

## SKŁAD NATURALNYCH MIESZANIN ALKALOIDOWYCH ŁUBINU WĄSKOLISTNEGO, ŻÓLTEGO I BIAŁEGO

M. WIEWIÓROWSKI, M. D. BRATEK

### Streszczenie\*

Niemal że równolegle prowadzone badania chromatograficzne A. van der Kuy (1), P. Schwarze i J. Hackbarth (2), K. Winterfeld i H. Pies (3), W. D. Crow (4,5) oraz nasze (6,7) wykazały, że skład naturalnych mieszanin alkaloidowych różnych gatunków łubinów jest o wiele bardziej skomplikowany, aniżeli podawała to literatura w oparciu o metody klasyczne.

Duża prostota postępowania chromatograficznego stworzyła możliwość wykonywania seryjnych i masowych analiz materiału biologicznego w efekcie czego nastąpił żywiołowy rozwój badań nad funkcją i drogą biogenezy alkaloidów łubinowych. Dalsze badania wykazały, że w interpretacji uzyskanych wyników, trzeba być bardzo ostrożnym, ponieważ analiza chromatograficzna nie poparta izolacją preparatywną poszczególnych składników, może prowadzić z jednej strony do traktowania artefaktów jako alkaloidów naturalnych, z drugiej strony zaś może prowadzić do uznawania mieszanin dwu lub kilku składnikowych — za związki jednorodne. Wykonany przez nas rozdział preparatywny naturalnych mieszanin alkaloidowych łubinu wąskolistnego, żółtego i białego wykazał (w oparciu o destylację wysokopróżniową, chromatografię kolumnową absorpcyjną i jonowymienną), że domniemane alkaloidy „n<sub>1</sub>”, „n<sub>2</sub>” i „n<sub>3</sub>” są artefaktami powstającymi pod wpływem kwasów z alkaloidów rodzimych (tzw. alkaloid „n<sub>3</sub>” okazał się kwasem lupaninowym), natomiast chromatograficznie jednorodne frakcje: lupaninowa i hydroksylupaninowa — są z kolei mieszaninami kilkuskładnikowymi.

A oto nasz aktualny pogląd na skład naturalnych mieszanin alkaloidowych występujących w nasionach trzech wyżej wymienionych gatunków łubinów:

---

\* Zasadniczy materiał referatu jest zawarty w dwóch pracach przesłanych do druku do Roczników Chemii: 1) M. D. Bratek i M. Wiewiórowski „Alkaloidy łubinowe, VI. Uboczne alkaloidy. *Lupinus angustifolius*”, 2) M. Wiewiórowski „Alkaloidy łubinowe, VII. O niskowrzącej frakcji alkaloidowej *Lupinus albus*”.

## 1. Łubin wąskolistny — gorzki:

- 1) (+) — lupanina, ok. 55%,
- 2) (+) — hydroksylupanina, ok. 30%,
- 3) angustyfolina, ok. 10%,
- 4) (+) oksolupanina o temp. top. 154°C;  $Ra^* > 2$
- 5) alkaloid „w-95” „ „ 95°C;  $Ra \leq 1$
- 6) „ „w-102” „ „ 102°C;  $Ra \geq 1$

} ok. 2%,

## 2. Łubin żółty — gorzki:

- 1) lupinina — ok. 70%,
- 2) sparteina — ok. 30%,
- 3) śladowe ilości (poniżej 1%) alkaloidów o  $R_f$  mniejszych od sparteiny wydają się być artefaktami.

## 3. Łubin biały — gorzki:

- 1) (+, —) — lupanina, ok. 80%,
- 2) hydroksylupanina — ok. 10%,
- 3) alkaloid „b-109” o temp. top.: 109°C;  $Ra < 1$
- 4) alkaloid „n<sub>4/5</sub>”  $Ra < 1$
- 5) angustyfolina.

} ok. 10%,

Posiadamy dużą pewność, że wszystkie wyżej wymienione alkaloidy nie są artefaktami, natomiast jesteśmy przekonani, że dalsze skrupulatne frakcjonowanie naturalnej mieszaniny alkaloidowej łubinu białego, szczególnie frakcji hydroksylupaninowej, doprowadzi do wyodrębnienia dalszych alkaloidów.

W toku są badania nad ustaleniem budowy angustyfoliny i nad identyfikacją alkaloidów: „w-95”, „w-102”, „b-109” i „n<sub>4/5</sub>”.

## LITERATURA

1. A. van der Kuy: Pharm. Weekbl. **90**, 65 (1955).
2. P. Schwarze i J. Hackbarth: Züchter, **27**, 332 (1957).
3. K. Winterfeld i H. Pies: Arch. Pharm., **290/62**, 537 (1957).
4. W. D. Crow i N. V. Riggs: Aust. J. Chem. **8**, 156 (1955).
5. W. D. Crow i M. Michael: Aust. J. Chem., **10**, 176 (1957).
6. M. Wiewiórowski i M. D. Bratek: Acta Soc. Botan. Polon., **26**, 129 (1957).
7. M. Wiewiórowski i M. D. Bratek: Abhandl. deutsch. Akad. Wiss. Berlin, Klasse Chem. Geol. Biol., Jg. 1956, Nr 7, s. 79.
8. M. Wiewiórowski, F. Galinovsky i M. D. Bratek: Mh. Chem., **88**, 663 (1957).

\* Pod pojęciem „Ra” rozumiem stosunek drogi przebytej na chromatogramie przez daną substancję, w stosunku do drogi, jaką przebyła lupanina na chromatogramie krążkowym z b. buły Whatman 1 rozwiniętym kilkakrotnie przez butanol nasycony wodą.

COMPOSITION OF NATURAL ALKALOID MIXTURES IN *LUPINUS*  
*ANGUSTIFOLIUS*, *L. LUTEUS* AND *L. ALBUS*

M. Wiewiórowski, M. D. Bratek

## S u m m a r y\*

Chromatographic studies conducted almost simultaneously by A. van der Kuy (1), P. Schwarze and J. Hackbarth (2), K. Winterfeld and H. Pies (3), W. D. Crow (4,5) and our own work (6,7) have shown the natural alkaloid-mixture composition in different lupin species to be much more complex than could be gathered from the literature, dealing with classical methods of investigation.

The simplicity of the chromatographic technique made the analysis of large series of biological material possible and so led to a rapid development of research on lupin alkaloid function and biogenesis. Further studies showed that great caution was necessary in the interpretation of chromatographic results, when these were not simultaneously supported by the isolation of the individual fractions of the compounds under investigation. Basing conclusions on chromatographic results alone, could all too easily lead one to mistake artefacts for natural alkaloids and mixtures of several components for single compounds. When we isolated components of natural alkaloid mixtures in *Lupinus angustifolius*, *L. luteus* and *L. albus* (using high vacuum distillation and column, absorption, and ion-exchange chromatography methods), it appeared that substances "n<sub>1</sub>", "n<sub>2</sub>", "n<sub>3</sub>", which were thought to have been alkaloids, were really artefacts arising under the action of natural alkaloid acids (alkaloid n<sub>3</sub> turned out to be lupaninic acid) whereas the pure single chromatographic fractions, the lupanine and hydroxylupanine compounds were found to be several-component mixtures.

Our current view of what the composition of the natural alkaloid mixtures, occurring in the seeds of the three above-mentioned lupin species, may be, is given below:

1. *Lupinus angustifolius* — bitter form:

1) (+) — iupanine about 55%,

2) (+) — hydroxylupanine about 30%,

---

\* This work is more fully presented in two papers sent for publication in „Roczniki Chemii”, 1) M. D. Bratek and M. Wiewiórowski „Lupin alkaloids”, VI. minor alkaloids of *Lupinus angustifolius*; 2) M. Wiewiórowski „Lupin alkaloids”, VII. The low boiling point alkaloid fraction of *Lupinus albus*”.

- 3) angustifoline about 10%,  
 4) (+) oxolupanine melting point 154°C  $Ra^* > 2$  }  
 5) alkaloid "W-95" ,, ,, 95°C  $Ra \leq 1$  }  $\pm 2\%$ ,  
 6) alkaloid "W-102" ,, ,, 102°C  $Ra \geq 1$  }
2. *Lupinus luteus* — bitter form:  
 1) lupinine about 70%,  
 2) sparteine about 30%,  
 3) traces (below 1%) of alkaloid of an Rf smaller than that of sparteine, seem to be artefacts.
3. *Lupinus albus* — bitter form:  
 1) (+ —) lupanine about 80%,  
 2) hydroxylupanine about 10%,  
 3) alkaloid "b — 109" melting point 109°C  $Ra < 1$  }  
 4) alkaloid "n<sub>4/5</sub>" ,, ,,  $Ra < 1$  }  $\pm 10\%$ ,  
 5) angustifoline.

We have a fair amount of certainty that at least, all the above mentioned alkaloids are not artefacts, but we are equally sure that further thorough fractionation of the *Lupinus albus* natural alkaloid mixture, particularly of the hydroxylupanine fraction, will lead to the isolation of other alkaloids.

Studies concerned with establishing angustifolin structure and with the identification of alkaloids "W-95", "W-102", "b-109" and "n<sub>4/5</sub>" are in progress.

## СОСТАВ ЕСТЕСТВЕННЫХ АЛКАЛОИДНЫХ СМЕСЕЙ ЛЮПИНА

М. Вевюровски и М. Д. Братэк

### Содержание\*

Как показали почти параллельно выполненные хроматографические исследования А. van der Kuy (1), Р. Schwarze и J. Hackbarth (2), К. Winterfeld и Н. Pies (3), D. Crow (4, 5) и наши собственные (6, 7), со-

\* "Ra" — ratio of the distance a given compound has travelled on a chromatogram to the distance covered by lupanin on a Whatman No 1 filter paper, disc chromatogram, which was several times developed with water saturated butanol.

\* Основной материал доклада содержится в двух трудах пересланных к печати в Химических Анналах: 1) М. Д. Братэк и М. Вевюровски: „Люпиновые алкалоиды. VI. Косвенные алкалоиды люпина узколистного”, 2) Вевюровски: „Люпиновые алкалоиды”. VII. О кипящей в низкой температуре алкалоидной фракции белого люпина.

став естественных алкалоидных смесей разных видов люпина является более сложным чем тот, который приводила классическая литература.

Благодаря своей большой простоте, хроматографический анализ дает возможность исполнения серийных и массовых анализов биологического материала, вследствие чего началось бурное развитие исследований функции и пути биогенеза люпиновых алкалоидов.

Дальнейшие исследования показали, что в толковании полученных результатов следует быть очень осторожным потому, что хроматографический анализ без подкрепления его препаративной изоляцией отдельных составных частей, может довести с одной стороны к признанию артефактов как естественных алкалоидов, с другой же к признанию смесей двоих или нескольких составных частей, как однородного соединения.

Выполненная нами препаративная изоляция естественных алкалоидных смесей синего, жёлтого и белого люпинов показала (подкрепленная дистилляцией при очень низком давлении, колонковой абсорбционной ионообменной хроматографией), что предлагаемые алкалоиды „n<sub>1</sub>”, „n<sub>2</sub>”, „n<sub>3</sub>” являются артефактами возникающими с алкалоидов под влиянием кислот (т. алкалоид „n<sub>3</sub>” является лупаниновой кислотой), вместо того хроматографически однородные фракции: лупаниновая и гидроксилупаниновая — являются смесью нескольких составных частей.

Наше настоящее воззрение на состав естественных алкалоидных смесей содержащихся в семенах трех выше перечисленных видов люпина, следующее:

#### 1. Люпин синий высокоалкалоидный

- 1) (+) — лупанин, около 55%,
  - 2) (+) — гидроксилупанин, около 30%,
  - 3) ангустифолин, около 10%,
  - 4) (+) оксилупанин с темп. таяния 154°C, Ra \*) 2
  - 5) алкалоид оксилупанин — 95 с темп. таяния 95°C, Ra 1
  - 6) „ „ — 102 „ „ „ 102°C, Ra 1
- } ок. 2%

#### 2. Люпин жёлтый — высокоалкалоидный

- 1) лупанин — около 70%,
- 2) спартеин — около 30%,
- 3) очень малое количество (ниже 1%) алкалоидов, которые имеют Rf меньше чем спартеин, по всей вероятности это артефакты.

\* Через „Ra” понимается отношение пути, который совершило на хроматограмме данное вещество по отношению к пути, который совершил лупанин на ободочном хроматограмме с бумаги Уатман и несколько развиваемый насыщенным водой бутанолом.

## 3. Люпин белый — высокоалкалоидный

1) (+, —) — лупанин, около 80%,

2) гидроксилупанин, около 10%,

3) алкалоид „b-109“ с темп. таяния 109°C, Ra 1 }  
4) „n<sub>4/5</sub>” „ „ „ Ra 1 } ок. 10%

5) ангустифолин.

По всей вероятности, выше перечисленные алкалоиды не являются артефактами, вместе того верим, что дальнейшее точное фракционирование естественной алкалоидной смеси белого люпина, особенно гидроксилупаниновой фракции, доведет к обособлению дальнейших алкалоидов.

В настоящее время мы работаем по определению структуры ангустифолина и идентификации алкалоидов „W-95”, „W-102”, „b-109” и „n<sub>4/5</sub>”.