

Catedra de botanică farmacognozie (cond.: prof. dr. A. Radu, doctor-docent)  
a I.M.F. Cluj

## CERCETĂRI CHEMOTAXONOMICE LA ERICALELE DIN ROMÂNIA

### Nota I. Glicozidele fenolice (Partea teoretică)

dr. M. Tămaș

Chemotaxonomia este o orientare nouă a sistematicii vegetale care are scopul de a caracteriza chimic reprezentanții unei unități sistematice, de a face considerații de ordin taxonomic, bazându-se pe aceste caractere și de a corela sistemele întocmite pe criterii chimice, cu celelalte sisteme de clasificare care au la bază caractere morfologice, anatomice, embriologice etc.

Chemotaxonomia se bazează pe metoda biochimică a sistematicii vegetale și ea ne poate da indicații prețioase despre poziția sistematică a unei unități, mai cu seamă când celelalte metode nu dau rezultate sau sînt insuficiente. Pe de altă parte chemotaxonomia, prin datele ce le furnizează pune la dispoziția biochimicștilor, farmacistilor etc., noi surse de substanțe utile.

Cea mai completă lucrare de chemotaxonomie apărută pînă în prezent este lucrarea lui *Hegnauer* (18), care sintetizează toate datele cercetărilor fitochimice efectuate anterior, pe baza cărora caracterizează chimic diferitele unități sistematice și face considerații de ordin taxonomic și filogenetic.

Apariția și dezvoltarea unor metode moderne, rapide și precise de analiză fitochimică comparativă, ca de exemplu cromatografia, electroforeza, spectroscopia moleculară (IR, UV, RES), a permis înregistrarea unor progrese rapide și în domeniul chemotaxonomiei (13).

Chemotaxonomia se încadrează în tendințele actuale ale taxonomiei vegetale, aceea de a folosi pentru delimitarea unităților sistematice un număr cît mai mare de caractere, promovînd astfel progresele taxonomiei care tînde să devină din ce în ce mai obiectivă (43).

Trebuie precizat însă, că aceste caractere chimice, ca și altele, au o valoare inegală și ponderea lor trebuie apreciată de la caz la caz și corelată totdeauna și cu alte caractere.

Ordinul Ericales cuprinde numeroși reprezentanți în flora României (14), unii dintre ei avînd utilizări medicinale ca de ex. strugurele ursului (*Arctostaphylos uva ursi*) de la care se folosesc frunzele (*Folium Uvae ursi*), merișorul de la care se utilizează tot frunzele (*Fol. Vitis idaeae*) (16), afinul (*Vaccinium myrtillus*) de la care se folosesc atît fructele (*Fructus Myrtilli*) cît și frunzele (*Fol. Myrtilli*).

Prezența unor glicozide fenolice de tipul hidrochinonei (arbutina) pe care se bazează utilizarea în terapie a speciilor de Ericale citate mai sus, precum și mențiunea că singurul fenol cu  $C_6$  a cărei distribuție în plante are o însemnătate sistematică este hidrochinona, iar acidul salicilic și o-pyrocatehic par a fi constituenți caracteristici Ericalelor (17), ne-a determinat să studiem răspîndirea acestor substanțe la reprezentanții indigeni ai ordinului, rezultatele obținute urmînd să servească unor

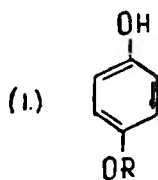
caracterizări chimice pe baza cărora să se poată face interpretări de ordin taxonomic.

La noi în țară, cercetările asupra răspîndirii glicozidelor fenolice la unele ericacee au fost efectuate de Rácz G. și colab. (28—32). Ei studiază variația conținutului în arbutină la *Arctostaphylos uva ursi* în decursul dezvoltării și în raport cu factorii de mediu (28), descriu o metodă microchimică de determinare a hidrochinonei în plante (30), aduc contribuții la cunoașterea conținutului în arbutină în frunzele indigene de merișor, în vederea introducerii lor în F.R. VIII (32). Rácz și Blazsek (29), verificînd prin metoda cromatografică pe hîrtie în sistem circular, prezența arbutinei și hidrochinonei în diferite organe de la păr, afin și merișor, dovedesc prezența arbutinei în frunzele de păr și merișor și lipsa ei în frunzele de afin. Hidrochinona liberă nu a fost găsită în nici una dintre cele trei plante studiate.

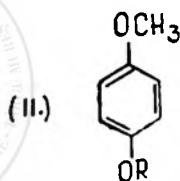
În flora României, Ord. Ericales cuprinde 24 de specii grupate în 3 familii și 6 subfamilii, 14 genuri și 24 de specii (8, 10, 14), așa cum se poate vedea din tabelul nr. 1.

În ceea ce privește compoziția chimică a plantelor din Ord. Ericales, *Wehmer* (40) citează în aceste plante derivați fenolici, chinone, uleiuri eterice, diterpene toxice, triterpene și pseudoindicane, iar *Hegnauer* (18) consideră Ericalele, plante tipic fenolice, conținînd concentrații ridicate de glicozide fenolice (arbutina și derivații săi) pe lângă care, mai citează taninuri (de tipul acidului galic și elagic) catechine, leucoantocianine, compuși flavonici.

Dintre glicozidele fenolice, pînă în prezent sînt cunoscute următoarele glicozide răspîndite în plantele Ord. Ericales: *arbutina* (I) în frunzele de *Arctostaphylos uva ursi*, *Vaccinium vitis idaea*, *Arbutus unedo*, *Pirola* sp., *Calluna vulgaris* (36);



R=H: hidrochinona  
R=glucosil: arbutina  
R=monoacetilglucosil: pirosid



R=H: metilhidrochinona  
R=glucosil: metilarbutina

*metilarbutina* (II) izolată pentru prima dată de *Schiff* (citată de *Benigni*) din arbutină brută, a fost extrasă din frunzele diferitelor specii de *Pyrus* și *Arctostaphylos* (citată de *Benigni*). După cei mai mulți autori (2, 18, 19) frunzele de *Arctostaphylos uva ursi* de proveniență nordică (Norvegia, Polonia, Suedia) conțin numai arbutină, pe cînd cele de proveniență sudică (Alpi), conțin pe lângă arbutină, cantități apreciabile de metilarbutină;

*pirosida* identificată pentru prima dată de *Friedrich* (12) se găsește în *Pyrus* sp. și *Vaccinium vitis idaea* (11, 39);

*homoarbutina* (III) găsită în *Chimaphila japonica* (21—24) și *Pirola incarnata* (18);

*pirolatina* semnalată în *Pirola japonica* (18, 23);

*monotropitosa* (IV) găsită în *Gaultheria* sp. și *Monotropa* sp. (3, 18, 36) este identică cu *monotropitina* sau *gaultherina* fiind considerată primverosida *metilsalicilatului*;

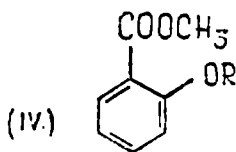
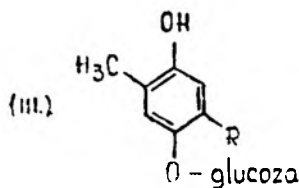
**Tabelul nr. 1**  
**Sistematica Ericalelor din România**

Ordinul	Familia	Subfamilia	Specia	Bibliografie
Ericales	Pirrolaceae	Pirolloideae	1. <i>Pirola uniflora</i> L. 2. <i>P. secunda</i> L. 3. <i>P. rotundifolia</i> L. 4. <i>P. minor</i> L. 5. <i>P. media</i> Sw. 6. <i>P. virens</i> Schweig. 7. <i>Chimaphila umbellata</i> (L.) Nutt.	13 13 13 13 13 13 13
		Monotro-poideae	8. <i>Monotropa hypopitys</i> L.	13
	Ericaceae	1. Rhododen-droideae	9. <i>Ledum palustre</i> L. (?) 10. <i>Rhododendron kotschyi</i> Simk. 11. <i>Loiseleuria procumbens</i> (L.) Desv.	13 13
		2. Arbutoideae	12. <i>Arctostaphylos uva ursi</i> (L.) Spr. 13. <i>Andromeda polifolia</i> L.	13
		3. Vaccinioi-deae	14. <i>Vaccinium myrtillus</i> L. 15. <i>V. vitis idaea</i> L. 16. <i>V. uliginosum</i> L. 17. <i>V. gaultherioides</i> Bigel. 18. <i>Oxycoccus quadripetalus</i> Gilib. 19. <i>Ox. microcarpus</i> Turcz.	13 13 13 (25) 13 13
		4. Ericoideae	20. <i>Calluna vulgaris</i> (L.) Hull. 21. <i>Erica carnea</i> L. (*) 22. <i>Bruckenthalia spiculifolia</i> (Salisb.) Rchb.	13 13 13
	Empetra-ceae		23. <i>Empetrum nigrum</i> L. 24. <i>Empetrum hermafroditum</i> (Lge) Hagerup.	13 (37)

(?) = răspîndirea în România este incertă.

(x) = numai cultivată.

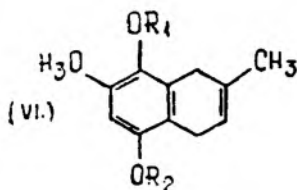
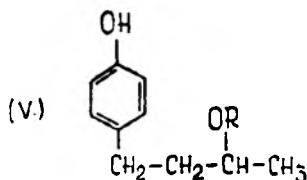
Notă: Ord. Ericales mai cuprinde o familie primitivă (Clethraceae) și una mai evoluată (Epacridaceae).



R=H: homoarbutină  
R=C<sub>10</sub>H<sub>17</sub> pirolatină

R=H: metilsalicilat  
R=primverosil: montropitosidă

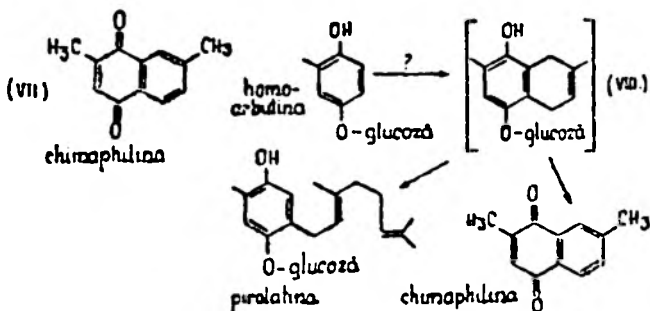
*rhododendrina* (V) găsită în *Rhododendron chrisanthum* (18);  
*renifolina* (VI) găsită în *Pirola renifolia* și *Pirola secunda* (23, 18).



R=H: rhododendrol (=betuligenină)  
R=glucosil: rhododendrină (=betulosidă)

R<sub>1</sub>=H  
R<sub>2</sub>=glucosil { Renifolină } invers sau

Alături de aceste glicozide fenolice, în plantele familiei Pirolaceae a mai fost găsită o substanță înrudită cu primele, și care se numește *chimaphilină* (VII). A fost identificată de *Di Modica* (citată de *Benigni*) și a fost obținută prin distilarea cu apă a plantelor de *Chimaphila umbellata*, *Ch. maculata*, *Ch. corimbosa* și este considerată ca 2,7-dimetilnaftochinonă. Deoarece la distilarea plantelor proaspete nu se obține chimaphilina, se crede că în plantă există un precursor al acesteia (isopentenil homoarbutina), care în timpul uscării ar da naștere la chimaphilină și pirolatină (VIII).



Răspândirea glicozidelor fenolice la plantele Ord. Ericales, a găsirii unor metode selective și sensibile de punere în evidență a acestor compuși, a preocupat numeroși cercetători. Cei mai mulți au folosit metoda cromatografică pe hîrtie (27, 20, 19, 21—24, 39, 11, 29), pe strat subțire de silicagel (19, 9, 33, 7) sau de poliamid

(25), care oferă avantajele citate mai sus. Prin aceste metode cromatografice, Illari și Coghi (20) stabilesc că ericolina, glicozidă cunoscută la unele ericacee, nu este identică cu arbutina și nici nu poate fi considerată arbutină impură. Hörhammer și Wagner (19) descriu o metodă cromatografică de determinare cantitativă a arbutinei în droguri vegetale, bazată pe sensibilitatea reacției de colorare cu acidul fosfomolibdenic. Kraus și Dupakova semnalează lipsa arbutinei din frunzele de Vaccinium myrtillus, V. uliginosum, Calluna vulgaris și Ledum palustre.

Cele mai importante studii referitoare la glicozidele fenolice din reprezentanții fam. Pirolaceae aparțin cercetătorilor japonezi Inouye H. și colab. (21—24), care arată că pentru subfam. Piroleoideae este caracteristică chimaphilina care nu apare la reprezentanții subfam. Monotropeoideae.

Constantine G. H. Jr. și colab. (9) semnalează prezența arbutinei în frunzele de Arctostaphylos patula Green. și A. columbiana Piper.

Ahtardjiev Kr. (1), studiind 9 din cele 10 specii de Ericacee din Bulgaria, pentru a verifica prezența arbutinei, precizează că numai Arctostaphylos uva ursi și Vaccinium vitis idaea conțin arbutină, iar metilarbutina lipsește din toate.

Winkler și Thieme (42) descoperă salidosidul în frunzele de merișor în concentrație de 0,015 pe lingă arbutină și piroxid, iar Burnett și Thomson (7) studiază glicozidele fenolice din unele Pirolaceae.

Sosit la redacție: 13 ianuarie 1971.

### Bibliografie

1. AHTARDJIEV K.: Pharmazie (1966), 21, 1, 59; 2. BENIGNI R., CAPRA C., CATTORINI P. E.: Pianti medicinali-himia, farmacologia e terapia II, Inverni i della beffa Milano, 1964; 3. BOBBITT J. M., RAO V. K., KIELY D. E.: Lloydia (1966), 29, 2, 90; 4. BORZA AL.: Clasificația regnului vegetal, Universitatea Cluj, 1946 (lito); 5. BORZA AL.: Lucrările prezentate la Conferința Națională de farmacie, București, 1958, 411; 6. BUIA AL., NYARÁDI A., RAVARUȚ M.: Botanica agricolă. II. Sistematica plantelor, Ed. Agro-silvică, București, 1965; 7. BURNETT A. R., THOMSON R. H.: J. Chem. Soc. C. (1968), 7, 857, (ref. C. A. 1968, 68, 8170); 8. CHADEFAUD M., EMBERGER L.: Traité de Botanique (Sistématique) vol. II, Ed. Masson, Paris, 1960; 9. CONSTANTINE G. H. Jr. și colab.: Journ. Pharm. Sci. (1966), 55, 12, 1378; 10. ENGLER: Syllabus der Pflanzenfamilien. Vol. II. Gebrüder Borntraeger-Berlin Nikolasee, 1964; 11. ENTLICHER G., KOCOUREK J.: Arch. Biochem. Biophys. (1967), 118, 305; 12. FRIEDRICH H.: Pharm. Zentralhalle (1959), 98, 7, 372; 13. FEDOROV AL. A., PIMENOV M. G.: Rastit. res. (1967), III, 1, 3; 14. \*\*\* Flora R.P.R. VII, Ed. Academiei, București, 1960; 15. GHISA E.: Cours de plante superioare, fasc. I. Universitatea Cluj, 1953 (lito); 16. GOINA T. și colab.: Farmacognozie, Ed. Did. și Ped. București, 1967; 17. HARBORNE J. B.: Biochemistry of Phenolic Compounds. Acad. Press. London-New York, 1964; 18. HEGNAUER R.: Chemotaxonomie der Pflanzen. Vol. IV. Ed. Birkhauser, Basel-Stuttgart, 1966; 19. HÖRHAMMER L., WAGNER H., KÖNIG H.: Deutsche Apotheker-Zeitung (1963), 103, 1, 1; 20. ILLARI G., COGHI L.: L'Ateneo Parmense XXIX, 1958; 21. INOUE H., ARAI T.: Chem. Pharm. Bull. (1964), 12, 5, 535; 22. INOUE H., ARAI T.: Yakugaku Zashi (1964), 84, 5, 444; 23. INOUE H., ARAI T., YAOI Y., OGAWA M.: Chem. Pharm. Bull. (1964), 12, 2, 255; 24. INOUE H., ARAI T., YOSHITO Y.: Int. Pharm. Abstr. (1964), 1, 19, 1300; 25. KRAUS L. J., DUPAKOVA D.: Int. Pharm. Abstr. (1964), 1, 10, 562; 26. LÖWE D., BOSCAIU N.: Rev. Roum. de Biologie (ser. de Botanique) (1966), 11, 4, 295; 27. PRIDHAM J. B.: Anal. Chem. (1957), 29, 8, 167; 28. RÁCZ G., KOTILLA E., KISGYÖRGY Z., FÜZI I.: Rev. Med. (1956), 1, 40; 29. RÁCZ G., BLAZSEK V.: Farmacia (1958), 5, 443; 30. RÁCZ G., KISGYÖRGY Z., FÜZI I.: Farmacia (1955), 3, 60; 31. RÁCZ G., FÜZI I., FÜLÖP L.: Farmacia (1961), 8, 505; 32. RÁCZ G., FÜZI I., KISGYÖRGY Z., ILYES GY.: Farmacia (1961), 8, 505; 23. SHETH K., CATALFOMO PH., SCIUCHETTI L., FRENCH D. H.: Lloydia (1967), 30, 1, 78; 34. SOÓ R.: Fejlődéstörténeti növényrendszertan, Ed. III., Tankönyvkiadó, Budapest, 1965;

35. STAHL E.: Thin-Layer Chromatography, Ed. Springer Berlin-Heidelberg New York, 1965; 36. SWAIN T.: Chemical Plant Taxonomy. Acad. Press, London-New York, 1965; 37. TAHTADJIAN A. L.: Sistematica i filoghenia tsvetkovih rastenii. Izd. Nauk, Moskva-Leningrad, 1966; 38. VICOL E. C., SCHNEIDER-BINDER E., COLDEA G.: Contr. Bot. (Cluj), (1967), 455; 39. WALEWSKA E., WYRZYKOWSKA J.: Diss. Pharm. Pharmacol. (1967), 19, 4, 1351 (ref. C. A. 1967. 67, 9174); 40. WEHMER C.: Die Pflanzenstoffe, Ed. Fischer, Jena, 1929; 41. WETTSTEIN R.: Handbuch der systematischen Botanik, Ed. Fr. Deuticke, Leipzig-Wien, 1924; 42. WINKLER J. J., THIEME H.: Pharmazie (1966), 21, 3, 182; 43. ZAHARIADI C., GEORGESCU C. C.: Com. de Bot. (1967), 47.
-