

## CONTINUTUL ÎN O-DIHIDROXIFENOLI DIN UNII REPREZENTANȚI AI FAMILIEI ASTERACEAE

Marioara Monea, Aurelia Radu

Acizii *cafeil-chinici* (ac. clorogenici) sunt prezenti în plante ca produsi intermediari ai metabolismului. Din punctul de vedere al biosintzei se formează la fel cu flavonele, taninurile cumarinele, prin intermediul acidului şikimic (3).

Acești compuși prezintă efect antibiotic, hepato-biliar și stimulent al sistemului nervos central (1, 3, 4).

S-a urmărit răspindirea *o-dihidroxifenolilor* de tip acid cafeic și clorogenic pe un număr de 31 specii de composee, încadrate taxonomic în 9 triburi.

### Material și metodă

Materialul vegetal din flora spontană și din grădina de plante medicinale și aromatice a I.M.F. Tîrgu Mureș, a fost pregătit pentru determinarea cantitativă a *o-dihidroxifenolilor* utilizând o metodă fotocolorimetrică bazată pe reacția de culoare cu reactivul Arnow.

2 g produs uscat cintărit exact se extrage cu 40 ml alcool etilic 50°. Probele se lasă în repaus 24 ore, apoi se refluxează 15 minute, după care se completează solventul, eventual evaporat (prin cintărire înainte și după refluxare). Se filtrează prin vată, apoi prin hirtie de filtru. Din filtratele obținute s-au luat cîte 10 ml în balon cotat de 50 ml și s-a completat pînă la semn cu alcool etilic de 50°.

Din soluția astfel obținută s-a efectuat reacția de culoare luînd cîte 1 ml din fiecare probă și în ordinea următoare reactivii: 1 ml HCl 0,5 N, 1 ml reactiv Arnow, 1 ml NaOH 1 N și apă pînă la 10 ml. La proba martor în loc de reactiv Arnow se ia 1 ml alcool etilic 50°. Colorația roșie violacee se menține în timp, apoi se intensifică în roșu. Extincția se citește imediat. Noi am utilizat un aparat Spekol-Zeiss și un fotocolorimetru cu filtru albastru deschis verde, citirea făcîndu-se la 480 nm.

Rezultatele sunt exprimate în acid cafeic, pe baza unei curbe de etalonare, efectuată în aceleasi condiții, cu acid cafeic pur (Merck). Continutul relativ în *o-dihidroxifenoli* este redat în tabelul nr. 1.

Paralel s-a făcut separarea cromatografică a *o-dihidroxifenolilor* pe strat subțire și pe hirtie Whatmann 1 în următoarele condiții:

*Suport*: Silicagel G (Merck); hirtie Whatmann 1, 24/4 cm.

*Faza mobilă*: — butanol: acid acetic:apă (4:1:5)

— butanol:acid formic:apă (10:2:3).

*Probe utilizate*: extractele speciilor, de la determinarea cantitativă, din care s-a aplicat 0,025 ml.

*Martor*: acid cafeic sol. 0,1 %, 0,025 ml.

*Timp de migrare*: 3—4 ore.

Distanță: 12 cm.

Developare: — lumina UV.

— vapozi de amoniac și apoi expunere la UV.

Tabelul nr. 1.

Conținutul în o-dihidroxifenoli din unele specii de Asteraceae

| Tribul      | Specia                            | Conținut de o-dihidroxifenoli % |        |
|-------------|-----------------------------------|---------------------------------|--------|
|             |                                   | frunze                          | flori  |
| Astereae    | <i>Bellis perennis</i>            | 0,40                            | 0,165  |
|             | <i>Stenactis annua</i>            | 3,60                            | 0,51   |
| Inuleae     | <i>Telekia specioasa</i> (I)*     | 0,375                           | 0,44   |
|             | <i>Telekia specioasa</i> (II)     | 0,041                           | 0,18   |
| Heliantheae | <i>Dahlia ligulosa</i>            | 0,05                            | 5,45   |
|             | <i>Rudbeckia decamini</i>         | 0,12                            | 0,45   |
|             | <i>Rudbeckia laciniata</i>        | 0,39                            | 0,069  |
| Anthemideae | <i>Achillea millefolium</i>       | 0,60                            | 0,06   |
|             | <i>Artemisia absinthium</i>       | 0,205                           | 0,008  |
|             | <i>Artemisia santonica</i>        | 0,14                            | —      |
|             | <i>Chrysanthemum officinale</i>   | 0,32                            | 0,336  |
|             | <i>Chrysanthemum leucanthemum</i> | 0,475                           | 0,375  |
|             | <i>Matricaria chamomilla</i>      | 0,06                            | 0,136  |
|             | <i>Matricaria discoidea</i>       | 0,425                           | 0,150  |
| Senecioneae | <i>Tanacetum vulgare</i>          | 0,29                            | 0,21   |
|             | <i>Arnica montana</i>             | —                               | 0,285  |
|             | <i>Senecio papposus</i>           | 0,425                           | 0,05   |
| Calenduleae | <i>Tussilago farfara</i>          | 4,20                            | 0,95   |
|             | <i>Calendula officinalis</i>      | 0,095                           | 0,009  |
| Cynareae    | <i>Arctium lappa</i>              | 0,025                           | 0,005  |
|             | <i>Centaurea austriaca</i>        | 2,20                            | 0,21   |
|             | <i>Centaurea jacea</i>            | 0,425                           | 0,05   |
|             | <i>Centaurea cyanus</i>           | 0,513                           | 0,009  |
|             | <i>Centaurea micranthos</i>       | 0,28                            | 0,009  |
|             | <i>Centaurea nigra</i>            | 0,405                           | 0,167  |
|             | <i>Cirsium arvense</i>            | 0,11                            | 0,0025 |
|             | <i>Cnicus benedictus</i>          | 0,04                            | 0,075  |
|             | <i>Cynara scolymus</i>            | 0,60                            | —      |
| Cichorieae  | <i>Cichorium intybus</i>          | 0,285                           | 0,375  |
|             | <i>Taraxacum officinale</i>       | 0,48                            | 0,175  |
|             | <i>Sonchus arvensis</i>           | 0,06                            | 0,09   |

\* Probe de proveniență diferită:

(I) Sovata, valea Sebeșului, Trocăța — 600 m altitudine

(II) I dem — 800 m altitudine

Cu toate că literatura de specialitate indică cromatografia pe strat subțire ca metoda cea mai bună pentru separarea o-dihidroxifenolilor, noi am obținut rezultate mai bune cu cromatografia pe hârtie. Pe cromatograme apar spoturi de fluorescentă albastră-violacee, care reprezintă compuși o-dihidroxifenolici (fluorescentă identică cu a substanței etalon) și spoturi de fluorescentă galben-verzuie, compuși flavonici. Acidul clorogenic nefiind unitar, apariția mai multor spoturi cu aceeași fluorescentă se datorează izomerilor săi. Am exprimat rezultatele în acid *cafeic*, care a fost utilizat ca substanță de referință atât cantitativ cât și calitativ.

În majoritatea cazurilor pe cromatograme apar 3 spoturi cu fluorescentă caracteristică o-dihidroxifenolilor ( $hRf = 20 - 21$ ,  $hRf = 54 - 58$  și  $hRf = 76 - 80$ ) și cîteva spoturi cu fluorescentă galbenă caracteristică flavonelor. În condițiile noastre de lucru acidul *cafeic* prezintă  $hRf = 0,80$ .

### Concluzii

1. Conținutul de o-dihidroxifenoli este destul de ridicat la multe din speciile studiate, mai ales în frunze, cu excepția speciei *Dahlia ligulosa* unde florile sunt mai bogate și ating un procent foarte ridicat ( $5,45\%$ ). Printre speciile cu conținut bogat se numără *Centaurea austriaca*, *Stenactis annua* și *Tussilago farfara* ( $2,20 - 4,20\%$ ). Alte specii sunt foarte sărare în acești compuși: *Arctium lappa*, *Bellis perennis*, *Matricaria chamomilla*, *Taraxacum officinale* ( $0,20 - 0,40\%$ ).

2. Prin cromatografie pe strat subțire, și pe hârtie, s-a separat acidul *cafeic* ( $hRf = 80$ ) alături de alți compuși cu fluorescentă albastră caracteristică o-dihidroxifenolilor, printre care acizii clorogenici în primul rînd.

### Bibliografie

1. Grodzinska-Zachwieja Z., Kahl W.: Dissert. pharm. pharmacol. (1971), 2, 179; 2. Hagnauer R.: Chemotaxonomie der Pflanzen, Band 3, Birkhauser Verlag Basel und Stuttgart, 1964, 475; 3. Kahl W., Grodzinska-Zachwieja Z., Holik Z.: Dissert. pharm. pharmacol. (1969), 5, 449; 4. Kowalewski Z., Skrzypczakowa L., Matlawska I.: Dissert. pharm. pharmacol. (1969), 3, 249; 5. Monea M.: Farmacia (1971), 1, 45; 6. Nichiforescu E., Cucu V.: Ann. pharm. franc. (1965), 6, 419.

Mărioara Monea, Aurelia Radu

### THE O-DIHYDROXYPHENOLS CONTENT IN SOME SPECIES OF ASTERACEAE FAMILY

Chlorogenic acids are widely distributed in plants. Their role in the biosynthesis of aromatic compounds is of increasing interest. They have pharmacological properties, too, showing choleretic, bacteriostatic, fungistatic activities, and they stimulate the central nervous system. These compounds are also widely distributed in Asteraceae. The investigations were carried out on 33 species' compounds of phenolic acids (caffeoic and chlorogenic acids). Taxonomically these species belong to 9 tribes. Colour reaction with Arnow's reagent was used for the colorimetric assay of caffeoic and chlorogenic acids. They were also separated from extracts by paper chromatography, besides pure caffeoic acid (Merck) as standard.