

А. Р. ГУСЕВА, Н. Ш. СИХАРУЛИДЗЕ, В. А. ПАСЕШНИЧЕНКО

ГЛЮКОЗИД β -ФЕНИЛЭТИЛОВОГО СПИРТА В ЦВЕТКАХ РОЗЫ

(Представлено академиком А. И. Опариным 29 IV 1975)

В эфирных маслах растений часто содержатся различные спирты. Буркло и Бридель еще в 1913 г. предположили, что в растениях спирты могут находиться не только в свободном виде, но и в виде глюкозидов. В связи с этим они синтезировали с помощью эмульсина β -глюкозиды гераниола ⁽¹⁾ и β -фенилэтилового спирта ⁽²⁾. Эти глюкозиды не были тогда выделены в кристаллическом виде и охарактеризованы только частично. Глюкозид гераниола обнаружен в герани Pelargonium odoratissimum ⁽¹⁾. Глюкозид β -фенилэтилового спирта в растениях не был найден.

Как известно, при настаивании сорванных цветков розы с водой в них образуется дополнительно значительное количество эфирного масла, которое состоит главным образом из β -фенилэтилового спирта ⁽³⁾. Ранее в цветках розы косвенным методом в результате ферментативного гидролиза были обнаружены глюкозиды монотерпеновых спиртов ^(4, 5).

Мы предположили, что в цветках розы β -фенилэтиловый спирт может присутствовать не только в свободном виде, но и в виде глюкозида, распадающегося под действием эндогенных глюкозидаз при настаивании с водой.

Необходимый в качестве свидетеля β -глюкозид β -фенилэтилового спирта был синтезирован нами по способу Кёнигса и Кнорра ⁽⁶⁾ с некоторыми изменениями. Полученный синтетический препарат совпал по физико-химическим свойствам с ранее описанным синтетическим препаратом ⁽⁷⁾. Материалом для исследования служили лиофильно высушенные лепестки эфиромасличной розы Rosa gallica, собранные в Восточной Грузии.

Лепестки розы (4 г) многократно извлекали 96%-ным этанолом. Общий объем вытяжки 300 мл. Вытяжку упаривали до конца, остаток в колбе обезжиривали пентаном при нагревании и растворяли в воде (40 мл). Водную вытяжку фильтровали, фильтрат обрабатывали активированным углем марки А. Уголь предварительно промывали концентрированной соляной кислотой, затем водой до удаления Cl^- .

Влажный уголь добавляли к водной вытяжке и оставляли на ночь. Уголь отфильтровывали через воронку Бюхнера. Осадок угля на воронке промывали водой (100 мл), при этом удаляются моносахариды ⁽⁸⁾. Затем уголь промывали возрастающими концентрациями ацетона в воде (5 $\rightarrow$ 50%). Фракции, содержащие глюкозид β -фенилэтилового спирта, отгоняли до конца при 40–50° в роторном испарителе. Для обнаружения глюкозида β -фенилэтилового спирта применили тонкослойную хроматографию на силикагеле в системе этилацетат:ацетон:вода (5:5:0,5). Для проявления глюкозида пластинки опрыскивали серной кислотой и нагревали при 100°. Дальнейшую очистку глюкозида проводили на колонке силикагеля, которую элюировали смесью хлороформ:метанол:вода (65:25:10) ⁽⁹⁾. После перехроматографии на силикагеле и кристаллизации из этилацетата получили глюкозид фенилэтилового спирта, который по физико-химическим свойствам совпал с полученным синтетически (табл. 1). Глюкозид β -фенилэтилового спирта лишен запаха, обладает горьким вкусом. Он хорошо растворим в воде и спиртах. Смешанная проба обоих препаратов не показала депрессии температуры плавления. По и.-к. спектрам оба препарата показали полное совпадение. После гидролиза глюкозида

Физико-химические свойства природного и синтетического глюкозида
β-фенилэтилового спирта

Глюкозид	Найдено *, %		Вычислено для $C_{12}H_{20}O_6$, %		Т. пл., °C	$[\alpha]^{24}_D$ в воде, град.	Величина R_f		
	С	Н	С	Н			а	б	с
Природный	59,13	7,26	59,14	7,09	118–119	–30,75	0,43–0,44	0,63–0,64	0,40–0,41
Синтетический	58,9	7,25	59,14	7,09	118,5	–30,5 (7)			

* Элементарный анализ был сделан С. И. Брусенцовой. а) этилацетат : ацетон : вода — 5:5:0,5; б) хлороформ : метанол : вода — 65:35:10+10% метанола; с) хлороформ : метанол; вода — 65:25:10.

β-фенилэтилового спирта 1 N H_2SO_4 в течение 2-х час. в гидролизате методом хроматографии на бумаге нашли только глюкозу. Количество глюкозы в гидролизате, определенное по методу Сомоджи, составило 57% от веса глюкозида (по расчету на $C_{14}H_{20}O_6$ — 63,3%). Глюкозид из розы расщепляется эмульсином на глюкозу и β-фенилэтиловый спирт. Таким образом, он представляет собой моноглюкозид, в котором глюкоза связана с агликоном β-связью. Эта конфигурация подтверждается данными и.к. спектра ($\nu_{\max}$ при 900 см^{-1}). Глюкозид β-фенилэтилового спирта эффективно расщеплялся препаратами целлюлазы из грибов и ферментативными препаратами из цветов розы с образованием β-фенилэтилового спирта и глюкозы. После кислотного гидролиза глюкозида из розы с помощью гидроdistилляции и последующей экстракции эфиром выделили препаративно агликон-β-фенилэтиловый спирт. Его идентифицировали по величине R_f в тонком слое, величине R_t при г.ж.х. на колонке полиэтиленгликоля 2000, а также в виде кристаллического динитробензоил производного β-фенилэтилового спирта с т. пл. 106° (по литературным данным 108°) (10). Выход глюкозида β-фенилэтилового спирта из лиофилизированных лепестков розы *R. gallica* составляет 1–1,2%. Глюкозид β-фенилэтилового спирта был выделен нами также из лиофилизированных лепестков *R. rugosa* сорта Жорж Кен из Главного Ботанического сада, г. Москва. Обнаружение в лепестках розы такого большого количества глюкозида β-фенилэтилового спирта дает основание считать, что большая часть β-фенилэтилового спирта при ферментации цветков розы образуется за счет гидролитического распада его глюкозида.

Возможно, что образование β-фенилэтилового спирта при ферментации растительного сырья (чая, табака и др.) связано в некоторых случаях с гидролизом глюкозида β-фенилэтилового спирта под действием глюкозидаз, широко распространенных в растениях. В дальнейшем мы планируем исследовать свежие лепестки розы с целью обнаружения в них глюкозида β-фенилэтилового спирта.

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

Поступило
29 IV 1975

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ E. Bourquelot, M. Bridel, C.R., v. 157, 72 (1913). ² E. Bourquelot, M. Bridel, C.R., v. 156, 827 (1913). ³ А. Р. Гусева, В. А. Пасешиченко, Биохимия, т. 31, 988 (1966). ⁴ F. M. Staikov, G. D. Zolotovitch, Докл. Болг. АН, т. 13, 725 (1960). ⁵ M. Francis, C. Allcock, Phytochem., v. 8, 1339 (1969). ⁶ Ю. А. Жданов, Г. Н. Дорофеев и др., Практикум по химии углеводов, Ростов, 1963. ⁷ N. K. Richtmyer, J. Am. Chem. Soc., v. 56, 1633 (1934). ⁸ S. G. Stanimirovic, D. L. Stanimirovic, Glasnik hemijskog drustva, v. 28, 167 (1963). ⁹ R. Tschesche, K. Struckmeyer, G. Wulff, Chem. Ber., B. 104, 3567 (1971). ¹⁰ М. И. Горяев, И. Плива, Методы исследования эфирных масел, Алма-Ата, 1962.