



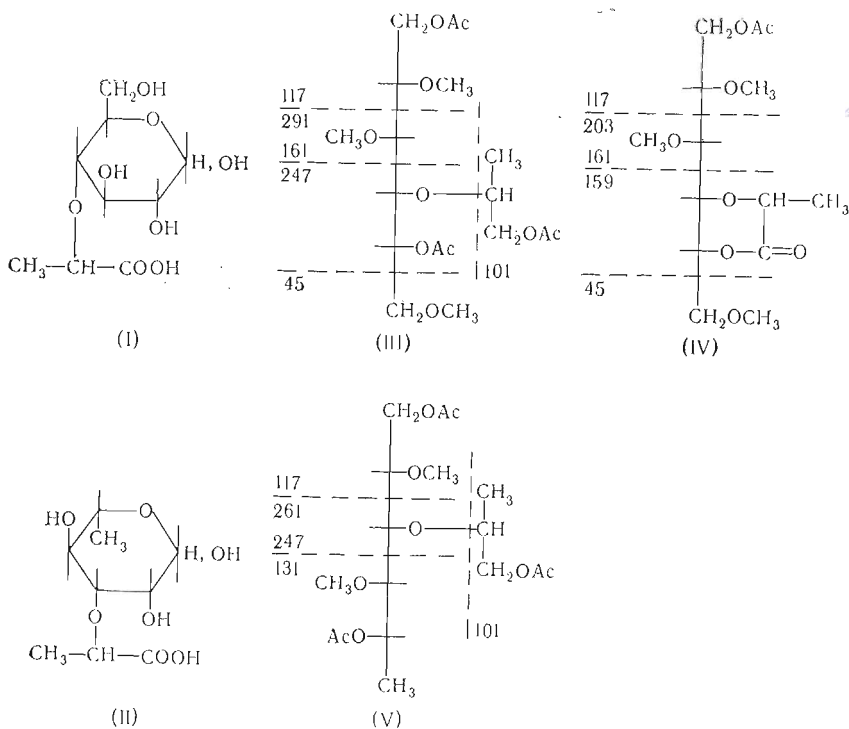
УДК 547.455.6'472.3

НОВЫЕ САХАРА ИЗ АНТИГЕННЫХ ЛИПОПОЛИСАХАРИДОВ
БАКТЕРИЙ РОДА *SHIGELLA*Кочетков Н. К., Дмитриев Б. А., Бакиновский Л. В.,
Львов В. Л.Институт органической химии
Академии наук СССР им. Н. Д. Зелинского, Москва

При исследовании антигенных липополисахаридов (ЛПС) *Shigella dysenteriae* серологических типов 3 и 5 нами обнаружены новые, ранее не встречавшиеся сахара 4-О-(1'-карбоксиэтил)-D-глюкоза (I) и 3-О-(1'-карбоксиэтил)-рамноза (II). При мягком кислотном гидролизе ЛПС *Sh. dysenteriae* тип 3 (разбавленная уксусная кислота, pH 3,4, 1 ч, 100°) получен кислый О-специфический полисахарид, построенный из остатков 2-ацетамидо-2-дезоксид-галактозы, D-глюкозы, D-галактозы и кислого моносахарида (I) в соотношении 1 : 1 : 2 : 1 [1]. В сильном поле спектра ПМР полисахарида имеется сигнал с δ 1,4 м. д. (дублет, 3H, J 6 Гц), соответствующий С-метильной группе молочной кислоты. Полисахарид был метилирован и подвергнут восстановлению алюмогидридом лития и кислотному гидролизу. При анализе полученных частично метилированных сахаров в виде ацетатов полиолов методом хромато-масс-спектрометрии (ХМС) обнаружен 1,5-ди-О-ацетил-2,3,6-три-О-метил-4-О-(1'-ацетоксипропил-2')-гексит (III). Использование в приведенной выше процедуре алюмодейтерида лития приводит к соединению (III), в масс-спектре которого вместо пика с m/e 101 имеется пик с m/e 103. Аналогичная обработка полисахарида, но без восстановления алюмогидридом лития дает вещество, масс-спектр которого согласуется со структурой лактона (IV).

При полном кислотном гидролизе полисахарида (1 н. HCl 4 ч, 100°) получена смесь моносахаридов, из которой хроматографией на дауэксе 1×8 (CH₃COO⁻) выделен моносахарид I, $[\alpha]_D^{20} + 30,7^\circ$ (с 1,7; вода), R_{Glc} 0,71 (A), R_{GalA} 1,6 (B), E_{GalA} 0,9 (B), обнаруживающийся реагентом на восстанавливающие сахара и периодатом с бензидином. В спектре ПМР соединения (I) имеется сигнал с δ 1,4 м. д. (дублет, 3H, J 6 Гц). При действии на моносахарид (I) треххлористого бора в хлористом метиле [2] получена D-глюкоза, идентифицированная методом ионообменной хроматографии в сочетании с окислением D-глюкозооксидазой.

При алкилировании 2,3,6-три-О-метил- α , β -метил-D-глюкопиранозида хлорпропионовой кислотой в условиях синтеза мурамовой кислоты [3] с последующим кислотным гидролизом и ХМС анализом полученного частично метилированного сахара в виде ацетата полиола идентифицирован лактон (IV), масс-спектр которого совпал с таковым для соединения (IV), выделенного из ЛПС *Sh. dysenteriae* тип 3. Таким образом, приведенные выше данные доказывают для нового сахара структуру (I)



При мягком кислотном гидролизе ЛПС *Sh. dysenteriae* тип 5 получен кислый полисахарид, в состав которого входят 2-ацетидамо-2-дезоксид-*D*-глюкоза, манноза и моносахарид (II) в соотношении 1 : 2 : 1. Полисахарид дает положительную реакцию Динше [4] на 6-дезоксигексозы, а в его спектре ПМР имеются сигналы в области σ 1,5 м. д. (два перекрывающихся дублета, 6H), соответствующие С-метильным группам остатка молочной кислоты и 6-дезоксигексозы. При установлении метилированного полисахарида алюмогидридом лития с последующим гидролизом и анализом частично метилированных сахаров в виде ацетатов полиолов методом ХМС идентифицирован 1,5-ди-*O*-ацетил-2,4-ди-*O*-метил-3-*O*-(1'-ацетоксипропил-2')-6-дезоксигексид (V). При полном кислотном гидролизе полисахарида выделен кислый моносахарид (II), $[\alpha]_D + 12,0^\circ$ (*c* 1,13; вода), который дает положительную реакцию Динше, имеет $R_{\text{Glc}} 1,0$ (A), 1,3 (B) и $E_{\text{GalA}} 1,0$ (B), хорошо обнаруживается кислым фталатом анилина и плохо щелочным нитратом серебра. При обработке соединения (II) треххлористым бором получена рамноза, идентифицированная сравнением с заводным образцом БХ (A, B) и ТСХ (этилацетат-*n*-PrOH-*n*-MeOH, 70 : 15 : 15).

Определение конфигурации остатка молочной кислоты в моносахаридах (I) и (II), а также абсолютной конфигурации остатка рамнозы в соединении (II) проводится в настоящее время. Идентифицированные нами новые моносахариды образуют с мурамовой кислотой, являющейся непременным компонентом протеогликана бактериальной стенки, одну группу кислых сахаров, для которой мы предлагаем название «гликолактиловые кислоты». Эти кислоты, по-видимому, биогенетически родственны *O*-(1'-карбокситэтилиден)-гексозам — кеталем пировиноградной кислоты, обнаруженным в капсулярных полисахаридах бактерий [5].

Спектры ПМР сняты на приборе «Varian» XL-100 (США) в D_2O при 90° . ХМС выполнена на приборе «Varian MAT 111 Spot» (ФРГ) с использованием колонки с SE-30. Ионнообменная хроматография сахаров выполнена на приборе «Technicon» SC-2. (Ирландия). Соотношение сахаров в полисахаридах определено методом ГЖХ согласно работе [6]. БХ выполнена

в следующих системах: А — CuOH — пиридин — вода (6 : 4 : 3); Б — этилацетат—муравьиная кислота—уксусная кислота—вода (18 : 1 : 3 : 4); электрофорез выполнен в пиридин — ацетатном буфере с рН 4,5 (В) при 40 В/см. Метилирование полисахаридов проведено по методу Хакомори [7].

ЛИТЕРАТУРА

1. Dmitriev B. A., Backinowsky L. V., Lvov V. L., Kochetkov N. K., Hofman I. L. (1975) *Eur. J. Biochem.*, **50**, 539—547.
2. Боннер Т. Г., Бури В. Д. (1967) в сб. Методы химии углеводов (пер. под ред. Кочеткова Н. К.), стр. 113—114, «Мир», М.
3. Sinay P., Halford M. D. A., Choudhary M. S., Gross P. H., Jeanloz R. W. (1972) *J. Biol. Chem.*, **247**, 391—397.
4. Osborn M. J. (1963) *Proc. Nat. Acad. Sci., U. S. A.*, **50**, 499—506.
5. Choy Y.-M., Dutton G. G. S. (1974) *Can. J. Chem.*, **52**, 684—687.
6. Дмитриев Б. А., Бакинковский Л. В., Львов В. Л., Книрель Ю. А., Кочетков Н. К. (1974) *Изв. АН СССР. Сер. хим.*, 2335—2338.
7. Conrad H. E. (1972) in *Methods in Carbohydrate Chemistry* (Whistler R. L., BeMiller J. N., eds.), vol. 6, pp. 361—364, Academic Press, New York — London.

Поступило в редакцию
25.III.1975