

Академик АН МССР Г. В. ЛАЗУРЬЕВСКИЙ, В. В. КРОХМАЛЮК,
П. К. КИНТЯ

СТРОЕНИЕ СТЕРОИДНЫХ ГЛИКОЗИДОВ ALLIUM NORCISSIFLORUM WILLS

Ранее сообщалось о наличии стероидных гликозидов в *Allium norcissiflorum* W. (1). В настоящей статье описываются данные о строении пяти сапонинов этого растения. Из метапольного экстракта после очистки от смолистых веществ эфиром и отделения от свободных сахаров элюированием водой через сефадекс G-25 получили сумму сапонинов. На колонке с SiO₂ сумма сапонинов была разделена на пять индивидуальных веществ, названных в порядке увеличения их полярности аллиумозидами А, В, С, D, Е. Кислотный гидролиз каждого из них привел к агликону — диосгенину. Принадлежность к спиростановому или фуростаноловому ряду определяли реактивом Эрлиха (2), ферментоллизом комплекса ферментов, выделенных из улитки *Helix pomatia*, а также NaBH₄ восстановлением с последующим гидролизом и получением дигидродиосгенина (3). Гликозид А имеет спиростановое строение, а остальные принадлежат к фуростаноловому ряду. В результате кислотного гидролиза сапонина А хроматографией на бумаге обнаружена глюкоза, а в гидролизате перметилата 2,3,4,6-тетра-О-метил-*D*-глюкоза (4) (4). По т. пл., удельному вращению, а также хроматографической подвижности в тонком слое силикагеля гликозид А идентичен триллину.

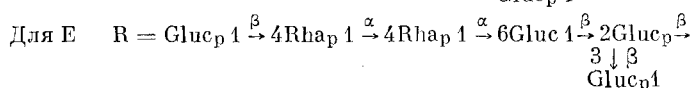
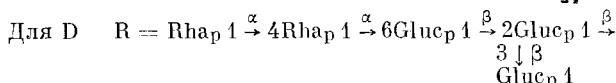
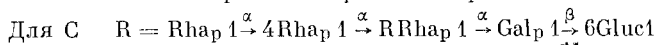
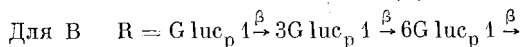
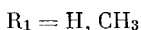
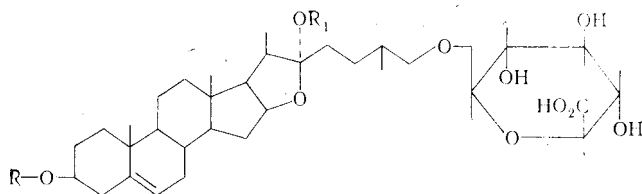
Кислотный гидролиз гликозида В привел к глюкозе, в гидролизате перметилированного продукта методом гемжидкостной хроматографии (г.ж.х.) идентифицировали 2,4,6-три-О-метил-*D*-глюкозу (II), 2,3,4-три-О-метил-*D*-глюкозу (III) и (I). Частичный гидролиз дал следы диосгенина, триллин, биозид и триозид. В метилированном биозиде обнаружили I и III. Триозид дал те же метилсахара, что и исходный гликозид В. Исходя из того, что данный гликозид проявляется реактивом Эрлиха, восстанавливается NaBH₄, поддается ферментолизу, и учитывая результаты метилирования и частичного гидролиза гликозиду В может быть приписана структура (IV). Строение гликозидов С, D, Е доказывали аналогичным образом, используя кислотный и частичный гидролиз, метилирование, периодатное окисление, аналитическую газо-жидкостную хроматографию для определения молярного соотношения моносахаридов в виде ацетатов альдонитрилов. Для разделения метилсахаров I, II, III применили препаративную г.ж.х. и идентифицировали их масс-спектрометрически. В гликозиде С обнаружили Rha, Gal, Gluc в соотношении 3 : 1 : 2. В гидролизате перметилата гликозида С оказались 2,3,4-три-О-метил-*L*-рамноза (V), 2,3-ди-О-метил-*L*-рамноза (VI), 2,3,4-три-О-метил-*D*-галактоза (VII), I и III. Для определения последовательности моносахаридов в углеводной цепи проведен частичный гидролиз, в результате которого получили триллин и ряд прогенинов (VIII—X).

Гидролиз VIII давал глюкозу и галактозу, а IX кроме того содержал еще рамнозу в соотношении 1 : 1 : 1. Таким образом к агликону непосредственно присоединена глюкоза, а к ней в свою очередь галактоза. Прогенин X содержал те же сахара, что IX, но в соотношении 3 : 1 : 1. Следовательно, дисахарид из 1→4 Rha присоединен к C₆Gal. Гидролизом гликозида С ферментами из *Helix pomatia* был получен прогенин X. Принадлежность глико-

зида С к фурастаноловому ряду доказывали также окислением CrO_3 перацетилированного гликозида по описанной методике ⁽³⁾ с получением тетраацетата метилового эфира валериановой кислоты, что согласуется с литературными данными. Гликозид можно выразить формулой (XI). Кислотным гидролизом гликозида D обнаружили рамнозу и глюкозу в соотношении 2:4. В метанолизате перметилата гликозида D идентифицировали I, III, V, VI и 4,6-ди-О-метил-D-глюкозу (XII). При периодатном окислении аллиумозида D сохраняется глюкоза. С целью выявления места разветвления в углеводной цепи провели частичный гидролиз. Расположение сахаров было доказано при детальном изучении полученных прогеннинов в результате частичного гидролиза. Получение 3,4,6-три-О-метил-D-глюкозы в прогеннине вместо XII в исходном сапонине указывает на то, что углеводная цепь $\text{Rha}_p 1 \xrightarrow{\alpha} 4\text{Rha}_p 1 \xrightarrow{\alpha} 6\text{Gluc}_p 1$ присоединена к гидроксильной группе при C_2 разветвленной глюкозы, концевая глюкоза присоединена, следовательно, к гидроксильной группе при C_3 разветвленной глюкозы и гликозид D имеет структуру (XIII).

Отличие аллиумозида E от предыдущего гликозида состоит в наличии дополнительной глюкозы, локализованной у C_4 рамнозы. Этот вывод сделан на основе данных метилирования и изучения продуктов частичного гидролиза. Гликозид E можно выразить формулой (XIV).

Конфигурация гликозидных центров во всех гликозидах определялась по правилу Кляйна ⁽⁵⁾.



Институт химии
Академии наук МССР
Кишинев

Поступило
16 XII 1974

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ В. В. Крохмальюк, П. К. Кунтя, В. Я. Чирва, Изв. АН МССР, № 3, 92 (1974).
² S. Kiyosawa, M. Huton, Chem. Pharm. Bull. (Tokyo), v. 16, 1162 (1968). ³ R. Tschesche, G. Lüdke, G. Wulff, Chem. Ber., B. 102, 1253 (1969). ⁴ S. Nakomori, J. Biochem. (Tokyo), v. 55, 205 (1964). ⁵ W. Klyne, Biochem. J., v. 47, № 4 (1950).