

Catedra de farmacognozie (cond.: prof. G. Rác, doctor farmacist)
a I.M.F. Tirgu Mures

**SUBSTANȚELE AMARE DIN SPECII APARTINÎND GENULUI
CENTAUREA L. (COMPOSITAE)**

dr. Maria Monya, dr. G. Rác

Mulți reprezentanți ai familiei Compositae se caracterizează din punct de vedere organoleptic prin gustul amar al părților aeriene și uneori al rădăcinilor, care se datorește în special conținutului de lactone sescviterpenice. După Herout (5, 6) acestea se clasifică în 5 tipuri structurale: *germacranolid*, *eudesmanolid*, *guajanolid*, *pseudoguajanolid* și *eremophilanolid*. Pînă în prezent nu s-a stabilit o corelație între structura acestora și gustul lor amar. Se pare însă că acele lactone care conțin mai multe grăpări OH, CO, legături esterice, au un gust mai pronunțat amar (5). Lactonele sescviterpenice prezintă interes datorită acțiunii lor biologice multilaterale și faptului că sînt indici prețioși în taxonomia chimică a plantelor (4, 5).

Studii asupra lactonelor sescviterpenice din genul *Centaurea* au fost efectuate de Drozd, Cavalito și Bailey, Suchy, Korte, Herout, Ribalko și alții (1—20). Din punctul de vedere al structurii chimice, lactonele genului *Centaurea* sînt de tip germacranolidic și foarte rar guajanolidic. Lactone guajanolidice au fost separate numai din *Grossheimia macrocephala* (Muss. — Pusch) D. Sosn. et Takht. (sin. *Centaurea macrocephala* Willd.) — *grosheimina* — (10) și din *Centaurea balsamita* L. (sin. *Stizolophus balsamita* Lam.) — *stizolina* (8).

Au mai fost izolate următoarele lactone din specii de *Centaurea*: *scabiolida* din *Centaurea scabiosa* L. (19), *salonitolida* și *salonitenolida* din *Centaurea salonitana* Vis. (18 19), *cnicina* din *Centaurea stoebe* Sch. et Thel. (7, 17), *C. diffusa* Lam., (2), *C. calcitrapa* L., *C. iberica* Trev., *C. ovina* Pall. (3), *C. micranthos* Gmel (4). Alte specii de *Centaurea* care conțin lactone sescviterpenice sînt *Centaurea calcitrapa* L. și *Centaurea melitenensis* L. — *scabiolid* — (4). Lactone neidentificate au fost puse în evidență prin cromatografie pe strat subțire în speciile *Centaurea macrocephala* Willd., *Centaurea bella* Trev., *Centaurea pseudophrygia* C.A.M., *Centaurea phrygia* L., *Centaurea micranthos* Gmel., *Chartolepsis glastifolia* Cass., *Centaurea depressa* M. B., *Centaurea jacea* L., *Centaurea rizantha* C.A.M., *Centaurea solstițialis* L., *Centaurea squarrosa* Willd (9, 10, 18). Autorii sovietici (8) au descris recent izolarea unor lactone, *stizolina* din *Stizolophus*

balsamita Lam. Cass. et Takht. (sin *Centaurea balsamita* L), repina și acroptilina din *Acroptilon repens* (L) D.C. (sin. *Centaurea repens* L.). Dintre toate lactonele izolate din speciile genului *Centaurea*, grosheimina și stizolina prin dehidrogenare cu seleniu se transformă în chamazulenă, fiind deci de tip guajanic.

Partea experimentală

În cercetările întreprinse asupra substanțelor amare din speciile de *Centaurea* ne-am propus determinarea gustului amar (metoda Wasicky), punerea în evidență a lactonelor prin cromatografie, găsirea corelației — dacă există — între gustul amar și prezența acestor combinații în speciile studiate. În acest scop au fost utilizate 14 specii bine definite. Prepararea extractelor pentru probele gustative s-a făcut conform F.R. Ed. VIII. Rezultatele sînt redată în tabelul nr. 1 și sînt obținute cu ajutorul unei substanțe de referință (brucina).

Tabelul nr. 1

Perceptibilitatea gustului amar al extractelor de 1‰ al unor specii de *Centaurea* L.

Specia	Perceptibilitatea gustului amar al extractelor 1‰	Gradul de amăreală	Indicele de amăreală	Perceptibilitatea gustului amar la brucina
<i>Centaurea macrocephala</i> Willd.	++	1:9.000	180	1:5 milioane
<i>Centaurea scabiosa</i> L.	++	1:8.000	160	
<i>Centaurea pannonica</i> (Heuff) Hay	—	—	—	
<i>Centaurea salicifolia</i> M.B.	+	1:6.000	120	
<i>Centaurea phrygia</i> L.	—	1:2.000	40	
<i>Centaurea orientalis</i> L.	—	—	—	
<i>Centaurea pseudophrygia</i> C.A.M.	—	1:8.000	160	
<i>Centaurea nigra</i> L.	+—	1:4.000	80	
<i>Centaurea mollis</i> W. et K.	—	—	—	
<i>Centaurea Csátoi</i> Borb.	—	1:9.000	180	
<i>Centaurea ruthenica</i> Lam.	—	—	—	
<i>Centaurea micranthos</i> Gmel.	++	1:9.000	180	
<i>Centaurea montana</i> L.	—	—	—	
<i>Centaurea calcitrapa</i> L.	++	1:9.000	180	

++=gust foarte amar; +=gust amar; +—gust slab amar; —=absența gustului amar

Din tabel reiese că 6 din cele 14 specii studiate prezintă gust amar, care poate fi comparat cu acela al unor specii de *Artemisia* și chiar cu drogurile oficinale în F.R. VIII, care prevede spre exemplu la *Radix Gentianae* un grad de amăreală de 1:10000. Alte specii în schimb sînt lipsite de gustul amar, cum sînt *Centaurea montana*, *C. ruthenica*, *C. orientalis*, *C. mollis*, *C. pannonica*.

Pentru identificarea lactonelor sescviterpenice s-a utilizat metoda cromatografiei pe strat subțire. Prepararea extractelor este descrisă de Drozd (2, 3, 4). Ca substanțe de referință am utilizat — în cazul cromatografiei — grosheimina, salonitolida și cnicina, puse la dispoziția noastră de către același autor, căruia îi adresăm mulțumirile noastre.

Stratul subțire a fost preparat cu silicagel Merck. Am utilizat solvenții de migrare indicați de literatură (2, 3): cloroform:acetonă (3:1), benzen:cloroform:acetonă (1:1:1), eter. Cea mai bună separare se obține cu primul solvent. Identificarea lactonelor s-a făcut cu KMnO_4 soluție 1%, amestecat înainte de pulverizarea cromatogramelor cu Na_2CO_3 2% în proporție de 1:1. Lactonele apar imediat sub forma unor pete albe sau galbene pe fondul violet al reactivului, care persistă 2 ore. Aspectul unor cromatograme obținute în acest mod este ilustrat de fig. nr. 1. Valorile R_f ale spoturilor identificate, precum și alte detalii sint redată în tabelul nr. 2.

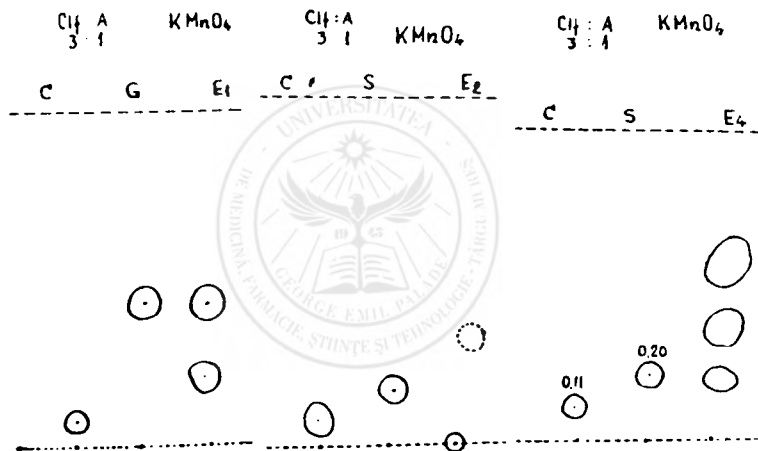


Fig. nr. 1: Cromatogramele extractelor unor specii de *Centaurea* prin care au fost relevate lactone sescviterpenice. C=cnicină; S=salonitolid; G=grosheimină; E₁=extract de *Centaurea macrocephala* Willd; E₂=extract de *Centaurea scabiosa* L; E₄=extract de *Centaurea salicifolia* M. B

Aici se remarcă faptul că, *Centaurea macrocephala* conține două substanțe corespunzătoare lactonelor, una este identică cu substanța de referință — grosheimina — iar a doua cu un R_f mai mic, nu corespunde cu nici una din substanțele de referință pe care le-am avut, nici cu R_f -ul altor lactone descrise de literatură. *Centaurea scabiosa* (E₂) prezintă un spot caracteristic, iar *Centaurea salicifolia* 3 spoturi, dintre care unul corespunde ca valoare R_f cu salonitolida.

Tabelul nr. 2

Identificarea unor spoturi de lactone sescviterpenice în extractele speciilor de *Centaurea* prin cromatografie pe strat subțire, în solventul cloroform-acetonă (3:1)

Specia	Prezența gustului amar	Numărul spoturilor	Rf-ul spoturilor	Rf-ul substanței etalon utilizată
<i>Centaurea macrocephala</i> Willd.	++	2	0,38 0,55	grosheimină 0,55
<i>C. scabiosa</i> L.	++	1	0,42	
<i>C. pannonica</i> (Heuff) Hay	—	3	0,40 0,63 0,70	
<i>C. salicifolia</i> M.B.	+	4	0,12 0,24 0,42 0,67	cnicină 0,12 salonitolid 0,24
<i>C. phrygia</i> L.	+—	3	0,41 0,51 0,88	
<i>C. orientalis</i> L.	—	2	0,45 0,88	
<i>C. pseudophrygia</i> C.A.M.	++	4	0,09 0,19 0,30 0,47	cnicină 0,10
<i>C. nigra</i> L.	+—	3	0,17 0,57 0,74	
<i>C. mollis</i> W. et K.	—	4	0,12 0,32 0,43 0,90	
<i>C. Csátoi</i> Borb.	++	3	0,09 0,26 0,44	cnicină 0,10 salonitolid (?)
<i>C. ruthenica</i> Lam.	—	3	0,09 0,18 0,37	
<i>C. micranthos</i> Gmel.	++	3	0,11 0,39 0,55	cnicină 0,10-0,11
<i>C. montana</i> L.	—	—	—	
<i>C. calcitrapa</i> L.	+—	5	0,10 0,24 0,44 0,64 0,78	cnicină 0,10 salonitolid 0,24

Din tabelul nr. 2 se remarcă punerea în evidență a cnicinei în următoarele specii: *C. salicifolia*, *C. pseudophrygia*, *C. Csátoi*, *C. micranthos* și *C. calcitrapa*.

Concluzii

1. — Din cele 14 specii studiate comparativ, numai 9 prezintă gust amar, cu grad de amăreală cuprins între 1:4000—1:9000. La alte 5 specii *C. pannonica*, *C. orientalis*, *C. mollis*, *C. ruthenica* și *C. montana*, gustul amar este perceptibil în diluții de 1:100, putând fi considerate ca specii lipsite de gust amar.

2. — S-au evidențiat următoarele lactone: grosheimina în *C. macrocephala* (din care a fost izolată): *C. scabiosa* relevă un singur spot, care conform datelor din literatură corespunde scabiolidei: *C. salicifolia* nestudiată pînă acum în privința substanțelor amare, conține trei substanțe din această grupă, dintre care una pare a corespunde cnicinei: *C. pseudphrygia* prezintă spoturi identice cu cnicina și salonitolida și încă două neidentificate. *C. micranthos*, specie foarte amară, relevă prezența cnicinei și a altor substanțe. *Centaurea calcitrapa*, de asemenea foarte amară, conține în mod cert cnicină, alături de alte patru substanțe dintre care una ar corespunde salonitolidei.

3. — Prin cromatografierea pe strat subțire a lactonelor sescviterpenice, se evidențiază o serie de spoturi de culoare albă-galbenă (după dezvoltare cu reactivul specific) în extractul tuturor speciilor, respectiv și la speciile lipsite de gust amar.

Sosit la redacție: 24 ianuarie 1973

Bibliografie

1. CAVALITO C. J., BAILEY J. H.: *J. Bacteriol.* (1949), 157, 2, 207;
2. DROZDZ B.: *Diss. Pharm. Pharmacol.* (1966), 18, 3, 281; 3. DROZDZ B.: *Diss. Pharm. Pharmacol.* (1967), 19, 2, 223; 4. DROZDZ B.: *Diss. Pharm. Pharmacol.* (1968), 20, 93; 5. HEROUT V.: *Planta medica, supl.* 1966, 97; 6. HEROUT V.: *Herba hung.* (1966), 5, 2-3, 95; 7. KORTE F., BECHMANN G.: *Naturwissen.* (1958), 45, 16, 390; 8. RIBALCO K. S.: *Lekarstvenie rastenia*, vol. XV, Himia, Ed. Kolos, Moscova, 1969; 9. RIBALCO K. S. și colab.: *Aptecinoe delo* (1965), 5, 37; 10. RIBALCO K. S., BANKOVSKI A. I., KIBALICI P. H.: *J. Obs. Him.* (1964), 34, 4, 1358; 11. RIBALCO K. S., SEIRENKO V. J.: *J. Obs. Him.* (1965), 35, 3, 580; 12. SUCHY M., BENESOVA V., HEROUT V., SORM F.: (cit. DROZDZ); 13. SUCHY M., SAMEK Z., HEROUT V., SORM F.: *Coll. Czech. Chem. Comm.* (1968), 33, 7, 2238; 14. SUCHY M., HEROUT V., SORM F.: *Coll. Czech. Chem. Comm.* (1962), 27, 8, 1905; 15. SUCHY M., HEROUT V., SORM F.: *Coll. Czech. Chem. Comm.* (1962), 27, 10, 2398; 16. SUCHY M., HEROUT V., SORM F.: *Coll. Czech. Chem. Comm.* (1963), 28, 7, 1715; 17. SUCHY M., HEROUT V.: *Coll. Czech. Chem. Comm.* (1962), 27, 6, 1510 și (1961), 26, 890; 18. SUCHY M., HEROUT V., SORM F.: *Coll. Czech. Chem. Comm.* (1965), 30, 8, 2863; 19. SUCHY M., SAMEK Z., SORM F.: *Coll. Czech. Chem. Comm.* (1967), 5, 2016; 20. SUCHY M., SAMEK Z., HEROUT V., SORM F.: *Coll. Czech. Chem. Comm.* (1965), 30, 3473.