

УДК 547.917.+547.918

БИОХИМИЯ

Академик АН МССР Г. В. ЛАЗУРЬЕВСКИЙ, В. А. БОБЕЙКО, П. К. КИШТА

СТЕРОИДНЫЕ ГЛИКОЗИДЫ ИЗ ЛИСТЬЕВ AGAVA AMERICANA L.

Агава американская издавна используется в народной медицине, а химически мало изучена. В основном известны стероидные генины этого растения (¹, ²). Сведения о гликозидах в литературе отсутствуют. Из листьев агавы американской нами выделена сумма стероидных гликозидов, состоящая из десяти соединений, которые названы в порядке увеличения их полярности агавозидами А, В, С, С', D, E, F, G, H, I (³). Агавозид С' выделен при многократном разделении суммы гликозидов и является минорным.

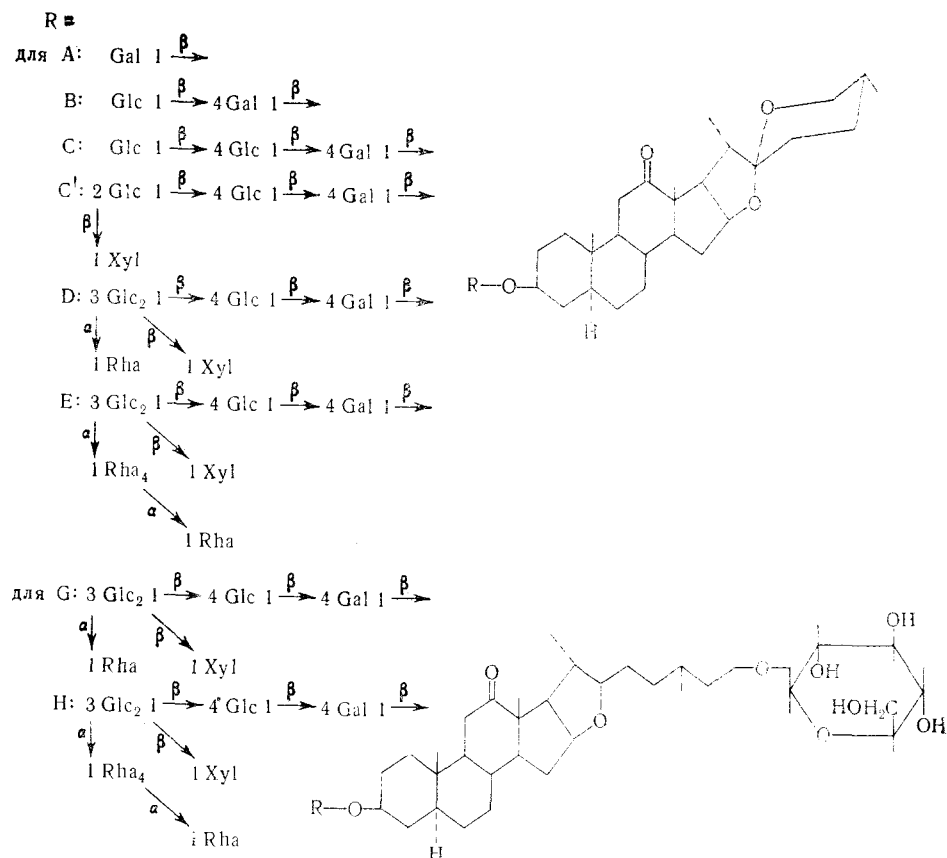
Принадлежность к спиростаноловому или фураностаноловому ряду определена с помощью реактива Эрлиха (⁴), ферментолитом β-глюкозидазой и окислением по методу Чеше (⁵). Гликозиды А—Е были отнесены к спиростаноловому, а G—I к фураностаноловому рядам.

При кислотном гидролизе от всех гликозидов получили агликон. Он оказался одним и тем же для всех сапонинов агавы. По температуре плавления, удельному вращению, и.к. и масс-спектрам, хроматографической подвижности в тонком слое силикагеля он был идентифицирован как гекогенин. Гидролизаты, после нейтрализации и упаривания были изучены качественно на содержание сахаров. Молярное соотношение моносахаридов в сапонинах определили с помощью газожидкостной хроматографии после получения альдононитрил-производных ацетатов сахаров.

В агавозиде А обнаружили галактозу, а в гликозидах В и С дополнительно глюкозу, соответственно в соотношениях 1:1 и 1:2. В продуктах метанолиза, метилированных по Куну (⁶), гликозиды идентифицировали: в случае агавозида А — метил-2, 3, 4, 6-тетра-*о*-метил-*D*-галактопиранозид (I), в случае агавозида В — метил-2,3,6-три-*о*-метил-*D*-галактопиранозид (II) и метил-2,3,6-тетра-*о*-метил-*D*-глюкопиранозид (III), а в агавозиде С — дополнительно метил-2, 3, 6-три-*о*-метил-*D*-глюкопиранозид (IV). Метилгликозиды были идентифицированы с помощью тонкослойной и газожидкостной хроматографии в присутствии заведомых свидетелей. Частично метилированные метилгликозиды доказаны дополнительно масс-спектрами и спектрами я.м.р. и сопоставлены с известными в литературе спектрами (⁷, ⁸).

В результате частичного гидролиза В получили гекогенин и агавозид А, а из гликозида С — то же и дополнительно агавозид В. Хроматографией на бумаге и г.ж. хроматографией в гидролизате агавозида С' были обнаружены галактоза, глюкоза и ксилоза, а для агавозидов D и E — дополнительно рамноза. Соотношение моносахаридов определено, после получения альдононитрильных производных сахаров, на г.ж.х. Получили для С' 1:2:1, для D 1:2:1:1, и для E 1:2:1:2.

Для определения типов связей между моносахаридами гликозиды были подвергнуты метилированию с последующим метанолизом перметилированных продуктов. Для гликозида С' были получены II, IV, метил-3, 4, 6-три-*о*-метил-*D*-глюкопиранозид (V) и метил-2,3,4-три-*о*-метил-*D*-ксилопиранозид (VI). Для сапонина D получили II, IV, VI, метил-4,6-ди-*о*-метил-*D*-глюкопиранозид, (VII) и метил-2,3,4-три-*о*-метил-*L*-рамнопиранозид (VIII). Из агавозида E получили те же соединения, что из D плюс метил-2, 3-ди-*о*-метил-*L*-рамнопиранозид (IX).



Гликозид C' при частичном гидролизе дал следы геогенина и три прогенина, которые по хроматографической подвижности идентичны с агавозидами A, B, C, а из гликозида D получен еще C', из агавозида E — еще и прогенин, идентичный гликозиду D.

Продукты метилирования и метанолиза прогенинов также идентичны с аналогичными продуктами соответствующих им гликозидов. При периодатном окислении только в агавозидах D и E сохраняется глюкоза, что подтверждает данные метилирования.

Гликозиды G и H получены в индивидуальном состоянии после ацетилирования суммы фурстаноловых сапонинов и хроматографического разделения на силикагелевой колонке.

Часть ацетилированных агавозидов G и H была подвергнута окислительному расщеплению CrO_3 ⁽⁵⁾ с получением конечных продуктов тетраацетил-глюкозида метилового эфира δ -гидрокси- α -метил валерьяновой кислоты и 3 β -ацетокси-5 α -преги-16-ен-12, 20-дион. Эти результаты указывают на то, что в положении C₂₆ присоединена глюкоза, и нативный агликон гликозидов G и H является 25R-5-фуростан-12-OH-3 β , 22 α , 26-триолом. Следовательно, эти два агавозида имеют по две углеводных цепочки.

В гидролизате гликозидов G и H обнаружили галактозу, глюкозу, ксилозу и рамнозу в соотношении 1:3:1:1 и 1:3:1:2 соответственно.

С помощью тонкослойной и газожидкостной хроматографии в перметилате гликозида G идентифицировали II, III, IV, VI, VII, VIII, а для H дополнительно IX. При ферментоллизе гликозидов G и H β -глюкозидазой из *Helixromatia* при комнатной температуре, получены спиростановые

аналоги, содержащие на одну молекулу глюкозы меньше, чем исходные сапонины. При частичном гидролизе, кроме гекогенина, получены агава-зиды А, В, С, С' из G и еще Е и Н. Изучение этих продуктов дало возможность доказать структуры агаво-сапонинов G и Н.

Конфигурация гликозидных центров была определена по расчету разностей углов вращения прогенинов и исходных сапонинов и согласуется с правилом Кляйна (⁹).

Суммируя все полученные данные, предлагаем следующие структурные формулы восьми агаво-сапонинов (см. схему 1).

Институт химии
Академии наук МССР
Кишинев

Поступило
17 II 1975

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ A. A. Dawidor, M. B. Fayer, J. Chem. UAP, v. 3, 1, 165 (1960). ² L. Singh, L. Harkishan, W. J. Pereira, Indian J. Chem., v. 2, 7, 297 (1964). ³ П. К. Кунря, В. А. Бобейко, А. П. Гуля, Хим. природн. соед., 104 (1975). ⁴ S. Kiyosawa, M. Hatah, Chem. Pharm. Bull., v. 16, 6, 1162 (1958). ⁵ R. Tschesche, G. Lüdke, G. Wuiff, Chem. Ber., B. 102, 1253 (1969). ⁶ R. Kuhn, H. Trischmann, Chem. Ber., B. 96, 284 (1963). ⁷ Н. К. Кочетков, А. Ф. Бочков и др., Химия углеводов, М., «Химия», 1967, стр. 73. ⁸ D. Gagnaire, L. Odier, Carbohydr. Res., v. 11, 33 (1969). ⁹ W. Klyne, Biochem. J., v. 47, XLI (1950).