

С. В. ДУРМИШИДЗЕ и Н. Н. НУЦУБИДЗЕ

ХРОМАТОГРАФИЧЕСКИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ ДУБИЛЬНЫХ ВЕЩЕСТВ ВИНОГРАДНОЙ ЛОЗЫ

(Представлено академиком А. И. Опариным 1 IV 1954)

Дубильные вещества виноградной лозы до последнего времени оставались почти не изученными. Лишь недавно были открыты в составе дубильных веществ винограда *d*-катехин, *l*-галлокатехин и *d*-катехингаллат (¹, ²). При обсуждении результатов этих исследований одним из нас было высказано мнение, что таннины винограда должны содержать также и другие изомеры катехинов, галлокатехинов и их галлатов. Дальнейшее исследование дубильных веществ виноградной лозы нами было проведено при помощи хроматографии.

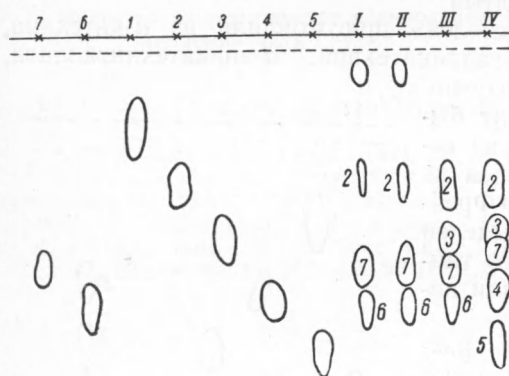


Рис. 1. Хроматограмма дубильных веществ листьев винограда. I—*l*-галлокатехин; 2—*dl*-галлокатехин; 3—*dl*-катехин; 4—*d*-катехин; 5—*d*-эпикатехингаллат; 6—кверцетин; 7—кверцитрин, I—период цветения, II—период формирования ягод, III—начало созревания, IV—полная зрелость

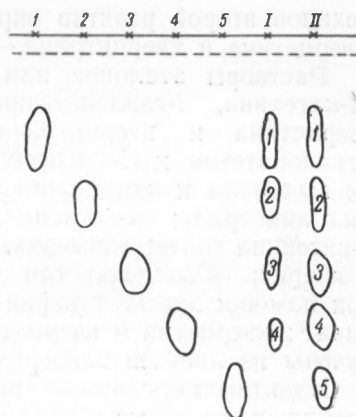


Рис. 2. Хроматограммы дубильных веществ гребней (I) и семян (II) винограда. Обозначения те же, что на рис. 1

Метод распределительной хроматографии в последнее время нашел широкое применение в изучении дубильных веществ чая (³⁻⁶). Исходя из работ, посвященных изучению химической природы таннидов чайного растения, нами были экспериментально подобраны и уточнены условия хроматографирования таннидов винограда. В качестве растворителя мы применяли смеси *n*-бутилового спирта, уксусной кислоты (ледяной) и воды (дистиллированной) в соотношении 4:1:3. В качестве проявителя пользовались 1% раствором железных квасцов и раствором ванилина (100 мг на 10 мл) в HCl. Последний реактив успешно применяется М. Н. Запрометовым (в лаборатории А. Л. Курсанова) при проявлении хроматограмм дубильных веществ чая.

При хроматографировании мы применяли хроматографическую бумагу № 4 ленинградской бумажной фабрики им. Володарского. В качестве камер пользовались цилиндрами высотой 60 см и диаметром 20 см. Растворители помещали в ванночке, закрепляемой внутри камеры. При получении одномерных нисходящих хроматограмм листья бумаги резали вдоль, полосами шириной 12—18 см. Раствор исследуемого вещества наносили каплями на расстоянии 6 см от конца бумаги с соблюдением интервала между пятнами 1,5—2 см. Хроматографическая бумага закреплялась в ванночке стеклянным держателем, и цилиндры закрывались стеклом герметически. Хроматографирование проводилось при температуре +15°.

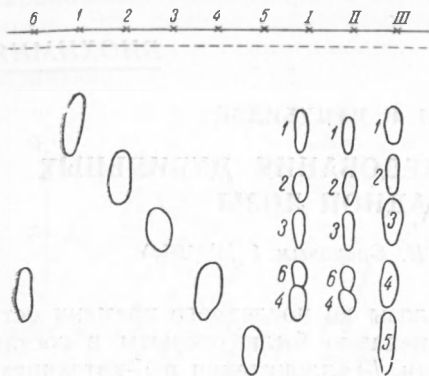


Рис. 3. Хроматограммы дубильных веществ кожицы винограда. Обозначения те же. I — период формирования ягод, II — начало созревания, III — полная зрелость

После прохождения растворителем должного расстояния хроматограмму просушивали при комнатной температуре и проявляли опрыскиванием раствором железных квасцов или ванилина. С первым реактивом катехины дают зеленую окраску, а галлокатехины — сине-фиолетовую. При действии катехинов и галлока-

техинов второй реактив окрашивается в красный цвет, а при действии кверцетина и кверцитрина — в желтый.

Растворы эталонов или «свидетелей» приготавливали из *d*-катехина, *dl*-катехина, *l*-галлокатехина, *dl*-галлокатехина, *d*-эпикатехингаллата, кверцетина и кверцитрина. *d*-катехин, *l*-галлокатехин и *d*-эпикатехингаллат были выделены и идентифицированы из семян винограда; *dl*-катехин получался из *d*-катехина путем эпимеризации по Фрейденбергу; *dl*-галлокатехин был выделен при помощи хроматографии чайного таннина*; кверцетин и кверцитрин были получены из листьев винограда.

Идентифицированные вещества растворялись по 80 мг сперва в 2 мл этилового спирта, а затем в 8 мл воды. Исследуемые дубильные вещества были получены из семян, кожицы и гребней винограда, а также из листьев, побегов и корней виноградной лозы сорта Саперави. Листья и гребни заранее обрабатывались бензолом для удаления хлорофилла. Дубильные вещества растительного материала экстрагировали ацетоном при комнатной температуре. Ацетоновый раствор фильтровали через стеклянный фильтр № 2 и выпаривали в вакууме при 50°. Остаток растворяли в этиловом спирте (2 мл), разбавляя затем водой (до 10 мл).

Результаты хроматографирования дубильных веществ листьев, гребней, семян, кожицы, побегов и корней винограда приведены на рис. 1, 2, 3, 4.

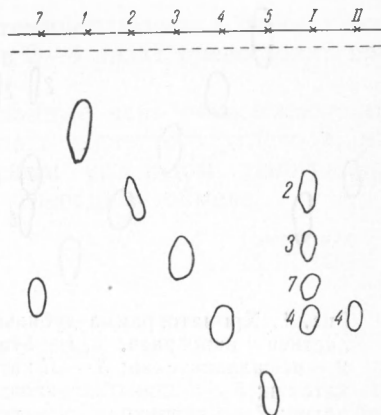


Рис. 4. Хроматограммы дубильных веществ побегов (I) и корней (II) винограда. Обозначения те же

* Пользуясь случаем, приносим благодарность М. Н. Запрометову за содействие в выполнении хроматографии дубильных веществ винограда.

Из рассмотрения представленных хроматограмм можно сделать следующие выводы. Методом распределительной хроматографии обнаружены в период зрелости во всех частях винограда *l*-галлокатехин, *dl*-галлокатехин, *dl*-катехин и *d*-эпикатехингаллат. Последнее соединение отсутствует в нашем образце гребней. В период полной зрелости в листьях винограда имеются все вышеупомянутые компоненты дубильных веществ винограда. В побегах виноградного растения содержится *dl*-галлокатехин, *dl*-катехин, *d*-катехин и кверцитрин. В корнях из катехинов и галлокатехинов обнаруживается только *d*-катехин.

В процессе вегетации дубильные вещества претерпевают значительные изменения; в фазах цветения и формирования ягод в листьях винограда имеется лишь *dl*-галлокатехин, в начале созревания появляется *dl*-катехин, а в период полной зрелости в листьях винограда обнаруживаются все пять компонентов дубильных веществ винограда; на рис. 4 пятно *l*-галлокатехина отсутствует, но вместо этого предполагаемого компонента листья всегда дают линию галлокатехинов. *d*-эпикатехингаллат в кожице винограда появляется лишь в период полной зрелости.

Все органы виноградного растения при хроматографировании таннидов дают сплошные линии, окрашивающиеся ванилином в красный цвет. При их проявлении раствором железных квасцов образуются две разноокрашенные части. Это показывает, что в дубильных веществах винограда, кроме вышеупомянутых компонентов, содержатся и продукты их превращения.

При помощи распределительной хроматографии впервые были открыты в составе дубильных веществ винограда *dl*-галлокатехин, *dl*-катехин и *d*-эпикатехингаллат.

Институт виноградарства и виноделия
Академии наук Груз.ССР

Поступило
5 III 1954

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ С. В. Дурмишидзе, ДАН, 73, № 5 (1950); 77, № 5 (1951). ² С. В. Дурмишидзе, Дубильные вещества и антоцианы винограда и вина, Автореферат диссертации, М., 1952. ³ E. Roberts, D. Wood, Biochem. J., 49, 414 (1951). ⁴ G. Barton, R. Evans, J. Gardner, Nature, 170, 4319, 249 (1952). ⁵ R. Paris, Bull. de la Soc. Chim. Biol., 34, 767 (1952). ⁶ М. Н. Запрометов, Биохимия, 17, № 1—2, 97 (1952).