

Академик АН МССР Г. В. ЛАЗУРЬЕВСКИЙ, В. Я. ЧИРВА,
П. К. КИНТЯ, Л. Г. КРЕЦУ

ТРИТЕРПЕНОВЫЕ ГЛИКОЗИДЫ ФАСОЛИ

Отдельные представители семейства бобовых, содержащие сапонины, такие как солодка, находят широкое применение в промышленности и медицине (¹). В литературе отсутствуют данные о наличии тритерпеновых гликозидов в растениях других видов этого семейства. Проведенное нами систематическое опробирование показало, что для них также характерны сапонины. Ниже излагаются результаты химического исследования гликозидной фракции фасоли обыкновенной (*Phaseolus vulgaris* L.)

Изучение в тонком слое силикагеля показало наличие в плодах пяти веществ, три из которых — А, D (I) и E (II) относятся к гликозидам. Соединение А, выпадающее в осадок из водно-метанольного экстракта, по температуре плавления, хроматографическому поведению и удельному вращению идентично β-D-глюкопиранозиду β-ситостерина (²) (рис. 1). Вещества В и С не являются сапонинами и поэтому нами не изучались. Фазеолозиды D (I) и E (II) оказались гликозидами тритерпенового ряда.

Фазеолозид D, главный компонент сапониновой фракции, расщепляется кислотным гидролизом на сапогенин, глюкуроновую кислоту (1 моль), галактозу (2 моля), глюкозу (1 моль), арабинозу (1 моль) и рамнозу (1 моль). Агликон и его производные совпадают по константам и хроматографическому поведению с соясапоганолом С (³). Структура полученного вещества подтверждена масс-спектрометрически.

Рис. 1. Обнаружение $SbCl_5$ в хлороформе. Хроматография на SiO_2 в системе хлороформ — метанол — вода (55 : 35 : 10). 1 — метанольный экстракт, 2 — β-D-гликозид-β-ситостерина

Для выяснения типа связей между моносахаридами в углеводной части сапонина фазеолозид D (I) (500 мг) был переведен по методу (⁴) в перметилированное производное (350 мг), а затем подвергнут метанолизу. Среди продуктов расщепления хроматографически идентифицированы 2,3,6-три-О-метил-D-галактоза (III), 3,4-ди-О-метил-D-глюкоза (IV); 3,4-ди-О-метил-L-арабиноза (V), метиловый эфир 2,4-ди-О-метил-D-глюкуроновой кислоты (VI), а также полностью метилированные галактоза (VII) и рамноза (VIII).

Последовательность моносахаридов в цепи была доказана с помощью частичной фрагментации сапонина. При нагревании 1 г I с 30 мл 10% щавелевой кислоты (80°, 5 час.) выделены глюкуронозид, биозид, триозид и пентаозид (IX) соясапогенола С. В состав биозида, кроме глюкуроновой кислоты, входит остаток арабинозы, а триозида — арабиноза и галактоза. При расщеплении IX было установлено, что прогенин включает в себя по одному молю весь набор сахаров. Факт обнаружения в метилированном прогенине IX, наряду с веществами III, V, VI и VIII, соединения 2,3,4-три-О-метил-D-глюкозы указывает на то, что в исходном сапонине

второй остаток галактозы присоединен к ОН-группе у С₂-глюкозы. Этот вывод согласуется с выделением из субстрата при термостатировании I с диастазой α-D-галактопиранозил-(1→2)-D-глюкозы. Следовательно, окончательную структуру фазеолозида D можно представить формулой (I).

Аналогичным способом доказывалось строение минорного гликозида — фазеолозида E.

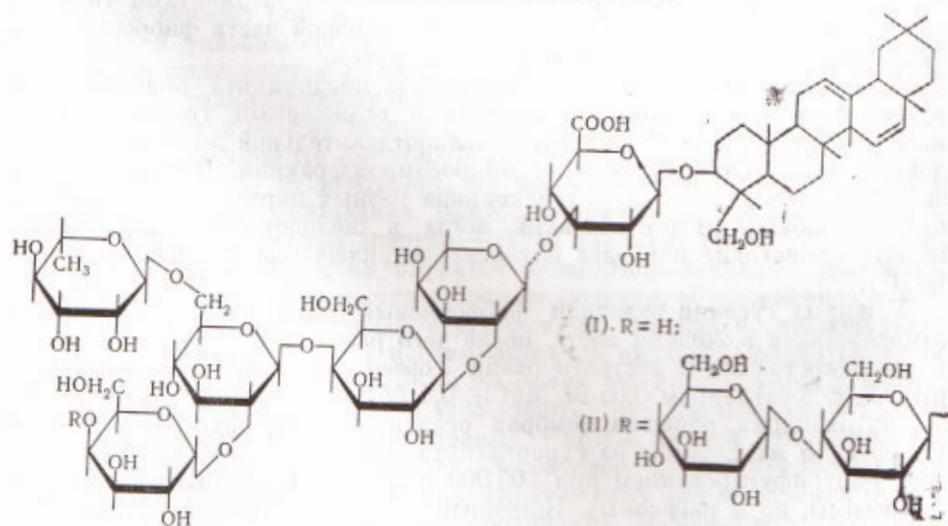
Денситометрирование бумажных хроматограмм гидролизата сапонина показало, что в его состав входят по одному молю глюкуроновой кислоты, арабинозы и рамнозы, а также два моля галактозы и три глюкозы.

Основные черты строения фазеолозида E были выяснены путем метилирования. Расщепление перметилированного продукта дало возможность отождествить соединения III, IV, V, VI и VIII, а также 2, 3, 6-три-O-метил- и 2,3,4,6-тетра-O-метил-D-глюкозу. Достоверность этих сведений была подтверждена данными периодатного окисления сапонина, в результате чего установлено, что при реакции фазеолозида E с подной кислотой выделяется 2 моля муравьиной кислоты и расходуется 9 молей окислителя.

Сравнивая продукты метилирования гликозидов I и II, можно предположить, что удлинение углеводной части фазеолозида E произошло благодаря присоединению целлобиозного остатка к ОН-группе у С₄-терминальной галактозы. Действительно, при проведении частичного гидролиза в условиях опыта с соединением I получен аналогичный набор прогенинов, включая и фазеолозид D.

Итак, окончательная структура фазеолозида E имеет вид (II). Конфигурация гликозидных центров в сапонинах была определена по разности молекулярных вращений между исходными веществами, прогенинами и соясапогенолом C.

Установление структуры фазеолозидов D и E является первым примером олигозидов⁽⁵⁾ из растений семейства бобовых.



Институт химии
Академии наук МССР
Кишинев

Поступило
16 VI 1970

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ И. А. Муравьев, В. С. Соколов, *Вопр. изучения и использования солодки в СССР*, «Наука», 1966, стр. 5. ² C. Bodea, *Tratat de Biochimie vegetală*, 1, București, 1964, p. 368. ³ W. Karrer, *Konstitution und Vorkommen der organischen Pflanzenstoffe*, Basel, 1958, S. 803. ⁴ S. Nakomori, *J. Biochem. (Tokyo)*, 55, 205 (1964). ⁵ Н. К. Кочетков, А. Я. Хорли, *ДАН*, 150, 1289 (1963).