



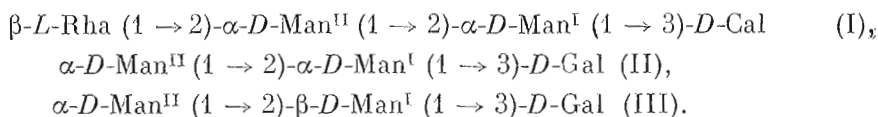
УДК 547.458'118'915.5.057 : 579.842.14 : 577.124.5

СИНТЕЗ МОРАПРЕНИЛПИРОФОСФАТТРИСАХАРИДА — ПРЕДШЕСТВЕННИКА БИОСИНТЕЗА ОСНОВНОЙ ЦЕПИ О-АНТИГЕННЫХ ПОЛИСАХАРИДОВ *SALMONELLA* СЕРОГРУПП C_2 И C_3 И ЕГО ИЗОМЕРА

Торгов В. И., Паноян К. А., Шибяев В. Н.

Институт органической химии им. Н. Д. Зелинского
Академии наук СССР, Москва

Основная цепь О-антигенных полисахаридов бактерий *Salmonella* серогрупп C_2 и C_3 построена из тетрасахаридных повторяющихся звеньев (I), соединенных β -(1 \rightarrow 4)-гликозидной связью [1]. Показано, что образование повторяющегося звена начинается с образования полипренилпирофосфатгалактозы с последовательным переносом остатков маннозы и рамнозы [2]. Ранее мы описали синтез полипренилпирофосфатных производных дисахаридных фрагментов (I) [3]. Для проведения дальнейшего исследования специфичности биосинтетических ферментов и химико-ферментативного синтеза О-антигенных полисахаридов мы осуществили синтез морепренилпирофосфатных производных трисахаридного фрагмента основной полисахаридной цепи (II) и его изомера с β -маннозил-галактозной связью (III):

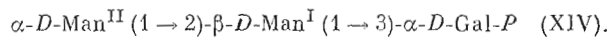
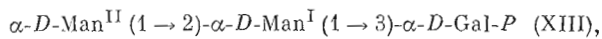
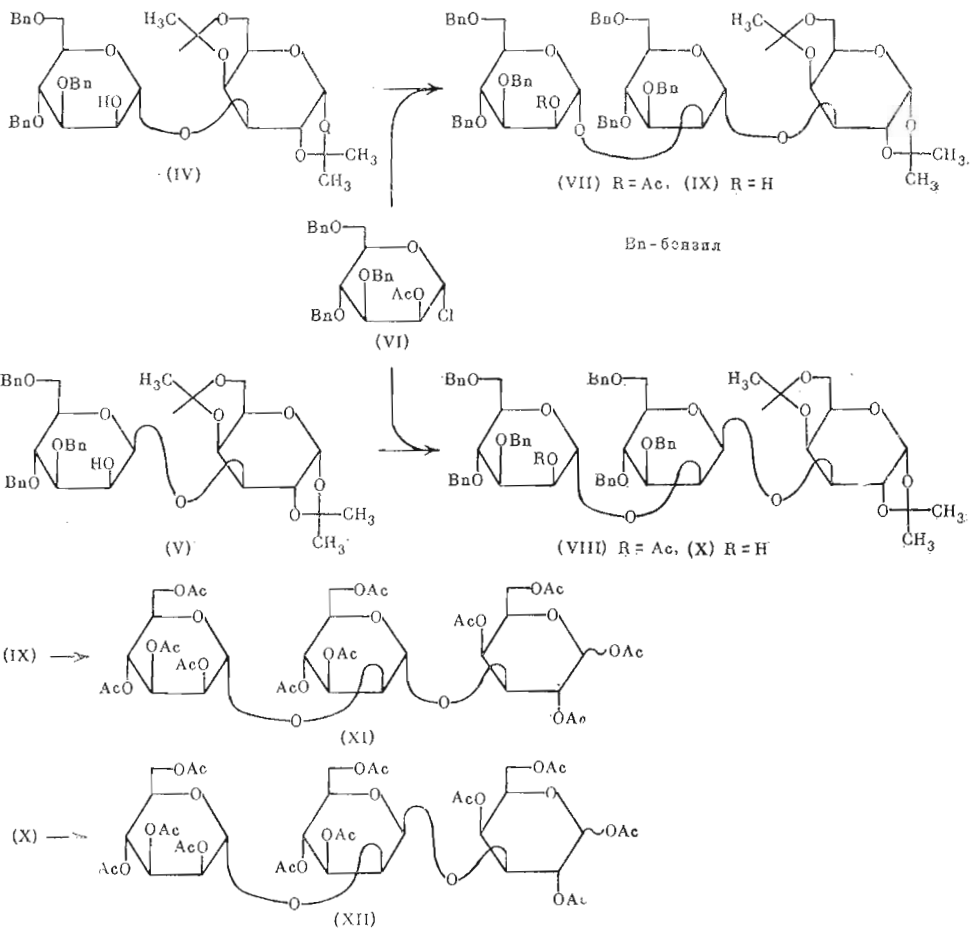


Для синтеза трисахаридов (II) и (III) были использованы дисахаридные синтоны (IV) и (V), описанные в работе [3]. Их взаимодействие с хлоридом (VI) привело к трисахаридным производным (VII) и (VIII) с 62 и 65% выходами соответственно, строение которых подтверждено спектрами ^1H - и ^{13}C -ЯМР. Омыление соединений (VII) и (VIII) метилатом натрия в метаноле дало моногидроксильные производные (IX) и (X). В результате гидронолиза над 10% Pd/C с последующим ацелированием и ацетолитом по методу [4] соединения (IX) и (X) были превращены в ундекаацетаты (XI) и (XII) с выходами 92 и 69% соответственно. Для получения α -гликозилфосфатов трисахаридов (XIII) и (XIV) ацетаты (XI) и (XII) сплавляли с безводной H_3PO_4 [5, 6]. Последующее омыление с помощью LiOH и выделение методом ионообменной хроматографии реакционной смеси привели к гликозилфосфатам (XIII) и (XIV) с выходами 65 и 51%.

^{13}C -ЯМР-спектры гликозилфосфатов олигосахаридов

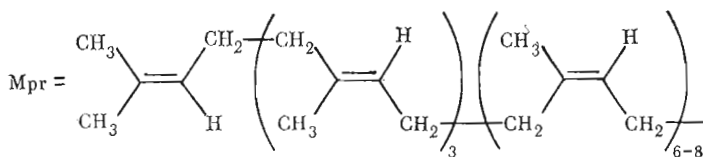
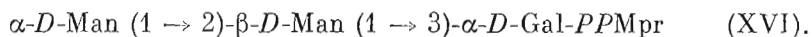
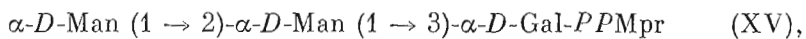
Соединение	Остаток	Химические сдвиги, δ , м. д.						KCCB*, Гц	
		C-1	C-2	C-3	C-4	C-5	C-6	J _{1, P}	J _{2, P}
(XIII)	$\alpha\text{-D-Man}^{\text{II}}$	103,2	70,9	71,2	67,9	73,6	62,1	5,0	7,0
	$\alpha\text{-D-Man}^{\text{I}}$	95,4	80,05	70,8	67,9	74,2	61,9		
	$\alpha\text{-D-Gal}$	95,0	68,15	74,5	66,2	71,9	62,2		
(XIV)	$\alpha\text{-D-Man}^{\text{II}}$	102,6	71,25	72,3	67,9	73,5	62,1	5,0	7,0
	$\beta\text{-D-Man}^{\text{I}}$	102,1	76,8	74,9	68,2	77,7	62,2		
	$\alpha\text{-D-Gal}$	95,5	69,25	80,7	70,35	71,55	62,3		

* Константы спин-спинового взаимодействия.



Их строение следовало из соотношения кислотолабильного фосфата к моносахаридам ($P_{\text{кисл}} : \text{Man} : \text{Gal} = 1 : 2 : 1$), электрофоретической подвижности и данных спектров ¹³C-ЯМР (см. таблицу).

Синтез морапренилпирофосфаттрисахаридов (XV) и (XVI) был осуществлен по разработанному ранее методу [7] из морапренилфосфоимидазолида и гликозилфосфатов (XIII) и (XIV). Целевые соединения (XV) и (XVI) были выделены ионообменной хроматографией с 50 и 30% выходами. Их структура подтверждена кислотным гидролизом, соотношение морапренол : фосфор, а также идентификацией характерных продуктов деградации при щелочном и фенольном расщеплении [7] соединений (XV) и (XVI).



ЛИТЕРАТУРА

1. *Hellerqvist C. G., Hoffman J., Lindberg B., Svensson S.* Acta chem. scand., 1972, v. 26, № 8, p. 3282—3286.
2. *Shibaev V. N., Druzhinina T. N., Popova A. N., Rozhnova S. Sh., Kileso V. A.* Eur. J. Biochem., 1979, v. 101, № 2, p. 309—316.
3. *Торгов В. И., Паюсян К. А., Смельянский А. Т., Шибает В. Н.* Биоорган. химия, 1985, т. 11, № 1, с. 83—90.
4. *Betaneli V. I., Orchimnikov M. V., Baskinovsky L. V., Kochetkov N. K.* Carbohydr. Res., 1980, v. 84, № 2, p. 211—224.
5. *MacDonald D. L.* Methods Carbohydr. Chem., 1972, v. 6, p. 389—392.
6. *Danilov L. L., Troitsky M. F., Ulkina N. S., Shibaev V. N., Kochetkov N. K.* Carbohydr. Res., 1980, v. 8, № 1, p. 141—146.
7. *Данилов Л. Л., Уткина Н. С., Шибает В. Н., Кочетков Н. К.* Биоорган. химия, 1981, т. 7, № 11, с. 1718—1722.

Поступило в редакцию
12.XI.1985

**SYNTHESIS OF MORAPRENYL PYROPHOSPHATE TRISACCHARIDE,
A PRECURSOR IN THE BIOSYNTHESIS OF MAIN CHAIN OF *SALMONELLA*
SEROGROUP C₂ AND C₃ O-SPECIFIC POLYSACCHARIDES, AND ITS ISOMER**

TORGOV V. I., PANOSYAN C. A., SHIBAEV V. N.

*N. D. Zelinsky Institute of Organic Chemistry, Academy of Sciences
of the USSR, Moscow*

Trisaccharides α -D-Man(1 → 2)- α -D-Man(1 → 3)-D-Gal and α -D-Man(1 → 2)- β -D-Man(1 → 3)-D-Gal and their acetates have been synthesized. These compounds were converted into α -glycosyl phosphates and moraprenyl pyrophosphate derivatives. The structure of the intermediates and of glycosyl phosphates was established by ¹³C-NMR.