

---

---

**БИОЛОГИЧЕСКАЯ АКТИВНОСТЬ  
РАСТЕНИЙ**

---

---

УДК 615.32

**БИОЛОГИЧЕСКИ АКТИВНЫЕ ВЕЩЕСТВА *CEPHALARIA VELUTINA*  
(РЕСПУБЛИКА АЗЕРБАЙДЖАН)**© 2019 г. И. С. Мовсумов<sup>1</sup>, Т. А. Сулейманов<sup>1</sup>, Э. Э. Гараев<sup>1, 2</sup>, Э. А. Гараев<sup>1</sup>. \*<sup>1</sup>*Азербайджанский медицинский университет, Баку, Азербайджан*<sup>2</sup>*Aix-Marseille University, Marseille, France*

\*e-mail: eldargar@mail.ru

Поступила в редакцию 06.11.2017 г.

После доработки 27.07.2018 г.

Принята к публикации 16.01.2019 г.

Из корней *Cephalaria velutina* Bobr., произрастающего в Азербайджане, выделены алкалоид генцианин, стероид  $\beta$ -ситостерин, тритерпеноид олеаноловая кислота; из цветков флавоноиды – лютеолин, кверцетин, цинарозид, кверцимеритрин, гигантозид А,  $\beta$ -ситостерин, олеаноловая кислота, а после кислотного гидролиза экстракта из корней и цветков выделены олеаноловая кислота и хедарегенин.

*Ключевые слова:* *Cephalaria velutina*, генцианин,  $\beta$ -ситостерин, олеаноловая кислота, хедарегенин, лютеолин, кверцетин, цинарозид, кверцимеритрин, гигантозид А

DOI: 10.1134/S0033994619020079

Из 60 видов *Cephalaria* L., распространенных в Южной Европе, в западных и восточных частях Средиземноморья и Южной Африке, на Кавказе произрастают 20 видов, а в Азербайджане – 12 [1].

Три вида, в том числе *C. velutina* Bobr. из 12 видов *Cephalaria* L., являются эндемичными для Кавказа, один вид *C. grossheimii* Bobr. – для Азербайджана [1]. В течение нескольких лет нами были изучены некоторые виды: *C. kotschy* Boiss. & Hohen., *C. nachiczewanica* Bobr., *C. procera* Fisch. & Avé-Lall., *C. tchihatchewii* Boiss., *C. gigantea* (Ledeb.) Bobr., *C. media* Litv. [2–4]. Представители *Cephalaria* L. применяются в народной медицине в виде чая как потогонное, жаропонижающее, отхаркивающее, гемостатическое, противовоспалительное и кардиотоническое средство [5].

Представители рода *Cephalaria* L. богаты алкалоидами, тритерпеноидами, флавоноидами, иридоидами и др. биологически активными веществами. Однако вид *C. velutina* в химическом и фармакологическом отношении не изучен.

Целью настоящего исследования является изучение биологически активных веществ корней и соцветий *C. velutina* сем. Dipsacaceae L. для выявления новых источников получения лекарственных препаратов растительного происхождения.

**МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ**

Материалы для исследования (соцветия и корни) заготовлены нами на стадии полного цветения растения (в начале июля 2016 г.) ниже с. Будуг Губинского р-на Азербайджанской Республики.

Работа была выполнена в научно-исследовательской и учебной лаборатории по фармации Азербайджанского медицинского университета.

Около 1.0 кг корней экстрагировали 80%-ным этанолом, упаривали до водного остатка, последовательно извлекали гексаном, хлороформом и бутанолом. Из гексанового извлечения получили вещество **1** (0.450 г), а из хлороформного – вещество **2** (0.600 г). Бутанольное извлечение упаривали, остаток подвергли кислотному гидролизу (5%-ная  $H_2SO_4$ , 5 ч) и с помощью колоночной хроматографии на силикагеле получили вещества **3** (0.300 г) и **4** (0.404 г).

Около 0.8 кг воздушно-сухих соцветий экстрагировали 80%-ным этанолом трижды, упаривали до водного остатка и последовательно обрабатывали гексаном, хлороформом и смесью гексан-этилацетатом, этилацетатом и бутанолом.

Общеизвестным методом (хлороформом) из 0.5 кг корней получили сумму алкалоидов, состоящих из четырех веществ. Одно из них составляет около 80–85% от суммы (0.306 г), которое и легко кристаллизуется из петролейного эфира (**основание А**).

Из гексанового извлечения выделили вещество **5** (0.207 г), из хлороформного – вещество **6** (0.510 г), из смеси гексан-этилацетатного – вещества **7** (0.210 г) и **8** (0.300 г), из этилацетатного – вещества **9** (0.401 г), **10** (0.506 г) и **11** (0.410 г). Бутанольное извлечение упаривали, остаток подвергли кислотному гидролизу (5%-ная  $H_2SO_4$ , 5 ч) и с помощью колоночной хроматографии на силикагеле элюированием хлороформом получили вещество **12** (0.620 г), а этилацетатом вещество **13** (0.707 г).

Тритерпеновые кислоты детектировали 25%-ным спиртовым раствором фосфорновольфрамовой кислоты на ТСХ, а моносахариды – на бумажной хроматограмме с анилинфталатным реактивом с последующим нагреванием. Ацетилирование проводили укусным ангидридом в свежеперегнанном пиридине.

УФ-спектры снимали на приборе марки Cary 60 UV-Vis Agilent Technologies, ИК-спектры снимали на приборе марки Agilent Cary 6000 (США). Температуру плавления определяли на приборе Stuart SMP 20, а удельное вращение на поляриметре марки Rudolf Research Analytical Autopal. Для тонкослойной хроматографии использовали готовые пластинки Merck 60 F254 и Sorbfil. Для бумажной хроматографии использовали бумагу Filtrak FN5; в качестве системы растворителей применяли БУВ 4 : 1 : 5, хлороформ–этанол 20 : 1, гексан–ацетон 4 : 1. Упаривание было проведено на роторном испарителе марки ИКА RV 8.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

**Основание А** –  $C_{10}H_9NO_2$ , т. пл. 80–80.5 °С (петролейный эфир). На основании физико-химических свойств, хроматографических и ИК-спектроскопических данных идентифицировали как генцианин (рис. 1). Последний ранее нами был выделен из *C. gigantea*, *C. kotschyi* и *C. nachiczewanica* из флоры Азербайджана [6].

Вещество **1** –  $C_{29}H_{50}O$ , т. пл. 139–140 °С (этанол), –40° (с 0.25; хлороформ), т. пл. ацетата 128–130 °С (водный этанол). Реакции Либермана–Бурхарда и Салковского положительны. ИК-спектр идентичен с  $\beta$ -ситостерином. Вещество **1** идентифицировали как  $\beta$ -ситостерин.

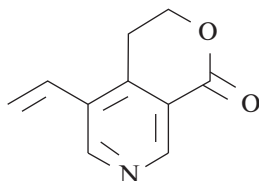


Рис. 1. Генцианин.

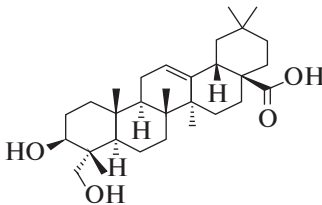


Рис. 2. Хедрагенин.

Вещество **2** –  $C_{30}H_{48}O_3$ , т. пл. 300–303 °С (этанол), +78° (с 1.2; пиридин), т. пл. ацетата 265–267 °С. Реакции Либермана–Бурхарда и Салковского положительны. Вещество **2** идентично с олеаноловой кислотой.

Вещество **3** – идентично с веществом **2** (олеаноловой кислотой).

Вещество **4** –  $C_{30}H_{48}O_4$ , т. пл. 325–327 °С (этанол), +80° ± 2° (с 2.0; пиридин), т. пл. ацетата 169–170 °С. С 25%-ной фосфорно-вольфрамовой кислотой образует розовое окрашивание. ИК-спектры вещества **4** идентичны со спектрами хедрагенина (рис. 2).

Вещество **5** – идентично веществу **1** (β-ситостерином).

Вещество **6** – идентично веществу **2** (олеаноловой кислотой).

Вещество **7** –  $C_{15}H_{10}O_6$ , т. пл. 328–330 °С (этанол), т. пл. ацетата 224–226 °С. УФ спектр (MeOH,  $\lambda_{max}$ , нм): 353, 265; (CH<sub>3</sub>COONa,  $\lambda_{max}$ , нм): 373, 270. Вещество **7** идентифицировано как лютеолин [6].

Вещество **8** –  $C_{15}H_{10}O_7$ , т. пл. >300 °С, желтые игольчатые кристаллы, растворимы в этаноле, этилацетате и эфире, не растворимы в хлороформе и воде. УФ спектры (MeOH,  $\lambda_{max}$ , нм): 370, 256; (CH<sub>3</sub>COONa,  $\lambda_{max}$ , нм): 380, 258. Вещество **8** идентифицировано как кверцетин [6].

Вещество **9** –  $C_{21}H_{20}O_{11}$ , т. пл. 256–258 °С (этанол), –52° (с 0.5; пиридин-метанол, 4 : 2). Желтые кристаллы; растворимы в этаноле, диметилформамиде и воде; не растворимы в хлороформе. УФ спектры (MeOH,  $\lambda_{max}$ , нм): 352, 257 (264); (CH<sub>3</sub>COONa,  $\lambda_{max}$ , нм): 380, 258. При кислотном гидролизе образуется лютеолин и D-глюкоза. Вещество **9** идентифицировано как цинарозид [6].

Вещество **10** –  $C_{21}H_{20}O_{12}$ , т. пл. 254–256 °С (этанол), –5.6° (с 0.25; пиридин-метанол, 4 : 2). УФ спектры (MeOH,  $\lambda_{max}$ , нм): 372, 256; (CH<sub>3</sub>COONa,  $\lambda_{max}$ , нм): 350, 256. Продукты кислотного гидролиза – кверцетин 66% и D-глюкоза. Вещество **10** идентифицировано как кверцимеритрин [7].

Вещество **11** –  $C_{28}H_{26}O_{16} \cdot H_2O$ , т. пл. 222–224 °С (этанол), –45.2° (с 0.52; диметилформамид). УФ спектры (MeOH,  $\lambda_{max}$ , нм): 360, 260; (CH<sub>3</sub>COONa + H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub>,  $\lambda_{max}$ , нм): 388, 266. При кислотном гидролизе (4%-ная H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, 4 ч) образуется кверцетин (48%), L-арабиноза и D-глюкоза. Вещество **11** отождествлено как гигантозид А (кверцетин-7-*O*-[α-L-арабопиранозил (1 → 6)]-β-D-глюкопиранозид) [7].

Вещество **12** –  $C_{30}H_{48}O_3$ , т. пл. 300–303 °С (этанол), +78° (с 1.2; пиридин), т. пл. ацетата 265–267 °С. ИК-спектры вещества **12** и стандартного образца олеаноловой кислоты идентичны.

Вещество **13** –  $C_{30}H_{48}O_4$ , т. пл. 325–327 °С (этанол), +80° (с 2.0; пиридин), т. пл. ацетата 169–170 °С. ИК-спектры вещества **13** и стандартного образца олеаноловой кислоты идентичны.

Идентификация выделенных веществ была проведена на основании спектральных, хроматографических данных, физико-химических свойств, продуктов кислотного гидролиза и литературных сведений.

## ВЫВОДЫ

Таким образом, впервые из корней *C. velutina* Bobr., произрастающей в Азербайджане, выделен алкалоид генцианин,  $\beta$ -ситостерин; в свободном виде – олеаноловая кислота, после гидролиза олеаноловой кислоты и хедарегенина; из цветков – лутеолин, кверцетин, цинарозид, кверцимеритрин, гигантозид А,  $\beta$ -ситостерин, в свободном виде – олеаноловая кислота, после гидролиза олеаноловой кислоты и хедарегенина.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Прилико Л.И. 1961. Семейство Ворсянковые – Dipsacaceae Lindl. – В кн.: Флора Азербайджана. Т.VIII. Баку. С. 87–111.
2. Алиев А.М., Мовсумов И.С. 1981. Химический состав и фармакологические свойства видов сем. Dipsacaceae. – Растит. ресурсы. 17(4): 602–612.
3. Мовсумов И.С., Гараев Э.А. 2010. Изучение химических компонентов некоторых растений из флоры Азербайджана с целью получения биологически активных веществ. – Химия растит. сырья. 3: 5–10.
4. Мовсумов И.С., Юсифова Д.Ю. 2015. Компонентный состав и биологические свойства растений сем. Dipsacaceae. – Изв. НАН Азербайджана. 70(2): 113–120. <http://www.jbio.az/ru/journal/article/255>
5. Растительные ресурсы СССР: Цветковые растения, их химический состав, использование. 1990. Семейство Scrophulariaceae – Plantaginaceae. 1990. Санкт-Петербург. 326 с.
6. Geissman T.A. 1962. The chemistry of flavonoid compounds. Oxford; London; New York; Paris. 666 p.
7. Mabry T.J., Markham K.R., Thomas M.B. 1970. The systematic identification of flavonoids. Berlin; Heidelberg, New York. 354 p. <https://doi.org/10.1007/978-3-642-88458-0>

Bioactive Compounds of *Cephalaria velutina* (Republic of Azerbaijan)

I. S. Movsumov<sup>a</sup>, T. A. Suleymanov<sup>a</sup>, E. E. Garayev<sup>a, b</sup>, E. A. Garayev<sup>a, \*</sup>

<sup>a</sup>Azerbaijan Medical University, Baku, Azerbaijan

<sup>b</sup>Aix-Marseille University, Marseille, France

\*e-mail: eldargar@mail.ru

**Abstract**—60 *Cephalaria* L. species are known from southern Europe, eastern and western Mediterranean and South Africa, 20 of them are found in the Caucasus, and 12 – in Azerbaijan. 3 species of *Cephalaria* L., including *C. velutina* Bobr., are endemic for the Caucasus and 1 (*C. grossheimi* Bodr.) – for Azerbaijan. In our previous studies, several *Cephalaria* L. species were reported: *C. kotschyi* Boiss. Et Hoh., *C. nachiczvanica* Bobr., *C. proura* Fisch. Et Ave-holl, *C. tchihatchewii* Boiss., *C. gigantea* (Lebel) Bobr. The main objective of this paper is phytochemical study of bioactive compounds from roots and inflorescences of *C. velutina* Bobr. (Dipsacaceae). Using general methods, 4 alkaloids were isolated from the roots of *C. velutina*, of which major compound (80–85% of total) was a substance crystallized from petroleum ether and identified as **gentianine**. In addition, after hydrolysis of triterpene glycosides **oleanolic acid** and **hederagenin** were isolated from roots. The inflorescences ethanolic extract was successively extracted with n-hexane, chloroform, ethyl acetate-n-hexane mixture, ethyl acetate and n-butanol. The following compounds were isolated and identified from these extracts:  **$\beta$ -Sitosterol** from hexane extract, **oleanolic acid** from chloroform extract, **luteolin** and **quercetin** from ethyl acetate-n-hexane mixture extract, **cynnaroside**, **quercimeritrin** and **gigantozide A** from ethyl acetate extract. **Oleanolic acid** and **hederagenin** were isolated by hydrolysis of butanolic extract. All compounds were identified using physicochemical properties, products of acid hydrolysis, NMR-, IR- and UV- spectroscopic data.

**Keywords:** *Cephalaria velutina*, gentianine, oleanolic acid, quercetin, quercimeritrin, gigantozide.

## REFERENCES

1. *Prilipko L.I.* 1961. Semeystvo voryankoviye – Dipsacaceae Lindl. [Family Dipsacaceae Lindl.]. – In: Flora of Azerbaijan. V. VIII. Baku. P. 87–111. (In Russian)
2. *Aliiev A.M., Movsumov I.S.* 1981. Khimichaskiy sostav i farmakologicheskiye svoystva semeystva Dipsacaceae [Chemical composition and pharmacological properties of Dipsacaceae species]. – Rastitelnye resursy. 17(4): 602 – 612. (In Russian)
3. *Movsumov I.S., Garaev E.A.* Izucheniye khimicheskikh komponentov nekotorykh rasteniy flory Azerbaydzana s tselyu polucheniya biologicheskoy aktivnykh veshchestv [The study of the chemical components of some plants from the flora of Azerbaijan in order to obtain biologically active substances]. – Khimija Rastitel'nogo Syr'ya. 3: 5–10. (In Russian)
4. *Movsumov I.S., Yusifova D.Y.* 2015. Component composition and biological properties of the plants from Dipsacaceae family. – Proceedings of ANAS (Biological and Medical Sciences). 70(2): 113–120. (In Russian)  
<http://www.jbio.az/en/journal/article/255>
5. Rastitelnye resursy SSSR: Tsvetkovye rasteniya, ikh khimicheskoy sostav, ispolzovaniye. 1990. Sem. Caprifoliaceae – Plantaginaceae [Plant resources of the USSR. Flowering plants, their chemical composition and use. Fam. Caprifoliaceae – Plantaginaceae]. Saint Petersburg. 326 p. (In Russian)
6. *Geissman T.A.* 1962. The chemistry of flavonoid compounds. Oxford; London; New York; Paris. 666 p.
7. *Mabry T.J., Markham K.R., Thomas M.B.* 1970. The systematic identification of flavonoids. Berlin; Heidelberg, New York. 354 p.  
<https://doi.org/10.1007/978-3-642-88458-0>