

## OSCILOPOLAROGRAFICKÁ CHARAKTERIZÁCIA VERATROVÝCH ALKALOIDOV

L. MOLNÁR, K. MOLNÁROVÁ

Oddelenie farmaceutickej chémie a biochémie Chemického ústavu Slovenskej akadémie vied v Bratislave

Alkaloidy z rastlín rodu *Veratrum* sa vyznačujú hypotenzívnym účinkom, a preto sa o ne v posledných rokoch prejavuje zvýšený záujem. Z fyzikálno-chemických vlastností týchto látok sú opísané najmä ich spektrá v infračervenej [1, 2, 10] a v ultrafialovej [3, 10] oblasti. Elektrochemická charakterizácia uvedených látok bola len zbežne vykonaná. Polarografiou veratrových alkaloidov sa zaoberali Pircio a Walaszek [4], ktorí opisujú polarografické depolarizačné potenciály jervínu, veratramínu a veratrozínu v tlmených elektrolytoch.

Oscilopolarografické chovanie jervínu, pseudojervínu a protoveratrínu opísal jeden z nás [5]. Prirodzené látky izolované z *Veratrum album*, *V. viride* a *V. sabadilla* môžeme zaradiť do troch hlavných skupín: glykoalkaloidy (pseudojervín), estery (veratridín, protoveratrin, germerín atď.) a alkamíny (jervín—rubijervín—izorubijervín, germín, cevín, protocevín a i.) [10]. Zo všetkých látok, ktoré sme skúmali, jedine jervín, pseudojervín a cevagenín obsahujú skupinu, ktorá podľa zásad klasickej polarografie je redukovateľná [6, 7, 8, 9]. Napriek tomu aj mnohé ďalšie látky poskytujú zreteľné zárezy na oscilogramoch, ktoré sa ukázali zaujímavými najmä pre identifikačné účely. Oscilografická polarografia umožnila ďalej sledovať rýchlosť zmydelnenia esterov, napr. veratridínu v alkalickom prostredí. Štruktúra mnohých veratrových alkaloidov nie je ešte definitívne objasnená, takže ich chovanie na kvapkovej a prúdovej ortuovej elektróde je ťažko vysvetliteľné [7].

### Experimentálna časť

Pracovalo sa na dvojkanálovom oscilografе 2KO 721 Siemens-Halske pomocou zvláštneho adaptéra vlastnej výroby, ako sme uviedli v predchádzajúcej práci [11]. Poloha jednotlivých zárezov, ktorú sme merali nami navrhnutou metódou [11], je vyjadrená ako relatívna hodnota na osi potenciálu voči vzdialenosti krajných bodov krivky; odpovedá  $-1,8$  V (v 1 N-HCl  $-1,6$  V). Hĺbka zárezov sa merala metódou Kalvodovou na dvojkanálovom oscilografе [11, 12]. Použitá kapilára mala priemer 0,04 mm,  $t = 3$  sek. pri  $h = 65$  cm. Hodnoty striedavého prúdu sú vyjadrené v mA a sú udané osobitne pri každom oscilogramе. Používali sme prúdovú elektródu v konštrukcii Heyrovského, pre kvantitatívne merania v modifikácii Györbíró—Proszt [13]. Oscilogramy sa sfoťografovali na film Agfa Fluorapid Exaktou VX s optikou Tessar 2,8 s medzikružkom. Prvé krivky sa merali zariadením podľa Kalvodu [14] v našej modifikácii, kde sa namiesto boostera použil fázový mostík [15].

Ako štandardné látky sme používali germerín, germín a protoveratridín od prof. Poethkeho (Jena), pseudojervín, rubijervín, izorubijervín a jervín, ktoré z *Veratrum*

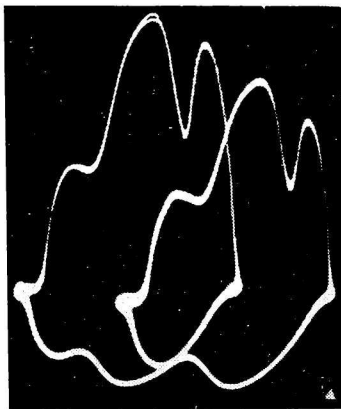
*album* slovenského pôvodu izolovali na Chemickom ústave SAV dr. J. Tomko a spolupracovníci, ďalej cevagenín, cevadín, protocevíň a cevín z VÚFB (Praha), veratridín od prof. Krayera (Boston) a protoveratrin (*Puroverin*) Sandoz. Látky sme rozpustili v 5 % kyseliny octovej, ktorú sme vopred oscilograficky skúmali; nevykazovala nijakú aktivitu. Koncentrácia roztokov bola  $10^{-2}$  M.

Ako základné elektrolyty sa používali 1 N-LiOH, 2 N-NaOH, 1 N-Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, 1 N-NH<sub>3</sub>—NH<sub>4</sub>Cl, 1 N-LiCl, 1 N-H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, 1 N-HCl.

Z veratrových alkaloidov typu alkamínového a glukoalkaloidového jervín a pseudojervín poskytujú zhodné oscilogramy na prúdovej i na kvapkovej elektróde (oscilogram 1 a 2). V 1 N-LiOH na kvapkovej elektróde katodický zárez leží pri hodnote  $-1,40$  V a v 1 N-HCl pri  $-1,30$  V. Jervín sa v alkalických roztokoch pomerne rýchlo vyzráža.



Oscilogram 1. Jervín a pseudojervín v 1 N-LiOH; koncentrácia  $5 \cdot 10^{-5}$  M; kvapková elektróda; 0,2 mA.



Oscilogram 2. Jervín a pseudojervín v 1 N-HCl; koncentrácia  $10^{-4}$  M; kvapková elektróda; 0,3 mA.

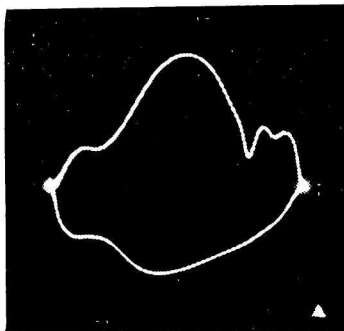
preto na prúdovej elektróde nie je možné získať jeho zárezy. V 1 N-Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> na prúdovej elektróde jervín dáva katodický zárez pri  $-1,56$  V. Podobne sa chová aj pseudojervín. Tento však poskytuje malý dobre definovaný zárez na anodickej vetve pri značne pozitívnej hodnote  $-0,10$  V. V 1 N-NH<sub>3</sub>—NH<sub>4</sub>Cl sa jervín vyzráža, preto na prúdovej elektróde nie je výhodné pracovať v tomto elektrolyte. Pseudojervín dáva dobre definovaný hlboký zárez pri  $-1,45$  V a malé sedlo pri  $-1,60$  V (oscilogram 3).

Rubijervín a izorubijervín nemajú skupinu, ktorá podľa zásad klasickej polarografie by sa mohla redukovať, a preto polarograficky neposkytujú nijakú vlnu. Na kvapkovej elektróde v oscilografickej polarografii rubijervín v 1 N-LiOH dáva dva katodické zárezy (pri  $-1,22$  V a  $-1,50$  V) a jeden anodický zárez (pri  $-0,70$  V); pozri oscilogram 4. Izorubijervín v tom istom elektrolyte dáva katodické zárezy pri  $-1,30$  V a  $-1,60$  V (oscilogram 5). Z neutrálnych elektrolytov len v 1 N-NH<sub>3</sub>—NH<sub>4</sub>Cl dávajú definované zárezy. Jervín, rubijervín a izorubijervín v alkalickom elektrolyte na kvapkovej elektróde sa dajú bezpečne odlišiť od seba. Oscilogram 6 ukazuje napr. jervín a rubijervín, oscilogram 7 rubijervín a izorubijervín vedľa seba v 1 N-LiOH elektrolyte. Na oscilogram 8 vidíme v 1 N-LiOH elektrolyte zárezy jervínu, rubijervínu a izorubijervínu premietnuté vedľa seba na jednom oscilogram 8. Na prúdovej elektróde v alkalických elektrolytoch nedávajú zárezy, pretože sa ihneď vyzrážajú.

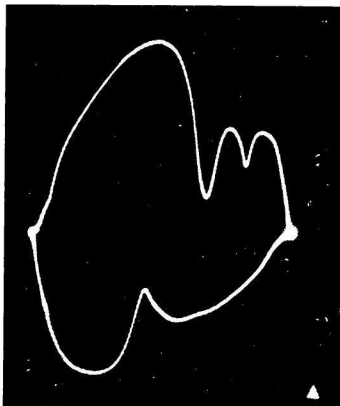
V neutrálnom elektrolyte, napr. v 1 *N*-Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> získané zárezy sú vyvinuté, avšak menej výrazné. Katodický zárez rubijervínu leží pri -1,66 V. Pri obidvoch látkach sú pozoruhodné malé, ale dobre vyvinuté anodické zárezy v 1 *N*-H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> pri -0,25 V.

Z ďalších alkamínov germín na kvapkovej elektróde len v alkalických elektrolytoch dáva zárez, ktorý napr. v 1 *N*-NaOH leží pri -1,30 V. V neutrálnych a kyslých elektrolytoch sa získajú iba laloky. Na prúdovej elektróde v alkalických elektrolytoch dáva germín podobný zárez ako na kvapkovej elektróde.

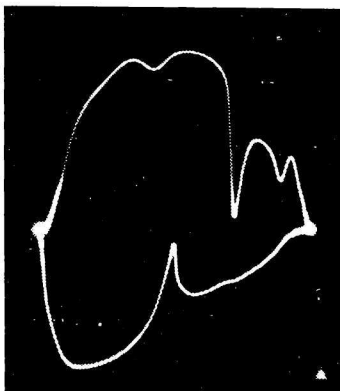
Protoceví, cevagenín a cevín tvoria ďalšiu štruktúrálnu blízku trojicu. Z nich cevagenín obsahuje redukovateľnú ketoskupinu (na uhlíku 4). V alkalickom elektrolyte 2 *N*-NaOH na prúdovej i na kvapkovej elektróde dáva rovnaký katodický zárez pri -1,26 V. V 1 *N*-NH<sub>3</sub>-NH<sub>4</sub>Cl elektrolyte na obidvoch elektródach poskytuje pretiahnutý katodický zárez pri -1,53 V. V kyslých elektrolytoch nedáva zárezy. Protoceví, z ktorého v silne alkalickom prostredí vzniká cevín, chová sa podobne, hoci podľa predpokla-



Oscilogram 3. Pseudojervín v 1 *N*-NH<sub>3</sub>-NH<sub>4</sub>Cl; koncentrácia 2 · 10<sup>-4</sup> M; prúdová elektróda; 0,6 mA.



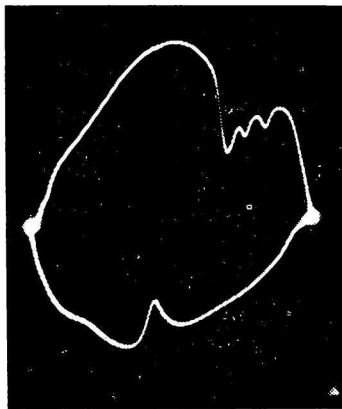
Oscilogram 4. Rubijervín v 1 *N*-LiOH; koncentrácia 5 · 10<sup>-5</sup> M; kvapková elektróda; 0,3 mA.



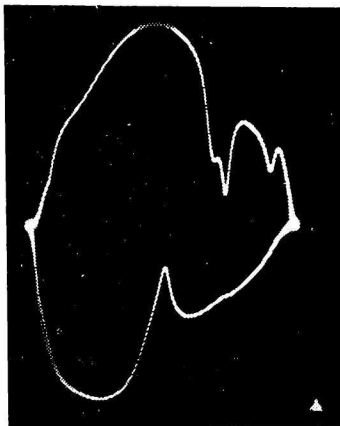
Oscilogram 5. Izorubijervín v 1 *N*-LiOH; koncentrácia 5 · 10<sup>-4</sup> M; kvapková elektróda; 0,3 mA.

daného vzorca neobsahuje skupinu, pri ktorej by sa mohla očakávať redukovateľnosť. Na prúdovej elektróde v alkalickej elektrolyte tak isto dáva zárezy. Cevín sa chová odlišne. V alkalickej elektrolyte na prúdovej i na kvapkovej elektróde dáva katodický zárez pri  $-1,18$  V (oscilogram 9). Na kvapkovej elektróde v neutrálnych elektrolytoch poskytuje len laloky.

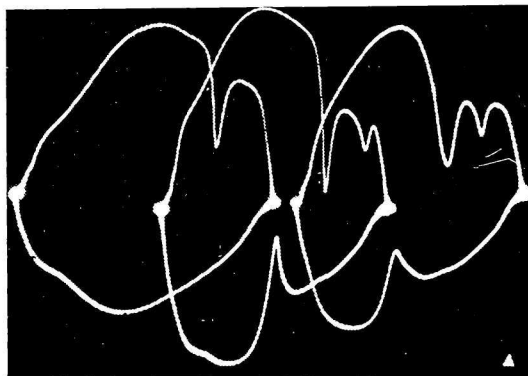
Ďalšiu dôležitú skupinu tvoria estery. V alkalickej prostredí v  $2$  N-NaOH sme zistili, že veratridín dáva veľmi dobre definovaný katodický zárez pri  $-1,37$  V. Tento po čase mizne za súčasnej tvorby ďalšieho druhotného katodického zárezu, ktorý je stály a leží pri  $-1,22$  V. Vzhľadom na to, že ide o silne alkalickej prostredie, predpokladali sme, že v tomto prípade dochádza k zmydleniu veratridínu. Tento dej sme dôkladne preštudovali a sledovali kvantitatívne vzťahy medzi dvoma zárezmi vo funkcii času. Pribeh



Oscilogram 6. Jervín a rubijervín v  $1$  N-LiOH; koncentrácia oboch látok  $10^{-4}$  M; kvapková elektróda;  $0,3$  mA.



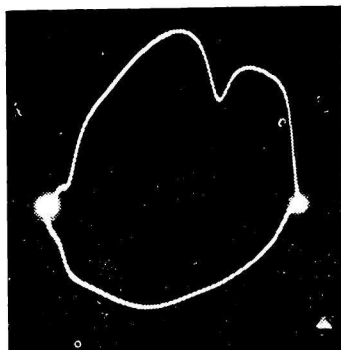
Oscilogram 7. Rubijervín a izorubijervín v  $1$  N-LiOH; koncentrácia oboch látok  $10^{-4}$  M; kvapková elektróda;  $0,3$  mA.



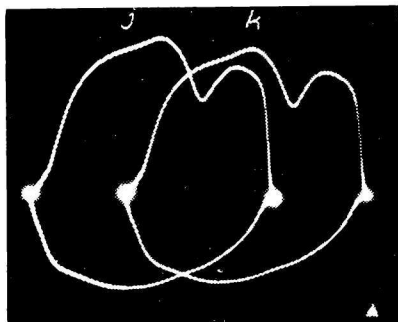
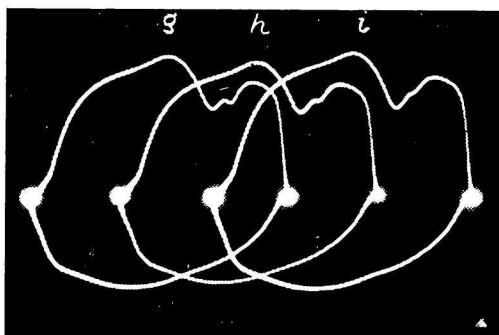
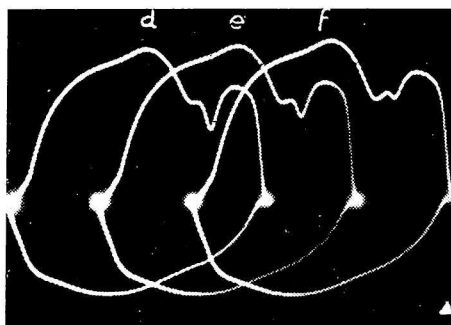
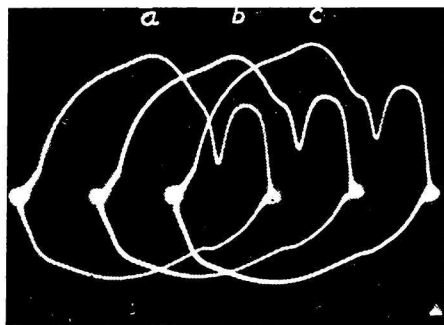
Oscilogram 8. Jervín, izorubijervín a rubijervín v  $1$  N-LiOH; koncentrácia  $3 \cdot 10^{-4}$  M; kvapková elektróda;  $0,3$  mA.

Oscilogramy jednotlivých látok sú premietnuté vedľa seba.

celého deja vidieť na oscilogramoch 10a až 10k, ktoré vyjadrujú priebeh zmydelnenia od 1½ min. až do 25 min. Dobře môžeme sledovať, ako negatívny zárez prechádza v definovaný pozitívnejší zárez. Oscilogram 11 znázorňuje zárezy veratridínu v 2 N-NaOH,

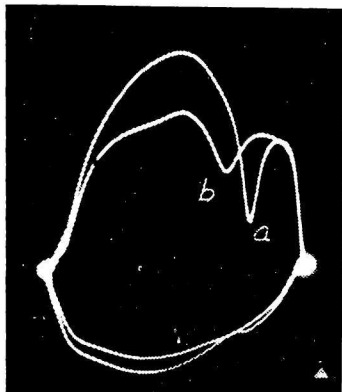


Oscilogram 9. Cevín v 2 N-NaOH; koncentrácia  $1,5 \cdot 10^{-4}$  M; kvapková elektróda; 0,3 mA.

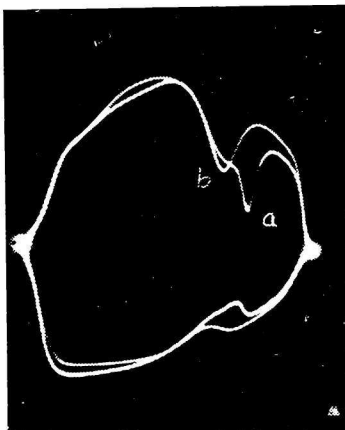


Oscilogram 10a-k. Zmydelnenie veratridínu v 2 N-NaOH v rôznom časovom intervale: a — 1,30 min.; b — 3 min.; c — 4 min.; d — 6 min.; e — 8 min.; j — 10 min.; g — 12 min.; h — 14 min.; i — 16 min.; j — 20 min.; k — 25 min.; kvapková elektróda; pôvodná koncentrácia  $3 \cdot 10^{-4}$  M; 0,3 mA.

a to oscilogram 11a ihneď, oscilogram 11b po 25 minútach. Pozoruhodné bolo, že látka v alkalickom prostredí sa nevyzrážala a celkom obdobne sa chovala aj na prúdovej elektróde, ako to vidieť na oscilograme 12a (ihneď) a 12b (po 16 minútach). Sledoval sa vzájomný vzťah zárezov (miznutie negatívneho prvotného a tvorba pozitívnejšieho druhotného) vo funkcii času. Merala sa hĺbka zárezov ( $\Delta E$ ) v 2 N-NaOH v určitých časových



Oscilogram 11. Veratridín  
v 2 N-NaOH; a — ihneď; b — po  
25 minútach; koncentrácia  $3 \cdot 10^{-4}$  M;  
kvapková elektróda; 0,3 mA.



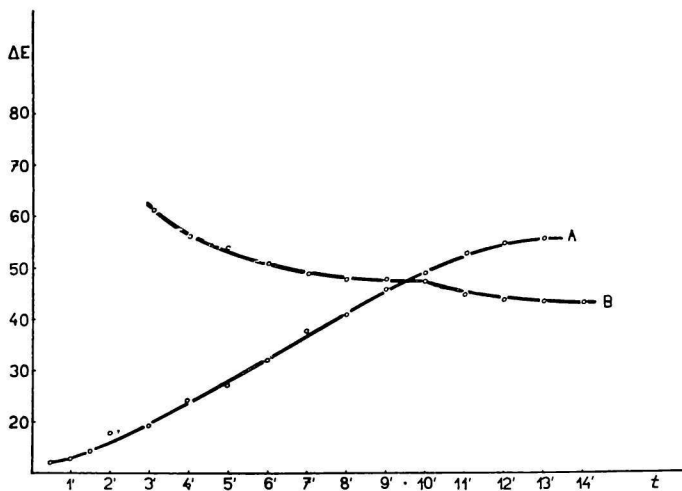
Oscilogram 12. Veratridín  
v 2 N-NaOH; a — ihneď; b — po  
16 minútach; koncentrácia  $3 \cdot 10^{-4}$  M;  
prúdová elektróda; 0,6 mA.

intervaloch pri teplote elektrolytu udržiavanej presne na 25 °C. Výsledky vyjadruje graf 1, na ktorom krivka A značí pokles hĺbky zárezu pri  $-1,37$  V v čase od 0 do 14 minút, krivka B vyjadruje prehĺbenie zárezu pri  $-1,22$  V v čase od 0 do 14 minút. V 1 N-LiOH celý priebeh je obdobný, len poloha zárezov je iná. Veratridín v neutrálnych elektrolytoch poskytuje iba jeden zárez, ktorý na prúdovej elektróde napr. v 1 N-NH<sub>3</sub>-NH<sub>4</sub>Cl sa prejaví vo forme laloka.

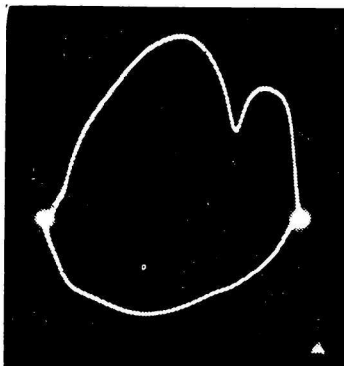
Protoveratridín a protoveratridín vykazujú rovnaké vlastnosti. V zásade sa chovajú podobne ako veratridín, to znamená, že zmydelnenie v alkalickom elektrolyte prebieha ako pri veratridíne. Nemožno ho však sledovať zariadením, ktoré sme používali, pretože zárezy sú veľmi blízko pri sebe:  $-1,45$  V a  $-1,32$  V (rozdiel 0,13 V), v dôsledku čoho sa neoddeľujú tak zreteľne ako pri veratridíne, kde rozdiel zárezov je väčší (0,15 V). Podobne je to pri germeríne, kde vzdialenosť je len 0,12 V. Celý dej sa prejaví tak, že hrot hlbokého zárezu sa rozširuje, je náznač dvojzárezu, ale tie splynú. Polohy zárezov sa merali tak, že sa pomocou zvislej osi merala poloha zárezu ihneď po pridaní, nechalo sa stáť a po čase posunutím zvislej osi sa zistila poloha druhotného stáleho katodického zárezu. Zistilo sa, že napr. pri veratridíne stály katodický zárez v 1 N-LiOH leží pri  $-1,11$  V. Jeho hydrolytický produkt je cevín, ktorý v 1 N-LiOH dáva katodický zárez pri  $-1,09$  V. Protoveratridín v 1 N-NaOH na prúdovej elektróde dáva stály katodický zárez pri  $-1,30$  V, jeho hydrolytický produkt germin dáva v tom istom elektrolyte katodický zárez pri  $-1,29$  V. Germerín na kvapkovej elektróde v 1 N-NaOH poskytuje stály katodický zárez pri  $-1,31$  V a jeho hydrolytický produkt germin dáva katodický zárez pri  $-1,30$  V.

Pri cevadíne sa nepozoroval podobný priebeh, lebo pravdepodobne vzdialenosť jed-

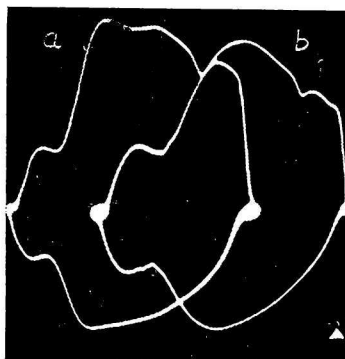
notlivých zárezov je ešte menšia alebo zmydelnenie prebieha veľmi pomaly. V 1 N-NaOH cevadín dáva katodický zárez pri  $-1,32$  V (oscilogram 13). V neutrálnych elektrolytoch



Graf 1. Závislosť hĺbky ( $\Delta E$ ) zárezov  $-1,22$  V a  $-1,37$  V veratridínu od času ( $t$ ). Krivka A vyjadruje pokles hĺbky zárezu odpovedajúceho veratridínu; krivka B prehlbenie zárezu odpovedajúceho germinu, ktorý vzniká zmydelnením veratridínu; kvapková elektróda;  $t = 0-14$  min.;  $0,3$  mA.

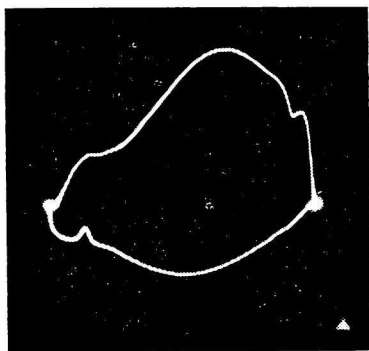


Oscilogram 13. Cevadín v 2 N-NaOH; koncentrácia  $2 \cdot 10^{-4}$  M; kvapková elektróda;  $0,3$  mA.

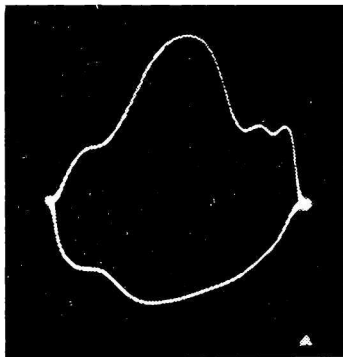


Oscilogram 14a. Zmes biologicky aktívnych esterov z *Veratrum album* v 1 N-LiCl; koncentrácia  $4 \cdot 10^{-4}$  M; kvapková elektróda;  $0,2$  mA.  
Oscilogram 14b. Zmes *Protoveratrin* a + b Sandoz v 1 N-LiCl; koncentrácia  $4 \cdot 10^{-4}$  M; kvapková elektróda;  $0,2$  mA.

získané oscilogramy cevadínu sú tak isto definované a môžu sa využiť na analytické účely. Oscilogram 14a ukazuje krivku zmesi biologickej aktívnych esterov našej výroby a oscilogram 14b krivku *Puroverinu a+b* Sandoz v 1 N-LiCl na kvapkovej elektróde. Z oscilogramu vidieť, že na krivke *b* je len jeden katodický zárez pri  $-1,45$  V. Na krivke *a* sa okrem toho objaví lalok pri  $-0,86$  V, ktorým sa náš prípravok líši od preparátu Sandoz.

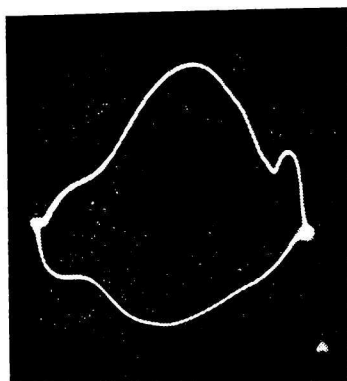


Oscilogram 15. Protoveratridín  
v 1 N- $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ; koncentrácia  $2 \cdot 10^{-4}$  M;  
kvapková elektróda; 0,3 mA.



Oscilogram 16. Protoveratridín  
v 1 N- $\text{NH}_3\text{--NH}_4\text{Cl}$ ; koncentrácia  
 $2 \cdot 10^{-4}$  M; prúdová elektróda; 0,5 mA.

Aj protoveratridín v 1 N- $\text{Na}_2\text{SO}_4$  dáva na kvapkovej elektróde malý katodický zárez pri  $-1,63$  V a pozitívny anodický zárez pri  $-0,25$  V (oscilogram 15). Na prúdovej elektróde poskytuje dva málo prehĺbené zárezy. Napríklad oscilogram 16 znázorňuje krivku protoveratridínu v 1 N- $\text{NH}_3\text{--NH}_4\text{Cl}$  o koncentracii  $2 \cdot 10^{-4}$  M na prúdovej elektróde.



Oscilogram 17. Cevadín v 1 N- $\text{NH}_3\text{--NH}_4\text{Cl}$ ; koncentrácia  $2 \cdot 10^{-4}$  M; kvapková elektróda; 0,3 mA.

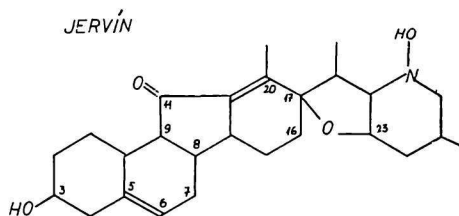
Germerín v neutrálnych elektrolytoch, napr. v 1 N- $\text{Na}_2\text{SO}_4$  dáva definované, ale plytké zárezy. Cevadín v 1 N- $\text{NH}_3\text{--NH}_4\text{Cl}$  o koncentracii  $2 \cdot 10^{-4}$  M dáva pomerne negatívny katodický zárez pri  $-1,58$  V (pozri oscilogram 17).



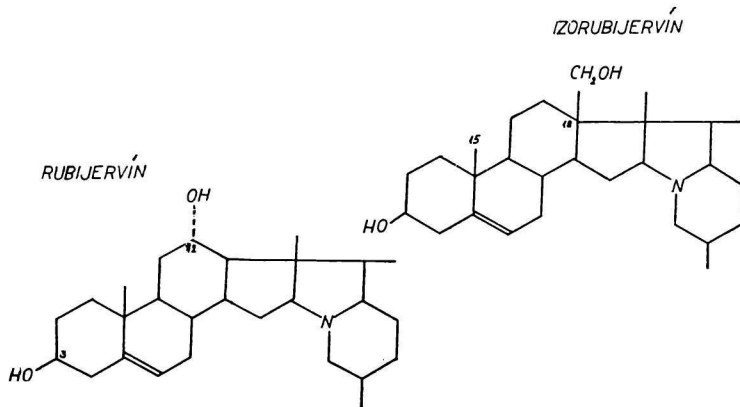
Pri všetkých opísaných látkach prvé krivky sa podobajú krivkám získaným na kvapkovej a prúdovej elektróde, preto ich osobitne neuvádzame.

### Diskusia

Sledovanie oscilopolarografickej charakterizácie veratrových alkaloidov umožňuje riešiť viaceré otázky. Príčinu oscilopolarografickej aktivity pri jervíne a pseudojervíne vidíme v redukovateľnosti ketoskupiny vedľa konjugovanej dvojitej väzby na uhlíku 11. Pseudojervín sa líši od jervínu tým, že na



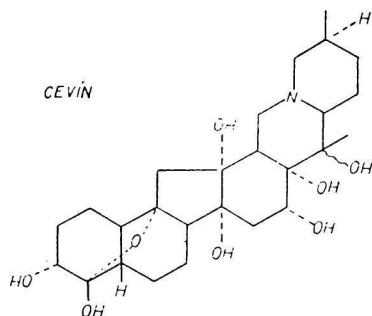
uhlíku 3 je naviazaná  $\alpha$ -glukóza. Nápadné však je, že pomerne veľká molekula glukózy neovplyvňuje polohu zárezu na oscilograme a oscilogram pseudojervínu sa úplne zhoduje s oscilogramom jervínu. Nie je nám zatiaľ jasná príčina vzniku zárezov na oscilogramoch rubijervínu a izorubijervínu. Tieto dve látky sa navzájom chemickou štruktúrou málo líšia. Pri rubijervíne na uhlíku 12 je



sekundárna hydroxyskupina, kým pri izorubijervíne uhlík 18 je substituovaný s primárne alkoholičkou  $-\text{CH}_2\text{OH}$  skupinou. Vplyv tohto substituenta sa markantne prejaví na oscilogramoch a umožňuje odlišovať tieto látky vedľa seba i vedľa jervínu\*.

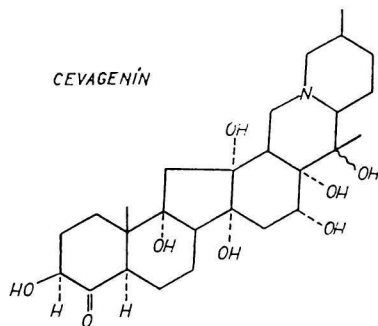
\* Tieto poznatky sme využili pri kvalitatívnom zisťovaní jednotlivých alkalínov pri ich izolácii Craigovou metódou frakčného oddeľovania.

Krivky na grafe 1, ktoré zobrazujú hĺbku zárezu esteru a vzniknutého alkalínu od času, vyjadrujú rýchlosť zmydelnenia esteru. Na krivke, ktorá znázorňuje hĺbku zárezu vzniknutého alkalínu v určitom čase, objaví sa ostrý záhyb. Tento zodpovedá času, v ktorom hĺbka obidvoch zárezov (ester—alkalín) je rovnaká, t. j. okamihu, keď koncentrácia esteru sa rovná koncentrácii alkalínu. Tento pomer sa posúva až k úplnej tvorbe štiepneho produktu. Ako je známe, hydrolýzou veratrových esterov vzniknú odpovedajúce alkalíny. To dokazujú aj naše oscilopolarografické pokusy. Zistili sme, že estery v alkalickej prostredí poskytujú zárez, ktorý časom mizne za tvorby stáleho druhého zárezu. Tento tvarom a polohou zodpovedá zárezu niektorého alkalínu. Napríklad zmydlením veratridínu vznikne cevín, čo oscilopolarogra-



ficky možno ľahko dokázať. To isté sa zistilo o protoveratridíne a o jeho alkalíne germíne, germeríne a germíne, o protoveratríne a protoveríne.

Z alkalínov jedine cevagenín obsahuje redukovateľnú ketoskupinu, takže pri tejto látke príčina zárezu je zrejmá. Nie je však jednoznačne dokázaná príčina oscilografických zárezov pri ostatných alkalínoch a esteroch, ktoré



neobsahujú redukovateľné skupiny. Z alkalínov germín, protocevín a cevín podľa predpokladanej štruktúry obsahujú síce kyslíkový mostík, ktorý tvorí 5—7 členný cyklus, o ktorom je známe, že je pomerne málo stabilný. Preto by sa dalo predpokladať, že redukcia prebieha práve na tomto mieste. Vý-

Tabuľka 1

Depolarizačné potenciály veratrových alkaloidov typu gluukoalkaloidového a a/kamínového na kvapkovej elektróde (vo voltoch)

Elektrolyt	2 N-NaOH	1 N-LiOH	1 N-LiCl	1 N-NH <sub>3</sub> - NH <sub>4</sub> Cl	1 N-Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	1 N-H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	1 N-HCl
Jervín	-1,55	-1,40	-1,40	zrazenina	-1,56 -0,11 (a)	-1,46 -0,17 (a)	-1,30
Rubijervín	-1,40 -1,60 -0,73 (a)	-1,30 -1,50 -0,72 (a)	-1,45	-1,62	-1,66 -0,17 (a)	-0,27 (a)	
Izorubijervín	-1,44 -0,95 (a)	-1,30 -1,60 -0,93 (a)	-1,57 -0,98 (a)	-1,59 -1,25 (a)	-0,17 (a)	-0,25 (a)	
Protoceví	-1,25	-1,14	-1,30	-1,50	-1,63 -0,28 (a)	-0,40 (a)	
Germin	-1,30	-1,14		-1,57	-1,63 -0,27 (a)	-0,40 (a)	
Cevagenín	-1,25	-1,17	-1,45	-1,53	-1,65		
Cevín	-1,18	-1,09	-1,35	-1,45	-1,58		
Pseudojervín	-1,55	-1,42	-1,42 -1,53	-1,45 -1,60	-1,56 -1,70 -0,10 (a) -0,26 (a)	-1,44 -0,17 (a)	-1,27

Hodnoty vysádzané tučne odpovedajú hlbokým zárezom, hodnoty vysádzané kurzívou odpovedajú lalokom.  
(a) — anodické zárezy.

Tabuľka 2

Depolarizačné potenciály veratrových alkaloidov typu glukoalkaloidového a alkamínového na prúdovej elektróde (vo voltach)

Elektrolyt	2 N-NaOH	1 N-LiOH	1 N-LiCl	1 N-NH <sub>3</sub> —NH <sub>4</sub> Cl	1 N-Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	1 N-H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	1 N-HCl
Jervín	zrazenina	zrazenina	-1,50	zrazenina	-1,56 -1,61	-1,43 -0,19 (a)	-1,18
Rubijervín	zrazenina	zrazenina	zrazenina	zrazenina	-1,66	-0,27 (a)	
Izorubijervín	zrazenina	zrazenina	zrazenina	zrazenina	-0,19 (a)	-0,25 (a)	
Protocevíň	-1,23	-1,18			-1,62 -0,36 (a)		
Germín	-1,29	-1,18		-1,40			
Cevagenín	-1,25	-1,22		-1,53			
Cevín	-1,18	-1,10		-1,38	-1,63 -0,30 (a)		
Pseudojervín	-1,54	-1,45	-1,50	1,45 1,60	-1,54—1,70 -0,17 (a)	-1,44 -0,17 (a)	-1,18

\* Hodnoty vysádzané tučne odpovedajú hlbokým zárezom, hodnoty vysádzané kurzívou odpovedajú lalokom.  
(a) — anodické zárezy.

Tabuľka 3  
 Depolarizačné potenciály esterov veratrových alkaloidov na kvapkovej elektróde (vo voltoch)

Elektrolyt	2 N-NaOH	1 N-LiOH	1 N-LiCl	1 N-NH <sub>3</sub> -NH <sub>4</sub> Cl	1 N-Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	1 N-H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	1 N-HCl
Cevadín	-1,32	1,17	-1,40	-1,58	-1,60 —1,66 -0,24 (a)	-0,36 (a)	
Protoveratridín	-1,45 —1,32*	-1,23 —1,15*	-1,46	-1,60	-1,63 -0,25 (a)	-0,35 (a)	
Veratridín	-1,37 —1,22*	-1,23 —1,11*	-1,45	-1,58	-1,64		
Germerín	-1,43 —1,31*	-1,22 —1,14*	-1,45	-1,58	-1,63 -0,22 (a)	-0,36 (a)	
Protoveratrin	-1,45 —1,32*	-1,27 —1,16*	-1,45	-1,60	-1,63 -0,25 (a)		

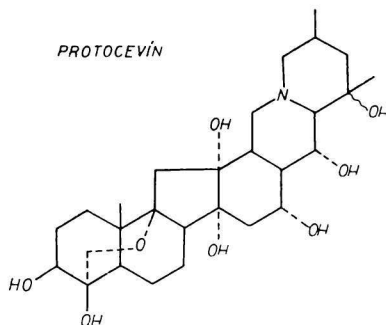
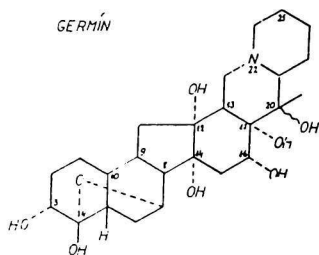
\* Po zmydelnení esteru. Hodnoty vysádzané tučne odpovedajú hlbokým zárezom, hodnoty vysádzané kurzívou odpovedajú lalokom.  
 (a) — anodické zárezy.

Tabuľka 4

Depolarizačné potenciály esterov veratrových alkaloidov na prúdovej elektróde (vo voltoch)

Elektrolyt	2 N-NaOH	1 N-LiOH	1 N-LiCl	1 N-NH <sub>3</sub> -NH <sub>4</sub> Cl	1 N-Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	1 N-H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	1 N-HCl
Cevadín	-1,25 -1,14 (a)	-1,19	-1,50	-1,48 -1,55			
Protoveratridín	-1,40 -1,30* -1,30 (a) -1,22 (a)	-1,30 -1,13* -1,12 (a)	-1,68	-1,38 -1,58	-1,73 -0,30 (a)	-0,40 (a)	
Veratridín	-1,40 -1,23* -1,35 (a) -1,17 (a)	-1,31 -1,14* -1,22 (a) -1,09 (a)	-1,67	-1,55			
Germerín	-1,40 -1,27* -1,23 (a) -1,19 (a)	-1,27 -1,13* -1,16 (a) -1,09 (a)	-1,66	1,55	-1,66 -0,27 (a)		
Protoveratrin	-1,39 -1,29* -1,27 (a) -1,21 (a)	-1,22 -1,14* -1,09 (a) -1,08 (a)		-1,35 -1,58	-1,68 -0,30 (a)		

\* Po zmydelnení esteru. Hodnoty vysádzané tučne odpovedajú hlbokým zárezom, hodnoty vysádzané kurzívou odpovedajú lalokom. (a) — anodické zárezy.



sledky získané na kvapkovej elektróde zhruba súhlasia s výsledkami na prúdovej elektróde a na prvej krivke, teda pravdepodobne nejde tu o tvorbu artefaktov. Produkty vzniknuté cyklizáciou sa študovali metódou prvej krivky. Výsledky tohto sústavného štúdia uverejníme na inom mieste. Kvantitatívne vzťahy medzi koncentráciou a hĺbkou zárezu sme nemerali najmä preto, lebo niektoré alkalíny, ako jervín, pseudojervín atď., sú málo rozpustné, z elektrolytov sa vyzrážajú a nie sú vhodné pre podobné merania.

Ďakujeme dr. J. Tomkovi za spoluprácu a rady. MUDr. F. Seleckému ďakujeme za poskytnutie niektorých štandardných látok. Na experimentálnych prácach sa zúčastnila E. Domková.

### Súhrn

Opisuje sa oscilopolarografické chovanie veratrových alkaloidov, ako napr. glukoalkaloidov, esterov a alkalínov, v rozličných elektrolytoch na prúdovej i na kvapkovej elektróde a na prvej krivke. Tab. 1—4 vyjadruje vzájomnú polohu získaných zárezov.

Sledovala sa možnosť kvalitatívneho zisťovania jervínu, rubijervínu a izo-rubijervínu vedľa seba. Zistilo sa, že oscilografická polarografia je vhodnou metódou na sledovanie rýchlosti zmydelnenia esterov veratrových alkaloidov. Graf 1 vyjadruje rýchlosť zmydelnenia veratridínu v 2 N-NaOH. Oscilopolarografickou metódou možno druh alkalínovej zložky esterov, napr. veratridínu, germerínu a protoveratridínu, potvrdiť tým, že zárezy vzniknuté po hydrolyze v každom prípade súhlasia tvarom i polohou so zárezmi odpovedajúcich alkalínov. Pri niektorých látkach sa vysvetľuje príčina zárezov získaných na krivke základného oscilogramu.

## ОСЦИЛЛОПОЛЯРОГРАФИЧЕСКАЯ ХАРАКТЕРИЗАЦИЯ ВЕРАТРОВЫХ АЛКАЛОИДОВ

Л. МОЛНАР, К. МОЛНАРОВА

Отделение фармацевтической химии и биохимии Химического института Словацкой Академии Наук в Братиславе

### Быводы

Описанно осциллополярграфическое поведение вератровых алкалоидов, как глюкоалкалоидов, эфиров и алкаминов в различных электролитах как на струйчатом, так и на капельном электродах. Приложенные таблицы выражают взаимное положение приобретенных пиков.

Описанна возможность качественного определения ирвина, рубиервина и изорубиервина возле себя. Определенно, что осциллополярграфическая полярография подходящий метод для исследования скорости омыления эфиров вератровых алкалоидов. Построен график, выражающий скорость омыления вератридина в 2 *n*-NaOH. Осциллополярграфическим методом возможно определить вид алкамина соответствующего эфира, напр. вератридина, гермерина, протовератридина тем, что возникшие по омылению пики в каждом случае своей формой и положением совпадают с пиками соответствующий алкаминов. У некоторых веществ объяснена причина пиков, приобретенных на кривых основного осциллограмма.

Поступило в редакцию 8. 10. 1957 г.

## OSZILLOPOLAROGRAPHISCHE CHARAKTERISIERUNG VON VERATRUM-ALKALOIDEN

L. MOLNÁR, K. MOLNÁROVÁ

Abteilung für pharmazeutische Chemie und Biochemie des Chemischen Institutes an der Slowakischen Akademie der Wissenschaften in Bratislava

### Zusammenfassung

Die Autoren beschreiben das oszillopolarographische Verhalten von Veratrum-Alkaloiden, wie Glucoalkaloiden, Estern und Alkaminen in verschiedenen Elektrolyten und sowohl an der Stromende-, als auch an der Tropfelektrode. Es werden Tabellen beigefügt, welche die gegenseitige Lage der erhaltenen Einkerbungen ausdrücken.

Es wird die Möglichkeit einer qualitativen Feststellung von Jervin, Rubijervin und Isorubijervin nebeneinander beschrieben. Es wurde festgestellt, dass die oszillographische Polarographie eine geeignete Methode zur Untersuchung der Verseifungsgeschwindigkeit von Estern der Veratrum-Alkaloide ist. Die Autoren konstruierten ein Diagramm, welches die Verseifungsgeschwindigkeit des Veratridins in 2 *n*-NaOH ausdrückt. Weiter ist es möglich, mittels der oszillopolarographischen Methode die Art des Alkaminbestandteiles der Ester zu bestätigen, z. B. des Veratridins, Germerins, Protoveratridins, u. zw. dadurch, dass man feststellt, dass die nach der Hydrolyse entstandenen Einkerbungen in jedem Fall sowohl in der Gestalt, als auch mit der Lage der Einkerbungen der entsprechenden Alkamine übereinstimmen. Bei einigen Stoffen wird die Ursache der Einkerbungen erklärt, die auf der Kurve des Grund-Oszillogramms erhalten werden.

In die Redaktion eingelangt den 8. 10. 1957



## LITERATÚRA

1. Papineau—Couture G., Burley R. A., *Anal. Chem.* *24*, 1918 (1952). —
2. Papineau—Couture G., Gordon A. Grant, *Chemistry in Can.* *4*, 37 (1952). —
3. Abraham M. Shanes, *J. Pharmacol. Exptl. Therap.* *105*, 216 (1952). — 4. Walaszek E. J., Pircio A., *J. Am. Pharm. Assoc. (Sci. Ed.)* *41*, 270 (1952). — 5. Molnár L., *Acta Chim. Acad. Sci. Hung.* *9*, 273 (1956). — 6. Fried J., Wintersteiner O., Moore M., Iselin B. M., Klingsberg A., *J. Am. Chem. Soc.* *73*, 2970 (1951). — 7. Wintersteiner O., *Record of Chemical Progress*, Vol. 14, 19 (1953). — 8. Wintersteiner O., Moore M., Fried J., Iselin B. M., *Proc. Nat. Acad. Sci.* *37*, 333 (1951). — 9. Jacobs W. A., Sato Y., *J. Biol. Chem.* *181*, 55 (1949). — 10. Jaffe H., Jacobs W. A., *J. Biol. Chem.* *193*, 325 (1951).
11. Molnár L., Molnárová K., *Chem. zvesti* *10*, 227 (1956). — 12. Kalvoda R., *Chem. listy* *49*, 759 (1955). — 13. Proszk J., Györbíró K., *Anal. Chim. Acta* *15*, 585 (1956). — 14. Kalvoda R., Macků J., *Chem. listy* *49*, 1565 (1955). — 15. Molnár L., Bíró E., *Chem. zvesti* (v tlači).

Došlo do redakcie 8. 10. 1957