

Л. В. МЕТЛИЦКИЙ, О. Л. ОЗЕРЕЦКОВСКАЯ, Н. С. ВУЛЬФСОН, Л. И. ЧАЛОВА
**ХИМИЧЕСКАЯ ПРИРОДА ЛЮБИМИНА — НОВОГО ФИТОАЛЕКСИНА
КАРТОФЕЛЯ**

(Представлено академиком А. И. Опариным 19 VII 1971)

Как уже сообщалось ⁽¹⁾, в клубнях картофеля, инфицированных несовместимыми расами *Phytophthora infestans*, были обнаружены два фитоалексина. Первый из них был назван ришитином по японскому сорту картофеля Ришири и идентифицирован как норсесквитерпеноидный спирт ^(2, 3). Второй был назван любимином по советскому сорту картофеля Любимец ⁽⁴⁾. В настоящем сообщении приводятся полученные нами данные о химическом строении любимины.

Для получения любимины нами был модифицирован применительно к клубням картофеля так называемый метод капельных диффузатов ⁽⁵⁾. На поверхности свеженарезанных ломтиков клубней картофеля вырезали стандартные лунки, в которые помещали суспензию зооспор несовместимой расы *Ph. infestans* (плотность суспензии $6,5 \cdot 10^4$ конидий в 1 мл). Через 48 час. жидкость (диффузат) собирали, споры удаляли центрифугированием, диффузат пятикратно экстрагировали гексаном (1:1), гексан концентрировали.

Для выделения любимины, экстрагированного гексаном, использовали хроматографию на колонках из силикагеля (КСК, 100—200 меш.), предварительно промытого рядом растворителей ⁽⁶⁾. Для разделения применяли систему растворителей гексан: ацетон (93:7 об/об). Выходящие с колонки фракции исследовали с помощью тонкослойной хроматографии на силикагеле марки Woelm в системе хлороформ:ацетон (90:10 об/об). Элюаты, содержащие чистый любимин, объединяли и концентрировали. При хроматографическом разделении в различных системах растворителей и опрыскивании большим числом проявителей фракция любимины оказалась однородной ⁽⁴⁾.

Метод капельных диффузатов позволяет создать экспериментальную обстановку, максимально приближающуюся к той, которая имеет место при взаимодействии растения с паразитом. Известно, что споры ряда фитопатогенов, попадая на растение, способны прорасти только при наличии влаги на его поверхности. Поскольку в инфекционную каплю из растения диффундируют вещества как стимулирующие, так и ингибирующие рост, то в ней нередко решается судьба взаимоотношений растения и паразита. Отличительной особенностью фитоалексинов является их свойство проникать в инфекционную каплю.

В полученных нами диффузатах наряду с любимином содержался второй фитоалексин картофеля — ришитин. Все остальные соединения, присутствующие в некротизированной ткани, возникающей в ответ на инфицирование картофеля несовместимой расой *Ph. infestans*, если и проникали в диффузат, то только в виде следов. Благодаря этому диффузат представляет собой хорошее сырье для получения фитоалексинов.

Для химической идентификации любимины нами были использованы инфракрасная и ультрафиолетовая спектроскопия, масс-спектрометрия, ядерно-магнитный резонанс (я.м.р.), анализ элементарного состава и др.

Любимин представляет собой светло-желтое масло, обладающее оптической активностью: $[\alpha]_D^{20} = +27^\circ$ (С 0,2, этанол). По данным элемен-

тарного анализа он отвечает суммарной формуле $C_{15}H_{24}O_2$

Найдено %: С 75,62; Н 10,30
Вычислено %: С 76,26; Н 10,17,

что полностью согласуется со значением молекулярного веса 236, определенного масс-спектрометрически.

По данным и.-к. спектра (рис. 1) любимин содержит гидроксильную группу (ν 3410 см^{-1}), альдегидную группу (ν 2740 и 1715 см^{-1}) и концевую метиленовую группу (ν 3085, 1640 и 890 см^{-1}).

Наличие гидроксильной группы подтверждается определением числа активных атомов водорода (найден активный водорода 1,05 атома, вычис-

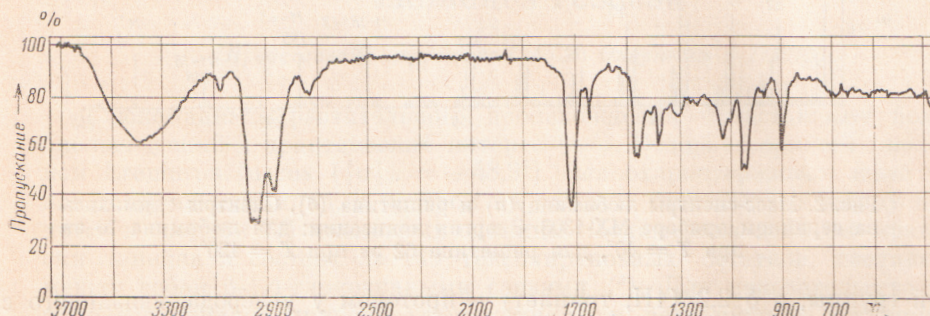


Рис. 1. И.-к. спектр любимина. Спектр снимался на приборе UR-20 в пленке вещества

лено 1,0 атом), а также получением моноацетильного производного при взаимодействии любимина с уксусным ангидридом в пиридине при комнатной температуре. Молекулярный вес моноацетильного производного 278 (определен масс-спектрометрически) хорошо согласуется с приведенной выше суммарной формулой любимина. R_f ацетата любимина 0,87 в системе хлороформ : ацетон (85 : 15 об/об) и 0,54 в системе гексан : ацетон (90 : 10).

Наличие альдегидной группы подтверждается получением 2,4-динитрофенилгидразона любимина с т. пл. 124—127° (из 50% этанола), молекулярный вес которого (определен масс-спектрометрически) 416, что хорошо согласуется с приведенной выше суммарной формулой любимина. Величина R_f для 2,4-динитрофенилгидразона любимина в системе хлороформ : метанол (95 : 5) 0,4, в системе хлороформ : ацетон (85 : 15) 0,85.

Масс-спектр любимина (рис. 2а) в значительной степени схож с масс-спектром ришитина (рис. 2б), что свидетельствует о генетической родственности их строения. Тем не менее, эти спектры, помимо различия в значениях m/e молекулярных весов (236 для любимина и 222 для ришитина), в области высоких массовых чисел имеют и существенные различия, обусловленные структурой их молекул. Так, для молекулярного иона ришитина наиболее характерным путем распада является последовательный двухкратный выброс 18 массовых единиц (элиминирование двух молекул воды), а для молекулярного иона любимина наиболее характерно чередование выброса 18 и 43 массовых единиц или наоборот, 43 и 18 массовых единиц (частица C_3H_7 и молекула воды). Масс-спектр дейтероаналога любимина подтвердил наличие одной гидроксильной группы.

Картина низкомолекулярной области масс-спектров любимина и ришитина характерна для терпеноидов.

Все сказанное выше полностью согласуется с данными я.м.р. спектроскопии *. Сигнал при δ 9,9 (1H, дублет) обусловлен протоном альдегид-

* Пользуемся случаем выразить благодарность М. Е. Перельсону за снятие и помощь в интерпретации я.м.р. спектров любимина.

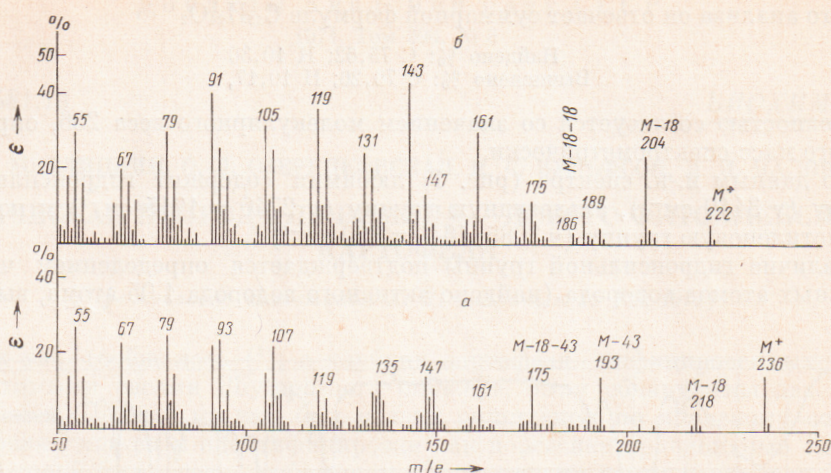


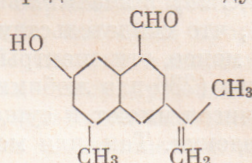
Рис. 2. Масс-спектры любимина (а) и рипитина (б). Спектры снимались на серийном приборе МХ-1303. Энергия ионизации: для любимина 70 эв при $T = 40^\circ$, для рипитина 62 эв при $T = 120^\circ$

ной группы, а δ 2,2 (1H, триплет) — протоном у углерода, связанного с альдегидной группой. Сигнал при δ 3,65 (1H, синглет) обусловлен протоном гидроксильной группы, а δ 3,50 (1H, мультиплет) — протоном при углероде, связанном с гидроксильной группой. Сигнал при δ 4,63 (2H, синглет, уширенный) обусловлен протонами концевой метиленовой группы ($\text{CH}_2=$), а δ 1,68 (3H, синглет) протонами метильной группы, связанной с углеродом при двойной связи. Два последних сигнала говорят о наличии

в молекуле любимина изопропенильной группы $\left(\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \diagup \\ \text{C} \\ \diagdown \\ \text{CH}_2 \end{array} \right)$, а сигнал

при δ 2,25 (1H, триплет) обусловлен протоном при углероде, связанном с изопропенильной группой. Сигнал при δ 0,97 (3H, дублет) обусловлен протонами метильной группы, связанной с третичным углеродным атомом.

Все приведенные выше данные о химических свойствах и анализе и.-к-, я.м.р.- и масс-спектров любимина, его дейтероаналога, моноацетильного производного и 2,4-динитрофенилгидразона позволяют считать, что любимин является сесквитерпеновым окси-альдегидом и наиболее вероятное строение его может быть представлено следующей структурной формулой:



Институт биохимии им. А. Н. Баха
Академии наук СССР

Институт химии природных соединений
им. М. М. Шемякина
Академии наук СССР
Москва

Поступило
14 VII 1971

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ О. Л. Озерецковская, Н. И. Васюкова, Л. В. Метлицкий, ДАН, 189, № 5 (1969).
- ² К. Tomiyama, T. Sakuma et al., Phytopathology, 58, № 1, 115 (1968).
- ³ Л. И. Чалова, Н. И. Васюкова и др., Прикл. биохим. и микробиол., 7, в. 1 (1971).
- ⁴ Л. В. Метлицкий, О. Л. Озерецковская и др., Микология и фитопатология, 5, № 3 (1971).
- ⁵ K. O. Muller, Phytopathology Zs., 27, № 3 (1956).