

## СТРОЕНИЕ 12-ДЕМЕТИЛРЕГЕКОЛИНА

**Аликулов Рустам Валиевич**

доц., канд. хим. наук, Термезский государственный университет,  
 Республика Узбекистан, г. Термез  
 E-mail: [rv\\_alikulov@rambler.ru](mailto:rv_alikulov@rambler.ru)

**Тураев Хайит Худайназарович**

д-р хим. наук, проф., Термезский государственный университет,  
 Республика Узбекистан, г. Термез  
 E-mail: [hhturaev@rambler.ru](mailto:hhturaev@rambler.ru)

**Атамуродова Дилором Маматмуминовна**

преподаватель, Термезский государственный университет,  
 Республика Узбекистан, г. Термез

**Алимназаров Бекмурод Хуррамович**

старший преподаватель, Термезский государственный университет,  
 Республика Узбекистан, г. Термез  
 E-mail: [alimnazarov2016@mail.ru](mailto:alimnazarov2016@mail.ru)

**Дурмонова Сайёра Соатмуродовна**

преподаватель Термезского филиала Ташкентского государственного технического университета  
 им. И. Каримова,  
 Республика Узбекистан, г. Термез

## STRUCTURE 12-DEMETILREGEKOLINA

**Rustam Alikulov**

Associate Professor, Candidate of Chemical Sciences,  
 Termez State University,  
 Uzbekistan, Termez

**Khayit Turaev**

Doctor of Chemical Sciences, professor, Termez State University,  
 Uzbekistan, Termez

**Dilorom Atamurodova**

Lecturer, Termez State University,  
 Uzbekistan, Termez

**Bekmurod Alimnazarov**

Senior Lecturer, Termez State University,  
 Uzbekistan, Termez

**Sayora Durmonova**

Lecturer at the Termez Branch of the I. Karimov Tashkent State Technical University,  
 Uzbekistan, Termez

### АННОТАЦИЯ

В статье изучено выделение алкалоида фенольного характера 12-деметилрегоколина с экстрагированием трехпроцентной уксусной кислотой измельченных листьев стеблей *Colchicum kesselringii*. Установлено строение выделенного алкалоида 12-деметилрегоколина по спектральным данным и химическим превращениям. Показано, что выделенный алкалоид относится к группе гомопрорпорфинового ряда.

### ABSTRACT

The article studied the isolation of the alkaloid phenolic character of 12-demethylrecoline with extraction of crushed leaves of the *Colchicum kesselringii* with 3% acetic acid. The structure of the selected alkaloid 12-demethylrecoline was

established from spectral data and chemical transformations. It is shown that the isolated alkaloid belongs to the group of the homoporphyrin series.

**Ключевые слова:** алкалоиды фенольного характера, 12-деметилреголин, экстракция, *Colchicum kesselringii*, гомопропорфин, кессельрингин, регеколин, О,О-диацетил-12-деметилрегеколин.

**Keywords:** phenolic alkaloids, 12-demethylrecoline, extraction, *Colchicum kesselringii*, homoporphyrine, caesselringin, regecolin, O,O-diacetyl-12-demethylrecoline.

**Введение.** Растения родов безвременника (*Colchicum* L.) и мерендеры (*Merendera* Ramond) широко распространены в Центральной Азии и относятся к наиболее алкалоидоносным в семействе лилейных. На территории Центральной Азии произрастает шесть их видов: безвременник Кессельринга (*C. kesselringii* Rgl.) безвременник желтый (*C. luteum* Baker), мерендера крупная (*M. robusta* Vge.), мерендера Иоланты (*M. jolante* E. Czerniak), мерендера гиссарская (*M. hissarica* Rgl.) и мерендера отпрысконосная (*M. sobolifera* С.А.М.). Первые четыре исследовались как потенциальные источники ценных противоопухолевых соединений колхицина и колхамина, а также новых групп изохинолиновых оснований [2, с. 47].

Главным алкалоидом растения *C. kesselringii* Rgl. является кессельрингин. В 1961 г. из безвременника Кессельринга был выделен кессельрингин – первый алкалоид из среднеазиатских видов безвременника и мерендеры [5, с. 25]. Этот алкалоид, не содержащий, в отличие от колхицина, трополонового кольца, был охарактеризован целым рядом реакций превращения и производных. Однако строение его и ряда аналогов, выделенных из растений, оставалось неустановленным [1, с. 26; 6, с. 86].

Наша цель – выделить алкалоиды из надземных частей *C. kesselringii* Rgl., произрастающего в Центральной Азии (Сурхандарья). Для получения экстракта с алкалоидами применяли 3% уксусную кислоту. При этом получили 0,13% алкалоиды нейтрального характера, из которых достоверно идентифицировали колхицин. Смесь алкалоидов основного фенольного характера обнаружили соединения, не содержащие трополоновое кольцо.

В результате изучения качественного состава суммы алкалоидов установлено, что фракция алкалоидов нейтрального характера на всех исследованных нами видах растений состоит в основном из трополоновых алкалоидов (колхицин и др.) и небольшого количества их фотохимических изомеров ( $\beta$ -люмиколхицин). Фракция алкалоидов фенольного характера из листьев и стеблей безвременника Кессельринга включает в основном 2-деметил- $\beta$ -люмиколхицин, в клубнелуковицах и семенах преобладает 3-деметилколхицин. Во фракциях фенольных алкалоидов из клубнелуковиц и семян этих растений также содержится в основном 3-деметилколхицин. Фракция кислых веществ во всех растениях состоит исключительно из трополоновых соединений афракции сильных оснований в одних растениях [3; 4].

**Состав основания**  $C_{18}H_{14}O_4N$ , имеет т. пл. 312-314°. 12-деметилрегеколин имеет в УФ-спектре максимумы поглощения при 248, 300 и 395 нм, в ИК-спектре – полосы поглощения гидроксильной группы ( $3240\text{ см}^{-1}$ ), карбонильной группы ( $1690\text{ см}^{-1}$ ) и  $C=C$ -связей бензольного кольца ( $1585\text{ см}^{-1}$ ).

В ПМР-спектре основания (в  $CD_3OD$ ) присутствуют резонансные сигналы протонов от одной метоксильной группы (6,70 м. д.) и одного геминального по отношению к гидроксильной группе протона (3,88 м. д.).

В масс-спектре 12-деметилрегеколина обнаруживаются пики ионов с  $m/e$  341 ( $M^+$ , 100%), 326, 298, 242, 241, 240, 228, 227, 213, 212, которые являются азотсодержащими фрагментами. По спектральным данным, 12-деметилрегеколин резко отличается от ранее известных изохинолиновых оснований, и не удалось отнести его к одной из рассмотренных нами групп веществ безвременников. По спектральным данным, соединение отнесли к группе гомопропорфиновых, основание которых содержится в ряде колхицинсодержащих растений семейства лилейных, в том числе и в безвременнике Кессельринга.

УФ-спектры снимали на спектрометре СФ-4А в метаноле, ИК-спектры – на двухлучевом спектрометре UR-10 в KBr, спектры ПМР – на приборе XL-100 фирмы «Varian» в  $CDCl_3$ .

Индивидуальность и подлинность веществ контролировали методами БХ. Радиальную БХ на бумаге марки Filtrak осуществляли с помощью подвижных фаз: *n*-бутиловый спирт – соляная кислота – вода – 50:7,5:13,5 (система 1) и *p*-бутиловый спирт – 5%  $CH_3COOH$  (1:1, органическая часть) (система 2). Пятна веществ проявляли модифицированным реактивом Драгендорфа и парами йода.

**Выделение алкалоидов.** 1,4 кг высушенных измельченных листьев стеблей безвременника, заготовленного в периоды цветения и отцветания, пятикратно экстрагировали трехпроцентной уксусной кислотой. Фракцию алкалоидов получали по ранее описанной методике.

Количества фракций алкалоидов составляли:

Алкалоиды нейтрального характера – 1,82 г (0,13%)

Фенольные алкалоиды – 0,28 г (0,02%)

Алкалоиды кислого характера – 0,42 г (0,03%)

Щелочнонерастворимые основания – 2,36 г (0,17%)

Фенольноосновные алкалоиды – 1,38 г (0,10%)

Сумма фракций алкалоидов – 6,26 г (0,45%)

**Результаты и их обсуждение.**

### Экспериментальная часть.

**Кессельрингин** (1, схема) ( $R_f$  0,67, система 1) во фракции фенольноосновных алкалоидов идентифицировали подлинным его образцом. Во фракции оснований обнаружили неизвестные соединения с  $R_f$  0,16, 0,56, 0,75.

**Выделение 12-деметилрегеколина.** В маточном растворе после кристаллизации регеколина содержатся, кроме этого алкалоида ( $R_f$  0,26, система 2), соединения с  $R_f$  0,26, 0,15 и 0,32. Первые два из них хроматографически идентифицировали с изорегелином и изорегеколином соответственно, при обработке этой смеси водой выделяли 0,06 г вещества с  $R_f$  0,32, которое отличается по физическим константам и спектральным данным от известных алкалоидов. Это новое основание оказалось 12-деметилрегеколином. Т. пл. 312-314° из воды.

**О,О-диацетил-12-деметилрегеколин** (2, схема). 0,03 г основания растворяли в 2 мл свежеперегнанного уксусного ангидрида и в раствор прибавляли одну каплю концентрированной серной кислоты. Через 2 часа, после окончания реакции, избыток уксусного ангидрида удаляли прибавлением в реакционную смесь небольшого количества метанола и упариванием. Затем продукт реакции растворяли в воде. Водный раствор подщелачивали аммиаком и экстрагировали хлороформом.

Выделили О,О-диацетильное производное 12-деметилрегеколина.

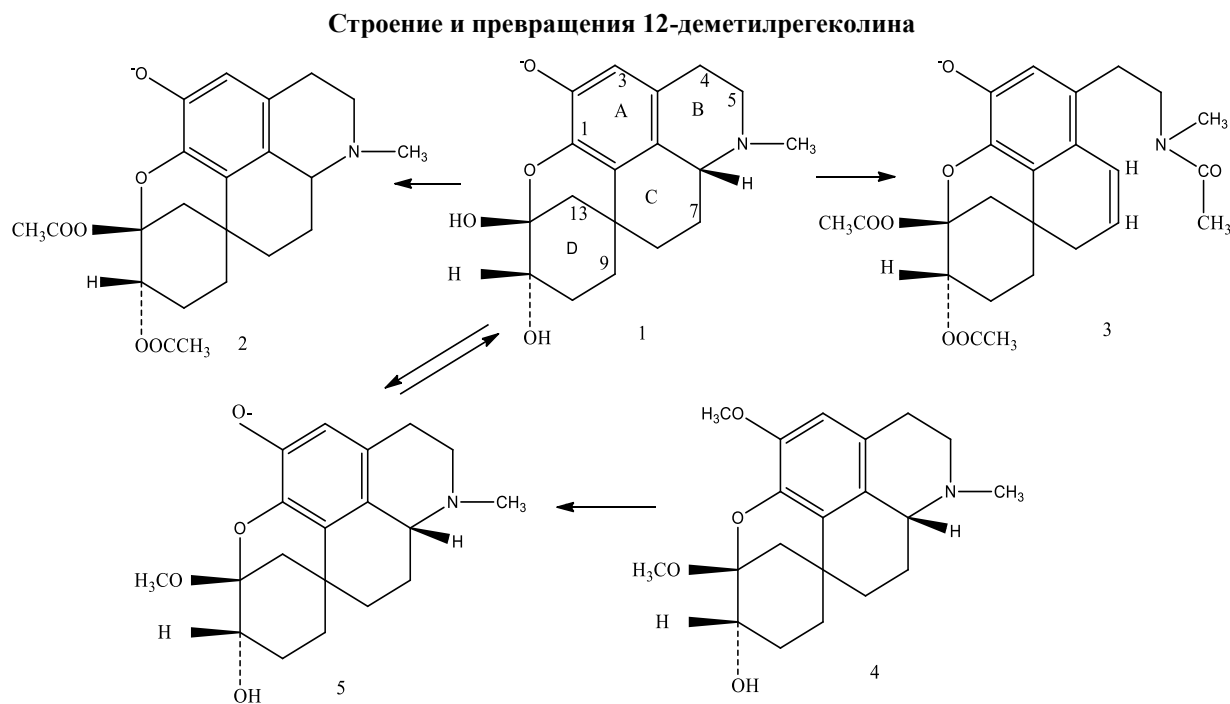
**О,О,N-триацетил-12-деметилрегеколин** (3, схема). К раствору 0,03 г основания в 2 мл уксусного ангидрида добавляли 1 г свежеплавленного уксуснокислого натрия и смесь нагревали одни сутки при 45-50°. Избыток уксусного ангидрида удаляли прибавлением метанола и упариванием смеси, оставшееся вещество растворяли в воде и экстрагировали хлороформом.

Выделили О,О,N-триацетильное производное 12-деметилрегеколина.

**О-метил-12-деметилрегеколин** (4, схема). 0,10 г регеколина растворяли в 3 мл метанола и в раствор при взбалтывании прибавляли избыточное количество насыщенного раствора диазометана в петролейном эфире. После окончания реакции растворитель отгоняли и оставшееся вещество растворяли в хлороформе и воде. Разделив хлороформный и водный слои смеси, хлороформную часть ее еще дважды промывали водой, сушили над сульфатом натрия и растворитель отгоняли.

Выделили **О-метил-12-деметилрегеколин** (5, схема), идентичный регеколину и О-метилрегеколину.

Схема 1.



### Выводы.

1. В результате проведенных исследований получены фракции алкалоидов нейтрального, кислого и фенольного характера и щелочнонерастворимые основания с экстрагированием трехпроцентной уксусной кислотой измельченных листьев стеблей безвременника.

2. Из фенольноосновных фракций выделен 12-деметилрегеколин и идентифицирован по бумажной хроматографии. Установлено строение 12-деметилрегеколина по спектральным данным и химическим превращениям. Выделенный алкалоид относится к группе гомопроапорфинового ряда.

**Список литературы:**

1. Аликулов Р.В. Алкалоиды *Colchicum kesselringii* Rgl. и *Merendera robusta* Vge. Строение новых гомопропорфиновых и гомоопорфиновых алкалоидов: Дисс. на соиск. уч. ст. канд. хим. наук. – Ташкент, 1993. – С. 26-31.
2. Садыков А.С., Юсупов М.К. Динамика накопления алкалоидов в *Colchicum kesselringii* RGL и *Merendera robusta* Vge // Узб. хим. журн. – 1959. – № 6. – С. 47-52.
3. Строение нового гомопропорфинового алкалоида регеколхина / Р.В. Аликулов, Б.Х. Алимназаров, Г.Т. Нуралиев, Ю.А. Гелдиев Ю.А. // *Universum: Химия и биология* [Электронный ресурс] – Режим доступа: <http://7universum.com/ru/nature/archive/item/6893> (дата обращения: 08.05.2019).
4. Строение нового гомопропорфинового алкалоида 12-деметиллутеина / Р.В. Аликулов, Б.Х. Алимназаров, Ю.А. Гелдиев, Б.Ю. Рузиева // *Universum: Химия и биология* [Электронный ресурс] – Режим доступа: <http://7universum.com/ru/nature/archive/item/5592> (дата обращения: 08.05.2019).
5. Юсупов М.К., Садыков А.С. Алкалоиды из семян безвременника Кессельринга // Докл. АН УзССР. – 1967. – № 3. – С. 25-27.
6. Юсупов М.К., Чоммадов Б.Ч., Асланов Х.А. N-оксиды гомоопорфиновых алкалоидов из *Merendera radeana* // *Химия природ. соедин.* – 1991. – № 1. – С. 86-91.