

УДК 547.673

Т.В. ХАРЛАМОВА

1,6,8-ТРИГИДРОКСИ-3-МЕТИЛ-9,10-АНТРАХИНОН: РАСПРОСТРАНЕНИЕ В ПРИРОДЕ И МЕХАНИЗМ ОБРАЗОВАНИЯ В ВЫСШИХ РАСТЕНИЯХ

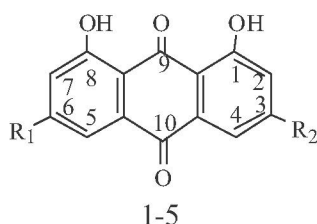
В обзоре рассматривается вопрос о распространении эмодина в природе, приводится анализ производных, в состав которых входит молекула эмодина, а также обсуждаются вопросы, связанные с биосинтезом производных в высших растениях.

Антрахиноны являются наиболее многочисленной группой природных хинонов. Они широко распространены в высших растениях семейств Rubiaceae (Rubia, Gallium, Morinda, Asperula), Rhamnaceae (Rhamnus, Maesopsis, Ventilago), Fabaceae (Cassia), Polygonaceae (Rheum, Rumex, Polygonum), Liliaceae (Aloe), Scrophulariaceae (Digitalis), Verbenaceae (Tectona), Bignoniaceae (Tabebuia) [1-24]. Значительная часть природных антрахинонов выделена из низших грибов семейств Aspergillus, Penicillium, Helminthosporium, а также из лишайников Parmeliaceae, Ascomyces, Basidiomycetes, Deuteromycetes, реже они встречаются в папоротниках и растениях хвойных пород Sphenomeris biflora [1,2,25-32]. Исследования морской флоры и фауны показали, что более ста хинонов, в том числе и антрахинонов, идентифицировано в морских организмах. Они обнаружены в морских губках, ежах, лилиях, звездах [33-35]. Производные антрахинона содержатся в организмах насекомых Coccidae, вырабатываются бактериями Nocardia, Streptomyces, Astinomadura [1,2].

Наиболее широкое распространение в природе имеют гидроксидантрахиноны, которые относятся к ряду 9,10-антрахинона, а также соединения, которые могут быть образованы из них введением или элиминированием гидроксильных групп, замещением и окислением в боковой цепи, в результате процессов гликозидирования, димеризации. В тканях растений антрахиноны могут присутствовать как в окисленных, так и в восстановленных формах и представлены антронами, антранолами, а также разнообразными димерными, конденсированными и гликозидированными формами [1-3,36-40]. Количественное и качественное содержание антраценпроизводных в растениях различно и зависит от почв, климатических условий, времени сбора растений, их возраста, а также от фазы вегетации, места и условий их произрастания [41-44].

В высших растениях антрахиноны локализуются, главным образом, в ядровой древесине, в корнях, коре, реже в стеблях, плодах, семенах, цветках [1-46].

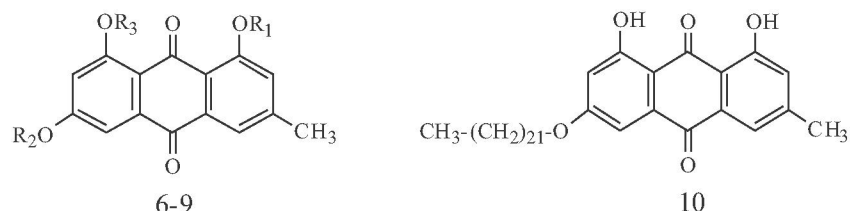
1,6,8-Тригидрокси-3-метил-9,10-антрахинон (эмодин, франгула-эмодин, реум-эмодин) (1) является одним из наиболее распространенных гидроксидантрахинонов [47]. Производные эмодина (1), как правило, присутствуют в природных объектах наряду с близкими по структуре соединениями, являющимися продуктами его биогенетической цепи и содержащими такие функциональные группы как CH_3 - CH_2OH - CHO - COOH , образующиеся как через модификацию гидроксильных групп, так и по метильной группе. Близкими по структуре к эмодину (1) являются такие производные как хризофанол (2), фисцион (3), реин (4), алоэ-эмодин (5). Часто эти производные присутствуют в тканях растений совместно с эмодином (1) и могут быть представлены антронами, антранолами, димерными, конденсированными и гликозидированными формами.



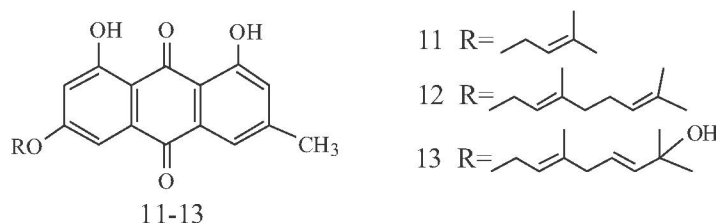
- | | |
|--|--------------------------------------|
| 1 $\text{R}_1\text{-OH}, \text{R}_2\text{-CH}_3$ | эмодин, франгула-эмодин, реум-эмодин |
| 2 $\text{R}_1\text{-H}, \text{R}_2\text{-CH}_3$ | хризофанол |
| 3 $\text{R}_1\text{-OCH}_3, \text{R}_2\text{-CH}_3$ | фисцион |
| 4 $\text{R}_1\text{-H}, \text{R}_2\text{-COOH}$ | реин |
| 5 $\text{R}_1\text{-H}, \text{R}_2\text{-CH}_2\text{OH}$ | алоэ-эмодин |

Разнообразие окисленных форм эмодаина связано как с химическим характером заместителя по гидроксильным группам в б- и в-положении, так и с наличием дополнительных заместителей в кольцах А и С антрахиноновой системы.

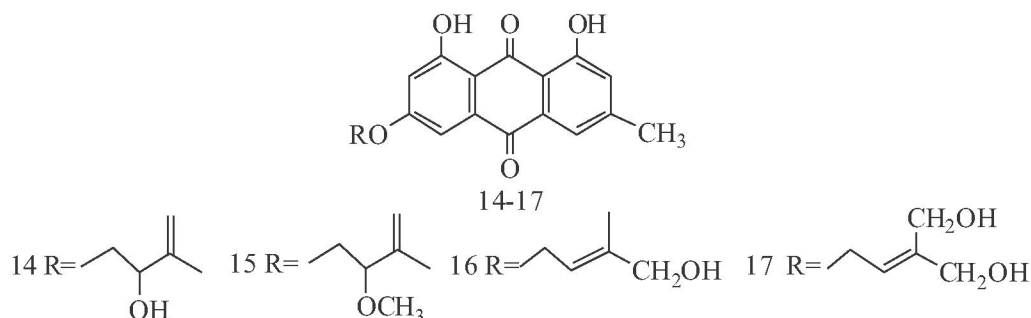
Описаны метиловые эфиры эмодаина строения (6–9), где $R_1=CH_3$, $R_2=R_3-H$ (6), $R_1=R_2-H$, $R_3=CH_3$ (7), R_1-H , $R_2=R_3=CH_3$ (8), $R_1=R_2=R_3=CH_3$ (9) [1,2], а из *Rheum emodi* [48] выделен новый эфир эмодаина строения (10):



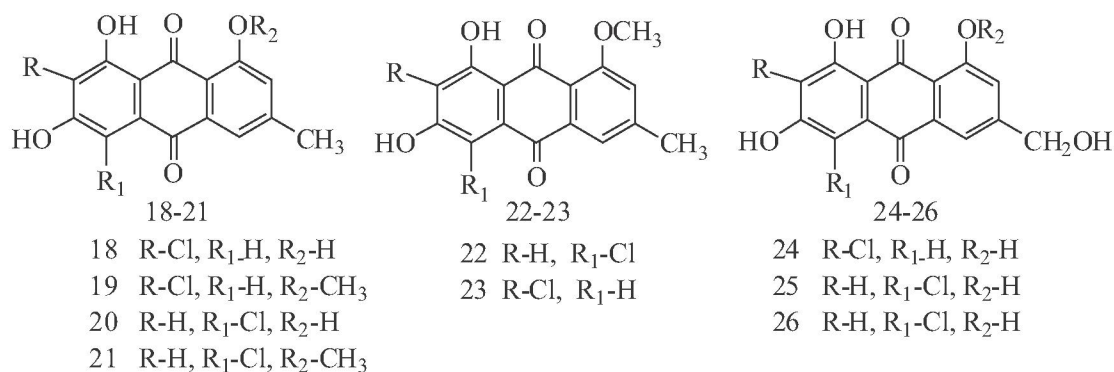
Ряд новых природных производных эмодаина представляет собой эфиры по в-гидроксильной группе, отличающиеся характером заместителя (11–13). Например, *madagascin* (11), *geranyloxyemodin* (12) или новый эфир эмодаина *pruniflorone J* (13), обнаруженный в *Catoxylum formosum* ssp. *Pruniflorum* [49]:



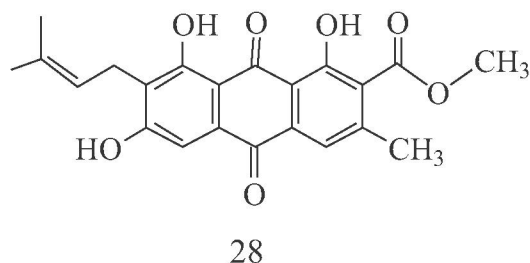
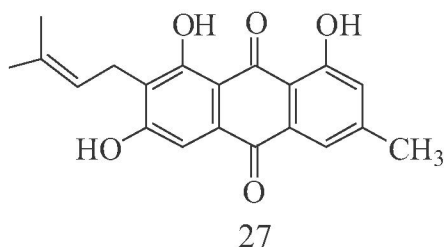
Из тропического растения *Vismia guineensis* (L.) Choisy (Hypericaceae) выделены новые замещенные производные эмодаина: 3-*O*-(2-гидрокси-3-метилбут-3-енил)-эмодин (14), 3-*O*-(2-метокси-3-метилбут-3-енил)-эмодин (15), 3-*O*-(*E*-3-гидроксиметилбут-2-енил)-эмодин (16), 3-*O*-(3-гидроксиметил-4-гидроксипут-2-енил)-эмодин (17) [50]:



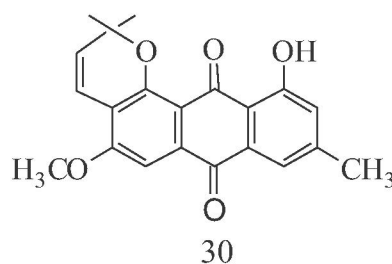
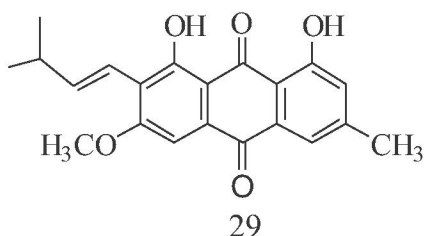
Из лишайников *Nephroma laevigatum* Ach. [51] и *Heterodermia obscurata* (Nyl.) Trevis. (Physciaceae) [52], а также из гриба *Phialophora alba* [53] выделен ряд хлорсодержащих производных эмодаина (18–26):



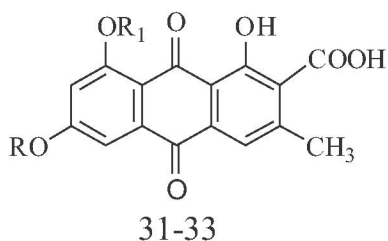
Известно пренильное производное эмодина строения (27), а из фруктов *Vismia laurentii* [54] выделено новое производное – laurentiquinone A (1,6,8-тригидрокси-3-метил-7-(3-метилбут-2-енил)-9,10-диоксо-9,10-дигидроантрацен-2-карбоксилат) (28):



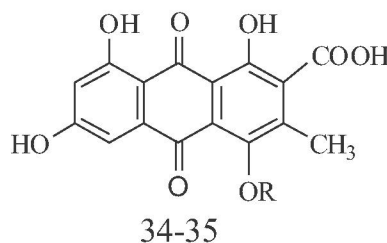
В *Catoxylum formosum* ssp. *Pruniflorum* [49] содержится vismiaquinone A (29) и 11-гидрокси-5-метил-2,2,9-триметил-2H-антра-[1,2,6]-пиран-7,12-дион (30):



Эндокроцин (31) и его метиловые эфиры – cinnalutein (32) и dermolutein – (33) выделены из *Nephromopsis endocrocea*, *Aspergillus amstelodami*, *Penicillium islandicum*, *Ciaviceps purpurea*, а также 4-гидроксиэндокроцин (34) и его 4-метиловый эфир (35).

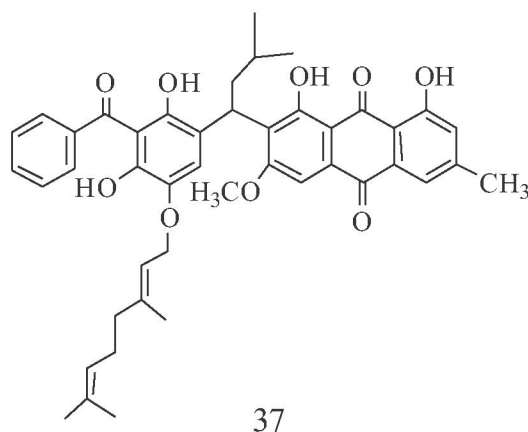
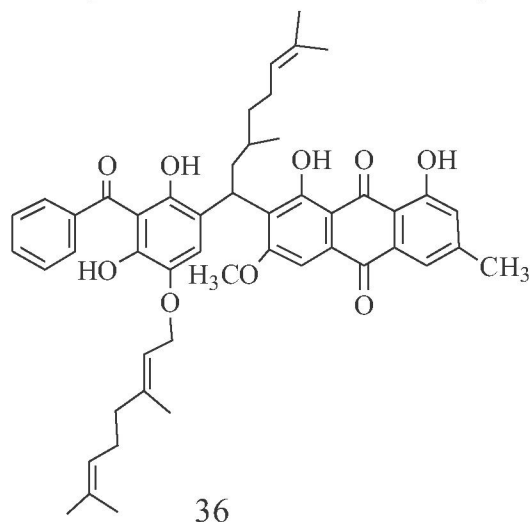


31 R=R₁-H
32 R-CH₃, R₁-H
33 R-H, R₁-CH₃



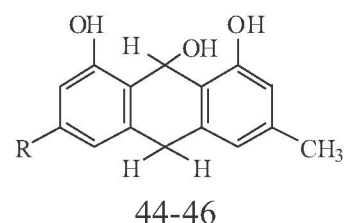
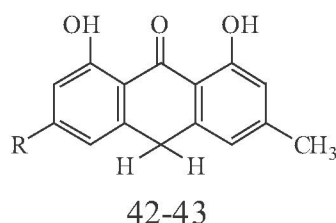
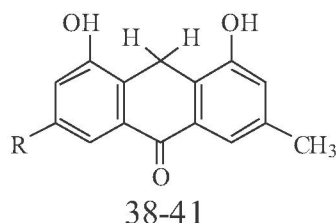
34 R-H
35 R-CH₃

В работе [55] описаны два новых антрахинонбензофенона – cratoxyarborequinon B (36) и cratoxyarborequinon A (37), выделенных из коры индонезийского растения *Cratoxylum sumatranum*:



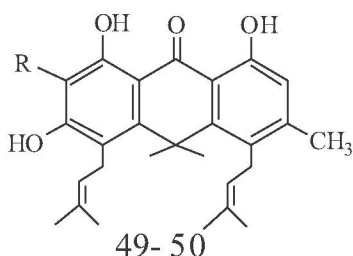
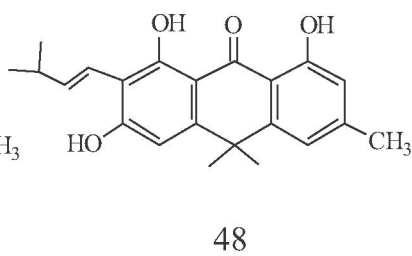
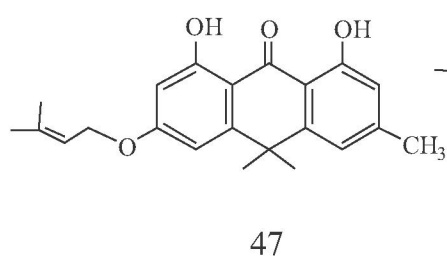
Другую группу соединений представляют восстановленные формы, которые представлены антронами, антранолами, их димерными и конденсированными производными.

Так, из видов растений рода *Rumex* и *Rhamnus* выделены следующие антроны и антранолы эмодаина, хризофанол, фисциона, алоэ-эмодаина (38-46):

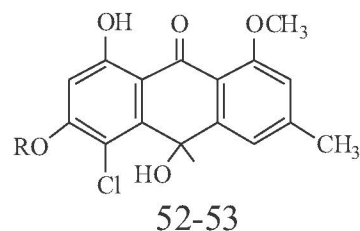
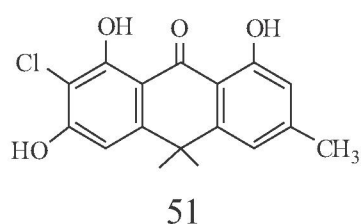


38 R-OH	эмодин-9-антрон	43 R-OCH ₃	фисцион-10-антрон
39 R-H	хризофанол-9-антрон	44 R-OH	эмодинантранол
40 R-OCH ₃	фисцион-9-антрон	45 R-H	хризофанолантранол
41 R-CH ₂ OH	алоэ-эмодин-9-антрон	46 R-OCH ₃	фисцион-антранол
42 R-OH	эмодин-10-антрон		

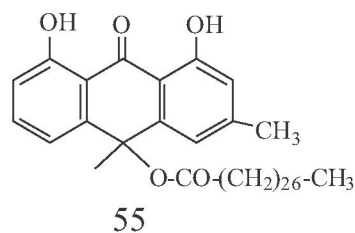
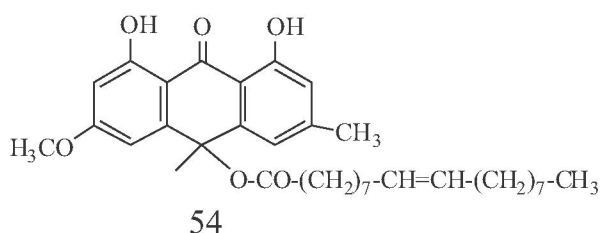
Из коры видов *Harungana* были выделены пренелированные антроны (47-50), содержащие в своей основе структуру эмодаина. А из *Harungana madagascariensis* [56,57] – новые производные: harunganol A (49, где R=R₁=H), harunganol B (50, где R-H, R₁-prenyl):



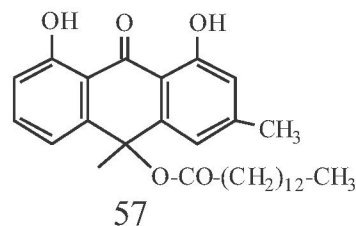
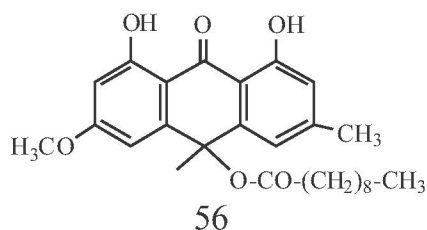
Описан хлорированный антрон строения (51) [1], а новые хлорированные антранолы (52-53, где R-H, CH₃) идентифицированы из гриба *Phialophora alba* [58].



Описаны новые антроны, имеющие заместитель в кольце В. Так, из *Rheum emodi* выделены антроны эмодаина и хризофанол *revandchinone-1* (54) и *revandchinone-2* (55) [59]:

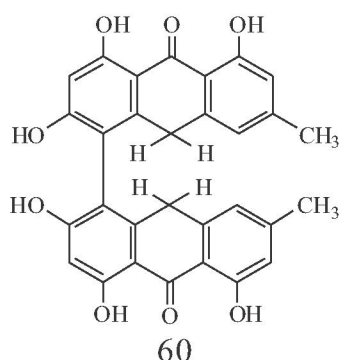
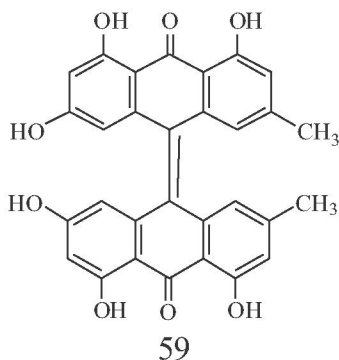
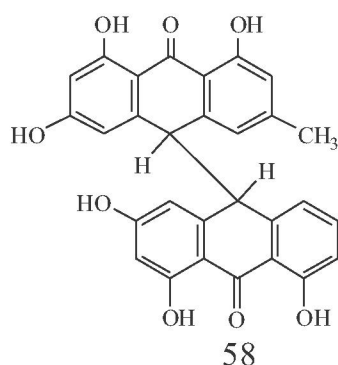


а из *Cassia kleinii* выделены новые антроны строения (56) и (57) [60]:

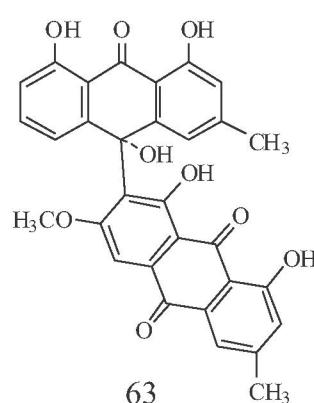
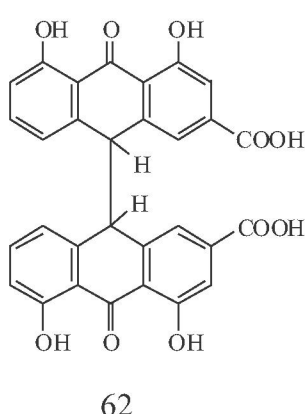
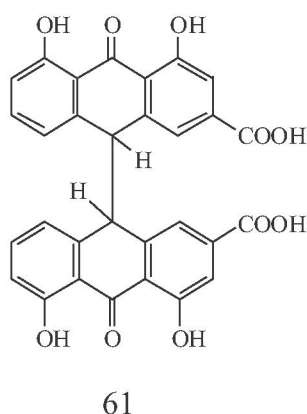


Антроны быстро окисляются, что благоприятствует процессу димеризации и объясняет значительную нестабильность этих соединений. Димеры антрахинонового ряда представляют большую группу природных соединений. Их многообразие обусловлено не только природой мономерных единиц, но и типом связи между ними.

Из растения *Rhamnus purshiana* выделен эмодин-диантрон (58), связь между мономерными единицами которого происходит через C-10, как и в 1,1',6,6',8,8'-гексагидрокси-3,3'-диметил-5,5'-диантроне-диене (59), а в 1,1',6,6',8,8'-гексагидрокси-3,3'-диметил-5,5'-диантроне (пенисиллирозине) (60) связь осуществляется через C-5.

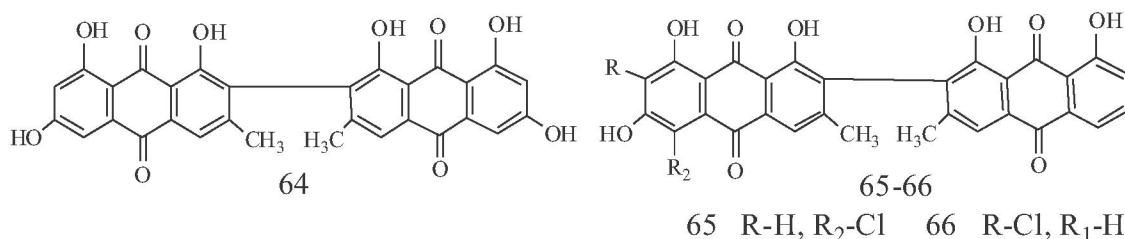


Образование диантроновой структуры влечет за собой появление двух центров хиральности (C-9, C-10), и диантрон может существовать в виде нескольких оптических изомеров. Например, при димеризации реинантрона образуются оптически активный сенниндин А (61) и оптически неактивная мезоформа-сенниндин В (62) [1, 2, 61].

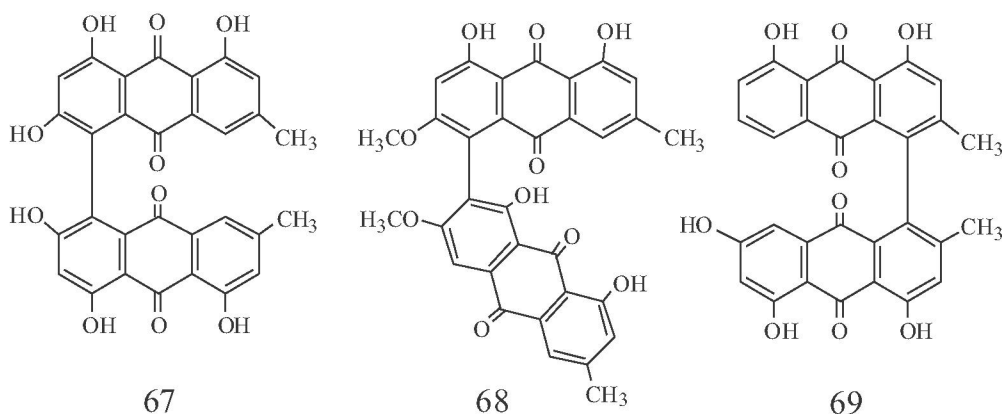


В составе димерных форм могут быть как окисленные, так и восстановленные формы, как, например, в 10-гидрокси-10-(фисцион-7'-ил)-хризофанол-антроне (63), выделенном из *Senna didymobotrya* [62].

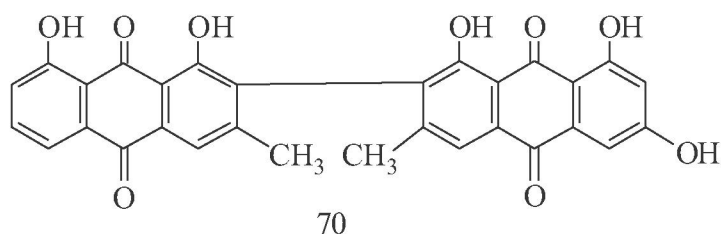
Окисленные формы мономерных единиц содержатся, например, в кассиаине В (2,2'-бис-эмодин) (64) и в новых, выделенных из *Cassia siamea* [63], биантронах на основе хлорированных производных эмодина (65-66), связь в которых осуществляется через C-2:



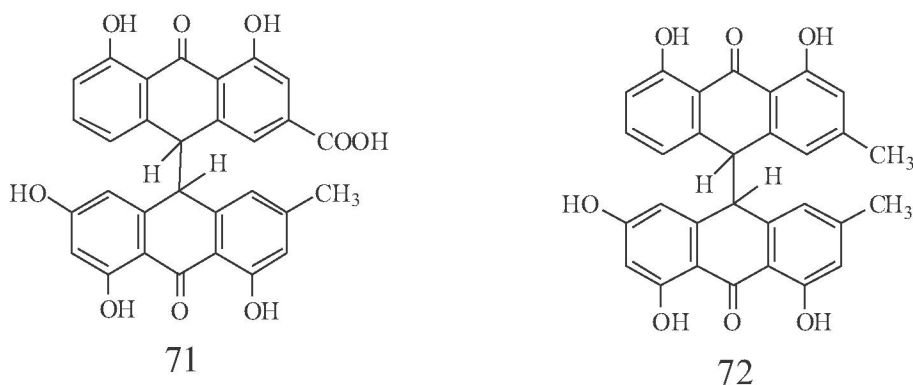
В (+) скурине (5,5'-бис-эмодин) (67) – через C-5, а в floloribundone-1 (5,7'-бис-фисцион) (68), выделенном из *Senna multiglandulosa* [64], – через C-5 и C-7, димерные формы могут содержать разные мономерные единицы.



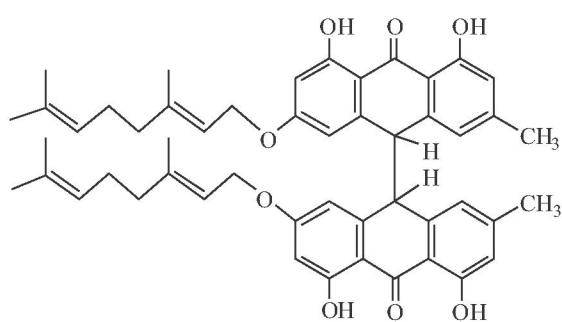
Так, например, кассианин (4,4'-хризофанол-эмодин) (69) и кассиамин А (2,2'-хризофанол-эмодин) (70) содержат в качестве мономерных единиц хризофанол и эмодин, а связь между ними осуществляется через C-4 (69) и через C-2 (70).



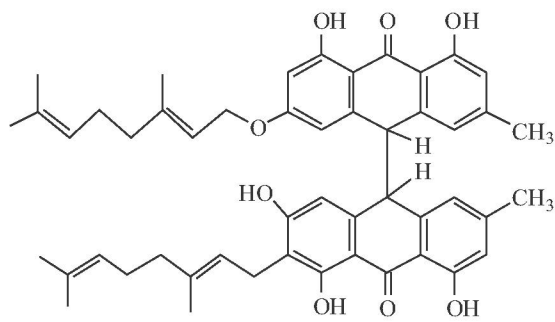
В реин-эмодиндиантроне (rheidin A) (71) и палмидине С (хризофанол-эмодин-10,10'-диантрон) (72) – через C(10,10'):



Димерные формы могут быть образованы и производными эмодина, как, например, в диантроне А₁ (73) и в диантроне А_{3А} (74):

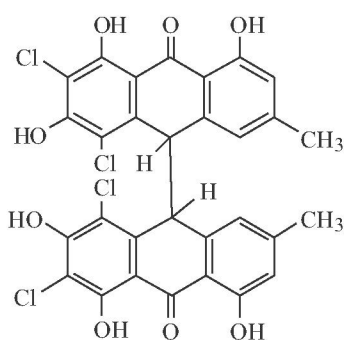


73

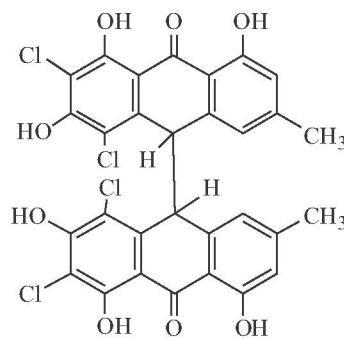


74

Из *Anaptychia obscurata* выделены хлорсодержащие димерные производные эмодина строения (75–76):

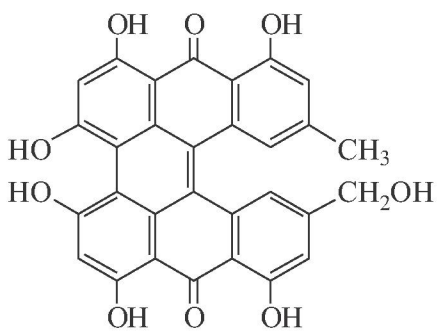


75

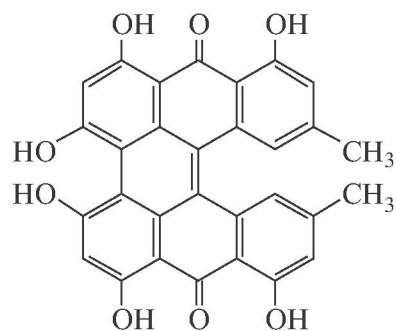


76

Конденсированные димерные формы также могут содержать как одинаковые, так и разные мономерные единицы. Фрагмент молекулы эмодина содержится в 1,1',6,6',8,8'-гексагидрокси-3'-гидроксиметил-3-метил-5,5'-диантроне-10,10'-диене (77).

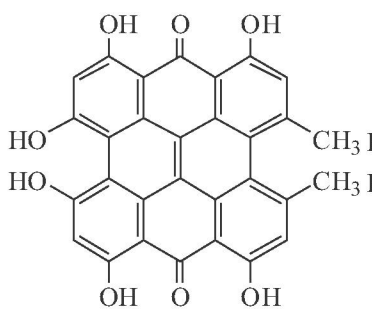


77

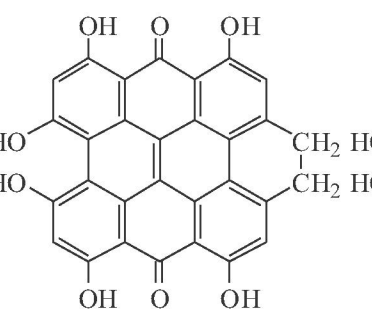


78

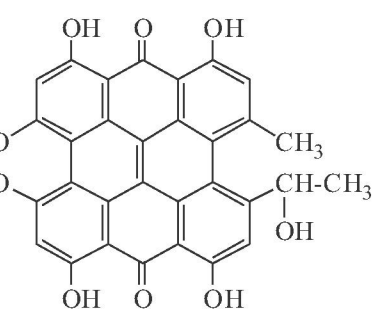
А из растений *Нурегисит* выделен протогиперицин (78), а также такие конденсированные формы, как гиперин (4,4',5,5'-бис-эмодин-10,10'-ен) (79), циклопсевдогиперицин (80), псевдогиперицин (81).



79

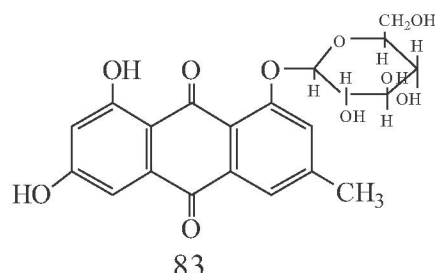
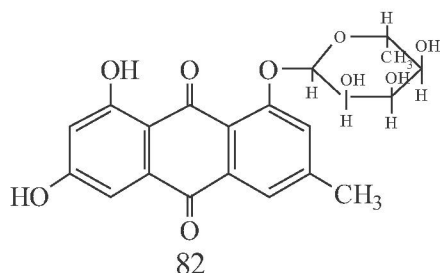


80

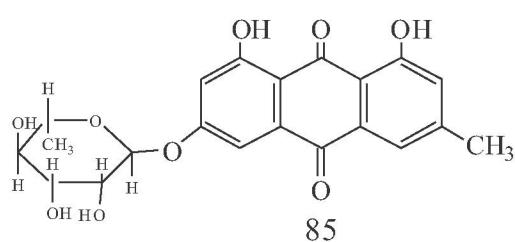
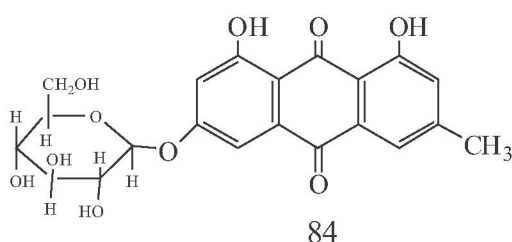


81

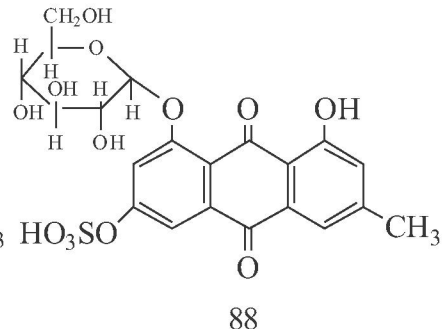
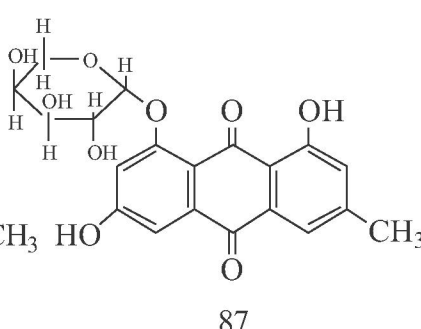
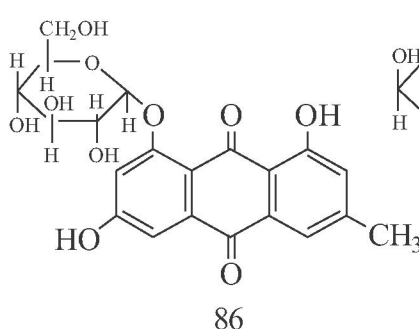
У гликозидов эмодина сахарный остаток часто расположен в 1,6,8-положениях. Так, из растений выделены, например, такие гликозиды эмодина, как эмодин-1-О- α -L-рамнозид (82), эмодин-1-О- β -D-глюкопиранозид (83),



эмодин-6-О- β -D-глюкопиранозид (84), эмодин-6- α -L-рамнозид (франгулин А) (85),

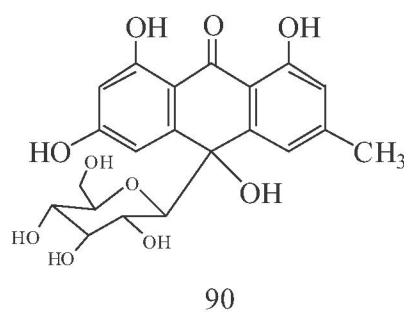
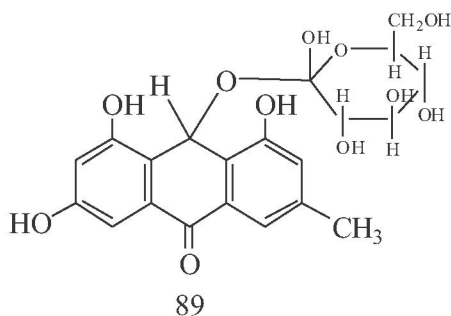


эмодин-8-О- β -D-глюкопиранозид (86), эмодин-8-О- α -L-арабинопиранозид (87) и другие.

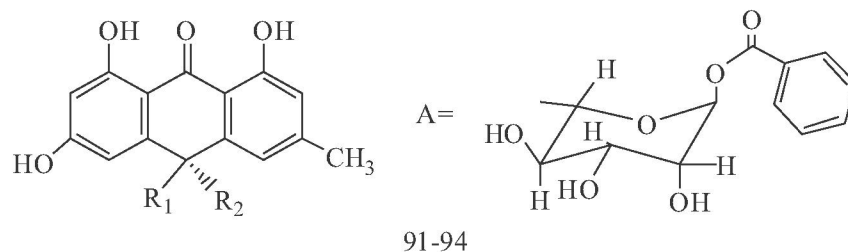


Описан новый сульфатированный гликозид из *Rheum emodi* эмодин-8-О- β -D-глюкопиранозил-6-О-сульфат (88)[65].

В восстановленных формах углеводная часть присоединена углерод-углеродной связью чаще всего к C-10 (C-гликозиды). Первый C-гликозид – барбалоин из экстракта *Aloe* представлен смесью двух диастереомерных форм с хиральным атомом у C-10, которые легко переходят одна в другую. Почти все обнаруженные в *Aloe* производные антрацена являются C-гликозидами, в то время как из кассии, ревеня, крушины выделены O-гликозиды [1,2]. Среди C-гликозидов эмодина можно выделить 9-глюкоэмодин (89) и новый C-гликозид из *Rumex japonicus* – (10R)10-C-в-глюкопиранозил-1,6,8,10-тетрагидрокси-3-метил-9(10H)-антраценон (rumejaposide E) (90)[66]:

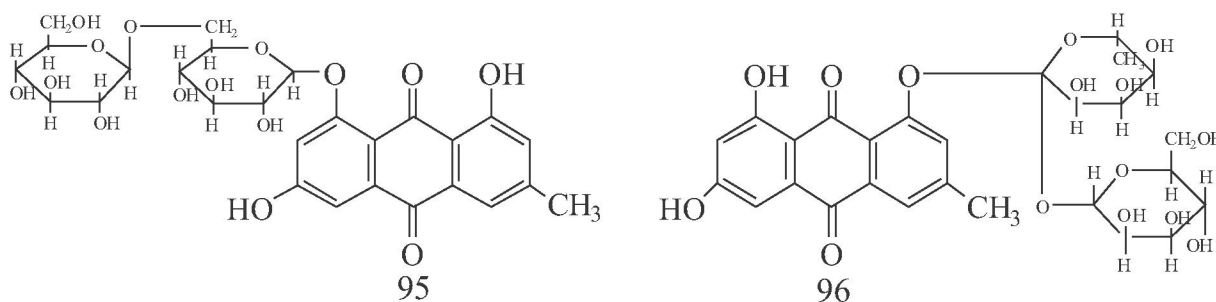


А также новые С-гликозиды эмодина (91-94) из *Picramnia teapensis* Tul. [67].

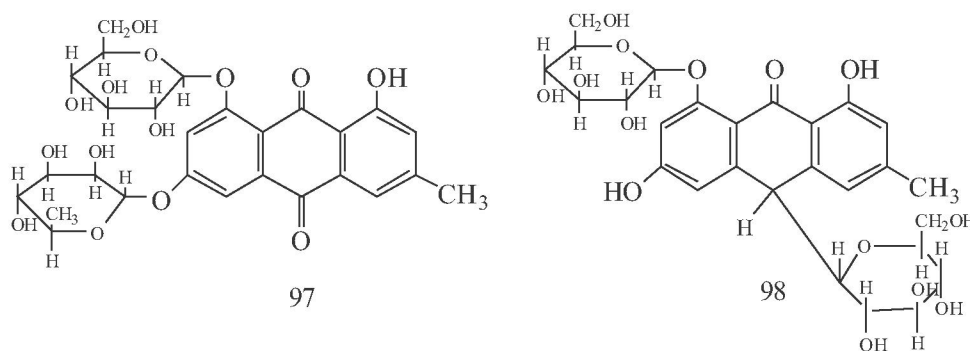


91 R₁-A, R₂-H 92 R₁-H, R₂-A 93 R₁-A, R₂-OH 94 R₁-H, R₂-A

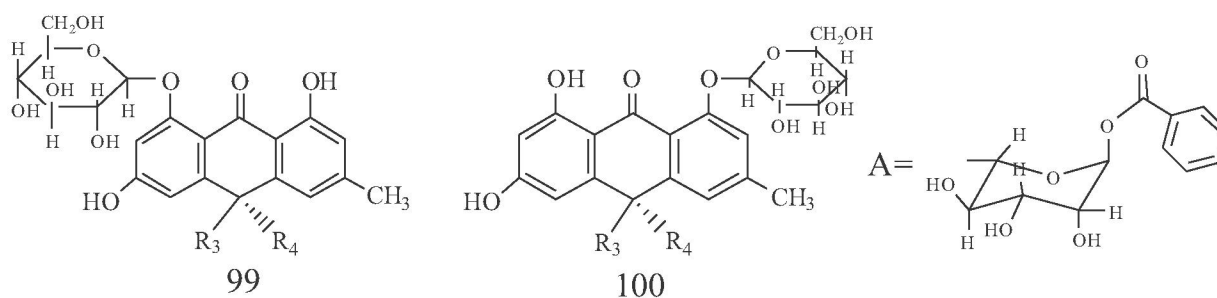
Некоторые молекулы могут содержать два сахарных остатка, присоединенных к одной гидроксильной группе.



как, например, в эмодин-8-О-β-гентиобиозиде (95), эмодин-1-рамноглюкозиде (96), так и связанные с гидроксильными группами в различных положениях. Например, в глюкофрангулине А (эмодин 8-β-D-глюко-6-β-L-рамно-пиранозид) (97) β-связью присоединены в 6-положении рамноза, а в 8-положении – глюкоза, в каскарозиде Е (8-β-D-глюкопиранозилокси-10-β-D-глюкопиранозил-1,6дигидрокси-3-метилантрахинон) (98) в положении 8 и 10 находится глюкоза.



Новые О- и С-гликозиды франгула-эмодин – *picramnioside F* (99-100) – идентифицированы из центральноафриканского растения *Picramnia teapensis* Tul. [68]:

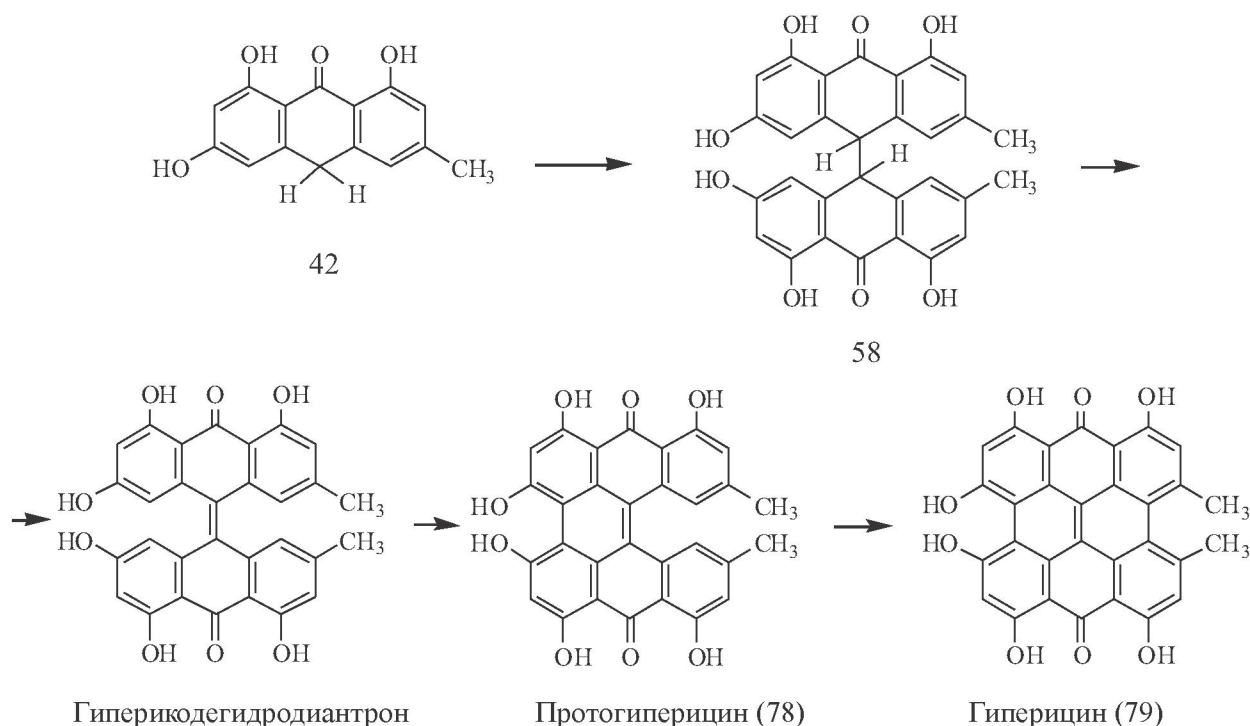


В результате введения в щавель (*Rumex alpinus* и *Rumex obtusifolius*) меченых ^{14}C -производных: $[1-^{14}\text{C}]$ -ацетата, $[2-^{14}\text{C}]$ -ацетата, $[2-^{14}\text{C}]$ -малоновой кислоты, $[2-^{14}\text{C}]$ -D-меваилоновой кислоты, $[7-^{14}\text{C}]$ -шикимовой кислоты и $[1,2-^{14}\text{C}]$ -шикимовой кислоты – и последующего выделения и расщепления образовавшихся продуктов было выяснено, что эмонин (1), хризифанол (2), алоэ-эмонин (4) образуются через ацетатно-малонатный путь [39,47]. При введении $[1-^{14}\text{C}]$ -ацетата наблюдалось преимущественное образование алоэ-эмонина (5), а при введении $[2-^{14}\text{C}]$ -ацетата шло образование эмонина (1), алоэ-эмонина (5) и небольшое количество хризифанола (2) [47].

Как правило, в свежесобранном растительном материале содержится незначительное количество агликонов. Их концентрация возрастает при разрушении тканей или высушивании. Это связано с тем, что содержащиеся в тканях гликозиды или восстановленные формы гликозидов легко расщепляются на сахара и агликоны. То есть для биосинтеза антрахинонов первичной является форма антрона. Подтверждением этому является исследование химического состава коры ревеня китайского. Так, в свежесобранных образцах были обнаружены только антроны, у трехмесячного растения – диантроны и антрахиноны, у 2-3-летнего растения накапливаются гликозидированные формы антронов, диантронов и антрахинонов, у 10-летнего растения обнаружены гликозиды антрахинонов. Аналогичные результаты были выявлены при исследовании различных видов крушины и ревеня. Диантроны и диантранолы эмонина и хризифанола в количестве 0,32% обнаружены в свежесобранных корнях щавеля тяньшанского двухлетнего возраста, а к концу третьего года они фиксировались в виде следов.

Химическое изучение 19 видов щавелей показало, что все они содержат эмонин (1), хризифанол (2) и фисион (3) с наибольшей локализацией в корнях, а некоторые виды содержат в зеленой массе и цветах также реин (4) и алоэ-эмонин (5). Это также свидетельствует в пользу ацетат-малонатной схемы биосинтеза, по которой эмонин и его антрон образуются первыми, а остальные производные получают из него в процессе окисления β -метильной группы или реакциями гидроксирования или алкилирования [1].

Экспериментальное исследование растений рода *Hypoxis* показало возможность образования различных димерных и конденсированных форм, содержащих структуру эмонина из эмонин-антрона (42), генетическая связь между структурами может быть отражена следующей схемой:



Анализ литературных данных по биосинтезу производных антрахинона показал, что в основном экспериментально доказано образование небольшого числа производных. Для большинства соединений возможно проследить логические взаимосвязи между структурами и биохимическими процессами и объяснить их образование. Большие трудности в данном направлении связаны со сложностью и трудоемкостью исследований в этой области.

ЛИТЕРАТУРА

1. Музычкина Р.А. Природные антрахиноны. Биологические свойства и физико-химические характеристики. М.: Фазис. 1998. 864с.
2. Стихин В.А., Баньковский А.И. Природные антрахиноны и их физико-химические свойства. // В сб. «Поиски и химическое изучение биологически активных веществ». М.: ВИЛР. 1973. Вып.6. С.124-237.
3. Романова А.С. Природные антрахиноны. В кн.: Лекарственные растения. Под ред. А.Б. Баньковского. М.: Колос. 1969. Т.15. С.538-555.
4. Бриттон Г. Биохимия природных пигментов. М.: Мир. 1986. 422с.
5. Стихин В.А., Баньковский А.И. Химическое изучение антрахинонов и антрагликозидов марены грузинской. // Сб. науч. тр. «Поиски и химическое изучение биологически активных веществ». М.: ВИЛР. 1973. Вып.6. С.64-88.
6. Tessier A.M., Delaveau P., Champion B. Nouvelles anthraquinones des racines de *Rubia cordifolia*. // *Planta Med.* 1981. Vol.41. № 2. P.337-339.
7. El-Emary N.A., Backheet E.V. Three hydroxymethylanthraquinone glucosides from *Rubia tinctorum*. // *Phytochemistry*. 1998. V.49. № 1. P.277-279.
8. Hidesi I., Kazuhiko M., Koichhi T. Studies on a novel anthraquinone and glucosides isolated from *Rubia cordifolia* and *arane*. // *Chem. and Pharm. Bull.* 1983. V.31. № 7. P.2353-2358.
9. Ушаков В.Б., Копылова И.Н., Лукьянчиков М.С., Мелик-Гусейнов В.В. Антрахиноны *Galium Articulatum*. // *Хим. природн. соед.* 1988. № 2. С.300.
10. Журавлев Н.С., Штефан Л.М. Антрахиноны *Galium Fagatorum*. // *Хим. природн. соед.* 1984. № 4. С.520.
11. Журавлев Н.С., Штефан Л.М., Лучкина Т.В. Антрахиноны *Galium Fagatorum* II. // *Хим. природн. соед.* 1987. № 6. С.908-912.
12. Музычкина Р.А. Исследование некоторых казахстанских видов *Galium L.* // *Хим. природн. соед.* 2000. № 3. С.259-260.
13. Борисов М.И. Антрахиноновые гликозиды *Asperula besseriana* Klok. and *Galium Ruthenicum* Willd. // *Раст. ресурсы*. 1975. Т.ХI. Вып. 3. С.362-367.
14. Горидзе А.В., Кемертелидзе Э.П. Оксиметилантрахиноны из коры *Rhamnus imeretina*. // *Хим. природн. соед.* 1971. № 1. С.114-115.
15. Компанцев В.А., Джумырко С.Ф., Епишева А.В. Антрахиноны и флавоноиды *Rhamnus pallasica*. // *Хим. природн. соед.* 1984. № 4. С.524-525.
16. Гондарь Э.М., Высочина Г.И. Антрахиноны подземных органов *Rumex rechingerianus* Losinsk // *Раст. ресурсы*. 1976. Т. XI. Вып.3. С.394-397.
17. Музычкина Р.А., Ержанова М.С. Димеры антрахинонового ряда из корней щавеля тяньшанского. // Тезисы докладов на VII советско-индийском симпозиуме по химии природных соединений. Тбилиси. 1985. С.110-111.
18. Горидзе А.В., Кемертелидзе Э.П. Содержание антрахинонов в коре видов крупяны и жостера, произрастающих в Грузии. // *Раст. ресурсы*. 1977. Т. XIII. Вып.1. С.64-68.
19. Омарова М.А., Артамонова Н.А., Часовитина Г.М. О химическом составе гибридного *Rumex K-1*. // *Хим. природн. соед.* 1998. № 4. С.456-458.
20. Калашикова Г.К., Романова А.С., Щавлинский А.Н. Производные антрацена корней кассии остролистной. // *Хим.-фарм. журнал*. 1985. Т.19. № 5. С.569-573.
21. Duggal J.Kaur., Yadava V.S., Mishra K. Anthraquinone from *Cassia marginata* seeds. // *Proc. Nat. Acad. Sci. India*. 1982. № 2. P.1892-1936.
22. Sinha.S., Verma R.P. A new Anthraquinone from stem – bark of *Cassia javanica* Linn. // *Indian J. Chem. B.* 1994. V.33, № 2. P.203-208.
23. Tiwari H.P., Misra Mridula. Phytochemical investigation of *Cassia glauca* bark. // *J. Indian Chem. Soc.* 1993. V.70. № 7. P.653-664.
24. Sanghi Rashmi, Singh Rahul, Singt J. Two new O-β-D-glycosides from the stem bark of *Cassia javanica* // *Indian J. Chem.* 1999. V.34. № 5. P.521-524.
25. Agarwal Santosh K., Singh Sudhirs S., Verma Sushma, Kumar Sushil. Two new anthraquinone derivatives from *Rheum emodi*. // *Indian J. Chem. B.* 1999. Vol.38. № 6. P.749-751.
26. Миценко Н.П., Кривошекова О.Е. Пигменты корней *Nemerocallis minor*. // *Хим. природн. соед.* 1980. № 6. С.829-830.
27. Jmre Sedat, Erturk Siolika, Jmre Leliha. Two new anthraquinones from *Digitalis cariensis*. // *Z. Naturforsch. C.* 1994. V.70. № 9-10. P.684-686.

28. Elsworth C., Gill M. Pigments of fungi. LXII. (1s, 3R)-Austrocortirubin: Isolation from the fungus *Dermecyete splendida* and synthesis from (S)-citramalic acid. // *Aust. J. Chem.* 1999. V.52. № 12. P.1115-1117.
29. Manojlovic N.T., Solujic S., Sucdolac S., Krstic L. Anthraquinones from the lichen *Xanthoria parietina*. // *J. Serb. Chem. Soc.* 1998. V.63. № 1. С. 7-11.
30. Кривощекова О.Е., Степененко А.С., Мищенко Н.П., Денисенко В.А., Максимов О.Б. Исследование ароматических метаболитов лишайников сем. Parmeliaceae II. Пигменты. // *Хим. природн. соед.* 1983. № 3. С. 283-289.
31. Кривощекова О.Е., Максимов О.Б., Мищенко Н.П., Степененко А.С. Антрахиноны лишайников *Xanthoria aureola* и *X. Urophiloides*. // *Хим. природн. соед.* 1980. № 1. С. 96-97.
32. Мищенко Н.П., Степененко А.С., Кривощекова О.Е., Максимов О.Б. Антрахиноны лишайника *Asahinea Chrysantha*. // *Хим. природн. соед.* 1980. № 2. С. 160-165.
33. Уткина Н.К., Максимов О.Б. Антрахиноновые пигменты морской звезды *Echinaster Echinophorus IV*. // *Хим. природн. соед.* 1977. № 5. С. 636-640.
34. Уткина Н.К., Максимов О.Б. Хинойдные пигменты иглокожих. Новый антрахинон из морской звезды *Echinaster Echinophorus*. // *Хим. природн. соед.* 1978. № 5. С. 651-652.
35. Уткина Н.К., Максимов О.Б. Хинойдные пигменты иглокожих VII. Антрахиноны морской звезды *Henricia Leviscula*. // *Хим. природн. соед.* 1979. № 2. С. 148-151.
36. Борисов М.И., Зоз И.Г. К хематаксонии видов *Asperula L.* // *Раст. ресурсы.* 1975. Т. XI. Вып. 1. С. 34-38.
37. Борисов М.И., Зоз И.Г. Хемосистематическое исследование рода *Galium L.* // *Раст. ресурсы.* 1975. Т. XI. Вып. 2. С. 175-184.
38. Высочина Г.И. Флавоноиды и антрахиноны видов *Rheum L.* и *Rumex L.* // *Материалы международной научной конференции «Химия, технология и медицинские аспекты природных соединений».* Алматы. 2003. С. 161.
39. Запрометов М.Н. Фенольные соединения. Распространение, метаболизм и функции в растениях. М.: Наука. 1993. 272с.
40. Bombardelli E., Qifferi G. Naturally occurring anthraquinone derivatives. // *Boll. Chem. Farm.* 1988. V.127. № 1. P.3-12.
41. Стихин В.А., Баньковский А.И., Бородин А.И., Кондратенко Л.М. Изучение накопления производных антрацена в корнях марены по мере роста и развития растения. // *Сб. науч. тр. «Поиски и химическое изучение биологически активных веществ».* М.: ВИЛР. 1973. Вып. 6. С. 110-117.
42. Стихин В.А., Баньковский А.И., Пеменов М.Г., Журба О.В., Кондратенко Б.С. Изучение различных видов марен и подмаренников на содержание производных антрацена. // *Сб. науч. тр. «Поиски и химическое изучение биологически активных веществ».* М.: ВИЛР. 1973. Вып. 6. С. 118-123.
43. Романова А.С., Баньковский А.И. Изучение накопления производных антрацена по мере роста и развития ревеня тангутского. // *В кн.: Лекарственные растения.* М.: Колос. 1969. Т. 15. С. 504-510.
44. Борисов М.И., Журавлев Н.С., Исакова Т.И. Количественное содержание антрахинонов в некоторых видах ясенника и подмаренника. // *Раст. ресурсы.* 1976. Т. XII. Вып. 4. С. 536-539.
45. Mar Le Phnong, Gueritte Francoise, Dumontet V., Tui Mai Van, Hill B., Thomson O., Guenard D., Serenat T. Cytotoxicity of rhamnosylanthraquinones and rhamnosylanthrones from *Rhamnus nepalensis*. // *J. Natur. Prod.* 2001. V.64. № 9. P.1162-1168.
46. Manojlovic N.T., Soluyi E.S., Sukdolac S., Kristic L. Isolation and antimicrobial activity of anthraquinones from some species of the lichen genus *Xanthoria*. // *J. Serb. Chem. Soc.* 2000. V.65. № 8. P.555-560.
47. Запрометов М.Н. Фенольные соединения растений и их биогенез. М.: Итоги науки и техники. Сер. Биологическая химия. 1988. Т. 27. С. 67-70, 151-154.
48. K. Suresh Babu, P.V. Srinivasa, B. Praveen, K. Hara Kishore, U. Suryanarayana Murty, J. Madhusudana Rao. Antimicrobial constituents from the rhizomes of *Rheum emodi*. // *Phytochemistry.* 2003. V.62. № 2. P.203-207.
49. Nawong Boonnak, Chatchanok Karalai, Suchada Chantrapromma, Chanita Ponglimanont, Hoong-Kun Fun, Akkharawit Kanjana-Opas, Surat Laphookhieo. Bioactive prenylated xanthenes and anthraquinones from *Cratogeomys formosum ssp. Pruniflorum*. // *Tetrahedron.* 2006. V.62. P.8850-8859.
50. Bilia A.R., Warsame Yusuf A., Braca A., Keita A., Morelli I. New Prenylated Anthraquinones and Xanthenes from *Vismia guineensis*. // *J. Nat. Prod.* 2000. V.63. № 1. P.16-21.
51. Cohen P. A., Towers G. H. N. Biosynthetic studies on chlorinated anthraquinones in the lichen *Nephroma laevigatum*. // *Phytochemistry.* 1996. V.42. № 5. P.1325-1329.
52. Cohen P. A., Towers G. H. N. The anthraquinones of *Heterodermia obscurata*. // *Phytochemistry.* 1995. V.40. № 3. P.911-915.
53. Ayer W.A., Trifonov L.S. Anthraquinones and a 10-Hydroxyanthrone from *Phialophora alba*. // *J. Nat. Prod.* 1994. V.57. № 2. P.317-319.
54. Diderot Tchamo Nounou, Cyril Anthaume, Mehdi Chaabi, Bruno Lenta Ndjakou, Silve'ne Ngouela, Annelise Lobstein, Etienne Tsamo. Anthraquinones from the fruits of *Vismia laurentii*. // *Phytochemistry.* 2008. V.69. № 4. P.1024-1028.
55. Seo E-K., Kim N.C., Wani M.C., Wall M.E., Navarro H.A., Burgess J.P., Kawanishi K., Kardono L. B. S, Riswan S., Rose W.C., Fairchild C. R., Farnsworth N.R., Kinghorn A.D. Cytotoxic Prenylated Xanthenes and the Unusual Compounds Anthraquinobenzophenones from *Cratogeomys sumatranum*. // *J. Nat. Prod.* 2002. V.65. № 3. P.299-305.
56. Iinima M., Tosa H., Itot., Tanaka T., Aqil M. Two prenylated anthranes in *Harungana madagascariensis*. // *Phytochemistry.* 1995. V.40. № 1. P.267-271.
57. Kouam S. F., Ngadjui B.T., Krohn K., Wafo P., Ajaz A., Iqbal M. C. Prenylated anthronoid antioxidants from the stem bark of *Harungana madagascariensis*. // *Phytochemistry.* 2005. V.66. P.1174-1179.
58. Ayer W.A., Trifonov L. S. Anthraquinones and a 10-Hydroxyanthrone from *Phialophora alba*. // *J. Nat. Prod.* 1994. V.57. № 2. P.317-319.
59. Babu K. Suresh, Srinivas P.V., Praveen B., Kishore K. Hara, Murty U. Suryanarayana, Rao J. Madhusudana. Antimicrobial constituents from the rhizomes of *Rheum emodi*. // *Phytochemistry.* 2003. V.62. № 2. P.203-207.
60. Anu S.J., Rao J. Madhusudana. Oxanthrone esters from the aerial parts of *Cassia kleinii*. // *Phytochemistry.* 2001. V.57. № 4. P.583-585.

61. Samuelsson G. Drugs of natural origin. A Textbook of Pharmacognosy. // Swedish Pharmaceutical Press. Stockholm, 1992. P.113-122.
62. Alemayenu G., Hailu A., Abega B. Bianthraquinones from *Senna didymobotrya*. // *Phytochemistry*. 1996. V.42. № 5. P.1423-1425.
63. Koyama J., Morita I., Tagahara K., Aqil M. Bianthraquinones from *Cassia siamea*. // *Phytochemistry*. 2001. V.56. № 8. P.849-851.
64. Alemayenu G., Abegaz B. M. Bianthraquinones from the seeds of *Senna multiglandulosa*. // *Phytochemistry*. 1996. V.41. № 3. P.919-921.
65. Krenn L., Presser A., Pradhan R., Bahr B., Paper D. H., Mayer K. K., Kopp B. Sulfemodin 8-O-B-D-glucoside, a new sulfated anthraquinone glycoside, and antioxidant phenolic compounds from *Rheum emodi*. // *J. Nat. Prod.* 2003. V.66. № 8. P.1107-1109.
66. Jiang Lili, Zhang Shuwei, Xuan Lijiang. Oxanthrone C-glycosides and epoxynaphthoquinol from the roots of *Rumex japonicus*. // *Phytochemistry*. 2007. V.68. № 4. P.2444-2449.
67. Rodriguez-Gamboa T. R., Fernandes J.B., Fo E. R., Silva M., Vieira P., Castro O. Two anthrones and one oxanthrone from *Picramnia teapensis*. // *Phytochemistry*. 1999. V.51. № 19. P.583-586.
68. Rodriguez-Gamboa T., Victor S.R., Fernandes J.B., Fo E. R., Silva M., Vieira P.C., Pagnocca F.C., Bueno O.C., Hebling M. J., Castro O. Anthrone and oxanthrone C,O-diglycosides from *Picramnia teapensis*. // *Phytochemistry*. 2000. V.55. № 7. P.837-841.
69. Leistner E. Biosynthesis of Plant Quinones. In «The Biochemistry of Plants». 4, Ed. E. E. Conn. Academic Press. London. 1981. V.7. P.403-423.
70. Inouye H., Leistner E. Biosynthesis of Quinones. In «The Chemistry of Quinonoid Compounds». 4, Ed. S. Patai, Z. Rappoport, John Wiley & Sons. New York. 1988. V.2. P.1293-1349.
71. Van den Berg A. J. J., Labadie, R. P. Quinones, Methods in Plant Biochemistry. 4, Ed. J. B. Harborne. Academic Press. London. 1989. V.1. P.451-491.
72. Leistner E. Biosynthesis of Chorismate-Derived Quinones in Plant Cell Cultures. In «Primary and Secondary Metabolism of Plant Cell Cultures». 4, Ed. K. H. Neumann, W. Barz, E. Reinhard, Springer. Berlin. 1985. P.215-224.
73. Leistner E. Quinoid pigments. *Pigm. Plants*. Berlin. 1981. S.352-369.
74. Kenichiro Inoue, Yoshinori Shiobara, Hidekazu Nayeshiro, Hiroyuki Inouye, Graham Wilson, Meinhard H. Zenk. Biosynthesis of anthraquinones and related compounds in *Galium mollugo* cell suspension cultures. // *Phytochemistry*. 1984. V.23. № 2. P.307-311.
75. Burchard Franck, Andreas Stange. Nachwislinen bicyclischen Zwischenstufe der Anthrachinon - Biosynthese. // *Liebigs Ann. Chem.* 1980. W.12. S.2106-2116.
76. Harris T.M., Aileen D.W., Harris K.M., Wittek P.J. Biogenetic-Type Syntheses of Emodin and Chrysophanol. // *J. Amer. Soc.* 1976. Vol.98, № 19. P.6065-6067.

Резюме

Франгула-эмодиннің табиғатта таралуы жайлы мәселе қарастырылып құрамына франгула-эмодиннің молекуласы кіретін туындылар сараптамасы келтірілген. Сонымен қатар франгула-эмодин туындыларын жоғары саптағы өсімдіктердегі биосинтезімен байланысты мәселелер талқыланады.

Институт химических наук им. А. Б. Бектурова, г. Алматы

Поступила 28.10.2009 г.