

Zakład Botaniki Farmaceutycznej. Instytut Analizy i Technologii Farmaceutycznej.
Akademia Medyczna w Lublinie
Kierownik: doc. dr hab. Tadeusz Szynal

T a d e u s z K R Z A C Z E K

**Badania farmakobotaniczne podgatunków *Viscum album* L.
III. Terpeny i sterole**

Фармакоботанические исследования подвидов *Viscum album* L. III. Терпены
и стеролы

Pharmacobotanical Research on the Sub-Species *Viscum album* L. III. Terpenes
and Sterols

Analiza występowania w jemiole związków izopentanowych, do których między innymi należą terpeny, sterole i kauczuk, stanowi kontynuację kompleksowych badań podgatunków *Viscum album* L. (Krzaczek 1976a, 1976b). Związki o charakterze terpenów były izolowane z jemioli stosunkowo wcześniej. W r. 1861 Reinsch (Winterfeld i Dorle, 1942) wydzielił kwas jemiolowy i wskazał na występowanie kauczuku. Van Italie (1918) izolował z *subsp. album*, rosnącego na jabłoni i topoli, kwas dający reakcje charakterystyczne dla steroli, uznając go za identyczny z kwasem ursolowym. Badania Wintersteina i Hammerle'a (1931) wykazują, że kwas ten jest identyczny z kwasem oleanolowym i występuje w jemioli w stanie wolnym w ilości do 0,8%. Autorzy ci wykazali ponadto występowanie w jemioli glukozydowego połączenia kwasu oleanolowego. Następnie Bauer i Gerlof (1936) izolowali z wyciągu eterowego obok kwasu oleanolowego dwa żywicoalkohole, które nazwali α -wiskol i β -wiskol. Jednoznaczną identyfikację tych alkoholi przeprowadzili Meyer i Jeger (1948) ustalając identyczność α -wiskolu i β -amyryny, oraz β -wiskolu i lupeolu. Przy końcu pierwszej połowy bieżącego stulecia Fernandez (Hegnauer, 1966) przeprowadził identyfikację kauczuku i wykazał jego obecność w ilości do 1,45% w wegetatywnych częściach jemioli. Jak z powyższego wynika, co wykazano również uprzednio (Krzaczek 1976a, 1976b), badany był wyłącznie *subsp. album*, a sterole w jemioli w ogóle nie były analizowane. Dlatego też wydawało się celowe przebadanie rozpowszechnienia związków izopentanowych w innych podgatunkach jemioli oraz ustalenie ewentualnego wpływu żywiciela na zawartość tych związków w *subsp. album*.

1. MATERIAŁ I METODA BADAŃ

1.1. Miejsce i czas zbioru surowca podano w I części pracy (Krzaczek 1976a). Materiał do badań stanowiły ulistnione pędy, o grubości do 5 mm (*Stipites visci*), wysuszone w normalnych warunkach. Do analizy chemicznej podgatunków *Viscum album* L. użyto po 2,2 kg wysuszonego i rozdrobnionego surowca (sito nr 1, FP IV) *subsp. album* zebranego z *Malus domestica* Borb., *subsp. abietis* (Wiesb.) Abrom.

z *Abies alba* Mill. i *subsp. austriacum* (Wiesb.) Vollm. z *Pinus sylvestris* L. oraz po 0,25 kg materiału *subsp. album* z następujących żywicieli: *Populus nigra* L., *Salix fragilis* L., *Pyrus communis* L., *Tilia cordata* Mill. i *Acer negundo* L.

1. 1. 2. Ekstrakcję surowca prowadzono kolejno eterem naftowym i etylowym po 60 godz. w aparacie Soxhleta, co zapewniło wyczerpującą ekstrakcję składników izopentanowych. Składniki te (Kt_1 , Kt_2 , Kz_1 , Kz_2 , Ok, T i S) wydzielono z ekstraktów eteru naftowego i etylowego wg schematów 1 i 2. Inne związki otrzymane z tych ekstraktów będą tematem następnych opracowań.

1. 1. 3. Tok rozdziału i oczyszczania poszczególnych składników kontrolowano przy pomocy chromatografii cienkowarstwowej, na płytkach powlekanych 0,25 mm warstwą żeluz krzemionkowego impregnowanego azotanem srebra (Peereboom, Beckes 1965). Octany alkoholi trójterpenowych i kwasy trójterpenowe chromatografowano na warstwach żeluz zawierającego około 6% azotanu srebra, a octany steroli na żeluz zawierającym około 30% azotanu srebra. Chromatogramy po spryskaniu odczynnikami wywołującym ogrzewano przez 5—10 minut w temp. 100°C.

Do chromatografii kolumnowej stosowano obojętny tlenek glinu o 1 stopniu aktywności i żel krzemionkowy impregnowany azotanem srebra (Marsili, Morelli 1970).

Temperatury topnienia (niekorygowane) oznaczano na stoliku mikroskopowym Boetiusa.

Pomiary spektrofotometryczne w zakresie podczerwieni wykonano w aparacie Unicam SP 200, w roztworze chloroformowym dla alkoholi trójterpenowych i ich estrów, a dla kwasów trójterpenowych w roztworze N,N-dwumetyloformamidu.

2. BADANIA POSZCZEGÓLNYCH SKŁADNIKÓW

2.1. Kwasy terpenowe (Kt_1 , Kt_2 , Kz_1 , Kz_2).

2.1.1. Frakcje kwasów trójterpenowych (Kt_1 i Kt_2) po wstępnym zbadaniu chromatograficznym połączono. Następnie rozpuszczono na gorąco w etanolu i odbarwiono węglem aktywnym, po czym poddano frakcjonowanej krystalizacji z etanolu. Otrzymano krystaliczny produkt, który po rekrystalizacji z etanolu był jednorodny chromatograficznie i wykazywał t.t. (307—308°) i widmo IR (3400, 1620, 800 cm^{-1}) zgodne z danymi piśmiennictwa (Kaczmarek, 1955, Pasich, 1965) dla kwasu oleanolowego.

Z zagęszczonego ługu pokryształizacyjnego, po dwutygodniowym przechowywaniu w chłodni, otrzymano następną frakcję krystaliczną, chromatograficznie niejednorodną. Po kilkakrotnej krystalizacji tej frakcji z etanolu z dodatkiem wody, a następnie z etanolu bezwodnego otrzymano produkt o temperaturze topnienia 299—301°, zgodnej z t.t. kwasu betulinowego, który w celach porównawczych wyizolowano z kłączy *Menyanthes trifoliata* L. metodą Brieskorna i Keskina (1954). Produkt ten po zmieszaniu z kwasem betulinowym nie wykazuje depresji t.t.; obie substancje dają identyczne widma IR: 3400 (OH), 1620 (C=O), 890 cm^{-1} (—C=CH₂) oraz jednakowe wartości R_f (tab. 2) i reakcje barwne (Pasich 1959) na chromatogramach cienkowarstwowych. Otrzymany

produkt jest więc kwasem betulinowym, który został wykryty i wyizolowany z jemioli po raz pierwszy. Występuje on we wszystkich badanych podgatunkach *Viscum album* L. (tab. 1).

Tab. 1. Procentowa zawartość w przeliczeniu na suchą masę alkoholi i kwasów trójterpenowych oraz kauczuku w podgatunkach *Viscum album* L. w zależności od żywiciela
The percentage content calculated on the dry mass of alcohols and triterpene acids and the caoutchouc in the sub-species *Viscum album* L. depending on the host

Podgatunek Zywiciel	Alkohole	Kwas oleano- lowy	Kwas betuli- nowy*	Sterole	Kauczuk
<i>ssp. album</i>					
<i>Populus nigra</i> L.	1,37	0,579	+	0,063	0,95
<i>Salix fragilis</i> L.	1,59	0,749	+	0,052	2,05
<i>Malus domestica</i> Borb.	1,14	0,293	0,029	0,063	0,57
<i>Tilia cordata</i> Mill.	1,26	1,052	+	0,265	0,24
<i>Acer negundo</i> L.	0,95	0,841	+	0,079	1,36
<i>Pyrus communis</i> L.	2,45	0,617	±	0,046	0,80
<i>ssp. abietis</i> (Wiesb.) Abrom.					
<i>Abies alba</i> Mill.	1,79	0,489	0,083	0,066	1,04
<i>ssp. austriacum</i> (Wiesb.) Vollm.					
<i>Pinus sylvestris</i> L.	1,70	0,741	0,067	0,045	1,67

* + — oznaczono obecność związku, w przypadku kiedy nie określono jego procentowej zawartości.

Ługi pokryształizacyjne po kwasie betulinowym zawierają mieszaninę kwasu oleanolowego, betulinowego i w przeważającej ilości jeszcze jeden kwas trójterpenowy, którego ze względu na zbyt małe ilości nie wydzieleno w stanie czystym. Opierając się na analizie chromatograficznej (tab. 2) wobec wzorcowego kwasu ursulowego i zgodności charakterystycznych reakcji barwnych (P a s i c h 1959) można przypuszczać, że związek ten jest kwasem ursulowym. Występowanie jego stwierdzono we wszystkich badanych podgatunkach *Viscum album* L. niezależnie od żywiciela.

2.1.2. Kwasy żywiczne (K_{z1}, K_{z2}) wydzielono z frakcji kwasów (K_{t1}, K_{t2}) na drodze metylowania (J e r z m a n o w s k a 1967). Stanowią one bardzo małą część ogólnej ilości kwasów tłuszczowych, tak że rozdział ich na drodze preparatywnej był niemożliwy. Analizę ich oparto na chromatografii, wobec kwasu abietynowego jako wzorca (tab. 2). Z analizy wynika, że w *Viscum album* L. występują przypuszczalnie tylko trzy kwasy żywiczne, przy czym żaden z nich nie jest kwasem abietynowym. Wszystkie trzy kwasy żywiczne występują w *subsp. abietis* (Wiesb.) Abrom. i w *subsp. album* pasożytującej na *Malus domestica* Borb., *Acer*

Tab. 2. Wyniki chromatografii frakcji kwasów (Kt i Kz) z ziela podgatunków *Viscum album* L.The chromatography results of (Kt and Kz) acid fractions from the greenery of sub-species *Viscum album* L.

Kwasy	R_f^*	Zabarwienie plam	
		20% $SbCl_5$ w $CHCl_3$	1% $SnCl_2$ w $SOCl_2$
Aż	0,79	szarobrunatne	
Bż	0,75	żółtobrunatne	
Cż	0,67	brunatne	
Kwas abietynowy*	0,64	granatowe	
Kwas oleanolowy	0,35	fioletowe	fioletowe
Kwas betulinyowy	0,24	żółte	szaroróżowe
Kwas ursolowy	0,05	różowe	różowe

* Układ rozwijający — benzen-chloroform-metanol (60 : 32 : 8).

** Nie występuje w *Viscum* — wzorzec.

negundo L.; w okazach żyjących na *Salix fragilis* i *Tilia cordata* Mill. brak zupełnie tych substancji, podczas gdy w jemiole z *Pyrus communis* L. występuje tylko jeden kwas (Cż). Natomiast w *subsp. austriacum* (Wiesb.) Vollm. obecne są dwa kwasy żywiczne (Aż, Bż). Rozpowszechnienie kwasów żywicznych w jemiole (po dokonaniu ich identyfikacji) może mieć znaczenie chemotaksonomiczne.

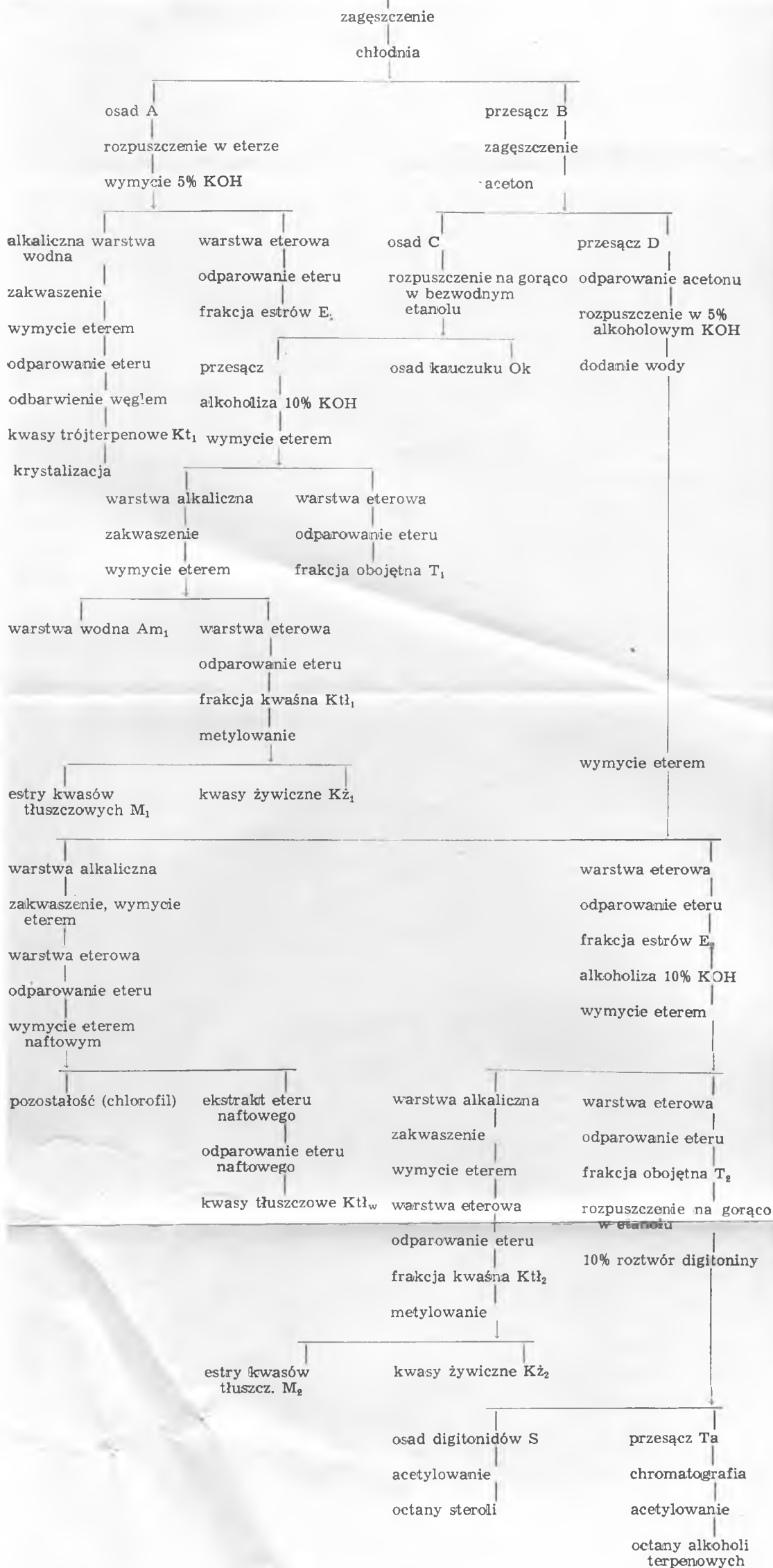
3. BADANIE FRAKCJI ZWIĄZKÓW OBOJĘTNYCH (E_1 , E_2)

3.1. Związki obojętne, po wstępnym zbadaniu chromatograficznym, połączono i poddano chromatografii kolumnowej na Al_2O_3 , jednak nie otrzymano jednorodnych produktów (duża ilość estrów o zbliżonych właściwościach). Dlatego też po odparowaniu rozpuszczalnika otrzymaną mazią pozostałość poddano hydrolizie 10% KOH w bezwodnym etanolu, utrzymując mieszaninę reagującą w stanie wrzenia przez 9 godz. Następnie po częściowym odparowaniu etanolu dodano wody i wymyło eterem składniki nie ulegające zmydleniu. Warstwę eterową przemywano wodą do odczynu obojętnego, wysuszono (bezwodny Na_2SO_4) i odparowano eter. Na w pół krystaliczną pozostałość (T_2) połączono z analogicznymi frakcjami T_1 i T_3 (schem. 2) i rozpuszczono na gorąco w etanolu, po czym dodano 10% roztworu digitoniny w 80° etanolu w ilości potrzebnej do całkowitego wytrącenia kompleksu steroli z digitoniną (Jerzmanowska 1967).

3.1.2. Osad digitonidów odsączono, przemyto kolejno alkoholem etylowym, wodą, acetonem i eterem etylowym. Po wysuszeniu osadu do stałej wagi (suszarka próżniowa, temperatura 50°) grawimetrycznie (Budzyńska-Topolewska, Rutkowska 1967) oznaczono sumę steroli (tab. 1). Digitonidy steroli rozłożono przez acetylowanie (Jerzmanowska l.c.). Uzyskane octany steroli po przekryształizowaniu z 50°

Schemat 1

Ekstrakt eteru naftowego



Schemat 2

Ekstrakt eterowy

zagęszczenie

osad chlorofilu
i ksantofili

przesącz

wymycie roztworem
 NaHCO_3

warstwa alkaliczna

warstwa eterowa

zakwaszenie

wymycie roztworem
 Na_2CO_3

wymycie eterem

odparowanie eteru

warstwa alkaliczna

warstwa eterowa

kwasy Ka

zakwaszenie

wymycie roztworem
KOH

wymycie eterem

odparowanie eteru

aglikony Ag

warstwa alkaliczna

warstwa eterowa

osad soli

przesącz

odparowanie eteru

zakwaszenie

zakwaszenie

alkoholiza 10% KOH

ekstrakcja eterem

ekstrakcja eterem

rozcieńczenie wodą

odparowanie eteru

odparowanie eteru

wymycie eterem

kwasy Kt_2

fenole F_1

warstwa alkaliczna

warstwa eterowa

zakwaszenie

odparowanie eteru

wymycie eterem

frakcja obojętna T_3

warstwa eterowa

wymywanie roztworem
KOH

warstwa eterowa

warstwa alkaliczna

odparowanie eteru

zakwaszenie

kumaryny H

wymycie eterem

warstwa eterowa

wymycie roztworem
 NaHCO_3

warstwa eterowa

warstwa alkaliczna

odparowanie eteru

zakwaszenie

fenole F_2

wymycie eterem

warstwa eterowa

odparowanie eteru

kwasy tłuszczowe Kt_3

etanolu poddano chromatografii kolumnowej na żelu krzemionkowym impregnowanym azotanem srebra. Kolumnę rozwijano mieszaniną rozpuszczalników: eter naftowy-chloroform-lodowaty kwas octowy (75:25:0,5) (Peereboom, Beckes 1965). Otrzymano około 5 mg octanu sterolu o t.t. 138—140° zgodnej z danymi w literaturze dla octanu dwuhydro- β -sitosterolu. Octan ten na chromatogramie daje reakcję barwną i Rf (0,45) identyczne jak wzorcowy octan dwuhydro- β -sitosterolu (tab. 3). Wydzielo-

Tab. 3. Wyniki chromatografii frakcji steroli z ziela podgatunków *Viscum album* L. The chromatography results of sterol fractions from the greenery of sub-species *Viscum album* L.

Octany steroli	R _f *	Zabarwienie plam z ald. anyżowym**
Octan dwuhydro-sitosterolu	0,49	żółtozielone
Octan sterolu A	0,45	żółtobrunatne
Octan β -sitosterolu	0,32	czerwonobrunatne
Octan stigmasterolu	0,22	brunatne
Octan ergosterolu	0,06	brunatne

* Układ rozwijający: eter naftowy-chloroform-kwas octowy (75 : 25 : 0,5).

** Aldehyd anyżowy 0,25 cm³+5 cm³ kwasu octowego+42,5 cm³ metanolu +2,5 cm³ H₂SO₄.

ny związek jest więc octanem dwuhydro- β -sitosterolu. Z innych frakcji otrzymanych w mniejszych ilościach nie udało się otrzymać jednorodnych związków. Z tego też względu jak też z uwagi na wyodrębnienie niewielkich próbek octanów steroli analizę ich oparto na chromatografii cienkowarstwowej, na warstwach żelu krzemionkowego impregnowanego azotanem srebra. Chromatogramy rozwijano w mieszaninie rozpuszczalników takiej samej jak przy chromatografii kolumnowej — jest to najlepszy układ stosowany do rozdzielania octanów steroli (Peereboom 1964, Peereboom, Beckes 1965). Octany steroli z jemioli tylko w tych warunkach dawały największą liczbę (4) dobrze odgraniczonych plam (tab. 3). Chromatografię prowadzono wobec wzorcowych octanów β -sitosterolu, dwuhydro- β -sitosterolu, stigmasterolu, cholesterolu i ergosterolu. Na tej podstawie można przyjąć z dużym prawdopodobieństwem, że w ziele jemioli, niezależnie od podgatunku i żywiciela, występują cztery fitosterole, a mianowicie: dwuhydro- β -sitosterol, β -sitosterol, sterol A (nie zidentyfikowany z braku wzorca) i stigmasterol, ponadto w *subsp. album* w zależności od żywiciela może występować ergosterol. W badanym materiale najprawdopodobniej występuje on w jemioli rosnącej na *Salix fragilis* L. i *Populus nigra* L.

3.2.1. Przesącz Ta odparowano do sucha, pozostałość barwy pomarańczowej, na w pół krystaliczną, rozpuszczono w eterze naftowym i nanie-

siono na kolumnę z obojętnym Al_2O_3 , zwilżoną uprzednio eterem naftowym. Kolumnę rozwijano kolejno eterem naftowym, eterem naftowym z 50% dodatkiem benzenu, benzenem, benzenem z 50% dodatkiem chloroformu, chloroformem z 50% dodatkiem eteru, eterem z 50% dodatkiem etanolu i etanolem. Frakcja eteru naftowego zawierała barwniki i węglowodór o t.t. 61—62°. Frakcja eteru naftowego z benzenem i benzenu zawierała mieszaninę krystalicznych alkoholi trójterpenowych. Pozostałe frakcje nie zawierały składników krystalicznych i były niewielkie wagowo w stosunku do naniesionej próby, dlatego też dalej ich nie badano.

3.2.2. Frakcję alkoholi trójterpenowych poddano acetylowaniu w zwykły sposób (Jerzmanowska l.c.). Po ostygnięciu acetylowanej mieszaniny odsączono krystaliczne octany, przemyto alkoholem i wysuszono. Następnie metodą Meyera i Jegera (1948) oddzielono część octanu alkoholu trójterpenowego, który po kilkakrotnej krystalizacji z octanu etylu z domieszką metanolu, następnie chloroformu z domieszką metanolu i rekrytalizacji z metanolu był czysty chromatograficznie i wykazywał t.t. 237—238°, zgodną z danymi z literatury dla octanu β -amyryny (Meyer i Jeger l.c., Wrzeciono 1965).

0,5 g tego octanu poddano hydrolizie 10% alkoholowym KOH, w wyniku czego otrzymano wolny alkohol o t.t. 194—196°, zgodnej z danymi podawanymi dla β -amyryny. Wyizolowany związek daje widmo IR identyczne z β -amyryną (Wrzeciono l.c.). Wobec jednoznacznego udowodnienia występowania β -amyryny w jemioli przez Meyera i Jegera (1948) wyizolowany trójterpen jest β -amyryną. Występuje on w trzech badanych podgatunkach jemioli.

Pozostałą mieszaninę octanów po odparowaniu rozpuszczalnika i rozpuszczeniu w eterze naftowym poddano chromatografii kolumnowej na Al_2O_3 , uprzednio zwilżonym eterem naftowym. Kolumnę kolejno rozwijano eterem naftowym, eterem naftowym z 20, 30, 40% dodatkiem benzenu, benzenem, benzenem z 50% dodatkiem chloroformu i chloroformem. Uzyskano na tej drodze dalszy rozdział octanów alkoholi trójterpenowych. Z frakcji eter naftowy z 20% dodatkiem benzenu uzyskano octan β -amyryny oraz z frakcji benzenowej octan alkoholu o t.t. 213—214°, zgodnej z danymi piśmiennictwa dla octanu lupeolu (Meyer i Jeger 1948, Wrzeciono 1965). 0,5 g tego octanu hydrolizowano tak jak poprzednio. Otrzymano wolny alkohol, o t.t. 212—213°, zgodnej z t.t. lupeolu. Wyizolowany związek daje widmo IR identyczne z lupeolem (Wrzeciono 1965). Lupeol był wcześniej izolowany z jemioli (Meyer i Jeger l.c.), obecnie stwierdzono go we wszystkich badanych okazach jemioli.

Frakcje eteru naftowego z 30 i 40% dodatkiem benzenu zawierają mieszaninę octanów β -amyryny, lupeolu z przewagą octanu alkoholu nie wykazywanego dotychczas w jemioli, oraz wykazywały lekko żółte za-

barwienie. Z frakcji tych odparowano rozpuszczalniki, pozostałość rozpuszczono we wrzącym etanolu i odbarwiono węglem aktywnym. Następnie przez frakcjonowaną krystalizację pozostałości z etanolu z dodatkiem wody i rekrystalizację z metanolu otrzymano czysty chromatograficznie octan alkoholu X, który krystalizuje w postaci długich, cienkich i błyszczących słupów o t.t. 137—140° i $[\alpha]_D^{20} = +12^\circ$ (c=0,25) w chloroformie. IR: 3000, 1720, 1480, 1390, 1270, 1040, 980 cm^{-1} .

Poprzez alkaliczną dyhrolizę uzyskano wolny alkohol, który krystalizuje z metanolu w postaci długich, cienkich słupów zebranych w rozety o t.t. 109—110° i $[\alpha]_D^{20} = -19,2^\circ$ (c=0,056) w chloroformie. IR: 3520, 3000, 1480, 1390, 1040, 980 cm^{-1} .

Octan i wolny alkohol w reakcji Liebermanna-Burcharda dają początkowo zabarwienie żółte, przechodzące kolejno w zielonożółte i w pomarańczowoherbaciane z utrzymującą się przez cały czas zieloną fluorescencją. W reakcji Nollera otrzymuje się początkowo zabarwienie żółtobrunatne, przechodzące szybko w czerwone. W reakcji Salkowskiego warstwa kwasu siarkowego barwi się pomarańczowo, a chloroformowa pozostaje bezbarwna.

Analiza elementarna dla wzoru: $\text{C}_{30}\text{H}_{50}\text{O}_2$

Obliczono: 81,59% C, 11,42% H

Otrzymano: 81,91% C, 11,43% H

Związek o takim samym wzorze sumarycznym izolowali H a q K h a n ze współpr. (H e g n a u e r 1966) z ziela *Loranthus grewinkii* Boiss et Buhse. Związkowi temu nadali nazwę loranthol i wysunęli przypuszczenie, że jest to dwuhydroksylupan. Ze względu na identyczność wzorów sumarycznych i pokrewieństwo roślin, z których związki te izolowano (*Loranthus* i *Viscum*), nie jest wykluczone, że są one identyczne. Wymaga to jednak dalszych badań zmierzających do określenia tożsamości otrzymanej substancji X.

Wyizolowany alkohol X jest nowym dla *Viscum album* L. związkiem trójterpenowym, stwierdzono go we wszystkich badanych podgatunkach.

3.3. Ponieważ alkohole trójterpenowe w roślinach występują najczęściej w postaci octanów (J e r z m a n o w s k a l.c.), przeprowadzono chromatografię cienkowarstwową frakcji estrów E_1 i E_2 wobec octanów β -amyryny, lupeolu i alkoholu X jako wzorców. Analiza chromatograficzna (tab. 4) pozwala na przypuszczenie, że niezależnie od podgatunku i żywiciela w jemiole występują octany β -amyryny, lupeolu i alkoholu X. Na podstawie reakcji barwnych na chromatogramach (tab. 4) można przypuszczać, że obecne są jeszcze estry wszystkich stwierdzonych wyżej alkoholi trójterpenowych i kwasów tłuszczowych o większej liczbie węgli. Nie stwierdzono wolnych alkoholi trójterpenowych w podgatunkach *Viscum album* L.

Tab. 4. Wyniki chromatografii frakcji estrów (E) z ziela podgatunków *Viscum album* L.
The chromatography results of (E) esters from the greenery of sub-species *Viscum album* L.

Estry	R _f *	Zabarwienie plam	
		20% SbCl ₅ w CHCl ₃	Ald. anyżowy**
A	0,74	różowofioletowe	fioletowe
B	0,48	żółtobrunatne	brunatne
C	0,41	różowofioletowe	żółte
Octan β-amyryny	0,32	różowofioletowe	fioletowe
Octan alkoholu X	0,24	żółtobrunatne	brunatne
Octan lupeolu	0,18	fioletowe	żółte

* Układ rozwijający — n-heptan-benzen-etanol (50 : 50 : 0,5).

** Tak jak w tab. 3.

OMÓWIENIE WYNIKÓW BADAŃ

Badania nad rozpowszechnieniem związków izopentanowych w trzech europejskich podgatunkach *Viscum album* L. wykazały brak istotnych różnic między tymi taksonami pod tym względem. Występujące znaczne różnice ilościowe w zawartości poszczególnych grup związków (tab. 1) nie dotyczą podgatunków jako takich, a jedynie potwierdzają wyciągnięty już wcześniej wniosek (K r z a c z e k 1976 b) o zależności składu chemicznego jemioli od gatunku żywiciela.

Zawartość alkoholi trójterpenowych waha się od 0,95 do 2,45% suchej masy ziela w zależności od żywiciela. Ze wszystkich badanych podgatunków jemioli wyizolowano, oprócz znanych już β-amyryny i lupeolu, alkohol X (C₃₀H₅₀O₂), który jest prawdopodobnie lorantholem. Chromatograficznie wykazano obecność w badanych podgatunkach octanów tych alkoholi jak też obecność innych jeszcze połączeń estrowych (tab. 4).

Od dawna znana była dość wysoka (0,8%) zawartość wolnego kwasu oleanolowego w jemiole pochodzącej z drzew liściastych (Winterstein, Hammerle 1931). Obecnie wyizolowano go z *subsp. austriacum* (Wiesb.) Vollm i *subsp. abietis* (Wiesb.) Abrom. Zawartość kwasu oleanolowego w zależności od żywiciela waha się od 0,294 do 1,052% suchej masy ziela. Z frakcji kwasów terpenowych wyizolowano ponadto w stanie czystym kwas betulinowy (0,029—0,083%), dotychczas nie notowany w jemiole (Karrer 1958, Hegnauer 1966), a w rodzinie *Loranthaceae* wykazany dotąd tylko w *Nuytsia floribunda* (Labill.) R.Br. (Hegnauer l.c.). Otrzymano również kwas ursolowy, zanieczyszczony kwasem oleanolowym i betulinowym. Chromatograficznie wykazano obecność kwasu ursulowego we wszystkich badanych podgatunkach.

Po raz pierwszy stwierdzono w podgatunkach *Viscum album* L. obecność trzech kwasów żywicznych (tab. 2), których występowanie wydaje się zależeć od podgatunku i żywiciela. W *subsp. abietis* (Wiesb.) Abrom.

i w *subsp. album* pasożytującej na *Malus domestica* Borb. i *Acer negundo* L. występują trzy kwasy (Aż, Bż, Cz), u okazów z innych żywicieli (*Salix fragilis* L., *Tilia cordata* Mill.) brak ich zupełnie lub występuje tylko jeden (z *Pyrus communis* L. — Cz), podczas gdy w *subsp. austriacum* (Wiesb.) Vollm. — tylko dwa (Aż, Bż). Ze względu na wydzielenie tych kwasów w niewielkiej ilości nie udało się ich rozdzielić i zidentyfikować.

Zawartość steroli w podgatunkach *Viscum album* L. jest niewielka, zależna od żywiciela (0,045—0,265%). Udało się wydzielić jeden w postaci octanu — jest to dwuhydro- β -sitosterol. Obecność innych związków stero-
lowych stwierdzono tylko chromatograficznie (tab. 3) we wszystkich ba-
danych okazach jemioli (β -sitosterol, stigmasterol, sterol A). Ponadto ergosterol znaleziono w *subsp. album* z *Salix fragilis* L. i *Populus nigra* L., a więc tylko w jemioli pasożytującej na drzewach z rodziny *Salicaceae*.

Najbardziej zmienna w ziele jemioli jest ilość kauczuku (0,24—2,05%).

PIŚMIENNICTWO

1. Bauer K. H., Gerloff U.: Arch. Pharmaz. **274**, 473—481, 1936.
2. Breskorn C. H., Keskin M.: Pharm. Acta Helv. **29**, 339, 1954.
3. Budzyńska-Topolewska J., Rutkowska A.: Przem. Spoż. **12**, 1639—1642, 1967.
4. Hegnauer R.: Chemotaksonomie der Pflanzen. Bd. IV. Birkhauser Verl., Basel—Stuttgart 1966, 429—438.
5. Jerzmanowska Z.: Substancje roślinne. Metody wyodrębniania, PWN, 1—176, Warszawa 1967.
6. Kaczmarek F.: Farm. Pol., **19**, 249—250, 1963.
7. Karrer W.: Konstitution und Vorkommen der organischen Pflanzenstoffe (exclusive Alkaloide). Birkhauser Verl. Basel—Stuttgart 1958, 796—843.
8. Krzaczek T.: Ann. Univ. Mariae Curie-Skłodowska, sect. D, **31**, 257—272, 1976a.
9. Krzaczek T.: Ann. Univ. Mariae Curie-Skłodowska, sect. D, **31**, 281—290, 1976b.
10. Marsili A., Morelli L.: Phytochemistry **9**, 651—654, 1970.
11. Meyer A., Jeger O.: Helv. Chim. Acta **31**, 1868—1872, 1948.
12. Pasich B.: Dissert. Pharm. **11**, 31—38, 1959.
13. Pasich J.: Farm. Pol., **21**, 171—176, 1965.
14. Peereboom J. W. C.: Z. anal. Chem. **255**, 325—332, 1964.
15. Peereboom J. W. C., Beckes H. W.: J. Chromat. **17**, 99—113, 1965.
16. Van Itallie K.: Pharmac. Weekbl. **55**, 701, 1918.
17. Winterfeld K., Dörle E.: Arch. Pharm. **280**, 23—32, 1942.
18. Winterstein A., Hämmerle W.: Naunyn-Schmiedebergs Arch. **161**, 533—548, 1931.
19. Wrzeczono U.: Roczn. Chem. **39**, 385—390, 1965.

РЕЗЮМЕ

Исследовалось содержание и распространение изопентановых соединений в подвидах *Viscum album* L. Обнаружена зависимость между химическим составом омелы и хозяином. Особенно отчетливы количественные различия (таб. 1). Существенных различий в содержании изопентановых соединений в изучаемых подвидах не установлено.

Из травы всех изучаемых представителей омелы (независимо от ее хозяина и подвида) кроме уже известных β -амирина, лупеола, олеиновой кислоты и каучука, были выделены тритерпеновый спирт ($C_{30}H_{50}O_2$), бетулиновая кислота, двуокси- β -ситостерин и фракция смоляных кислот. При помощи тонкослойной хроматографии на силикагеле, импрегнированном азотнокислым серебром, было обнаружено присутствие ацетатов β -амирина, лупеола и спирта ($C_{30}H_{50}O_2$), а также других этерифицированных соединений этих спиртов; повсеместно содержание урсоловой кислоты, β -ситостерина, стигмастерина, стерина А. Во фракции смоляных кислот были обнаружены три неидентифицированных соединения. Эргостерин содержится в омеле, паразитирующей на *Salix fragilis* L. и *Populus nigra* L.

SUMMARY

Research has been carried out on the occurrence and prevalence of isopentane compounds in the sub-species of *Viscum album* L. A dependence between the chemical composition of mistletoe and host has been determined. The differences in the leaves are especially distinct (Table 1). A lack of significant differences between the sub-species has been ascertained in the field of investigated compounds.

From the greenery of the investigated mistletoe specimens, irrespective of the host and sub-species, apart from the already known β -amyryn, the following were isolated; lupeose, oleanol acid caoutchouc, triterapene alcohol, betulin acid, dihydro- β -sitosterol and fractions of resinous acids. Using thin layer chromatography on siliceous gel impregnated with silver nitrate, the presence of β -amyryn, lupeose and ($C_{30}H_{50}O_2$) alcohol and other ester combinations of these alcohols were revealed and the common occurrence of urselic acid, β -sitosterole, stigmasterol and sterol A. In the fraction of resinous acids three unidentified compounds were ascertained; ergosterol occurs in mistletoe which parasitize on *Salix fragilis* L. and *Populus nigra* L.