

СИНТЕЗ СЛОЖНОГО ЭФИРА САЛИЦИЛОВОЙ КИСЛОТЫ И САЛИЦИЛОВОГО СПИРТА И ОПРЕДЕЛЕНИЕ ЕГО В СОСТАВЕ КОРЫ РАСТЕНИЙ РОДА *POPULUS* МЕТОДОМ ГХ-МС

К.Г. Лоскутова, М.Л. Белянин

Национальный исследовательский Томский политехнический университет
E-mail: loskutova.ksenia@yandex.ru

Фенолгликозиды, производные салицилового спирта (салицин, тремулацин, салирепозид и др.) широко представлены в различных представителях растений семейства Ивовые [1]. Сложный эфир салицина и салициловой кислоты (салицилоилсалицин **1**) также был обнаружен в составе экстракта коры осины [2]. Возможным предшественником его является саликортин **2**, который в результате кислотнокатализируемой перегруппировки циклогексенонового фрагмента образует фенолгликозид **1**[3]. Также, сложный эфир салициловой кислоты и салицилового спирта (2-гидроксibenзилсалицилоат **3**) является агликоном дигликозида – Виргауреозида А [4]. Таким образом, эфир **3** может быть маркером для фитохимического анализа растений. Помимо этого он может использоваться для оценки условий хранения растительного сырья. Ранее соединение **3** получали только в результате ферментативного гидролиза фенолгликозида **1**. Метод полного химического синтеза эфира **3** в литературе отсутствует. Главной трудностью в получении соединения **3** является необходимость селективной защиты обоих фенольных гидроксиллов. Нами было предложено использовать тритильную и ацетильную защитные группы. Использование ранее разработанной нами системы для селективного снятия ацетильных групп в присутствии сложноэфирной связи, образованной ароматической кислотой, позволило в одну стадию удалять все защитные группы [5] (рис. 1).

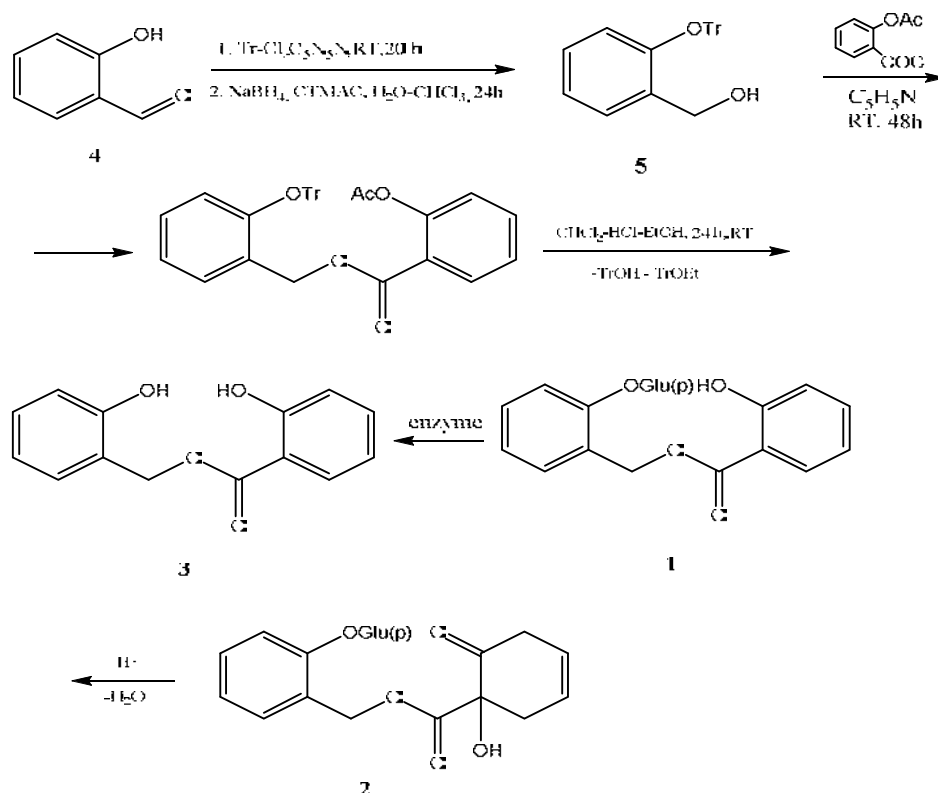


Рис. 1. Реакции образования 2-гидроксibenзилсалицилоата

В качестве исходного соединения нами первоначально был выбран салициловый спирт, который в результате тритилирования, по данным работы [6], дает продукт алкилирования по фенольному гидроксилу **5**. Однако впоследствии нами было установлено, что процесс идет не селективно, и в результате получается смесь *О*-диалкилпроизводного и продукта алкилирования по спиртовому гидроксилу с преобладанием последнего. Поэтому соединение **5** было получено при алкилировании салицилового альдегида тритилхлоридом с последующим восстановлением борогидридом натрия до желаемого продукта **5**. Суммарный выход целевого продукта **3** по трем стадиям, исходя из салицилового альдегида, составлял 17%. Анализ методом газовой хроматографии с масс-спектрометрией (ГХ-МС) агликона **3** оказался невозможен ввиду его низкой термической устойчивости. Однако его тетраметилсилильное производное (ТМС) оказалось пригодным для анализа методом газовой хроматографии. Характерные фрагменты при масс-фрагментации обусловлены распадом между эфирным кислородом и бензильной группой (m/z 179 (100%)) и между эфирным кислородом и

бензоильной группой (m/z 193 (35%)), а также присутствует молекулярный ион (m/z 388 (1%)). В результате исследования методом ГХ-МС ТМС-производных соединений, содержащихся в коре осины (*Populus tremula*) и тополя черного (*Populus nigra*), не было зафиксировано соединения, совпадающего с ТМС-эфиром **3** по времени удерживания и характерной масс-фрагментации. Несмотря на теоретическую возможность последовательного образования эфира **3** из гликозида **2** и гликозида **1**, его отсутствие говорит об устойчивости данных гликозидов в условиях хранения коры и в процессе выделения (экстракции).

Список литературы

1. Boeckler G.A., Gershenzon J., Unsicker S.B. Phenolic glycosides of the Salicaceae and their role as anti-herbivore defenses // *Phytochem.* – 2011. – Vol. 72, No. 13. – P. 1497–1509.
2. Степанова Е.В., Белянин М.Л. Полный синтез природного фенолгликозида салицилоил-салицина и его аналога салицилоил-салирепина // *Фундаментальные исследования.* – 2013. – № 8. – С. 736–740.
3. Pearl I.A., Darling S.F. The structures of salicortin and tremulacin // *Tetrahedron Letters.* – 1970. – No. 44. – P. 5827–3850.
4. Hiller K., Dube G., Zeigan D. Virgaureosid A – ein neues, bisdesmosidisches Phenolglycosid aus *Solidago virgaurea* L // *Pharmazie.* – 1985. – No. 40. – P. 795–796.
5. Belyanin M.L., Stepanova E.V., Ogorodnikov V.D. First total chemical synthesis of natural acyl derivatives of some phenolglycosides of the family Salicaceae // *Carbohydrate Research.* – 2012. – No. 363. – P. 66–71.
6. Sefkow M., Kaatz H. Selective protection of Either the phenol or the hydroxy group in hydroxyalkyl phenols // *Tetrahedron Letters.* – 1999. – No. 40. – P. 6561–6562.