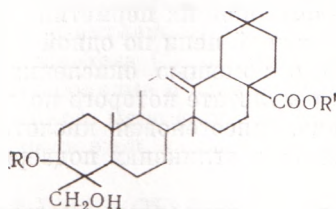


В. Я. ЧИРВА, П. К. КИНТЯ, В. Н. МЕЛЬНИКОВ

**СТРОЕНИЕ ТРИТЕРПЕНОВЫХ ГЛИКОЗИДОВ
ИЗ ЛОМОНОСА ВИНОГРАДОЛИСТНОГО С НЕОБЫЧНЫМ САХАРОМ**

(Представлено академиком А. С. Садыковым 12 V 1974)

Из ломоноса виноградолистного (*Clematis vitalba* L.) выделен рибозо-содержащий сапонин — витальбозид *F* (I), установлено его полное строение (1). Кроме того, из этого растения выделены еще четыре сапонина — витальбозиды *D*, *G*, *H* и *J*, являющиеся также производными хедерагенина.



I: R=LRibp1 $\xrightarrow{\alpha}$ 2LArap1 $\xrightarrow{\alpha}$; I, IV, IX, XI: R' = LRhap1 $\xrightarrow{\alpha}$ \rightarrow 4DGlc1 $\xrightarrow{\beta}$ 6DGlc1 $\xrightarrow{\beta}$;

II: R=LRibp1 $\xrightarrow{\alpha}$ 2DGlc1 $\xrightarrow{\beta}$ 2LArap1 $\xrightarrow{\alpha}$; II, V—VIII, X: R' = H;
 $\begin{matrix} 4 \\ \uparrow \\ 1\text{LRhap} \end{matrix}$

V: R=LArap1 $\xrightarrow{\alpha}$; VI: R=DGlc1 $\xrightarrow{\beta}$ 2LArap1 $\xrightarrow{\alpha}$;

VII: R=LRhap1 $\xrightarrow{\alpha}$ 4DGlc1 \rightarrow 2LArap1 $\xrightarrow{\alpha}$;
 $\begin{matrix} 2 \\ \uparrow \\ 1\text{LRib} \end{matrix}$

IV, VIII: R=LRhap1 $\xrightarrow{\alpha}$ 3LRhap1 $\xrightarrow{\alpha}$ 4DGlc1 $\xrightarrow{\beta}$ 2LArap1 $\xrightarrow{\alpha}$.
 $\begin{matrix} 2 \\ \uparrow \\ 1\text{LRib} \end{matrix}$

В состав единственной углеводной цепи, присоединенной к OH-группе агликона, витальбозид *D* (II) входят глюкоза, арабиноза, рибоза и рамноза. С помощью метилирования II по методу Куна и Пурди (2) было установлено, что концевыми моносахаридами в сапонине являются рамноза и рибоза, а центром разветвления служит 3,6-ди-О-метил-*D*-глюкоза (III), связанная со вторым гидроксилом арабинозы. Взаимное расположение терминальных моносахаридов удалось доказать при детальном исследовании прогенина хедерагенина, полученного в условиях частичного гидролиза II и состоящего из глюкозы, арабинозы и рамнозы. В гидролизате перметилата II вместо соединения III идентифицирована 2,3,6-три-О-метил-*D*-глюкоза. Следовательно, витальбозид имеет строение II.

С помощью LiAlH₄-расщепления перметилата витальбозид (IV) доказали, что строение углеводной цепи по карбоксильной группе аналогично

таковой сапонина I. В состав углеводной цепи перметилированного гликозида, по данным газожидкостной хроматографии, входят 2,3,4-три-О-метил-*L*-рамноза, 2,3,4-три-О-метил-*L*-рибоза, 2,4-ди-О-метил-*L*-рамноза, 3,4-ди-О-метил-*L*-арабиноза и III. Последовательность моносахаридов в этой части молекулы сапонина определена при изучении прогенинов V—VII. Типы связей между отдельными звеньями в них установлены метилированием и последующим изучением продуктов кислотного гидролиза. На основе этих данных витальбозид G имеет строение IV.

Отличие витальбозидов H (IX) от предыдущего сапонина состоит в наличии дополнительной глюкозы, локализованной у C₃-атома рамнозы по гидроксильной группе хедерагенина. Этот вывод был сделан на основе метилирования и изучения продуктов частичного гидролиза омыленного сапонина (X) исходного соединения, а также на основе получения при ферментализации его с панкреатическим соком из *Helix pomatia* омыленного витальбозидов G (VIII).

Результаты, полученные при исследовании витальбозидов J (XI), указывают на то, что углеводная цепь по гидроксилу удлинена на один глюкозный остаток. Это подтверждено метилированием, частичным и ферментативным гидролизом исходного сапонина. Структуры сапонинов были подтверждены масс-спектрометрией их перметилатов и периодатным окислением. Локализация углеводной цепи по одной из гидроксильных групп хедерагенина установлена с помощью окисления гликозидов хромовым ангидридом в пиридине, в результате которого после кислотного гидролиза продукта реакции выделена гипсогеновая кислота. Этот факт указывает на то, что гликозилированию в агликонах подвергается гидроксил у C₃-атома.

Таким образом, впервые из природных источников выделена группа гликозидов с необычной углеводной составляющей и доказано их строение.

Институт химии
Академии наук МССР
Кишинев

Поступило
12 V 1974

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ В. Я. Чирва, Л. К. Кинтя, В. Н. Мельников, Химия природн. соед., № 3, 297 (1971); № 4, 472 (1972). ² R. Kuhn, H. Trischmann, Chem. Ber., B. 96, 284 (1963); T. Purdie, I. C. Irvine, J. Chem. Soc., v. 83, 1021 (1903).