



УДК 547.918.022:543.422.25

ТРИТЕРПЕНОВЫЕ ГЛИКОЗИДЫ *Hedera taurica* XIII*. СТРОЕНИЕ ТАУРОЗИДОВ St-I₁ И St-I₂ ИЗ СТЕБЛЕЙ ПЛЮЩА КРЫМСКОГО

© 1995 г. В. И. Гришковец[#], О. Я. Цветков, А. С. Шашков¹, В. Я. Чирва
Симферопольский государственный университет, 333036, г. Симферополь, Ялтинская, 4

¹ Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского РАН, Москва

Поступила в редакцию 28.06.94 г.

Из стеблей плюща крымского *Hedera taurica* Carr. (сем. Araliaceae) выделены таурокиды St-I₁ и St-I₂, представляющие собой соответственно известный 3-O-[β-D-глюкопиранозил-(1→2)-O-α-L-арабинопиранозил]-28-O-[α-L-рамнопиранозил-(1→4)-O-β-D-глюкопиранозил-(1→6)-O-β-D-глюкопиранозил]хедерагенин и новый 3-O-[α-L-рамнопиранозил-(1→2)-O-β-D-глюкопиранозил]-28-O-[α-L-рамнопиранозил-(1→4)-O-β-D-глюкопиранозил-(1→6)-O-β-D-глюкопиранозил]хедерагенин.

Ключевые слова: *Hedera taurica* Carr., Araliaceae; тритерпеновые гликозиды; таурокиды; гликозиды хедерагенина; ¹H- и ¹³C-ЯМР.

С целью поиска новых источников тритерпеновых гликозидов как соединений с потенциальной биологической активностью нами продолжено изучение гликозидного состава стеблей плюща крымского *Hedera taurica* Carr. (сем. Araliaceae).

Ранее нами было описано выделение из стеблей плюща крымского гликозидной фракции St-I [2]. В настоящей работе проведено ее разделение на индивидуальные таурокиды St-I₁ и St-I₂ многократным хроматографированием на силикагеле (при элюировании системой растворителей хлороформ-этанол-вода) с последующей дополнительной очисткой от примеси фенольных соединений путем ацетилирования, хроматографической очистки полных ацетатов на силикагеле и последующего дезацетилирования.

В результате полного кислотного гидролиза в составе таурозида St-I₁ идентифицированы сахара глюкоза, арабиноза, рамноза и агликон хедерагенин. Прогенин таурозида St-I₁, полученный расщеплением ацилгликозидной связи (у C-28) щелочным гидролизом, хроматографически идентичен заведомому образцу 3-O-[β-D-глюкопиранозил-(1→2)-O-α-L-арабинопиранозил]хедерагенину (хедерозиду D₂ из ягод плюща крымского) [3]. Окончательное установление структуры St-I₁ проведено с применением ЯМР-спектроскопии. Так, в его ¹H-ЯМР-спектре (см. "Экспериментальную часть") наблюдаются пять сигналов аномерных протонов, а в ¹³C-ЯМР-спектре – пять сигналов аномерных C-атомов. Следовательно, таурокид St-I₁ явля-

ется бисдесмозидным пентаозидом хедерагенина, и, с учетом строения его прогенина, можно предположить, что по карбоксильной группе агликона находится трисахаридный фрагмент строения Rha^α→⁴Glc^β→⁶Glc^β, как наиболее часто встречающийся в гликозидах растений семейства аралиевых [2].

Применение методики COSY (COrrelation Spectroscopy – корреляционная спектроскопия) к отнесению сигналов скелетных протонов моносахаридных остатков в ¹H-ЯМР-спектре St-I₁ было малоэффективным ввиду сильного перекрывания кросс-пиков мультиплетов. Более успешным оказалось описанное нами ранее [2] применение одномерного варианта НОУАЦА-эксперимента (Homonuclear Hartmann-Hahn polarisation transfer – гомоядерный перенос поляризации по принципу Хартмана-Хана) [4] с возбуждением аномерных протонов селективными DANTE-импульсами (Delays Alternating with Nutations for Tailored Excitation – чередование задержек и нутаций для "скроенного" возбуждения) [5], что позволило определить сигналы трех моносахаридных остатков Glc^{III}, Glc^{IV} и Rha^V. Для остатков Glc^{III} и Ara^I селективность DANTE-импульса недостаточна для отдельного возбуждения их аномерных протонов (с δ 4.92 и 4.97 м. д.), так что в обоих случаях удалось выявить лишь суммарно сигналы скелетных протонов этих моносахаридных остатков. Применение методики двойного гомоядерного резонанса с пониженной мощностью насыщающего радиочастотного поля в разностном варианте [6] начиная с протонов с δ 4.30 и 3.60 м. д., однозначно отнесенных по положению и

[#] Автор для переписки.

* Часть XII см. [1].

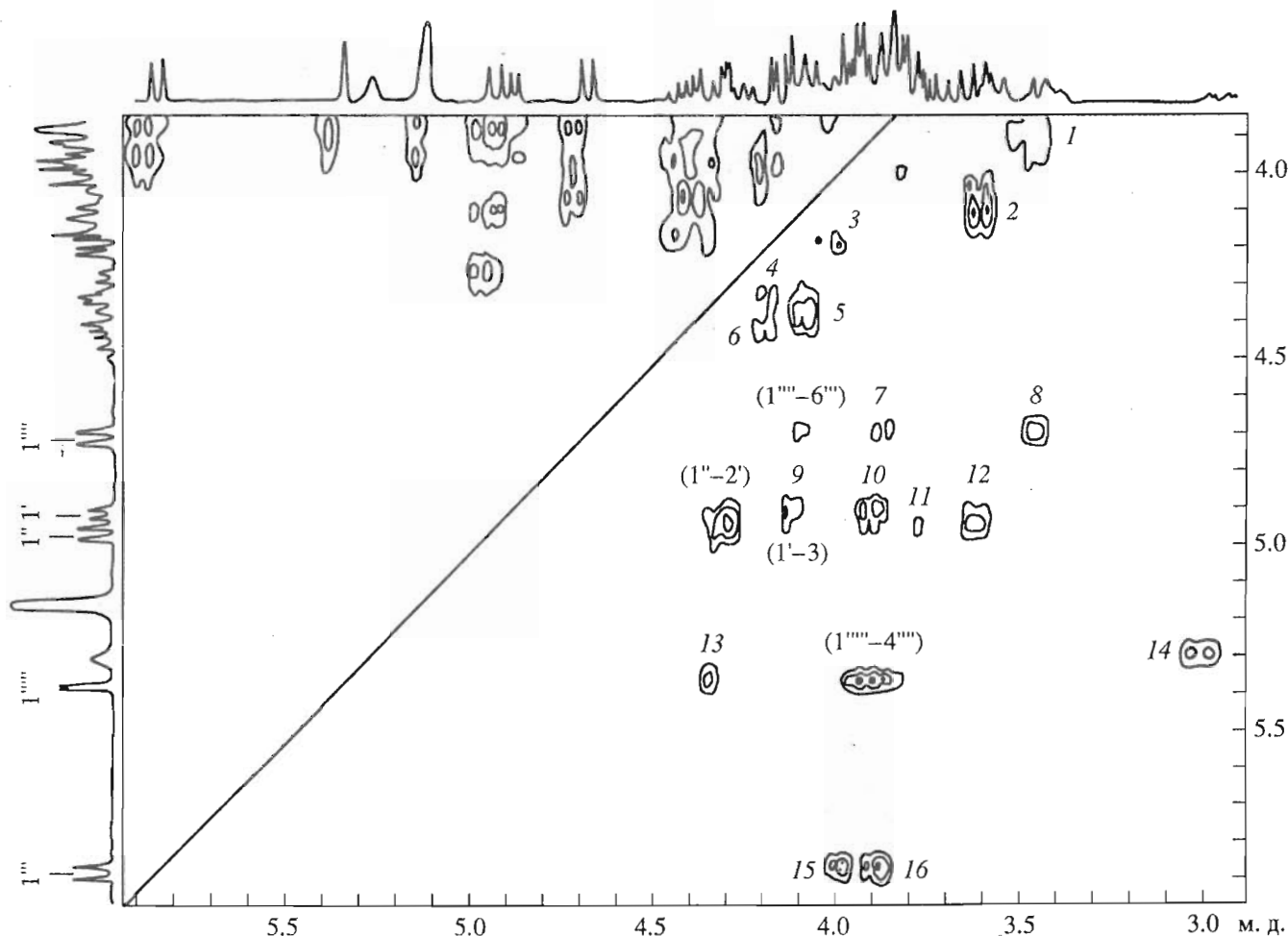


Рис. 1. Фрагмент двумерного спектра ROESY таурозида St-I₁. Цифрами обозначены кросс-пики между сигналами протонов: 1 – (3–5)^{'''}, 2 – (6–5)^{''}, 3 – (3–4)^{''''}, 4 – (2–3)^{''''}, 5 – (6–6)^{''''}, 6 – (5–3)^{''''}, 7 – (1–3)^{''''}, 8 – (1–5)^{''''}, 9 – (1–3)['], 10 – (1–5)['], 11 – (1–2)['], 12 – (1–5)['], 13 – (1–2)^{''''}, 14 – (12–18), 15 – (1–3)^{''''}, 16 – (1–5)^{''''}.

характеру расщепления к H-2 остатка Ara' и H-5 остатка Glc'', позволило выявить остальные сигналы этих моносахаридов и тем самым подтвердить их природу как β-глюкопиранозу и α-арабинопиранозу.

Типы связей в обеих углеводных цепях St-I₁ установлены анализом ¹H-ЯМР-спектра его полного ацетата, отнесения сигналов в котором выполнены с помощью экспериментов по двойному гомоядерному резонансу [6] и COSY. При этом сигналы протонов H-2', H-4^{''''} и H-6^{''''} имеют относительно сильнополюное положение (в области 3.5 – 4.2 м. д.), что определяет типы связей 1→2, 1→4 и 1→6 в остатках Ara', Glc^{''''} и Glc^{''''} соответственно. Остатки Glc'' и Rha^{''''} по положению сигналов скелетных протонов являются незамещенными.

Анализ двумерного спектра ROESY (Rotating frame nuclear Overhauser Effect Spectroscopy – спектроскопия ядерного эффекта Оверхаузера во вращающейся системе координат) [7] гликозида

St-I₁ подтверждает вышеуказанные типы связей, поскольку наблюдаются кросс-пики протонов H-1 Glc'' – H-2 Ara', H-1 Rha^{''''} – H-4 Glc^{''''}, H-1 Glc^{''''} – H-6 Glc^{''''} (рис. 1).

Анализ ¹³C-ЯМР-спектра таурозида St-I₁ (табл. 1 и 2) выявил, что хим. сдвиги сигналов его агликонной части совпадают с литературными данными для 3,28-дигликозилированного хедерагенина [8]; остальные отнесения выполнены путем сопоставления с хим. сдвигами сигналов ¹³C-атомов для фрагментов Glc^β→²Ara^α [3] и Rha^α→⁴Glc^β→⁶Glc^β [8]. Таким образом, тауроид St-I₁ представляет собой 3-O-[β-D-глюкопиранозил-(1→2)-O-α-L-арабинопиранозил]-28-O-[α-L-рамнопиранозил-(1→4)-O-β-D-глюкопиранозил-(1→6)-O-β-D-глюкопиранозил]хедерагенин.

Ранее гликозиды аналогичного строения выделялись из растений *Fatsia japonica* [9, 10], *Caltha polypetala* [11] и *Pulsatilla campanella* [12]. Детальное определение типа связи во фрагменте Glc^β→²Ara^α гликозида St-I₁ из *Hedera taurica*

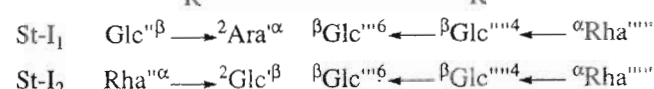
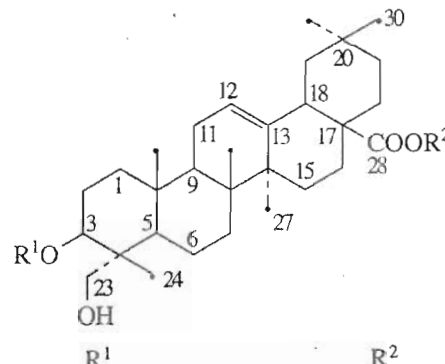
Таблица 1. Химические сдвиги (δ , м. д.) сигналов атомов ^{13}C агликонов фрагмента таурозидов St-I₁ (I) и St-I₂ (II) ($\text{C}_2\text{D}_5\text{N}$, 70°C)

С-Атом	I	II	С-Атом	I	II
1	39.4	39.3	16	24.4	24.0
2	26.7	26.6	17	47.8	47.2
3	83.3	81.7	18	42.3	41.9
4	43.9	43.7	19	47.0	46.4
5	48.3	48.1	20	31.3	30.9
6	18.8	18.4	21	34.7	34.2
7	33.1	32.7	22	33.4	32.9
8	40.5	40.1	23	65.2	64.2
9	48.7	48.4	24	13.8	14.3
10	37.5	37.0	25	16.7	16.4
11	24.0	23.6	26	18.2	17.7
12	123.4	123.1	27	26.4	26.4
13	144.8	144.4	28	177.6	176.8
14	42.8	42.4	29	33.7	33.3
15	28.8	28.5	30	24.4	24.0

Таблица 2. Химические сдвиги (δ , м. д.) сигналов атомов ^{13}C углеводных фрагментов таурозидов St-I₁ (I) и St-I₂ (II) ($\text{C}_2\text{D}_5\text{N}$, 70°C)

С-Атом	I	II	С-Атом	I	II
	Ara	Glc		Glc	Glc
1'	104.2	104.7	1'''	96.0	95.8
2'	80.2	79.8	2'''	74.0	74.0
3'	73.6	77.7	3'''	79.4	78.7
4'	68.7	72.2	4'''	71.1	70.8
5'	65.3	78.0	5'''	78.1	78.1
6'		62.8	6'''	69.6	69.3
	Glc	Rha		Glc	Glc
1''	105.2	101.7	1''''	104.7	104.9
2''	76.0	72.3	2''''	75.3	75.4
3''	78.3	72.6	3''''	76.7	76.6
4''	71.8	74.2	4''''	78.5	78.5
5''	78.1	69.7	5''''	77.1	77.2
6''	62.9	18.8	6''''	61.9	61.4
				Rha	Rha
			1''''	102.9	102.8
			2''''	72.5	72.6
			3''''	72.7	72.7
			4''''	74.0	74.0
			5''''	70.8	70.5
			6''''	18.7	18.7

проведено в связи с тем, что в перечисленных выше растениях содержатся также и изомерные гликозиды аналогичного состава с 1→4-связью между остатками глюкозы и арабинозы.



В полном кислотном гидролизате таурозида St-I₂ обнаружены рамноза, глюкоза и агликон хедерагенина. Прогенин таурозида St-I₂, полученный щелочным гидролизом, также содержит остатки рамнозы, глюкозы и хедерагенина по результатам ТСХ-анализа кислотного гидролизата.

В ^1H -ЯМР-спектре полного ацетата St-I₂ с использованием методов COSY и двойного резонанса идентифицированы сигналы пяти моносахаридных остатков, два из которых – рамнозы и три – β -глюкозы. По положению сигналов оба остатка рамнозы являются концевыми. В области 3.5 - 4.1 м. д. кроме сигналов H-5 всех моносахаридных остатков находятся сигналы H-2 Glc', H-4 Glc''' и H-6 Glc''', что определяет типы замещения в этих остатках и структуру углеводных цепей $\text{Rha}^{\alpha} \xrightarrow{2} \text{Glc}^{\beta}$ и $\text{Rha}^{\alpha} \xrightarrow{4} \text{Glc}^{\beta} \xrightarrow{6} \text{Glc}^{\beta}$. Поскольку сигнал аномерного протона H-1''' остатка глюкозы, замещенной по C-6-атому, имеет хим. сдвиг в существенно более низком поле по сравнению с другими аномерными протонами, то именно он и соответственно трисахаридный фрагмент связан ацилгликозидной связью с агликоном.

Типы связей и место локализации дисахаридного фрагмента подтверждены и спектром ROESY таурозида St-I₂ (рис. 2), в котором отмечаются кросс-пики H-1''-H-2', H-1''''-H-4''', H-1''''-H-6''' и H-1''-H-3 агликона. Положение сигнала протона H-3 найдено из спектра COSY таурозида St-I₂, в котором наблюдаются два кросс-пики, соответствующие H-3-H-2a, e в высокопольной (1.5 - 2.5 м. д.) области.

Отнесения сигналов в ^{13}C -ЯМР-спектре таурозида St-I₂ выполнены путем сопоставления с литературными данными для 3,28-дигликозильированного хедерагенина [8], трисахаридного фрагмента $\text{Rha}^{\alpha} \xrightarrow{4} \text{Glc}^{\beta} \xrightarrow{6} \text{Glc}^{\beta}$ [8], для 2-О-гликозильированного остатка β -D-глюкозы [13], концевой

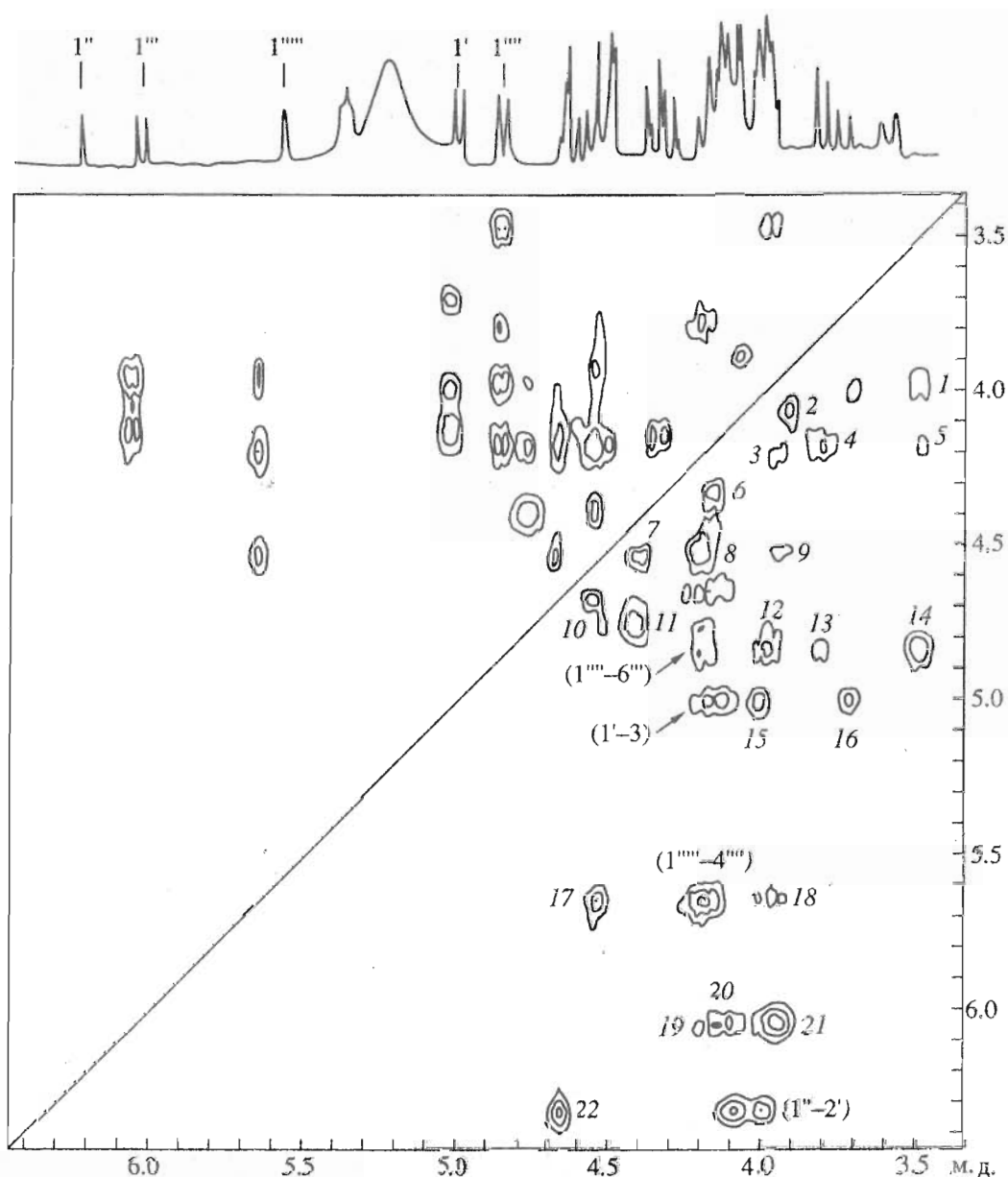


Рис. 2. Фрагмент двумерного спектра ROESY таурозида St-I₂. Цифрами обозначены кросс-пики между сигналами протонов: 1 - (3-5)^{'''}, 2 - (4-3)^{'''}, 3 - (6-6)^{'''}, 4 - (4-2)^{'''}, 5 - (4-5)^{'''}, 6 - (6-6)^{'''}, 7 - (2-3)^{'''}, 8 - (6-6)^{'''}, 9 - (6-5)^{'''}, 10 - (5-3)^{'''}, 11 - (5-3)^{'''}, 12 - (1-3)^{'''}, 13 - (1-2)^{'''}, 14 - (1-5)^{'''}, 15 - (1-2)^{'''}, 16 - (1-5)^{'''}, 17 - (1-2)^{'''}, 18 - (1-3)^{'''}, 19 - (1-3)^{'''}, 20 - (1-2)^{'''}, 21 - (1-5)^{'''}, 22 - (1-2)^{'''}.

остатка рамнозы в дисахариде Rha^α →²Ara^α [8] и на основе эффектов гликозилирования [14]. Таким образом, таурозид St-I₂ представляет собой 3-O-[α-L-рамнопиранозил-(1→2)-O-β-D-глюкопиранозил]-28-O-[α-L-рамнопиранозил-(1→4)-O-β-D-глюкопиранозил-(1→6)-O-β-D-глюкопиранозил]хедерагенин и является новым тритерпеновым гликозидом.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

ЯМР-спектры получены на приборе Bruker WM-250, модернизированном для инверсных методик. Приведены химические сдвиги (м. д.) относи-

тельно Me₄Si. Одномерные НОНАНА-эксперименты выполнены по методике [4] с использованием возбуждающего DANTE-импульса [5], двумерные спектры ROESY – по методике [7]. Время спин-локкинга во всех экспериментах составляло 0.2 с. Удельные вращения измерены на поляриметре СУ-4 при λ 589 нм.

ТСХ-контроль проводили на пластинках Silufol. Гликозиды и агликоны обнаруживали на хроматограммах 10% спиртовым раствором фосфорновольфрамовой кислоты, сахара – кислым фталатом анилина с последующим нагреванием хроматограмм при 100 - 110°C.

Кислотный гидролиз осуществляли 2 н. трифторуксусной кислотой в смеси диоксан–вода (1 : 1, 100°C, 2 ч). В гидролизате с помощью ТСХ идентифицировали агликон в системе растворителей бензол–ацетон (5 : 1) и сахара в системе растворителей хлороформ–метанол–аммиак (100 : 50 : 15).

Щелочной гидролиз выполняли 10% едким кали в смеси метанол–вода (1 : 1, 100°C, 2 ч). После нейтрализации разбавленной серной кислотой до pH 5–6 прогенины экстрагировали бутанолом и анализировали ТСХ в системах хлороформ–метанол–вода (100 : 30 : 5) и хлороформ–метанол–25% аммиак (100 : 30 : 6).

Получение фракции гликозидов St-I описано ранее в работе [2].

Препаративное разделение фракции St-I на индивидуальные гликозиды проведено КХ на силикагеле при элюировании системой растворителей хлороформ–этанол (1 : 1), насыщенной водой. ТСХ-контроль разделения осуществляли в системе растворителей хлороформ–метанол–вода (100 : 40 : 7) и хлороформ–метанол–25% аммиак (100 : 40 : 10). После многократного хроматографирования 4.0 г фракции St-I получили 0.9 г St-I₁ и 0.4 г St-I₂. Для окончательной очистки гликозиды переведены в полные ацетаты.

Ацетилирование гликозидов проводили уксусным ангидридом в пиридине (1 : 1, 20°C, 20 ч) с последующим упариванием досуха при добавлении бензола и хроматографической очисткой на силикагеле при элюировании системой растворителей хлороформ–бензол (7 : 3).

Ацетат таурозида St-I₁ (0.8 г, $[\alpha]_D +6^\circ$ (с 2.2; хлороформ)).

¹H-ЯМР-спектр ацетата St-I₁ (CDCl₃): 4.37 (д*, H-1', J_{1,2} 7.0); 3.87 (дд, H-2', J_{2,3} 9.5); 4.93 (дд, H-3', J_{3,4} 4.0); 5.12 (м, H-4'); 3.95 (дд, H-5'e, J_{4,5e} 3.0; J_{5a,5e} 13.2); 3.56 (м, H-5'a, J_{4,5a} 4.5); 4.68 (д, H-1'', J_{1,2} 8.1); 4.89 (дд, H-2'', J_{2,3} 10.0); 5.20 (т, H-3'', J_{3,4} 9.5); 4.96 (т, H-4'', J_{4,5} 9.7); 3.72 (м, H-5''); 4.07 (дд, H-6''a, J_{5,6a} 2.5; J_{6a,6b} 12.5); 4.31 (дд, H-6''b, J_{5,6b} 5.3); 5.51 (д, H-1''', J_{1,2} 8.0); 5.10 (т, H-2''', J_{2,3} 9.0); 5.17 (т, H-3''', J_{3,4} 10.0); 4.89 (м, H-4'''); 4.49 (д, H-1''', J_{1,2} 8.0); 4.80 (дд, H-2''', J_{2,3} 9.2); 5.13 (т, H-3''', J_{3,4} 9.5); 3.81 (т, H-4''', J_{4,5} 9.5); 3.53 (м, H-5'''); 4.27 (дд, H-6'''a, J_{5,6a} 3.8; J_{6a,6b} 13.0); 4.42 (дд, H-6'''b, J_{5,6b} 2.0); 4.80 (д, H-1''', J_{1,2} 1.5); 5.01 (дд, H-2''', J_{2,3} 3.7); 5.16 (дд, H-3''', J_{3,4} 10.2); 5.01 (т, H-4''', J_{4,5} 10.0); 3.80 (м, H-5'''); 1.13 (д, H-6''', J_{5,6} 6.1); 5.28 (ут, H-12, J_{11,12} 3.5); 4.17 (д, H-23a, J_{23a,23b} 12.0); 3.89 (д, H-23b); 3.55 (дд, H-3, J_{2e,3} 4.0, J_{2a,3} 13.0); 2.78 (H-18).

* Для обозначения мультиплетности употребляются следующие сокращения: д – дублет, т – триплет, ут – уширенный триплет, пт – псевдотриплет, дд – дублет дублетов, дк – дублет кватретонов, м – мультиплет.

Ацетат таурозида St-I₂ (0.5 г, $[\alpha]_D +2^\circ$ (с 1.4; хлороформ)).

¹H-ЯМР-спектр ацетата St-I₂ (CDCl₃): 4.48 (д, H-1', J_{1,2} 7.5); 3.69 (т, H-2', J_{2,3} 8.5); 5.20 (т, H-3', J_{3,4} 9.5); 4.98 (т, H-4', J_{4,5} 9.5); 3.67 (м, H-5'); 4.10 (дд, H-6'a, J_{5,6a} 2.5; J_{6a,6b} 12.5); 4.24 (дд, H-6'b, J_{5,6b} 5.0); 5.01 (д, H-1'', J_{1,2} 1.0); 5.11 (дд, H-2'', J_{2,3} 3.0); 5.00 (т, H-4'', J_{4,5} 10.0); 4.11 (дк, H-5''); 1.19 (д, H-6'', J_{5,6} 6.5); 5.51 (д, H-1''', J_{1,2} 8.0); 5.10 (дд, H-2''', J_{2,3} 9.5); 5.20 (т, H-3''', J_{3,4} 9.5); 4.97 (т, H-4''', J_{4,5} 10.0); 3.72 (м, H-5'''); 3.85 (дд, H-6'''a, J_{5,6a} 2.5; J_{6a,6b} 12.0); 3.55 (дд, H-6'''b); 4.49 (д, H-1''', J_{1,2} 8.0); 4.81 (дд, H-2''', J_{2,3} 9.5); 5.14 (т, H-3''', J_{3,4} 9.0); 3.82 (т, H-4''', J_{4,5} 9.5); 3.54 (м, H-5'''); 4.43 (дд, H-6'''a, J_{5,6a} 2.0; J_{6a,6b} 12.5); 4.28 (дд, H-6'''b, J_{5,6b} 3.8); 4.80 (д, H-1''', J_{1,2} 1.5); 5.01 (дд, H-2''', J_{2,3} 3.0); 5.16 (дд, H-3''', J_{3,4} 10.0); 5.01 (т, H-4''', J_{4,5} 10.0); 3.80 (дк, H-5'''); 1.13 (д, H-6''', J_{5,6} 6.3); 5.29 (ут, H-12, J_{11,12} 3.5); 4.18 (д, H-23a, J_{23a,23b} 12.4); 3.90 (д, H-23b); 2.75 (H-18).

Деацетилирование ацетатов гликозидов осуществляли их обработкой 0.01 н. раствором метилата натрия в абсолютном метаноле (40°C, 5–20 ч) с последующей нейтрализацией катионитом КУ-2-8 в H⁺-форме и упариванием досуха.

Таурозид St-I₁ ($[\alpha]_D +1.5^\circ$ (с 5.3; C₅D₅N), лит. $[\alpha]_D +2^\circ$ (C₅D₅N) [11]). В кислотном гидролизате St-I₁ по ТСХ идентифицированы рамноза, арабиноза, глюкоза и хедерагенин. Прогенин таурозида St-I₁ получен щелочным гидролизом и идентичен по ТСХ хедерозиду D₂ [3].

¹H-ЯМР-спектр таурозида St-I₁ (C₅D₅N): 4.92 (д, H-1', J_{1,2} 6.0); 4.30 (дд, H-2', J_{2,3} 7.5); 4.11 (дд, H-3', J_{3,4} 3.4); 4.97 (д, H-1'', J_{1,2} 7.8); 3.77 (дд, H-2'', J_{2,3} 9.2); 3.88 (т, H-3'', J_{3,4} 9.0); 3.82 (т, H-4'', J_{4,5} 9.5); 3.61 (м, H-5''); 5.88 (д, H-1''', J_{1,2} 8.1); 3.88 (дд, H-2''', J_{2,3} 10.5); 3.94–4.04 (м, H-3''', H-4'''); 3.87 (м, H-5'''); 4.40 (H-6'''a); 4.10 (H-6'''b); 4.72 (д, H-1''', J_{1,2} 8.0); 3.67 (т, H-2''', J_{2,3} 8.5); 3.85 (т, H-3''', J_{3,4} 8.8); 3.92 (т, H-4''', J_{4,5} 9.0); 3.45 (м, H-5'''); 5.37 (д, H-1''', J_{1,2} 1.5); 4.35 (дд, H-2''', J_{2,3} 3.5); 4.20 (дд, H-3''', J_{3,4} 9.5); 3.99 (т, H-4''', J_{4,5} 9.5); 3.61 (м, H-5'''); 1.45 (д, H-6''', J_{5,6} 6.1); 5.30 (пт, H-12, J_{11,12} 3.5); 0.80; 0.82; 0.83; 0.86; 0.92; 1.10 (все с, 6 CH₃).

Таурозид St-I₂ ($[\alpha]_D -10^\circ$ (с 8.1; C₅D₅N)). В кислотном гидролизате St-I₂ идентифицированы рамноза, глюкоза и хедерагенин. Щелочным гидролизом из St-I₂ получен прогенин, кислотный гидролиз которого дает рамнозу, глюкозу и хедерагенин, идентифицированные по ТСХ.

¹H-ЯМР-спектр таурозида St-I₂ (C₅D₅N): 4.98 (д, H-1', J_{1,2} 7.5); 4.00 (дд, H-2', J_{2,3} 9.0); 4.00–4.10 (м, H-3', H-4'); 3.68 (м, H-5'); 4.29 (дд, H-6'a, J_{5,6a} 2.7; J_{6a,6b} 11.0); 4.14 (дд, H-6'b, J_{5,6b} 5.0); 6.20 (д, H-1'',

$J_{1,2}$ 1.5); 4.62 (дд, Н-2", $J_{2,3}$ 3.7); 4.49 (дд, Н-3", $J_{3,4}$ 9.5); 4.12 (т, Н-4", $J_{4,5}$ 9.5); 4.58 (дк, Н-5"); 1.57 (д, Н-6", $J_{5,6}$ 6.5); 6.02 (д, Н-1", $J_{1,2}$ 8.0); 3.98 (дд, Н-2", $J_{2,3}$ 9.0); 4.00 - 4.10 (м, Н-3", Н-4"); 3.68 (м, Н-5"); 4.50 (Н-6"а); 4.18 (Н-6"б); 4.83 (д, Н-1", $J_{1,2}$ 8.0); 3.77 (т, Н-2", $J_{2,3}$ 8.5); 3.96 (т, Н-3", $J_{3,4}$ 9.0); 4.09 (т, Н-4", $J_{4,5}$ 9.8); 3.55 (м, Н-5"); 4.18 (дд, Н-6"а, $J_{5,6a}$ 5.0, $J_{6a,6b}$ 12.5); 3.94 (дд, Н-6"б, $J_{5,6b}$ 4.5); 5.55 (д, Н-1", $J_{1,2}$ 1.5); 4.47 (дд, Н-2", $J_{2,3}$ 3.5); 4.33 (дд, Н-3", $J_{3,4}$ 9.5); 4.11 (т, Н-4", $J_{4,5}$ 9.5); 4.60 (дк, Н-5"); 1.55 (д, Н-6", $J_{5,6}$ 6.3); 5.36 (ут, Н-12, $J_{11,12}$ 3.6); 4.10 (дд, Н-3); 3.09 (дд, Н-18); 0.82; 0.86; 0.91; 1.00; 1.01; 1.15 (все с, 6 СН₃).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Шашков А.С., Гришковец В.И., Цветков О.Я., Чирва В.Я. // Химия природ. соедин. В печати.
2. Шашков А.С., Гришковец В.И., Цветков О.Я., Чирва В.Я. // Химия природ. соедин. 1993. № 4. С. 571 - 579.
3. Лолойко А.А., Гришковец В.И., Шашков А.С., Чирва В.Я. // Химия природ. соедин. 1990. № 2. С. 228 - 230.
4. Subramanian S., Vax A. // J. Magn. Reson. 1987. V. 71. P. 325 - 330.
5. Morris G.A., Freeman R. // J. Magn. Reson. 1978. V. 29. P. 433 - 462.
6. Бенидзе М.М., Джикия О.Д., Пхеидзе Т.А., Кемертелидзе Э.П., Шашков А.С. // Химия природ. соедин. 1987. № 4. С. 537 - 542.
7. Vax A., Davis D.G. // J. Magn. Reson. 1985. V. 65. P. 355 - 360.
8. Гришковец В.И., Лолойко А.А., Шашков А.С., Чирва В.Я. // Химия природ. соедин. 1990. № 6. С. 779 - 783.
9. Aoki T., Shido K., Takahashi Y., Suga T. // Phytochemistry. 1981. V. 20. № 17. P. 1681 - 1686.
10. Кемоклидзе З.С., Деканосидзе Г.Е., Джикия О.Д., Вугальтер М.М., Кемертелидзе Э.П. // Химия природ. соедин. 1984. № 2. С. 252 - 253.
11. Вугальтер М.М., Деканосидзе Г.Е., Джикия О.Д., Шашков А.С., Кемертелидзе Э.П. // Химия природ. соедин. 1988. № 2. С. 229 - 236.
12. Li X.-C., Wang D.-Z., Wu S.-G., Yang C.-R. // Phytochemistry. 1990. V. 29. № 2. P. 595 - 599.
13. Лолойко А.А., Гришковец В.И., Шашков А.С., Чирва В.Я. // Химия природ. соедин. 1988. № 5. С. 721 - 726.
14. Shashkov A.S., Lipkind G.M., Knirel Y.A., Kochetkov N.K. // Magn. Reson. Chem. 1988. V. 26. P. 735 - 747.

Triterpene Glycosides of *Hedera taurica*. Part XIII: The Structures of Taurosides St-I₁ and St-I₂ from Crimean Ivy Stems

V. I. Grishkovets*,¹ O. Ya. Tsvetkov*, A. S. Shashkov**, and V. Ya. Chirva*

* Simferopol' State University, ul. Yulinskaya 4, Simferopol', 333036 Ukraine

** Zelinskii Institute of Organic Chemistry, Russian Academy of Sciences, Moscow, 117913 Russia

Abstract – The taurosides, St-I₁ and St-I₂, isolated from the stems of Crimean ivy *Hedera taurica* Carr. (Araliaceae), were shown to be the known glycoside, 3-O-[β-D-glucopyranosyl-(1→2)-O-α-L-arabinopyranosyl]-28-O-[α-L-rhamnopyranosyl-(1→4)-O-β-D-glucopyranosyl-(1→6)-O-β-D-glucopyranosyl]hederagenin, and a new glycoside, 3-O-[α-L-rhamnopyranosyl-(1→2)-O-β-D-glucopyranosyl]-28-O-[α-L-rhamnopyranosyl-(1→4)-O-β-D-glucopyranosyl-(1→6)-O-β-D-glucopyranosyl]hederagenin, respectively.

Key words: *Hedera taurica* Carr. (Araliaceae), triterpene glycosides, taurosides, glycosides of hederagenin; ¹H NMR; ¹³C NMR.

¹To whom correspondence should be addressed.