



УДК 577.114.5.088:579.842.23

НОВЫЙ РАЗВЕТВЛЕННЫЙ МОНОСАХАРИД  
ИЗ ЛИПОПОЛИСАХАРИДА *YERSINIA ENTEROCOLITICA*  
СЕРОВАРА O:4,32Горикова Р. П., Зубков В. А., Исаков В. В.,  
Оводов Ю. С.Тихоокеанский институт биоорганической химии ДВНЦ  
Академии наук СССР, Владивосток

В составе O-специфических боковых цепей липополисахарида *Yersinia pseudotuberculosis* VI серовара впервые в природном источнике обнаружен разветвленный моносахарид 3,6-дигдезоксиг-4-C-(1-гидроксиэтил)-D-ксило-гексоза (персиниоза А) [1]. В данной работе нами описано выделение нового представителя этого класса моносахаридов — персиниозы В, отличающейся от персиниозы А конфигурацией асимметрического центра 1-гидроксиэтильной группы при С-4.

Липополисахарид выделяли из сухих бактериальных клеток *Y. enterocolitica* серовара O:4,32 (штамм 96) по методу Вестфалия [2] и расщепляли в мягких условиях (1%  $\text{CH}_3\text{COOH}$ , 100°С, 2 ч) на липидную и углеводную компоненты. При кислотном гидролизе (1 н.  $\text{CF}_3\text{COOH}$ , 100°С, 2 ч) O-специфического полисахарида, полученного гелем-фильтрацией углеводного компонента на сефадексе G-50, выделена препаративной БХ персиниоза В,  $[\alpha]_{578}^{20} + 5,0^\circ$  (вода),  $R_{\text{H}_2\text{O}}$  1,18.

В спектре  $^1\text{H}$ -ЯМР персиниозы В преобладают сигналы  $\beta$ -пиранозной формы: аномерного протона при 4,66 м. д. (д,  $J_{1,2}$  8,2 Гц), протонов метиленового звена (H-3a при 1,68 м. д., дд,  $J_{3a,3e}$  13,3,  $J_{3a,2}$  11,6 Гц; H-3e при 2,40 м. д., дд,  $J_{3e,2}$  5,2 Гц) и двух метильных групп (H-6 при 1,22 м. д., ЗН, д,  $J_{5,6}$  6,7 Гц; H-2' при 1,24 м. д., ЗН, д,  $J_{1',2'}$  6,4 Гц).

$^{13}\text{C}$ -ЯМР спектр персиниозы В содержит сигналы аномерных углеводов при 98,9 и 91,9 м. д. (для  $\beta$ - и  $\alpha$ -аномерных форм соответственно) в соотношении 3:1, сигнал метиленовой группы при 34,9 и 29,5 м. д. (C-3 $_{\beta}$  и C-3 $_{\alpha}$ , соответственно), метильных групп при 17,5 и 17,4; 13,7 и 13,4 м. д. (C-6 $_{\beta}$ , C-6 $_{\alpha}$ , C-2' $_{\beta}$  и C-2' $_{\alpha}$  соответственно), а также еще 8 сигналов в области 65,4–77,1 м. д., относящихся к связанным с кислородом атомам C-2, C-4, C-5, C-4'. Сигнал при 77,1 м. д. принадлежит непротонированному атому (C-4 $_{\beta,\alpha}$ ), как это следует из его относительно большого времени релаксации.

Масс-спектры полных ацетатов полиола и аномерной смеси метилгликозидов персиниозы В, полученных соответственно боргидридным восстановлением или метанолизом свободного моносахарида с последующим ацетилированием  $\text{Ac}_2\text{O}$  в пиридине, идентичны масс-спектрам соответствующих производных персиниозы А [1]. Из-за трудности ацетилирования третичной гидроксильной группы кроме полностью ацетилированных  $\alpha$ - и  $\beta$ -пиранозных форм персиниозы В обнаружены производные  $\alpha$ - и  $\beta$ -аномеров этого моносахарида со свободной гидроксильной группой при С-4, идентифицированные ГЯХ-МС (в спектрах, в частности, присутствует интенсивный пик гликозил-катиона с  $m/z$  259).

Таким образом, из данных ЯМР и масс-спектров следует, что персиниоза В имеет такой же углеродный скелет и расположение функциональных групп, что и персиниоза А.

Сокращения: ЯЭО – ядерный эффект Оверхаузера.

Относительно большие константы спин-спинового взаимодействия  $J_{1,2}$  8,25 и  $J_{2,3a}$  11,6 Гц, определенные из  $^1\text{H}$ -ЯМР-спектра  $\beta$ -пиранозной формы йерсиниозы В, которая преобладает в водном растворе, указывают на аксиальную ориентацию Н-2. Эксперименты ЯЭО свидетельствуют о пространственном взаимодействии между протонами Н-1 и Н-5. Таким образом, последний находится в аксиальном положении. Пространственная близость протона Н-3а и метильной группы 1-гидроксиэтильного заместителя, которая также следует из ЯЭО-эксперимента, доказывает экваториальную ориентацию боковой цепи и, следовательно, аксиальное положение гидроксильной группы при С-4. Таким образом, йерсиниоза В имеет *ксило*-конфигурацию.

Сопоставление химических сдвигов в  $^{13}\text{C}$ -ЯМР-спектре йерсиниозы В с данными для йерсиниозы А [1] показало, что значительные изменения имеют место только для сигналов С-3, С-4, С-1', С-2' (для  $\beta$ -пиранозной формы  $-1,0$ ,  $+1,3$ ,  $+1,5$  и  $+1,0$  м.д. соответственно), тогда как положение остальных сигналов в спектре изменилось не более чем на 0,3 м.д. Так как относительные конфигурации йерсиниоз А и В совпадают, можно заключить, что эти изменения обусловлены различной стереохимией гидроксильной группы, т. е. конфигурацией асимметричного центра при С-1'.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Gorshkova R. P., Zubkov V. A., Isakov V. V., Ovodov Yu. S. // Carbohydr. Res. 1984. V. 126. P. 308-312.
2. Westphal O., Lüderitz O., Bister F. // Z. Naturforsch. 1952. B. 7B. S. 148-150.

Поступило в редакцию  
22.1.1987

### A NEW BRANCHED-CHAIN SUGAR FROM THE *YERSINIA ENTEROCOLITICA* O:4,32 LIPOPOLYSACCHARIDE

GORSHKOVA R. P., ZUBKOV V. A., ISAKOV V. V., OVODOV YU. S.

*Pacific Institute of Bioorganic Chemistry, Far East Science Centre,  
Academy of Sciences of the USSR, Vladivostok*

A component of the *Yersinia enterocolitica* O:4,32 lipopolysaccharide has been shown to be a second representative of the new class of monosaccharides and possess the structure of 3,6-dideoxy-4C-(1-hydroxyethyl)-*D*-xylo-hexose (yersiniose).

Технический редактор *Е. С. Кузьмишкина*

Сдано в набор 20.05.87 Подписано к печати 8.07.87 Т-15723 Формат бумаги 70×108 $^{1/8}$   
Высокая печать Усл. печ. л. 12,6 Усл. кр.-отт. 11,4 тыс. Уч.-изд. л. 14,5 Бум. л. 4,5  
Тираж 933 экз. Зак. 487

Ордена Трудового Красного Знамени издательство «Наука»,  
103717 ГСП, Москва, К-62, Подсосенский пер., 21

2-я типография издательства «Наука», 121099, Москва, Г-99, Шубинский пер., 6