), хлороформом (5 × 500 мл), этилацетатом (9 × 500 мл) и бутанолом (8 × 500 мл). Отогнав растворители, получили 12.0 г петролейноэфирной, 10.0 г хлороформной, 17.0 г этилацетатной и 23.0 г бутанольной фракции.

Этилацетатное извлечение (17.0 г) хроматографировали на колонке с силикагелем (340 г) с использованием ступенчатого градиента метанола (от 0 до 20%) в хлороформе. Собирали фракции по 250 мл. При элюировании колонки смесью хлороформ–метанол (19 : 1) выделили 0.48 г 3-*O*-ранозилизорамнетина (I), 0.52 г 3-*O*-глюкопираниозилизорамнетина (II) и 0.32 г 7-*O*-галактопираниозиллютеолина (III), смесью хлороформ–метанол (9 : 1) – 0.34 г кверцитрина (IV) и 0.65 г изокверцитрина (V), смесью хлороформ–метанол (4 : 1) – 0.38 г вистина (VI) и 0.45 г изофлавонового гликозида (VII).

3'-Гидрокси-6,4'-диметокси-7-*O*-β-*D*-глюкопираниозилизофлавоны (VII), т. пл. 178–180°C; УФ-спектр, λ_{max} , нм: 257, 262, 287 пл., 317; $^1\text{H-NMR}$ -спектр см. в тексте.

Кислотный гидролиз гликозида (VII). Раствор гликозида (VII) (20 мг) в 20 мл 5% водно-метанольного раствора хлористоводородной кислоты кипятили в течение 4 ч. Выпавший осадок агликона отфильтровали и перекристаллизовали из метанола. Получили 7 мг 7,3'-дигидрокси-6,4'-диметоксиизофлавона (VIII), т. пл. 233–235°C; EI-MS, *m/z*, (*I*, %): 314 (100) [*M*]⁺, 299 (24) [*M*–CH₃]⁺, 271 (16), 243 (11), 228 (4), 205 (10), 167 (11), 151 (5.5), 148 (5), 133 (12), 105 (23), 91, 71, 69.

Методом БХ в гидролизате идентифицирована глюкоза.

Пентаацетат (IX). Раствор гликозида (VII) (18 мг) в смеси 1 мл пиридина и 3 мл уксусного ангидрида выдерживали в течение 3 ч при комнатной температуре. После обычной обработки получили 12 мг пентаацетата (IX), EI-MS, *m/z*, 686 [*M*]⁺, 331, 329, 271, 169.

Кладрастин (X) из гликозида (VII). К раствору 40 мг гликозида (VII) в 5 мл безводного ацетона прибавили 0.4 мл диметилсульфата, 50 мг безводного K₂CO₃ и реакционную смесь кипятили на водяной бане 6 ч. Осадок отфильтровали, фильтрат упарили, остаток растворили в 5 мл этанола, прибавили 0.5 мл концентрированной хлористоводородной кислоты и нагревали на водяной бане 3 ч. Растворитель отогнали, к остатку прибавили 15 мл воды и экстрагировали хлороформом. Хлороформный экстракт высушили, отфильтровали, фильтрат упарили и остаток перекристаллизовали из метанола. Получили 14 мг кладрастина (X) с т. пл. 205–206°C, УФ-спектр, λ_{max} , нм: 263, 318; +CH₃COONa: 270, 330. EI-MS, *m/z* (*I*, %): 328 (100) [*M*]⁺, 313 (19), 310 (7), 283 (6), 167 (13), 148 (8) (ср. [13]).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Флора СССР. М.-Л.: Изд-во АН СССР, 1945. Т. 11. С. 349.
2. Mabry T.J., Markham K.R., Thomas M.B. The Systematic Identification of Flavonoids. Berlin: Springer-Verlag, 1970.
3. Иристе В.А., Блинова К.Ф. // Химия природ. соед. 1973. № 3. С. 436.
4. Лукьянчиков М.С. // Химия природ. соед. 1992. № 1. С. 139–140.
5. Юлдашев М.П., Батиров Э.Х., Маликов В.М. // Химия природ. соед. 1987. № 3. С. 452–453.
6. Абдуллаев Ш.В., Саттикулов А., Батиров Э.Х., Курбатов Ю.В., Маликов В.М. // Химия природ. соед. 1983. № 1. С. 104.
7. Клышев Л.К., Бандюкова В.А., Алюкина Л.С. Флавоноиды растений. Алма-Ата: Наука, 1978. 220 с.
8. Wong E. // Isoflavonoides. The Flavonoides / Ed. J.B. Harborne. London: Chapman and Hall, 1975. P. 743.
9. Кочетков Н.К., Чижов О.С. Масс-спектрометрия углеводов. М.: Мир, 1975. С. 409.
10. Biochemical Applications of Mass Spectrometry. New York, 1980. V. 1. P. 1859.
11. Markham K.R. Techniques of Flavonoid Identification. London: Acad. Press, 1982. P. 113.
12. Юсупова С.С., Батиров Э.Х., Киямитдинова Ф., Маликов В.М. // Химия природ. соед. 1986. № 5. С. 639–640.
13. Shamma M., Stiver L.D. // Tetrahedron. 1969. V. 25. P. 3887.
14. Altona C., Haasnoot C.A.G. // Org. Magn. Reson. 1980. V. 13. P. 417.

A Novel Isoflavone Glycoside from *Caragana alaiica*

M. P. Yuldashev[#] and E. Kh. Batirov

Yunusov Institute of the Chemistry of Plant Substances, Academy of Sciences of Uzbekistan, prosp. Akademika Abdullaeva 77, Tashkent, 700170 Uzbekistan

3-*O*-Rhamnopyranosylisorhamnetin, 3-*O*-glucopyranosylisorhamnetin, 7-*O*-galactopyranosylluteolin, quercitrin, isoquercitrin, wistin, and a novel isoflavonoid, 3'-hydroxy-6,4'-dimethoxy-7-*O*- β -*D*-glucopyranosylisoflavone, were isolated from the aerial parts of *Caragana alaiica*. Of these, the previously described compounds were identified on the basis of their physicochemical and spectral characteristics, whereas the spectral analysis and conversion to a known compound, cladrastin, allowed the structural elucidation of the novel isoflavone glycoside.

Key words: *Caragana alaiica*, 3'-hydroxy-6,4'-dimethoxy-7-*O*- β -*D*-glucopyranosylisoflavone, 3-*O*-rhamnopyranosylisorhamnetin, 3-*O*-glucopyranosylisorhamnetin, 7-*O*-galactopyranosylluteolin

[#] To whom correspondence should be addressed; phone: (371) 137-6022.

For the full text of English translation of this article, see *Russian Journal of Bioorganic Chemistry*, 2000, vol. 26, no. 11. It is also available (free) in PDF format through the Web Site <http://www.maik.rssi.ru/>.

Сдано в набор 26.07.2000 г.

Подписано к печати 25.09.2000 г.

Формат бумаги 60 × 88¹/₈

Офсетная печать

Усл. печ. л. 10.0

Усл. кр.-отт. 2.7 тыс.

Уч.-изд. л. 10.5

Бум. л. 5.0

Тираж 256 экз.

Зак. 4056

Свидетельство о регистрации № 0110214 от 08.02.93 г. в Министерстве печати и информации Российской Федерации
Учредители: Российская академия наук, Отделение физико-химической биологии;
Институт биоорганической химии им. М.М. Шемякина и Ю.А. Овчинникова

Адрес издателя: 117864, Москва, Профсоюзная ул., 90

Отпечатано в ППП "Типография "Наука", 121099, Москва, Шубинский пер., 6