

С. В. ДУРМИШИДЗЕ

4-ГАЛЛОКАТЕХИН В СОСТАВЕ ДУБИЛЬНЫХ ВЕЩЕСТВ ВИНОГРАДА

(Представлено академиком А. И. Опариным 13 II 1951)

В предыдущем сообщении было показано, что *d*-катехин является существенным компонентом дубильных веществ виноградной лозы (1). Для выделения *d*-катехина был применен метод фракционного осаждения таннина в виде солей; *d*-катехин идентифицировался при помощи основного уксуснокислого свинца.

Дальнейшее исследование показало, что кристаллический компонент содержится и в осадке аморфного таннина, полученного нейтральным уксуснокислым свинцом. В этом случае был применен следующий метод выделения кристаллического компонента таннидов виноградной лозы.

10 г аморфного таннина растворяли в 3 л дистиллированной воды и добавляли к нему 10% раствор нейтрального уксуснокислого свинца до полноты осаждения. Осадок отделяли путем центрифугирования, промывали водой и растворяли в малом количестве 10% раствора серной кислоты. Выпавший сернокислый свинец удаляли центрифугированием и таннин из раствора экстрагировали трижды уксуснокислым эфиром в делительной воронке. Затем этилацетатную вытяжку выпаривали досуха в присутствии углекислого газа в вакууме при уменьшенном давлении.

Полученный препарат растворяли в воде и половину растворенного таннина вновь осаждали нейтральным уксуснокислым свинцом. Свинцовый осадок для выделения таннина обрабатывали так же, как описано выше. 3,5 г аморфного таннина, полученного таким путем, растворяли в 700 мл дистиллированной воды и обрабатывали 10 мл 15% нейтрального уксуснокислого свинца. Выпавший осадок отцентрифугировали и промывали водой. К остатку добавляли 30 мл воды, 4 мл 10% серной кислоты и образовавшийся сульфат свинца отделяли центрифугированием. Из раствора таннин экстрагировали три раза по 60 мл этилацетатом в делительной воронке. Этилацетатную вытяжку выпаривали в вакууме при 40° под CO₂. Остаток высушивали при 50° в вакууме и взвешивали. Получен 1 г кристаллической массы розоватого цвета.

В отличие от исходного препарата, этот таннин характеризовался высоким содержанием пирогалловых гидроксидов. Если в начале опыта рядовые (1, 2, 3) OH составили 7,8%, то в нашем препарате количество пирогалловых гидроксидов достигло 14%. По вычислению, в галлокатехине должно быть 16,66% (1, 2, 3) OH. Особо нужно отметить, что полученное вещество не содержало пирокатехиновых гидроксидов, определение которых производилось по А. Курсанову и М. Запрометову (2).

Увеличилось также флороглюциновое число: вместо 12,1% в исходном таннине оно составило 30,8% в полученном препарате. Продукт конденсации исследуемого вещества с 50% KOH при 180—190° дает

флороглюцин. Вещество растворяется в спирте, ацетоне, эфире и не растворяется в хлороформе и бензине.

Изменилась также оптическая активность. Исходное аморфное дубильное вещество было правовращающее, а полученный препарат в водно-ацетоновом растворе вращал плоскость поляризации влево: $[\alpha]_D^{21} = -50^\circ$.

Для выяснения присутствия галловой кислоты в препарате водный раствор его экстрагировался серным эфиром. Эфирная вытяжка после выпаривания не показала качественных реакций на галловую кислоту. Отрицательные показатели на галловую кислоту были получены и после кислотного (5% H_2SO_4) гидролиза.

Дальнейшее очищение препарата химическим путем нам не удалось; при каждом выделении часть танина окислялась и кристаллическая масса всегда была более или менее окрашена. Из водного раствора в присутствии окисленной части вещество долго не кристаллизовалось. Для окончательного суждения о химической природе выделенного вещества мы получили ацетильное производное. Ацетильное производное, после неоднократных перекристаллизаций из метилового спирта, было выделено в виде мелких кристаллов с точкой плавления $195-200^\circ$. Общий вид этих кристаллов представлен на рис. 1.

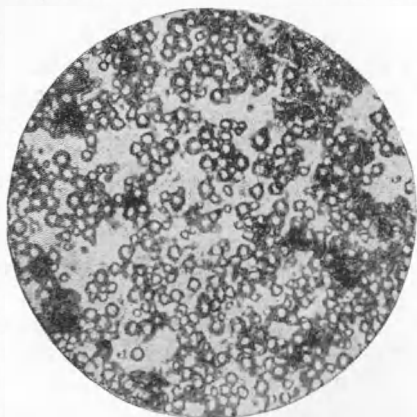


Рис. 1

На рис. 2 показаны для сравнения кристаллы ацетильного производного *d*-катехина. Ацетильное производное выделенного вещества тоже показывает вращение влево: $[\alpha]_D^{21} = -14^\circ$.

Кристаллооптическое исследование показало, что кристаллы ацетильного производного имеют характер очень мелких изометрических зерен и принадлежат, судя по их изотропности, к кубической сингонии. Определение показателей преломления затрудняется растворимостью вещества в некоторых иммерсионных жидкостях. Показатель преломления, определенный помощью подобранных жидкостей, имеет величину, близкую к $1,550 \pm 0,003$.

При исследовании абсорбционного спектра ацетильного производного было установлено, что в спиртовом растворе максимум поглощения света соответствует длине волны, равной 271 мμ.

Нужно отметить, что катехины и их производные имеют один и тот же максимум поглощения света и $\lambda_{\text{макс}} = 271$ мμ характерно для галлокатехинов⁽³⁾.

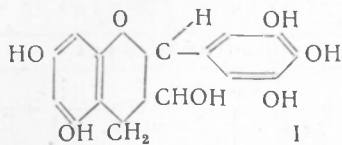
Элементарный анализ ацетильного производного дал следующие результаты:

Найдено %: C 58,17; H 4,73
 $\text{C}_{15}\text{H}_8\text{O}(\text{OCOCH}_3)_6$. Вычислено %: C 58,06; H 4,66

Сравнительно с катехинами это вещество содержит на одну группу больше гидроксила, что показало и метильное производное. Количество метоксильных групп определяли микрометодом.

Найдено %: OCH_3 41,41
 $\text{C}_{15}\text{H}_9\text{O}_2(\text{OCH}_3)_5$. Вычислено %: OCH_3 41,22

Все изложенное выше дает основание считать выделенное нами вещество *l*-галлокатехином (I):



свойства его совпадают с данными других авторов для *l*-галлокатехина (3).

l-галлокатехин был нами идентифицирован из листьев лозы и из косточек винограда сорта Саперави. Дубильные вещества из других частей виноградной лозы тоже давали все качественные реакции, характерные для *l*-галлокатехина. Из всех нами изученных препаратов было выделено с помощью нейтрального уксуснокислого свинца вращающее влево дубильное вещество, и во всех образцах танина количество пирогалловых гидроксиллов доходило до 10%.

Если судить по количеству пирогалловых гидроксиллов, дубильные вещества винограда содержат от 45 до 54% галлокатехина, хотя препаративным путем, как уже было показано, галлокатехин получается только в количестве 10% от исходного аморфного танина.

На примере чайного танина было показано, что вычисленное, исходя из химического состава, количество пирогалловых гидроксиллов (19,1%) хорошо согласуется с количеством их, полученным путем определения (18,9%) (4). Это дает основание решить и противоположную задачу: исходя из количества пирогалловых гидроксиллов, вычислить приблизительное количество ожидаемых компонентов.

В табл. 1 приведены количества галлокатехина в разных частях лозы сорта Саперави, вычисленные по следующему уравнению:

$$\% \text{ галлокатехина} = 6 \times (\% \text{ суммарных пирогалловых гидроксиллов} - \% \text{ пирогалловых гидроксиллов связанной галловой кислоты})$$

Как видно из этой таблицы, галлокатехины составляют около 50% дубильных веществ виноградной лозы. Подобные величины были получены и для сортов Ркацители и Мцване.

Однако, если все количество галлокатехина считать *l*-галлокатехином, то нельзя объяснить суммарный эффект вращения плоскости поляризации света для исходного аморфного препарата танина; для *d*-катехина $[\alpha]_D^{21} = +17,5^\circ$, для *l*-галлокатехина $[\alpha]_D^{20} = -60$, а для аморфного танина винограда $[\alpha]_D^{21} = +75^\circ$.

Очевидно, дубильные вещества винограда содержат не только *l*-галлокатехин, но и другие компоненты, содержащие пирогалловые гидроксиллы, но имеющие иные оптические активности, например, *dl*- или *d*-изомер галлокатехина.

Количество галлокатехинов существенно изменяется в период вегетации виноградной лозы. Результаты определения сезонных изменений галлокатехинов в косточках разных сортов винограда приведены в табл. 2.

Таблица 1

Содержание галлокатехина в разных частях виноградной лозы сорта Саперави (в % на сух. вес)

Исследуемый материал	Содержание галлокатехина	
	в дубильных веществах	в растительных материалах
Листья	46,4	0,93
Кожица	51,3	0,77
Гребни	53,3	2,13
Косточки	45,0	2,70

Таблица 2

Количество галлокатехинов в препаратах таннидов из косточек разных сортов винограда (в % на сух. вес)

Сорт винограда					
Саперави		Ркацители		Мцване	
июль	сентябрь	июль	сентябрь	июль	сентябрь
21,5	45,0	27,8	52,4	23,3	53,2

Как видно из этих данных, количество галлокатехинов в косточках в период созревания винограда увеличивается в 2—2,5 раза, т. е. наблюдается обратная картина по сравнению с *d*-катехином, количество

которого при созревании винограда почти в 3 раза уменьшается (¹). Сопоставление изменения количества *d*-катехина и галлокатехинов наводит на мысль, что галлокатехины могут образоваться и путем окисления катехинов, подобно превращению дифенолов в трифенолы (⁵). Если допустить, что *d*-катехин и галлокатехины винограда образуются из одного и того же источника, то нужно заключить, что превращение дубильных веществ в процессе созревания винограда характеризуется накоплением более окисленных продуктов.

Разное поведение катехиновых компонентов дубильных веществ виноградной лозы в период вегетации указывает, повидимому, и на их разную биологическую роль в жизни виноградного растения.

Открытие *l*-галлокатехина еще больше укрепляет генетическую

связь между антоцианами и дубильными веществами; может быть, энидин винограда является продуктом превращения галлокатехина в виноградной лозе.

Идентификация *l*-галлокатехина из дубильного комплекса винограда показывает, что танниды виноградной лозы представляют собой смесь катехинов и галлокатехинов. А изучение их превращения в период вегетации указывает, что составные компоненты дубильных веществ обладают значительной физиологической активностью.

Работа продолжается с целью идентификации и изучения других компонентов дубильных веществ виноградной лозы.

Институт виноградарства и виноделия
Академии наук Груз.ССР

Поступило
12 II 1951

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ С. Дурмишидзе, ДАН, 73, № 5 (1950). ² А. Курсанов и М. Запрометов, Биохимия, 14, 467 (1949). ³ A. Bradfield and M. Penney, Journ. Chem. Soc., 32, 2249 (1948). ⁴ М. Запрометов, Биохимия, 15, 137 (1950). ⁵ U. Mason, Journ. Biol. Chem., 181, 803 (1949).