



УДК 547.972.02+582.632

НОВЫЙ ПТЕРОКАРПАН В КОРНЯХ КРАСНОГО КЛЕВЕРА
(*TRIFOLIUM PRATENSE*)

Фрайштат П. Д., Поправко С. А., Вульфсон Н. С.

Институт биоорганической химии им. М. М. Шемякина
Академии наук СССР, Москва

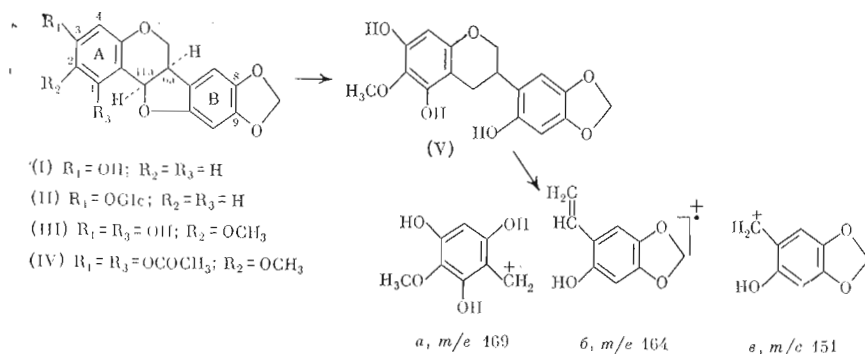
Птерокарпаны являются активными метаболитами бобовых растений, играющими важную роль в их устойчивости к неблагоприятным факторам внешней среды, в том числе к грибным заболеваниям [1, 2]. Из корней изучаемого нами вида клевера красного Хиеталой [3] было выделено и идентифицировано одно из соединений этого типа — трифолиризин (I), а позже нами [4] — его агликон — инермин (II). Оба соединения проявляют высокую антифунгальную активность.

При дальнейшем исследовании метанольных экстрактов корней клевера мы выделили еще одно кристаллическое соединение птерокарпановой природы (III) с т. пл. 132–134°С (из метанола), которое, по данным масс-спектрометрии высокого разрешения, имеет суммарную формулу $C_{17}H_{14}O_7$ (измерено M^+ 330,0726, вычислено 330,0734).

Это соединение обладает характерным для птерокарпанов УФ-спектром ($\lambda_{\text{макс}}$ 302 нм, $\lg \epsilon$ 4,48). При действии уксусного ангидрида в пиридине дает диацетат (IV), в ПМР-спектре которого, снятого в $(C^2H_5)_2CO$, помимо двух трехпротонных синглетных пиков CH_3CO -групп при δ 2,30 м.д. имеются сигналы протонов одной CH_3O (3,8 м.д.) и $-OCH_2O$ -групп (5,96 м.д., д, J 2). Остальные протоны образуют две группы сигналов, одна из которых представлена тремя сигналами ароматических протонов при δ 6,44 (1H, с, 10-H), 6,92 (1H, с, 4-H) и 7,18 м.д. (1H, с, 7-H), а вторая — сигналами четырех протонов при δ 5,56 (1H, д, J 6, 11a-H), 4,38 (1H, м, 6a-H) и 3,77 м.д. (2H, м, 6-H), которые образуют систему, характерную для протонов при углеродных атомах 6a и 11a [5].

Отсутствие в слабом поле сигналов протонов, расположенных в *o*-положении ароматического кольца, указывает на то, что имеющаяся в молекуле метилendioксигруппа может занимать в кольце В лишь положение 8,9. Ее присутствие именно в этой части молекулы, а не в кольце А, следует также из данных масс-спектрометрии высокого разрешения продукта восстановительной дециклизации (V) соединения (III) над 10% Pd/C в растворе уксусной кислоты при 20°С. В масс-спектре этого соединения наряду с молекулярным ионом (измерено M^+ 332,0896, вычислено для $C_{17}H_{16}O_7$ M^+ 332,0898) хорошо выявлены интенсивные пики ионов с m/e (а) 169, (б) 164, (в) 151, имеющих состав $C_8H_9O_4$, $C_9H_8O_3$ и $C_8H_7O_3$ соответственно и образованных фрагментами колец А и В.

Метоксильная группа, судя по интенсивному выбросу CH_3 из молекулярного иона, находится при $C_{(2)}$, а отсутствие слабополюсного сигнала при



δ 7,4–7,5 м.д., характерного для протона при С1, в спектре ацетата, снятом в растворе C^2HCl_3 , указывает на то, что положение при С1 в кольце А замещено. Поскольку все ранее выделенные птерокарпаны имели заместители в положении С3, можно было ожидать, что вторая гидроксильная группа находится в этом положении. Действительно, химический сдвиг однопротонного сигнала к δ 7,18 м.д. после ацетилирования хорошо согласуется с расположением единственного протона кольца А при С4 [6].

Из полученных данных вытекает, что выделенное соединение является 1,3-диокси-2-метокси-8,9-метиленидиоксиптерокарпаном (III). Поскольку выделенный птерокарпан оказался левовращающим изомером ($[\alpha]_D^{20} -240^\circ$, с 0,5 MeOH), то, согласно работе [7], это определяет его 6aR, 11aR-абсолютную конфигурацию. КД (с 0,1, MeOH): $\epsilon_{309} +0,23$; $\epsilon_{286} -0,21$; $\epsilon_{237} -0,82$; $\epsilon_{210} -2,75$; $\epsilon_{199} +0,62$.

Соединение (III) выделено из природного источника впервые и названо нами трифолианом. Содержание его в корнях красного клевера составляет около 3 мкг/г свежих тканей.

До настоящего времени не было выделено ни одного природного птерокарпана с подобным расположением заместителей в кольце А.

ЛИТЕРАТУРА

1. Smith D. G., McInnes A. G., Higgins V. J., Millar R. L. (1971) *Physiol. Plant Pathol.*, **1**, 41–44.
2. Sims J. J., Keen N. T., Honwad V. K. (1972) *Phytochemistry*, **11**, 827–831.
3. Hietala P. K. (1960) *Ann. Acad. Sci. Fennicae, Series A II Chemica*, **100**, 54–62.
4. Поправко С. А., Садовская В. Л., Фрайштат П. Д., Хромова Л. М. (1973) в кн.: Прикладная ботаника и интродукция растений, с. 128, «Наука», М.
5. Pachler K. G. R., Underwood W. G. E. (1967) *Tetrahedron*, **23**, 1817–1823.
6. Pelter A., Amenechi P. I. (1969) *J. Chem. Soc. (C)*, 887–896.
7. Ito S., Fujise J., Mori A. (1965) *Chem. Commun.*, 595–602.

Поступило в редакцию
2.VIII.1979

A NEW PTEROCARPAN FROM THE *TRIFOLIUM PRATENSE* RED CLOVER ROOTS

FRAISHTAT P. D., POPRAVKO S. A., WULFSON N. S.

*M. M. Shemyakin Institute of Bioorganic Chemistry,
Academy of Sciences of the USSR, Moscow*

Trifolian, a new pterocarpan isolated from the methanolic extracts of red clover roots (*Trifolium pratense*), was found to have a structure of (6aR, 11aR)-1,3-dihydroxy-2-methoxy-8,9-methylenedioxypterocarpan.