

## ПОЛНЫЙ СИНТЕЗ ПРИРОДНОГО ФЕНОЛГЛИКОЗИДА САЛИЦИЛОИЛ-САЛИЦИНА И ЕГО АНАЛОГА САЛИЦИЛОИЛ-САЛИРЕПИНА

Степанова Е.В., Белянин М.Л.

ГОУ ВПО «Национальный исследовательский Томский политехнический университет»,  
Томск, e-mail: eline\_m@mail.ru

В данной работе впервые осуществлен первый химический синтез природного фенолгликозида салицилоил-салицина, представляющего из себя сложный эфир салицина и салициловой кислоты, являющегося одним из наиболее перспективных соединений для изучения биологической активности. Также впервые был синтезирован фенолгликозид похожей структуры, салицилоил-салирепин, содержащий остаток салирепина и салициловой кислоты, ранее не описанный в литературе и не обнаруженный в растениях. Был проведен фитохимический анализ растения *Populus tremula* (осина обыкновенная) на наличие данных соединений. Было подтверждено наличие салицилоил-салицина, а также впервые обнаружен салицилоил-салирепин, ранее не найденный в природе. Нами впервые был получен природный фенолгликозид салицилоил-салицин 7, а также его аналог, салицилоил-салирепин 6, обладающий потенциальной биологической активностью. Количественное определение гликозида 6 в экстракте коры осины было проведено методом ВЭЖХ с использованием в качестве внутреннего стандарта резорцина. Содержание гликозида 6 составило  $9 \pm 3\%$  в экстракте коры осины или в среднем 0,41% в пересчете на воздушно-сухую кору.

**Ключевые слова:** природные гликозиды, ацилпроизводные фенолгликозидов, гликозилирование, салицилоил-салицин, салицилоил-салирепин

## TOTAL SYNTHESIS OF NATURAL PHENOLGLYCOSIDE SALICYLOYL-SALICINE AND ITS ANALOG SALICYLOYL-SALIREPIN

Stepanova E.V., Belyanin M.L.

National Research Tomsk Polytechnic University, Tomsk, e-mail: eline\_m@mail.ru

Phenolglycosides of the family *Salicaceae* is widespread and diverse class of compounds. These substances are of great interest for medicinal chemistry and phytochemistry due to their biological activity. We report the first total chemical synthesis of natural phenolglycoside salicyloyl-salicin, consist of salicin- and salicylic acid moiety. The resulted substance is identical to natural sample according to its physico-chemical properties described in literature. We have also obtained by synthetic means phenolglycoside of similar structure – salicyloyl-salirepin, consist of salirepin- and salicylic acid moiety. Salicyloyl-salirepin had not been report in literature to date and had not been found in natural sources. We report phytochemical study of chemical constituent of *Populus tremula* on the presence of these glycosides. We confirm the presence of salicyloyl-salicin and also report the first detection of salicyloyl-salirepin in the bark of *Populus tremula*. Thus, we first obtained was natural fenolglykozid salicyloyl-7 salicin and its analog, salicyloyl-6 salirepin having potential biological activity. Quantitative determination of glycoside 6 aspen bark extract was conducted by HPLC using an internal standard resorcinol. 6 glycoside content was  $9 \pm 3\%$  aspen bark extract or 0,41% on average based on the air-dried bark.

**Keywords:** natural glycosides, acyl-derivative of phenolglycosides, glycosylation, salicyloyl-salicin, salicyloyl-salirepin

Фенолгликозиды широко распространены в растениях семейства *Salicaceae* (Ивовые). Фитопрепараты, изготовленные из различных частей растений семейства Ивовые [3], хорошо зарекомендовали себя при лечении целой гаммы заболеваний, таких как болезни легких, натуральная оспа, артрит, в народной медицине они используются как эффективные жаропонижающие и противовоспалительные средства [5]. Одним из наиболее распространенных соединений в растениях семейства Ивовые наряду с салицином и салирепозидом (2-(β-D-глюкопиранозилокси)-5-гидроксибензилбензоат) является салицилоил-салицин [8, 1]. Это соединение интересно с медицинской точки зрения, так как содержит остаток салициловой кислоты, которая, в свою очередь, обладает широким спектром биологической активности [6,7].

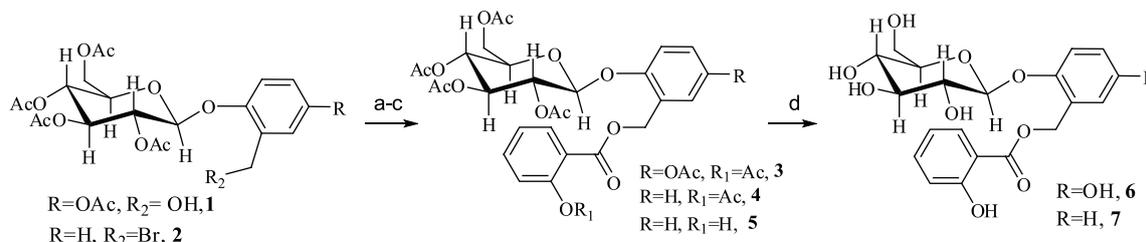
Таким образом, **цель данного исследования** заключается в разработке методик синтеза природного фенолгликозида салицилоил-салицина и его гидроксильного аналога – салицилоил-салирепина, а также выявление данных соединений в составе экстрактивных веществ коры осины.

### Результаты исследования и их обсуждение

Синтез осуществлялся следующим образом (схема). Гликозид **1** был получен согласно методике, описанной ранее [6], при гликозилировании ацетил-гентизинового альдегида с последующим восстановлением альдегидной группы до спиртовой. Гликозид **2** был получен при гликозилировании *орто*-крезола с последующим бромированием [2]. Свободная спиртовая группа гликозида **1** ацилировалась хлорангидридом

ацетилсалициловой кислоты с получением гликозида **3**. В случае гликозида **2** использовалась ацетилсалициловая кислота с получением соединения **4** или салициловая кислота с получением гликозида **5**. Примечательно, что последняя реакция была ранее осуществлена еще в 1959 в лаборатории Земплена [4]. Однако мы обнаружили несовпадение температуры плавления нашего соедине-

ния (93–94°C) и соединения, полученного Земплем (163°C). Структура нашего образца **5** была подтверждена методом ЯМР-спектроскопии, а чистота также подтверждена методами ВЭЖХ и ГХ-МС, в то время как в работе [4] приводится только элементный анализ поэтому, целесообразно полагать, что физико-химические характеристики нашего образца представлены более точно.



*Синтез салицилоил-салицина и салицилоил-салирепина<sup>a</sup>.*

<sup>a</sup> Реагенты и условия: (a) ацетил салицилоилхлорид, пиридин,  $CHCl_3$ , 24ч, RT; (b) ацетилсалициловая кислота,  $NaHCO_3$ , ДМФА, 24ч, RT; (c) салициловая кислота,  $NaHCO_3$ , ДМФА, 24 ч, RT; (d) 36%  $HCl$ ,  $CHCl_3$ ,  $EtOH$ , 30°C, 8 ч

Кроме того, недостатком методики Земплена является то, что ему так и не удалось получить целевой гликозид салицилоил-салицин **7**, так как при снятии защитных групп отщеплялся также остаток салициловой кислоты. Нам же успешно удалось провести селективное снятие ацетильных групп без существенного гидролиза сложноэфирной салицилоильной связи, и гликозид **7** был получен с довольно высоким выходом (75%). Также путем

снятия ацетильных групп в присутствии салицилоильной из полного ацетата **3** был получен салицилоил-салирепин **6** (выход 65%).

Исследование состава коры осины методами хроматомассспектрометрии, высокоэффективной жидкостной хроматографии и ТСХ в сравнении со стандартными образцами фенолгликозидов **6**, **7** показало наличие салицилоил-салицина и салицилоил-салирепина (рис. 1–3).

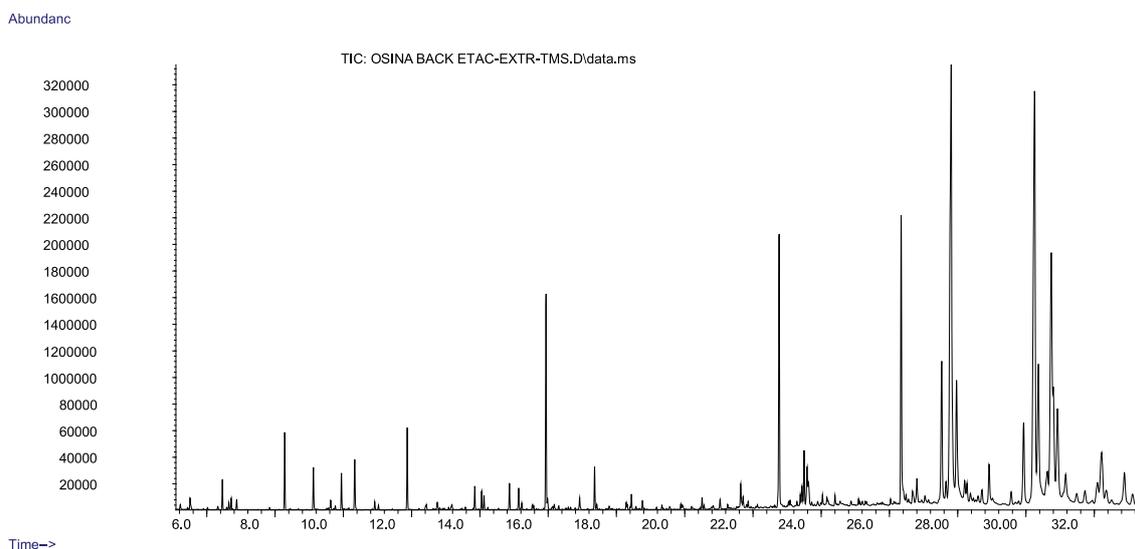


Рис. 1. Хроматограмма экстракта коры осины (в виде ТМС-производных) по общему ионному току

Адекватного хроматографического разделения салирепозида (одного из основных фенолгликозидов коры осины) и салицило-

ил-салицина **7** удалось достичь только при использовании ацетилированных производных (рис. 3). При разделении этой пары

фенолгликозидов в виде ТМС-производных наблюдалось очень близкое время удерживания – 27.757 мин (салицилоил-сали-

цин **7**) и 27.782 мин (салирепозид), что не позволило достоверно судить о наличии гликозида **7**.

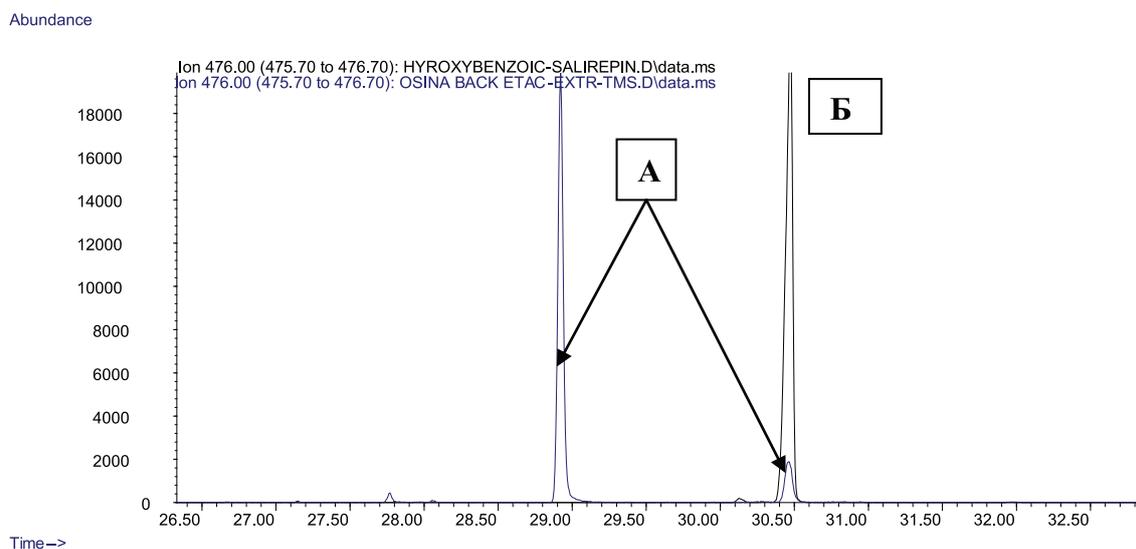


Рис. 2. Совмещенные хроматограммы экстракта коры осины (в виде ТМС-производных) по 476 иону (А) и ТМС-производное салицилоил-салирепина по 476 иону (Б)

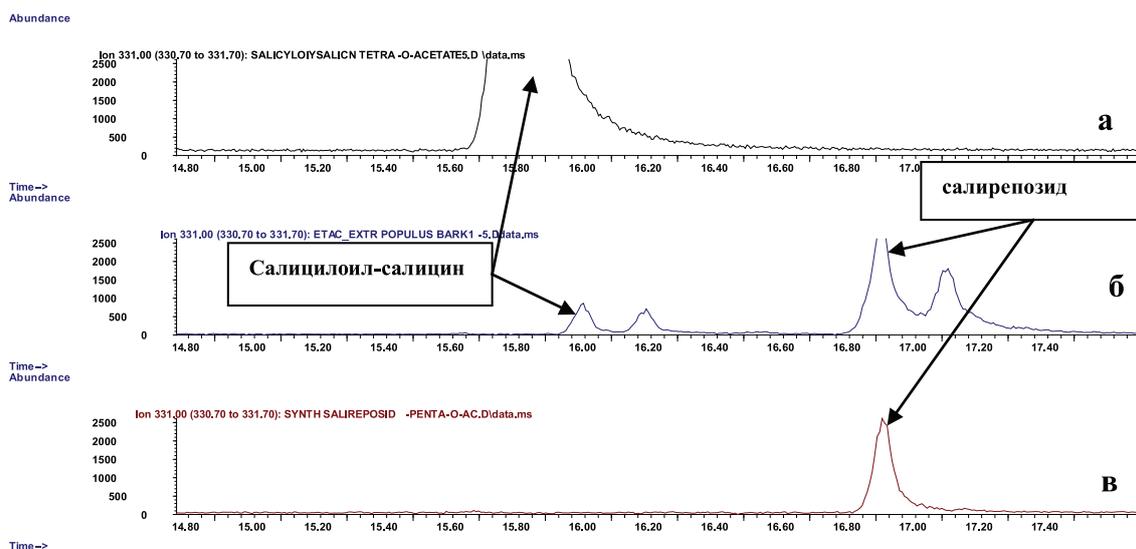


Рис. 3. а – хроматограмма стандарта – пента-О-ацетил-салицилоил-салицина по 331 иону; б – хроматограмма ацетилированного экстракта осины по 331 иону; в – хроматограмма пента-О-ацетилсалирепозиды по 331 иону

Таким образом, нами впервые был получен природный фенолгликозид салицилоил-салицин **7**, а также его аналог, салицилоил-салирепин **6**, обладающий потенциальной биологической активностью. Количественное определение гликозида **6** в экстракте коры осины было проведено методом ВЭЖХ с использованием в качестве внутреннего стандарта резорцина. Содержание гликозида **6** составило  $9 \pm 3\%$  в экстракте коры осины или в сред-

нем 0,41% в пересчете на воздушно-сухую кору.

Фенолгликозид **6** впервые обнаружен в коре осины. До настоящего момента это первый факт существования соединения такой структуры в растительных организмах.

#### Материалы и методы исследования

##### 1. Приборы и оборудование

Контроль за ходом реакции и чистотой полученных продуктов вели методом ТСХ

на пластинках Silufol-UV 254 и Kieselgel 60 F254. Детектирование пятен проводили в фильтрованном УФ-свете. В качестве элюента использовалась система бензол:этанол (10:1), хлороформ:этанол (4:1). ВЭЖХ – анализ проводился на жидкостном хроматографе Agilent Compact LC с колонкой 150×4.6 с неподвижной фазой Exlips Plus C-18 (5 мкм). Анализ проводили посредством градиентного элюирования смесью ацетонитрил–вода с добавлением 0,1% трифторуксусной кислоты как модификатора подвижной фазы. Условия градиента: 0% ацетонитрила при 0, 40 мин – до 20% ацетонитрила, 70 мин – до 40% ацетонитрила при скорости потока 1 мл/мин (А), и 0% ацетонитрила при 0, 20 мин – до 100% (Б). Проба в объеме 20 мкл. Детектирование осуществляли при 220 и 276 нм (салицилоил-салицин).

Газовую хроматографию с масс-детектированием проводили с использованием квадрупольного масс – детектора Agilent 5975 С и газового хроматографа Agilent 7890А. Энергия ионизации 70 эВ, температура ионного источника 230°C, квадруполь 150°C, испарителя – 280°C, интерфейса 290°C. Объем вводимой пробы 1 мкл при делении потока 1:5. Капиллярная колонка HP-1 MS 30 м×0,25 мм×0,25 мкм (Agilent). Диапазон сканирования масс – 33–600 а.е.м. Программирование температуры: 2 мин при 70°C, 70–315°C (10°C/мин), 15 мин при 315°C. Газ носитель – гелий, скорость потока 1 мл/мин. Дериватизацию осуществляли силилированием гексаметилдисилазаном в пиридине в присутствии трифторуксусной кислоты (получение ТМС-производных) и ацетилизацией в пиридине (получение полностью ацетилованных производных) по известным методикам [10].

Температуру плавления веществ определяли в капилляре с использованием MP50 Melting point system (Mettler toledo). УФ-спектры снимали на спектрофотометре СФ-102. ИК-спектры снимали на ИК-Фурье спектрометре Spectrum ВХ II в таблетках бромистого калия. <sup>1</sup>H и <sup>13</sup>C – ЯМР спектры снимали на приборе Bruker-300 ММХ (300 и 80 МГц).

**2. Растительный материал:** кора *Populus tremula* была собрана в окрестностях г. Томска в мае 2011 г.

**3. Выделение суммарной фракции фенолгликозидов.** Воздушно-сухую кору осины (50 г) измельчали до кусков размером 5–8 мм и экстрагировали кипящим 70% водным этанолом (3×200 мл) в течение 30 минут. После удаления основного количества этанола под уменьшенным давлением при 60°C остаток был суспендирован в 100 мл воды, экстрагирован однократно гексаном (50 мл) и этилаце-

татом (6×50 мл). После удаления этилацетата было получено 2,3 г остатка (4,6%).

**4. 2-(2,3,4,6-тетра-О-ацетил-β-D-глюкопиранозилокси)-5-ацетилоксибензил (2-ацетокси)бензоат (гексаацетат салицилоил-салирепина) (3).** К 0,2 моль гликозида **1**, растворенного в 1 мл сухого хлороформа, добавляли 0,22 ммоль ацетилсалицилоилхлорида и 0,26 ммоль пиридина. Реакционную массу выдерживали при н. у. в течение 24 ч, после чего добавляли 20 мл СНCl<sub>3</sub>, промывали раствор 0,1 М Н<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, насыщенный раствором Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, водой, сушили над Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> и отгоняли СНCl<sub>3</sub> под вакуумом. Остаток кристаллизовали из этилового спирта. Выход 50%. Т.пл. 103–104°C. УФ λ<sub>max</sub> (EtOH)/нм: 275. ИК (KBr, ν<sub>max</sub>/cm<sup>-1</sup>): 1748; 1641; 1604; 1498; 1369; 1214; 1190; 1034; 906; <sup>1</sup>H ЯМР (CDCl<sub>3</sub>, 300 MHz) δ: 2,02; 2,04; 2,07; 2,010; 2,17; 2,28 с (6×3H, COCH<sub>3</sub>); 3,81–3,85 м (1H, H-5'); 4,14 дд (1H, J = 2,1; 12,3 Гц, H-6'b); 4,24 дд (1H, J = 5,4; 12,3 Гц, H-6'a); 5,00 м (1H, H-1'); 5,13–5,18 м (1H, H-4); 5,23–5,36 м (4H, H-2', H-3', 2xH-7); 6,97 дд (1H, J = 2,7; 8,1 Гц, H-3); 7,08–7,13 м (3H, H-2, H-5, H-13); 7,30 т (1H, J = 7,5 Гц, H-11); 7,55 т (1H, J = 6,9 Гц H-12); 8,04 д (1H, J = 7,8 Гц, H-14), <sup>13</sup>C ЯМР (CDCl<sub>3</sub>, 75,5 MHz) δ: 20,6; 20,09 (6×CH<sub>3</sub>, COCH<sub>3</sub>); 61,2 (CH<sub>2</sub>, C6'); 61,9 (CH<sub>2</sub>, C-7); 68,3 (CH, C-4'); 71,0 (CH, C-2'); 72,1 (CH, C-3'); 72,6 (CH, C-5'); 99,8 (CH, C-1'); 117,5 (CH, C-2); 122,4 (2xCH, C-3, C-5); 122,8 (C, C-9); 123,9 (CH, C-13); 126,1 (CH, C-11); 128,0 (C, C-6); 131,9 (CH, C-14); 134,0 (CH, C-12); 146,1 (C, C-4); 150,2 (C, C-10); 151,4 (C, C-1); 164,0 (C = O, C-8), 169,3; 169,4; 169,6; 169,7; 170,2; 170,5 (6×C = O, COCH<sub>3</sub>).

**5. Ацилирование гликозида 2. Общая методика.** К 0,150 г (0,29 ммоль) гликозида **2**, добавляли 0,35 ммоль соответствующей кислоты, 0,35 ммоль гидрокарбоната натрия и 1 мл ДМФА. Перемешивали при 20°C 24 ч., после чего реакционную массу выливали в 5 мл воды и перемешивали до образования осадка. Осадок отфильтровывали и перекристаллизовывали из этилового спирта.

**5.1 2-(2,3,4,6-тетра-О-ацетил-β-D-глюкопиранозилокси)-бензил 2-ацетоксибензоат (пентаацетат салицилоил-салицина) (4)** был получен из ацетилсалициловой кислоты. Выход 65%, Т.пл. 81–82°C. УФ λ<sub>max</sub> (EtOH)/нм: 273. ИК (KBr, ν<sub>max</sub>/cm<sup>-1</sup>): 30445; 1755; 1608; 1376; 1235; 1072; 1045; 909; 756. <sup>1</sup>H ЯМР (CDCl<sub>3</sub>, 300 МГц) δ: 2,03; 2,04; 2,06; 2,09; 2,11 с (5×3H, COCH<sub>3</sub>); 3,83 м (1H, H-5'); 4,15 дд (1H, J = 1,9; 12,3 Гц, H-6'b); 4,25 дд (1H, J = 5,7; 12,3 Гц, H-6'a); 5,01–5,20 м (3H, H-1', H-4', H-7b); 5,25–5,30 м (3H, H-2', H-3', H-7a); 7,00 д (1H, J = 9,0 Гц, H-11); 7,03 м (2H, H-2,

H-4); 7,28 м (2H, H-3, H-13); 7,35 д (1H,  $J = 7,8$  Гц H-5); 7,52 тд (1H,  $J = 1,5, 7,6$  Гц, H-12); 8,05 дд (1H,  $J = 7,8, 1,5$  Гц, H-14).  $^{13}\text{C}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ , 75,5 МГц)  $\delta$ : 20,6 ( $5 \times \text{CH}_2$ ,  $\text{COCH}_3$ ); 61,6 ( $\text{CH}_2$ , C6'); 61,8 ( $\text{CH}_2$ , C-7); 68,2 ( $\text{CH}$ , C-4'); 70,9 ( $\text{CH}$ , C-2'); 71,9 ( $\text{CH}$ , C-3'); 72,6 ( $\text{CH}$ , C-5'); 99,3 ( $\text{CH}$ , C-1'); 116,1 ( $\text{CH}$ , C-2); 123,6 ( $\text{CH}$ , C-4); 123,7 (C, C-9); 123,8 ( $\text{CH}$ , C-13); 126,0 ( $\text{CH}$ , C-11); 129,5 (C, C-3); 129,7 ( $\text{CH}$ , C-5); 130,8 (C, C-6); 131,9 ( $\text{CH}$ , C-14); 133,9 ( $\text{CH}$ , C-12); 150,8 (C, C-10); 154,9 (C, C-1); 164,2 (C=O, C-8), 169,3; 170,1; 170,5 ( $4 \times \text{C} = \text{O}$ ,  $\text{COCH}_3$ ).

**5.2 2-(2,3,4,6-тетра-О-ацетил- $\beta$ -D-глюкопиранозилокси)-бензил 2-гидроксibenзоат (тетраацетатл салицилоил-салицина) (5)** был получен из салициловой кислоты. Выход 60%, Т.пл. 93–94°C лит. 163 [8]. УФ  $\lambda_{\text{max}}$  (EtOH)/ $\text{nm}$ : 235; 276; 302. ИК (KBr,  $\nu_{\text{max}}$ / $\text{cm}^{-1}$ ): 1754; 1681; 1487; 1236; 1083; 1047; 908; 762.  $^1\text{H}$  ЯМР ( $\text{CDCl}_3$ , 300 МГц)  $\delta$ : 2,03; 2,05; 2,06; 2,07 с ( $4 \times 3\text{H}$ ,  $\text{COCH}_3$ ); 3,85 м (1H, м, H-5'); 4,14 дд (1H,  $J = 2,1, 12,0$  Гц, H-6'b); 4,25 дд (1H,  $J = 5,1, 12,3$  Гц, H-6'a); 5,11 м (2H, H-4', H-2'); 5,28 м (3H,  $\text{CH}_2$ , H-7 H-3'); 5,41 д (1H,  $J = 12,9$  Гц, H-1'); 6,86 м (1H, H-13); 6,96 д (1H,  $J = 8,1$  Гц, H-11); 7,08 м (2H, H-2, H-4); 7,30 м (1H, H-3); 7,42 м (2H, H-5, H-12); 7,87 д (1H,  $J = 6,9$  Гц, H-14).  $^{13}\text{C}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ , 75,5 МГц)  $\delta$ : 20,5 ( $4 \times \text{CH}_2$ ,  $\text{COCH}_3$ ); 61,7 ( $2 \times \text{CH}_2$ , C6', C-7); 68,2 ( $\text{CH}$ , C-4'); 70,9 ( $\text{CH}$ , C-2'); 72,0 ( $\text{CH}$ , C-3'); 72,5 (C, C-5'); 99,1 ( $\text{CH}$ , C-1'); 112,3 (C, C-9); 115,6 ( $\text{CH}$ , C-2); 117,5 ( $\text{CH}$ , C-13); 119,1 ( $\text{CH}$ , C-11); 123,5 ( $\text{CH}$ , C-4); 125,5 (C, C-6); 129,4 ( $\text{CH}$ , C-5); 129,7 ( $\text{CH}$ , C-3); 129,9 ( $\text{CH}$ , C-14); 135,8 ( $\text{CH}$ , C-12); 154,4 (C, C-1); 161,6 (C, C-10); 169,2 (C=O, C-8), 169,3; 169,7; 170,2; 170,5 ( $4 \times \text{C} = \text{O}$ ,  $\text{COCH}_3$ ).

**6. Селективное снятие ацетильных групп. Общая методика.** К 0,15 ммоль гликозида, растворенного в смеси этанол-хлороформ в пропорции 1,5–0,5 мл было добавлено 0,5 мл 36% HCl. Реакционная масса выдерживалась при 30°C 8 ч (контроль ВЭЖХ), смесь растворителей выпаривалась под вакуумом (температура бани не более 50°C). Остаток очищали с помощью колонной хроматографии при градиентном элюировании  $\text{CHCl}_3$ -EtOH (от 15:1 до 8:1). Кристаллизовали из спирта или ацетона.

**6.1. 2-( $\beta$ -D-глюкопиранозилокси)-5-гидрокси-бензил 2-гидроксibenзоат (салицилоил-салирепин) (6).** Выход 65%, Т.пл 164–168°C. UV  $\lambda_{\text{max}}$  (EtOH)/ $\text{nm}$ : 298. IR (KBr,  $\nu_{\text{max}}$ / $\text{cm}^{-1}$ ): 3480; 3350; 2920; 1670; 1610; 1490; 1210; 1080; 1050; 755.  $^1\text{H}$  ЯМР ( $\text{DMSO-}d_6$ , 300 МГц)  $\delta$ , м.д.: 3,22 м (1H, H-4'); 3,68 м (1H, H-6'a); 4,63 м (1H, H-1'); 5,41 м (2H, H-7); 6,68 дд (1H,  $J = 2,7$ ; 8,4 Гц, H-3); 6,76–6,81 м (2H, H-2, H-5); 6,94 м

(2H, H-11, H-13); 7,51 т (1H,  $J = 7,5$  Гц H-12); 7,83 д (1H,  $J = 7,8$  Гц, H-14). В спектре отсутствуют сигналы H-2', H-3', H-5', H-6'b, т.к. перекрываются сигналом растворителя  $^{13}\text{C}$  NMR ( $\text{DMSO-}d_6$ , 75,5 МГц)  $\delta$ : 60,9 ( $\text{CH}_2$ , C6'); 61,9 ( $\text{CH}_2$ , C-7); 69,9 ( $\text{CH}$ , C-4'); 73,4 ( $\text{CH}$ , C-2'); 76,5 ( $\text{CH}$ , C-3'); 77,0 ( $\text{CH}$ , C-5'); 102,9 ( $\text{CH}$ , C-1'); 113,0 ( $\text{CH}$ , C-9); 114,8 (C-5); 115,4 ( $\text{CH}$ , C-3); 117,3 ( $\text{CH}$ , C-13); 117,9 ( $\text{CH}$ , C-2); 119,5 ( $\text{CH}$ , C-11); 126,0 (C, C-6); 130,1 ( $\text{CH}$ , C-14); 135,8 ( $\text{CH}$ , C-12); 148,0 (C, C-1); 152,2 (C, C-4); 160,0 (C, C-10); 168,5 (C=O, C-8).

**6.2. 2-( $\beta$ -D-глюкопиранозилокси)-бензил 2-гидроксibenзоат (салицилоил-салицин) (7).** Выход 75%, Т.пл 164–165°C. UV  $\lambda_{\text{max}}$  (EtOH)/ $\text{nm}$ : 276, 299 (277, 305 лит [3]). IR (KBr,  $\nu_{\text{max}}$ / $\text{cm}^{-1}$ ): 3391; 2926; 1672; 1615; 1301; 1250; 1084; 756.  $^1\text{H}$  ЯМР ( $\text{DMSO-}d_6$ , 300 МГц)  $\delta$ : 3,16 м (1H, H-4'); 3,23 м (2H, H-2', 4'); 3,46 м (2H, H-6'a, H-5'); 3,68 м (1H, H-6'b); 4,86 м (1H, H-1'); 5,46 м (2H, H-7); 6,91 м (2H, H-11, H-13); 7,03 т (1H,  $J = 7,4$  Гц, H-4); 7,18 д (1H,  $J = 8,1$ , Гц, H-2); 7,31 т (1H,  $J = 7,2$ ; 8,1 Гц H-3); 7,42 д (1H,  $J = 7,2$  Гц, H-5); 7,50 м (1H, H-12); 7,81 д (1H,  $J = 8,1$ , Гц, H-14).  $^{13}\text{C}$  NMR ( $\text{DMSO-}d_6$ , 75,5 МГц)  $\delta$ : 60,7 ( $\text{CH}_2$ , C-6'); 62,1 ( $\text{CH}_2$ , C-7); 69,6 ( $\text{CH}$ , C-4'); 73,2 ( $\text{CH}$ , C-2'); 76,4 ( $\text{CH}$ , C-3'); 77,1 ( $\text{CH}$ , C-5'); 101,1 ( $\text{CH}$ , C-1'); 113,1 (C, C-9); 115,2 ( $\text{CH}$ , C-2); 117,3 ( $\text{CH}$ , C-11); 119,5 ( $\text{CH}$ , C-13); 121,9 ( $\text{CH}$ , C-4); 124,5 (C, C-6); 129,0 ( $\text{CH}$ , C-5); 129,7 ( $\text{CH}$ , C-3); 130,2 ( $\text{CH}$ , C-14); 135,7 ( $\text{CH}$ , C-12); 155,3 (C, C-1); 160,0 (C, C-10); 168,6 (C,  $\text{COO}$ , C-8).

Работа выполнена в рамках государственного задания «Наука» по теме 3.2702.2011.

#### Список литературы/References

1. Abreu I.N., Ahnlund M., Moritz T., Albrechtsen B.R. *J Chem Ecol* 2011 37, pp. 857–870.
2. Belyanin M.L., E.V. Stepanova V.D. *Ogorodnikov Carb. Res.* 2012, 363, pp. 66–72.
3. Boeckler G.A., Gershenzon J., Unsicker S.B. *Phytochem.* 2011, 72, 13, pp. 1497–1509.
4. Briggs J.C., Haines, A.H., Taylor, R.J.K. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1992, 15, pp 1039–1041.
5. Chen P.D. *Chinease Traditional and Herbal Drugs*, 2006, 37, 1607–1608.
6. Collier H.O.J. *Nature* 1971, 232, pp. 17–19.
7. Flower R.J. *Pharm. Rev.* 1974 26 (1), pp. 33–67.
8. Kammerer B., Kahlich R., Biegert C., Gleiter, CH., Heide, L. *Phytochem. Analysis.* 2005, 16, pp. 470–478.
9. Zemplen G., Bognar R., Pongor G. *Acta Chim. Hung. Tomus.* 1959, 19, pp. 285–293.
10. Wilson, W.E., Johnson, S. A., Perkins, W.H., Ripley, J.E. *Anal. Chem.*, 1967, 39 (1), pp. 40–44.

#### Рецензенты:

Иванчина Э.Д., д.т.н., профессор кафедры ХТТХК, ФГБОУ ВПО «Национальный исследовательский Томский политехнический университет», г. Томск;

Ивашкина Е.Н., д.т.н., доцент кафедры ХТТХК, ФГБОУ ВПО «Национальный исследовательский Томский политехнический университет», г. Томск.

Работа поступила в редакцию 01.07.2013.