Доклады Академии Наук СССР 1950. Том LXXI, № 1

БИОХИМИЯ

Ш. А. КАРАПЕТЯН

ДИНАМИКА ПРЕВРАЩЕНИЯ АЛКАЛОИДОВ БЕЗВРЕМЕННИКА

(Представлено академиком С. С. Наметкиным 15 XII 1949)

А. А. Беэр и др. (¹), изучая химический состав смеси алкалоидов, выделенных из клубнелуковиц осеннего безвременника (Colchicum speciosum Stev.), открыли новый, неизвестный алкалоид, названный колхицерином, подробное изучение физико-химических свойств которого было произведено А. А. Беэром (²).

В своей статье (1) авторы отмечают, что молодые луковицы, собранные весной, в период плодоношения содержат колхицин, а старые луковицы, собранные осенью или ранней весной, в начале вегетации

содержат колхицерин.

Не имея других сведений о содержании и возможных взаимопревращениях колхицина и колхицерина, мы исследовали состав алкалоидов в разные периоды вегетации безвременника, охватив полный го-

довой цикл развития растения.

Наше исследование установило динамику образования колхицерина из колхицина в процессе вегетации и экспериментально подтвердило, что колхицерин появляется в росте и развитии луковиц, а не образуется при переработке, как это имеет место для колхицеина.

Сырье и методика работы

Для исследования применялись свежевыкопанные клубнелуковицы Colchicum speciosum Stev., дико произрастающие в районе Красной Поляны (Сев. Кавказ), хранившиеся до переработки от 1 часа до нескольких дней. Для основных сравнительных опытов луковицы выкапывались с одной и той же делянки.

Для каждого опыта бралось от 1 до 25 кг луковиц, измельчавшихся на терке или мясорубке; сок отжимался в течение 1—2 час. на прессе.

Методика извлечения смеси алкалоидов и перекристаллизации, описанная ранее (¹), была нами несколько улучшена. Быстро и хорошо высушенный в вакууме продукт приобретает очень тонкую «пенистую» структуру и полностью, без осадка растворяется при комнатной температуре в 2-кратном количестве безводного, тщательно очищенного и высушенного этилацетата. Через 10—30 мин. без охлаждения начинают выпадать кристаллы, выход которых после фильтрации, промывки и вакуум-сушки доходит до 90%. Мы брали на кристаллизацию 1—3 г вещества, получая 0,5—2,5 г кристаллов, не дававших окраски с раствором хлорного железа (отсутствие колхицеина и 2-окси-6-метокси бензойной кислоты) и представлявших (после повторной кристаллизации) по анализу совершенно чистый продукт с константами, соответствующими литературным данным (¹, ²).

Экспериментальная часть

Попутно с решением основной задачи о динамике накопления колхицерина, мы поставили серию опытов, имевших целью исследовать влияние различных условий переработки луковиц на состав получающихся алкалоидов. Дополнительно мы пытались в лабораторных условиях превратить колхицин в колхицерин и обратно воздействием нагревания, настаивания с соком старых луковиц и других «технологических факторов». Ни в одном случае нам не удалось наблюдать такого превращения.

Таблица 1

HRTHIAGAN A MI					
Характеристика луковиц	Условия переработки	Т. пл. алкало- идов в °С			
100 EL 11X &	make a series of the series of	13.7			
Молодые, весенние, апрель	Крупно нарезанные луковицы залиты хлороформом. Настаивание 24 часа на холоду Контроль—обычная методика	142 142—145			
Молодые, летние, июнь	ны на сутки				
Старые, ссениие, сентиябрь	Свежевыкопанные, ускоренная переработка; измельчение, отжатие сока, заливка хлороформом— 10 мин. Сульфитация мезги и сока $(0.1-0.3\%)$ 0 H_2SO_3 и Na_2SO_3 0 в течение $4-24$ час. Контроль—обычная методика	184—187 184—185 184—185			
THE WAR WITH A PERSON OF THE PARTY OF THE PA	A STATE OF THE STA				

Приведенный в табл. 1 материал позволяет заключить, что колхицерин действительно содержится в луковицах, а не образуется при

переработке.

Основные опыты по динамике накопления колхицерина проводились в строго одинаковых условиях: на другой же день после выкопки луковицы измельчались, сок немедленно отжимался и поступал на экстракцию. Жмых после отжатия сока заливался водой и обрабатывался аналогично после суточного настаивания.

Сок весенне-летних, молодых луковиц содержит большое количество крахмала и поверхностно-активных веществ, что приводит при взбалтывании сока с хлороформом к образованию очень стойкой эмульсии. Поэтому экстракцию алкалоидов мы проводили либо 5-минутным кипячением хлороформа с соком, либо из предварительно скоагулированного при 80° и декантированного сока (при этом алкалоиды остаются в растворе).

Пользуясь значительно худшей растворимостью колхицерина в воде, мы грубо разделяли в процессе извлечения смесь алкалоидов на две фракции, разнящиеся по содержанию колхицерина.

Приводим в табл. 2 основные результаты опытов.

Как видно из приведенных данных, колхицин в чистом виде содержится в луковицах только ранней весной до периода массового созревания семян, а не во время созревания семян, как отмечалось ранее (1).

С началом периода созревания семян совпадает появление в луковицах колхицерина, количество которого вначале медленно, а затем быстро повышается, и к моменту ухода луковиц на летний покой (июль — август) колхицин полностью превращается в колхицерин.

Все остальные периоды, начиная с августа и кончая маем следую. щего года (полное отмирание старых луковиц), взрослые луковицы

содержат только колхицерин.

Характеристика периода вегетации	Дата сбора луковиц		Фракция и ее количество в ⁰ / ₀ от общего	Т. пл. однажды перекристаллизованых кристальнов в °C	Примерны т состав кристал- лов
Осенний, цветение	25 VIII 5 IX 15 IX 25 IX	Старые » »	=	$ \begin{array}{c} 184 - 185 \\ 184 - 185 \\ 184 - 185 \\ 184 - 185 \end{array} $	Колхицерин
Ранневесенний, на- чало вегетации. Старые луковицы начинают отмирать	$ \begin{cases} 25 & \text{IV} \\ 27 & \text{IV} \end{cases} $ $ 29 & \text{IV} $	Молодые » { Молодые { Старые		$\left. \begin{array}{c} 145 - 150 \\ 143 \\ 132 - 142 \\ 162 - 178 \end{array} \right\}$	Колхиц и н Колхицерин
	6 V	{ Молодые Старые	=	142—145 172—176	олхицин Колхицерин
Amilian, ecodes	11 V	{ Молодые Старые	$ \begin{cases} 1 - 80\% \\ 2 - 20\% \\ - \end{cases} $	146—148 173—178 180—183	10—20% кол- хицерина Колхицерин
Пожелтение семян- ных коробочек	18 V	{ Молодые Старые	1-80% 2-20%	149—155) 183—184 } 179—182	20—30% кол- хицерина Колхицерин
Массовое пожелте- ние коробочек, со- зревание семян.	{ 2 VI	Молодые	$\begin{bmatrix} 1-85\% \\ 2-15\% \end{bmatrix}$	151—166) 182—184)	30—40°/ ₀ кол- хицерина
Старые луковицы отмерли	(6 VI	»	-	162—176,5	60—70°/ ₀ кол- хицерина
Полное отмирание наземной части	20 VI	*	$\begin{cases} 1-80\% \\ 2-20\% \end{cases}$	162—179 181—184	80—90°/ ₀ кол- хицерина
Осенний, цветение	Сентябрь	Старые		181—185	Колхицерин

Автор приносит благодарность Ю. П. Чижову, принимавшему активное участие в экспериментальной части работы, и А. А. Беэру, любезно выполнившему анализы алкалоидов.

Поступило 30 XI 1949

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ А. А. Беэр, Ш. А. Карапетян, А. И. Колесников и Д. П. Снегирев, ДАН, **67**, № 5 (1949). ² А. А. Беэр, Д**А**Н, **69**, № 3 (1949).