

54  
A 88

скал

АКАДЕМИИ НАУК СССР  
ИНСТИТУТ ОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ имени Н. Д. ЗЕЛИНСКОГО

На правах рукописи

В. П. КОНЮХОВ

СТРУКТУРА МИНОРНЫХ ТРИТЕРПЕНОВЫХ  
САПОНИНОВ ЛОМОНОСА МАНЧЖУРСКОГО

0.79 химия природных и физиологически активных  
веществ

Автореферат  
диссертации на соискание ученой степени кандидата  
химических наук

МОСКВА - 1968 г.

72

СК

Работа выполнена в Лаборатории химии природных соединений Института химии Академии наук Молдавской ССР.

Научные руководители: академик АН МССР Г.В.Лазурьевский  
канд. хим. наук Н.Н.Чирва

Официальные оппоненты: доктор хим. наук И.В.Торгов  
канд. хим. наук А.Ф.Бочков

Коллективный оппонент: Всесоюзный институт лекарственных и ароматических растений.

Просим Вас и сотрудников Вашего учреждения, интересующихся темой диссертации, принять участие в заседании Ученого Совета или прислать свои отзывы.

О дне и времени защиты будет опубликовано в газете "Вечерняя Москва".

С диссертацией можно ознакомиться в Библиотеке Института органической химии им.Н.Д.Зелинского АН СССР (Москва, Ленинский проспект, 47).

Предварительно защита назначена на март 1968 г.

Дата отправки автореферата 14 февраля 1968 г.

Ученый секретарь ИОХ АН СССР

канд. хим. наук

*Г.И.Леви*

Центральная научная  
БИБЛИОТЕКА  
Академии наук Киргизской ССР

54

A88

Широкая распространенность тритерпеновых сапонинов в природе, практическое применение и разнообразие физиологических свойств издавна привлекали внимание исследователей к этому классу соединений. Несмотря на это тритерпеновые сапонины до сих пор ещё мало изучены, что не даёт возможности выяснить ряд практически и теоретически важных вопросов.

Широкая распространенность тритерпеновых сапонинов в природе несомненно указывает на их определённую физиологическую роль в растениях. Дальнейшее развитие исследований в этом направлении тормозится, прежде всего, недостаточной изученностью класса тритерпеновых сапонинов с химической точки зрения.

В медицине чаще всего применяются суммарные препараты тритерпеновых сапонинов, не очищенные от балластных примесей. Выделение чистой сапониновой фракции, разделение её на индивидуальные тритерпеновые гликозиды и выяснение их химического строения позволяет установить зависимость физиологической активности от химического строения тритерпеновых сапонинов.

Если биогенез тритерпеновых агликонов в настоящее время считается выясненным, то до сих пор неясен вопрос построения углеводных цепей и, следовательно, биосинтеза самих сапонинов. Обычно в растениях тритерпеновые сапонины содержатся в виде групп близкородственных веществ, связанных, по-видимому, общим происхождением. Примеры установления их строения уже есть, но ещё слишком незначительны. Однако нет сомнения, что дальнейшее развитие таких работ позволит выяснить особенности путей биосинтеза тритерпеновых сапонинов в растениях, даст в руки исследователя набор веществ с известными различиями в их структуре. А сравнение их биологического действия может помочь в выяснении вопроса о связи физиологического действия со строением тритерпеновых сапонинов, в первую очередь, со строением их углеводных цепей.

В свете изложенных выше соображений нас заинтересовала группа тритерпеновых сапонинов, присутствующая в ломоносе манчжурском (*Slematis manchurica* Rupr.). Строение главного компонента этой группы - клематозида С - было выяснено недавно Н.К.Кочетковым, А.Я.Хорлиным и В.Я.Чирвой. Клематозид С оказался угледекаозидом олеаноловой кислоты. Представляло большой интерес выделить и установить строение сопутствующих клематозиду С минорных компонентов и выяснить степень сходства в их структурах. Этой проблеме и посвящена настоящая работа.

#### Выделение и общая характеристика клематозидов А', А и В.

Измельченные воздушно-сухие корни *Slematis manchurica* Rupr. экстрагировались метанолом.

Предварительное изучение метанольного экстракта хроматографией в тонком слое силикагеля и на бумаге показало, кроме сапонинов, дающих малиновое окрашивание при обнаружении концентрированной  $H_2SO_4$  или  $FeCl_3$  в хлороформе, большое количество моно-, олигосахаридов и веществ фенольного характера.

Выделение клематозидов А'(I), А(II) и В(III) в индивидуальном состоянии осуществлялось следующим образом. Для удаления балластных примесей водный раствор метанольного экстракта исчерпывающе экстрагировался хлороформом и этилацетатом, а затем бутанолом, и бутанольные вытяжки упаривались. Сухой остаток, содержащий смесь клематозидов, освобождался от примеси восстанавливающих сахаров с помощью диализа и последующей гель-фильтрацией на сефадексе G-25, оказавшейся очень удобным и мягким методом разделения. Полученная в виде коричневого порошка смесь клематозидов обрабатывалась далее активированным углем и подвергалась препаративному разделению с помощью распределительной хроматографии на

силикагеле в системе н.бутанол-этанол-вода (10:2\*5). При препаративном разделении нам удалось выделить из бутанольных вытяжек, обогащенных II и III, присутствующий в незначительных количествах клематозид А'. Хроматографически чистые I, II и III представляли собой бесцветные порошки. Ацелированием их уксусным ангидридом в пиридине были получены кристаллические хроматографически однородные ацетаты. Константы I, II, III и их ацетатов приведены в таблице I.

Для полного гидролиза клематозидов применялась смесь 10% HCl-метанол (10:1). Исследование гидролизатов показало, что генином I, II и III, как и для случая клематозида С, является олеаноловая кислота.

Качественный состав моносахаридов, образующих углеводные составляющие клематозидов, был установлен хроматографией на бумаге водной части гидролизатов. Хроматографические исследования показали, что углеводная часть I, II и III состоит из остатков глюкозы (gl), арабинозы (ar), ксилозы (xu) и рамнозы (rha).

Количественное определение моносахаридов в гидролизатах клематозидов I, II и III проводилось хроматографированием на бумаге и денситометрированием бумажных хроматограмм. Было показано, что I является пентаозидом, II - нонаозидом, а III - декаозидом олеаноловой кислоты (см. таблицу I).

При обработке I, II и III избытком диазометана и последующем кислотом гидролизе для I был получен метиловый эфир олеаноловой кислоты, а для II и III - олеаноловая кислота. Следовательно, I имеет одну углеводную цепь, присоединенную к  $C_3$  атому генина. II и III являются O-ацилгликозидами, в которых все моносахариды или только часть связаны с затрудненной карбоксильной группой агликона. Для подтверждения этого нами было использовано избирательное расщепление O-ацилгликозидной связи щелочью. При обработке II и III

щелочью в обоих случаях из гидролизатов были выделены гликозиды А' (IV) и В' (V) и олигосахариды. По хроматографической подвижности, температуре плавления и удельному вращению (IV) оказался идентичным (I). При кислотном гидролизе IV и V были идентифицированы Gl, Ar, Xu и Rha, а в олигосахаридах только Gl и Rha.

Таблица I.

п/п:	Название	сапонины		ацетаты			Моносахариды
		вч. м.в.	найд. Т.пл. С°	$[\alpha]_D^{20}$ метанол С°	Т.пл. С°	$[\alpha]_D^{20}$ метанол:	
1	Клематозид А'	II61	II20 176-179°	-31°	149-151°	+1,9°	Gl(1m), Ar(2m) Xu(1m), Rha(1m)
2	Клематозид А	I794	I740 196-199°	-40°	156-158°	-8°	Gl(4m), Ar(2m) Xu(1m), Rha(2m)
3	Клематозид В	I956	I940 200-202°	-43°	159-161°	-10°	Gl(5m), Ar(2m) Xu(1m), Rha(2m)

Из общей характеристики I, II и III следует, что I является пентаозидом олеаноловой кислоты, у которого вся углеводная цепь связана с гидроксильной группой агликона. II и III являются соответственно моно- и декаозидами олеаноловой кислоты с двумя углеводными цепями, одна из которых, содержащая весь набор моносахаридов, связана с гидроксильной группой у C<sub>3</sub> агликона, а другая, состоящая только из глюкозы и рамнозы, присоединена к карбоксильной группе ацилгликозидной связи.

Метилирование клематозидов А', А, В и идентификация метилированных сахаров.

Для выяснения положения межносахаридных связей в углеводных цепях клематозидов мы применили метод метилирования. Метили-

рование I, II и III проводилось по методу Куна (Йодистым метилом в диметилформамиде с добавкой гидроксида и окиси бария). После однократного проведения операции частично метилированные I, II и III дометилировались по методу Пурди Йодистым метилом в присутствии активированной окиси серебра. Полностью метилированные клематозиды А' (VI), А(VII) и В(VIII) были получены в результате 5-6 кратного повторения метилирования по Пурди. Контроль за ходом метилирования осуществлялся хроматографией в тонком слое окиси алюминия.

Продукты метилирования очищались от примеси частично метилированных I, II и III хроматографией на окиси алюминия. Очищенные VI, VII и VIII представляли собой бесцветные аморфные порошки. Элементарный анализ и ИК-спектры указывают на практически полное отсутствие свободных гидроксильных групп.

Расщепление VI, VII и VIII осуществляли путём метанолиза в 5%-ных метанольных растворах хлорной кислоты. Идентификация метилированных моносахаридов проводилась хроматографией на бумаге и в тонком закреплённом слое силикагеля, но главным методом идентификации и количественного определения метилированных метилгликозидов послужила газо-жидкостная хроматография\*. Идентификация веществ проведена сравнением времени удержания с синтетическими соединениями известного строения, а также по возрастанию пиков при введении добавок заведомых веществ в исследуемую смесь. Количественное определение метилированных сахаров осуществлялось вычислением площадей пиков на хроматограммах. Результаты качественного и количественного определения метилированных сахаров представлены в таблице II.

\* ГЖХ осуществлялась на приборе ЛМ-5 СКБ МОХ АН СССР, детектор катарометр, колонка медная 250x0,4 см, 10% неопентилгликольсукцинат на целите 545 Не = 70 мл/мин.

Таблица II

№ п/п	Метилированные сапонины	Метилгликозиды							
		2,3,4-три-о-метил- -L-рамнозы	2,3,4-три-о-метил- -D-ксилозы	2,3-ди-о-метил- -D-ксилозы	2,3-ди-о-метил- -L-рамнозы	3,4-ди-о-метил- -L-арабинозы	2,3,4-три-о-ме- тил-D-глюкозы	2,3,6-три-о-ме- тил-D-глюкозы	2,3,4-три-о-ме- тил-D-сорбит
1	Клематозид А	-	1 м	1 м	1 м	2 м	-	-	-
2	Клематозид А	1 м	1 м	1 м	1 м	2 м	1 м	2 м	-
3	Клематозид Б	1 м	1 м	1 м	1 м	2 м	1 м	3 м	-
4	Клематозид С	2 м	-	1 м	1 м	2 м	2 м	3 м	-
5	Гликозид эритродиола А	-	1 м	1 м	1 м	2 м	-	-	-
6	Гликозид эритродиола В	-	1 м	1 м	1 м	2 м	-	1 м	-
7	Тетрасахарид	1 м	-	-	-	-	-	2 м	1 м
8	Время удержания в мин. в случае смеси метил- гликозидов - для глав- ного компонента	3,8	4,25	9	10,5	13,7	19,5	27	45

Для более строгого установления структуры метилированных сахаров VI, VII, VIII, их метилированные метилгликозиды были подвергнуты препаративному разделению на колонке с силикагелем в системе растворителей хлороформ - ацетон с градиентом концентрации последнего от I до 10%. Результаты разделения приведены в таблице III.

Исследование всех выделенных метилированных сахаров проводилось после гидролиза - с помощью хроматографии на бумаге, в виде метилгликозидов - тонкослойной хроматографией в закреплённом слое силикагеля и ГЖХ. Для выяснения природы сахара осуществлялось

диметилированием 48% HBr. Такими методами были идентифицированы 2,3,4,6-тетра-о-метил-D-глюкоза и 2,3,4-три-о-метил-L-рамноза.

Таблица III

№ п/п	Метилгликозиды	Кле- мато- зид В	Кле- мато- зид А	Кле- мато- зид А'	Глико-Олиго- зид эритро диола В'
1.	2,3,4,6-тетра-о-метил-D-глюкозы	35 мг	28 мг	8 мг	10 мг
2.	2,3,4-три-о-метил-L-рамнозы	-	-	-	18 мг
3.	2,3-ди-о-метил-L-рамнозы	16 мг	14 мг	7 мг	8 мг
4.	2,3,4-три-о-метил-D-глюкозы	15 мг	15 мг	7 мг	-
5.	2,3,6-три-о-метил-D-глюкозы	65 мг	42 мг	-	36 мг
6.	2,3-ди-о-метил-D-ксилозы	-	-	14 мг	-
7.	3,4-ди-о-метил-L-арабинозы	34 мг	27 мг	-	18 мг
8.	2,3,4-три-о-метил-D-сорбит	-	-	-	16 мг

Дополнительные сведения были получены главным образом при периодатном окислении предварительно восстановленных кавн<sub>4</sub> метилированных сахаров. В этих условиях 2,3-ди-о-метил-L-рамноза образует апетальдегид. Удельное вращение доказывает её принадлежность к L-ряду. 2,3,4-три-о-метил-D-глюкоза, как и следовало ожидать, после восстановления и окисления дала 2,3,4-три-о-метил-D-ксилозу; в тех же условиях из смеси 2,3,6-три-о-метил-D-глюкозы и 2,3-ди-о-метил-D-ксилозы была получена только 2,3-ди-о-метил-D-треоза.

Было показано также, что 3,4-ди-о-метил-L-арабиноза по величине R<sub>f</sub> при хроматографии на бумаге значительно отличается от 2,5-ди-о-метил-L-арабинозы, а по электрофорезу в обратном

буфере идентична заведомому образцу 3,4-ди-о-метил- L -арабинозы. Удельное вращение позволило отнести её к L -ряду.

Таким образом, результаты идентификации метилированных моносахаридов, полученных при расщеплении VI, VII и VIII показали, что углеводные цепи у них не имеют разветвлений. Наличие в VI и VII двух полностью метилированных моносахаридов - глюкозы и рамнозы является следствием того, что VI и VII имеет две углеводные цепи; У имеет одну углеводную цепь и даёт единственный полностью метилированный моносахарид, образующийся из конечного остатка D -глюкозы.

Данные метилирования подтверждены результатами периодатного окисления, в результате которого в I, II и III не сохраняется ни один из моносахаридных остатков. Это дополнительно указывает на отсутствие 1 — 3 связей между моносахаридами. Результаты количественных измерений расхода  $\text{NaIO}_4$  и образование  $\text{HCOOH}$  при периодатном окислении клематозидов, хорошо совпадает с величинами, рассчитанными из данных метилирования (см. таблицу IV).

Таблица IV.

№ пп	Название	Расход периодата		Образование $\text{HCOOH}$	
		в молях	в молях	в молях	в молях
		Входный	Испроходованный на окисление	Входный	В результате окисления
1	Клематозид А	6	5,6	1	0,9
2	Клематозид А	12	11,4	3	2,84
3	Клематозид В	13	12,88	3	2,8

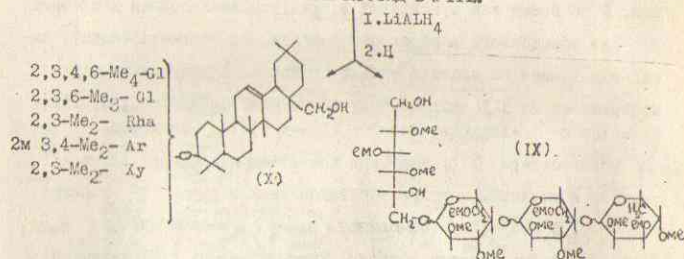
#### Структура клематозидов.

Для установления последовательности моносахаридов в углеводной цепи у  $\text{C}_3$  атома агликона было проведено расщепление с-ацил-

гликозидной связи VIII. Из продуктов расщепления выделен тетрасахарид (IX) и гликозид эритрофиола В' (X). При метаболизе IX и идентификации метилированных метилгликозидов методом гхх были найдены 2,3,4-три-о-метил-L-рамноза, 2,3,6-три-о-метил-D-глюкоза и 2,3,4-три-о-метил-D-сорбит в соотношении 1:2:1. Структура 2,3,4-три-о-метил-D-сорбита была доказана получением из него 2,3,4-три-о-метил-D-ксилозы при периодатном окислении. Получение такого набора метилированных производных позволило сразу установить последовательность моносахаридов в углеводной цепи у карбоксильной группы агликона. При гидролизе X были идентифицированы метилированные моносахариды, указанные в таблице II и схеме I.

Схема I.

#### МЕТИЛИРОВАННЫЙ КЛЕМАТОЗИД В (VII).

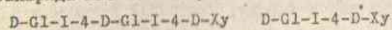


Установление последовательности моносахаридов III у  $\text{C}_3$  осуществлялось частичным расщеплением гликозида У, полученного при щелочном гидролизе III. Так как У не растворился в воде и в водном 50% спирте, вместо гидролиза был проведён ацетоллиз его ацетата. Серией опытов были подобраны условия ацетоллиза. Наиболее подходящими оказалось действие 0,1%  $\text{H}_2\text{S O}_4$  в уксусном ангидриде при 73° в

течение 10 минут. Полученная после омыления смесь моно- и олигосахаридов была препаративно разделена хроматографией на бумаге в системе н.бутанол-пиридин-вода (6:4:3).

Были получены четыре олигосахариды с  $R_{G1}$  0,89 (XII), 0,64 (XIII), 0,51 (XIV) и 0,36 (XV). При установлении структур олигосахаридов учитывались данные метилирования. При кислотном гидролизе олигосахариды XII были идентифицированы глюкозой и ксилозой, а после восстановления  $NaBH_4$  - глюкозой и ксилитом.

Принимая во внимание данные метилирования III, для олигосахариды XII можно предположить две структуры:



Отличить эти вещества друг от друга можно по результатам периодатного окисления с последующим восстановлением  $NaBH_4$  и гидролизом. В то время как трисахарид в этих условиях должен дать эритрит (из замещённого в положении 4 атаки  $\beta$ -гликопиранозы), дисахарид должен образовать только глицерин. В результате таких превращений из XII эритрит получен не был. Следовательно, XII является  $\alpha$ -D-гликопиранозид-(1 $\rightarrow$ 4)- $\beta$ -ксилозой.

Олигосахарид XIII даёт при кислотном гидролизе, как и XII, глюкозу и ксилозу, а после восстановления  $NaBH_4$  - глюкозой и ксилитом. В результате окисления  $NaIO_4$ , восстановления  $NaBH_4$  и гидролиза был получен эритрит. Таким образом, XIII является  $\alpha$ -D-гликопиранозид-(1 $\rightarrow$ 4)- $\alpha$ -D-гликопиранозид-(1 $\rightarrow$ 4)- $\beta$ -ксилозой.

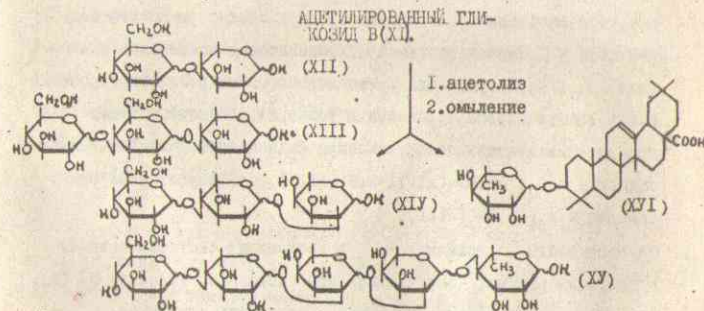
Олигосахарид XIV при кислотном гидролизе даёт глюкозу, ксилозу и арабинозу, а после восстановления  $NaBH_4$  - глюкозой, ксилозой и арабитом. При превращениях, описанных выше, эритрит получен не был. Следовательно, XIV является  $\alpha$ -D-гликопиранозид-(1 $\rightarrow$ 4)- $\alpha$ -D-ксилопиранозид-(1 $\rightarrow$ 2)-L-арабинозой.

Олигосахарид XV при кислотном гидролизе даёт глюкозу, кси-

лозу, арабинозу и рамнозу. При гидролизе восстановленного XV идентифицируют глюкозу, ксилозу, арабинозу и рамнит. При окислении  $NaIO_4$ , восстановлении  $NaBH_4$  и кислотном гидролизе из XV также не получен эритрит. Учитывая, сказанное выше, XV можно представить как  $\alpha$ -D-гликопиранозид-(1 $\rightarrow$ 4)- $\alpha$ -D-ксилопиранозид-(1 $\rightarrow$ 2)- $\alpha$ -L-арабинопиранозид-(1 $\rightarrow$ 2)- $\alpha$ -L-арабинопиранозид-(1 $\rightarrow$ 4)-L-рамнозу.

При хроматографировании продуктов ацетоллиза в тонком закреплённом слое силикагеля, кроме олеаноловой кислоты было обнаружено вещество (XVI) с меньшей хроматографической подвижностью. Оно было выделено в индивидуальном состоянии и дало при гидролизе рамнозу и олеаноловую кислоту. Таким образом, это вещество является рамнозидом олеаноловой кислоты (см. схему II).

Схема II.



Полученные результаты позволяют установить последовательность моносахаридов углеводной цепи у  $C_3$  атома агликона и, принимая во внимание изложенное выше, - всю структуру клематозида В (III).

## Строение клематозида А.

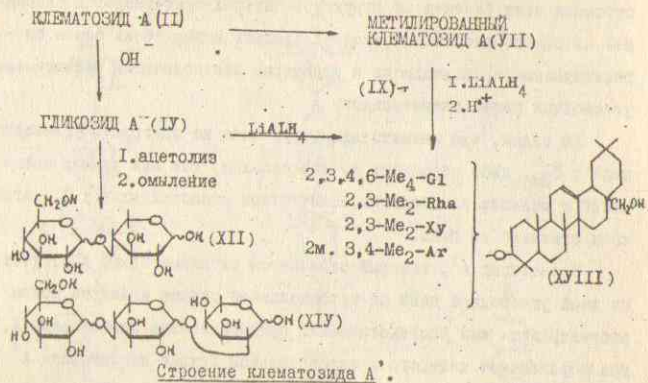
При альмогидридном восстановлении VII был выделен гликозид эритродиола А' (XVII) и олигосахарид, в продуктах метанолиза которого с помощью газо-жидкостной хроматографии были идентифицированы метилгликозиды 2,3,4-три-о-метил-L-рамноза, 2,3,6-три-о-метил-D-глюкоза и 2,3,4-три-о-метил-D-сорбит в соотношении 1:2:1. Таким образом, этот олигосахарид имеет строение IX. В продуктах метанолиза XVIII обнаружены метилированные моносахариды, указанные в таблице II.

Из данных таблицы следует, что по сравнению с метилированными сахарами X (см. схему 1) в XVIII нет 2,3,6-три-о-метил-D-глюкозы, но сохранилась сполна метилированная глюкоза. По-видимому, XVIII имеет углеводную цепь, укороченную по сравнению с X, на один концевой моносахарид.

Для выяснения последовательности моносахаридов углеводной цепи у C<sub>3</sub> атома агликона II был проведён ацетоллиз гликозида А' (IV), полученного после щелочного гидролиза клематозида А (II). Ацетоллиз был проведён в условиях, описанных выше. В продуктах ацетоллиза после омыления были идентифицированы олигосахариды с R<sub>Gl</sub> 0,89 (XII), 0,51 (XIV), но отсутствовал олигосахарид с R<sub>Gl</sub> 0,64 (XIII).

Олигосахариды по величине R<sub>f</sub> в нескольких системах совпали с олигосахаридами, полученными при ацетоллизе гликозида В' (V). На основании изложенного II можно приписать структуру (см. стр. 15).

## Схема III.



Ранее было показано, что в клематозиде А' (I) свободна карбоксильная группа, а по константам он совпадает с гликозидом А' (IV), полученным после щелочного гидролиза (II). Альмогидридным восстановлением метилированного (I) получен гликозид с восстановленной карбоксильной группой, который по константам совпал с гликозидом эритродиола А' (XVIII). Полное совпадение и метилированных сахаров их позволяет нам предложить для клематозида А' структуру (I) (стр. 15).

\* \* \*

Как было отмечено, из сапониновой фракции Clematis palmatica Rindg был выделен ранее ещё один сапонин - клематозид С - унденаозид олеаноловой кислоты.

Клематозиды А', А и В содержат тот же агликон, углеводные цепи клематозидов В и А, связанные с гидроксильной группой агликона, по сравнению с клематозидом С, короче соответственно на один и два моносахарида, а в клематозиде А' отсутствует углеводная цепь со стороны карбоксильной группы олеаноловой кислоты. Установление



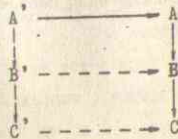
строения этих близких по структуре четырёх тритерпеновых сапонинов из одного растения позволяет сделать вывод об их общем биогенетическом происхождении и некоторые предположения о биогенезе углеводных цепей клематозидов.

Мы видим, что клематозиды могут либо не содержать углеводной цепи у  $C_{28}$ , либо содержать её весь целиком, так как других соединений с меньшим или большим количеством моносахаридов у  $C_{28}$  агликона отмечено не было.

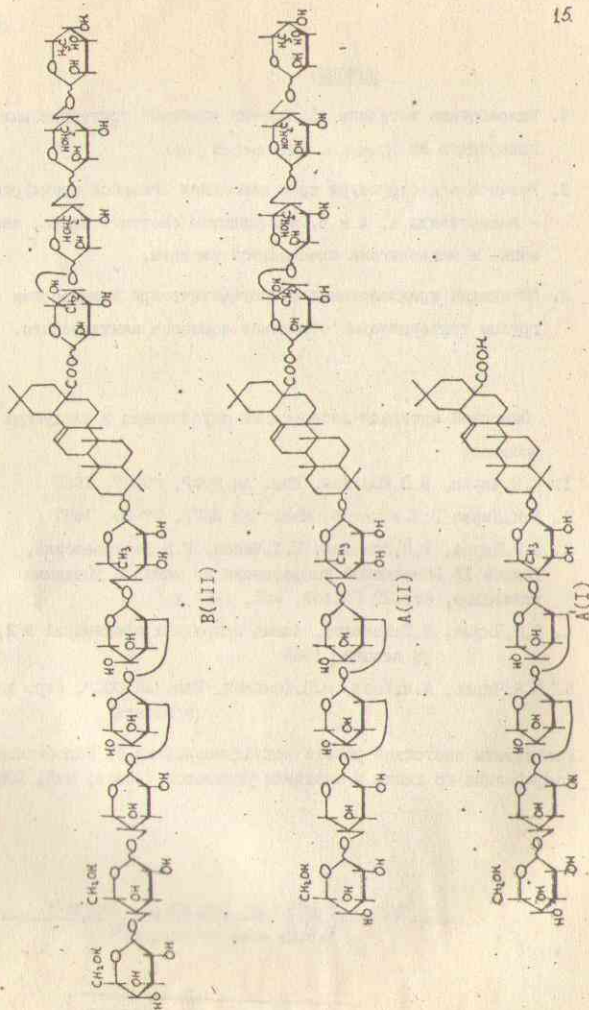
Клематозид  $A'$ , который отличается от клематозидов  $A$  отсутствием этой углеводной цепи по карбоксильной группе агликона, можно рассматривать как биогенетический предшественник клематозидов  $A$ , при образовании которого к карбоксильной группе клематозидов  $A'$  сразу присоединяется тетрасахаридный фрагмент. Хроматографией в тонком слое силикагеля было отмечено наличие ещё двух сапонинов, по величине  $R_f$  находящихся между клематозидами  $A'$  и  $A$ , которые, по-видимому, являются подобными предшественниками клематозидов  $B$  и  $C$ .

Напротив, рост углеводных цепей клематозидов у  $C_{28}$  атома агликона происходит, скорее всего, за счёт последовательного присоединения отдельных моносахаридов.

На основании установленных структур клематозидов мы предлагаем схему биогенеза тритерпеновых сапонинов из *Clematis manshurika* Rupr.



Структура клематозидов:



ВЫВОДЫ.

1. Разработана методика разделения минорных тритерпеновых гликозидов из *Clematis manshurica* Rupr.
2. Установлены структуры трёх сапонинов ломоноса манчжурского - клематозиды А<sup>1</sup>, А и В, являющимися соответственно, пента-, нона- и деказидами олеаноловой кислоты.
3. Высказаны предположения о биогенетической взаимосвязи группы тритерпеновых сапонинов ломоноса манчжурского.

Основной материал диссертации опубликован в следующих работах:

1. В.Я.Чирва, В.П.Коняхов, Изв. АН МССР, 25-27, 1967
2. В.Я.Чирва В.П.Коняхов, Изв. АН МССР, 27-29, 1967
3. В.Я.Чирва, В.П.Коняхов, П.Л.Чебан, Г.В.Лазурьевский, Тезисы IV Всесоюзной конференции по химии и биохимии углеводов, стр.22 (Львов, май, 1967 г.)
4. В.Я.Чирва, В.П.Коняхов, Химия природных соединений № 2, (в печати) 1968
5. В.Я.Чирва, А.И.Усов, В.П.Коняхов, Изв. АН СССР, сер. хим. (в печати)

Результаты настоящей работы докладывались на IV Всесоюзной конференции по химии и биохимии углеводов (Львов, май, 1967 г)

Центральная научная  
БИБЛИОТЕКА  
Академии наук Киргизской ССР

T-01586 от 22.1968 Зен. 236. Тир. 200  
Репозитив тип. ВИА