



УДК 547.913.3'483'118.057

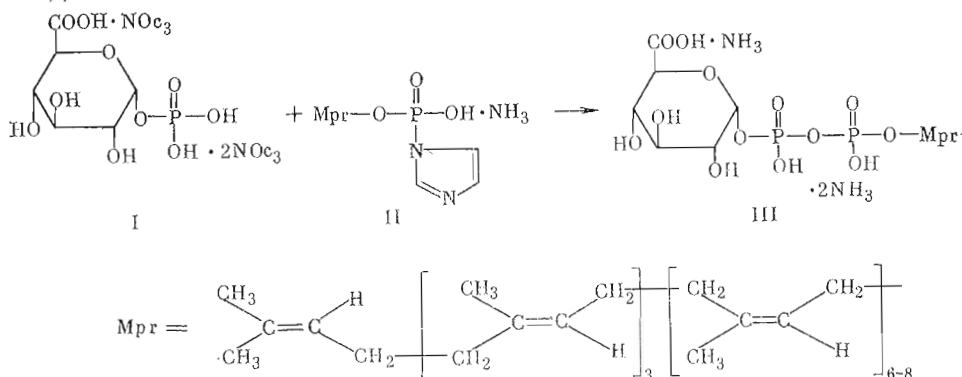
СИНТЕЗ 1-МОРАПРЕНИЛПИРОФОСФАТА α -D-ГЛЮКУРОНОВОЙ КИСЛОТЫ

Данилов Л. Л., Шубаев В. Н.

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

Важная роль полипренилпирофосфатсахаров в биосинтезе бактериальных полисахаридов хорошо известна [1]. До настоящего времени, однако, пути биосинтеза полимеров, содержащих остатки уроновых кислот, остаются слабо изученными. В связи с этим представляет интерес синтез полипренилпирофосфатуроновых кислот — потенциальных предшественников такого рода полисахаридов.

Мы обнаружили, что разработанный и успешно применяемый в нашей лаборатории фосфоимидазолидный метод получения полиизопренилпирофосфатсахаров [2] может быть успешно распространен на производные уроновых кислот, и в настоящей работе сообщаем о химическом синтезе первого представителя этого класса соединений — P¹-морапренил-P²-(α -D-глиукопиранозилуронозная кислота)пирофосфата (III). Исходный фосфат α -D-глиукопиранозилуронозной кислоты (I) был получен по модифицированной методике [3] окислением дикалиевой соли α -D-глиукопиранозилфосфата (145 мг, 400 мкмоль) кислородом воздуха (4 ч, 50° С, 0,1 М КНСО₃) в присутствии платинового катализатора (из 50 мг PtO₂). Ход реакции контролировали с помощью ТСХ на силикагеле. Соединение (I) было очищено ионообменной хроматографией на дауэксе AG1×8 (-400 меш, 1×18 см, HCO₃⁻; элюция в линейном градиенте концентрации (0→0,4 М, по 200 мл) NH₄HCO₃ в воде) и получено с выходом 70%, R_f 0,30 (Silica Gel 60, Merck, CHCl₃ — MeOH — 0,5 М NH₄OCOCH₃ — CH₃COOH, 5 : 10 : 4 : 2), E_{G18P} 1,28 (бумага, 0,05 М TEAB, pH 7,5), константа скорости кислотного гидролиза [4] k=1,2·10⁻⁴ с⁻¹ (при 51° С). Структура аммониевой соли (I) подтверждена данными спектров ³¹P-ЯМР (δ , м.д., H₂O, pH 9,0: +3,04) и ¹³C-ЯМР (δ , м.д., D₂O, pH 7,5: 178,00 (C-6), 96,50 (д, J_{C,P} 6,1 Гц, C-1), 74,17 (C-5), 73,99 (C-3), 73,40 (C-4), 72,77 (д, J_{C,P} 8,5 Гц, C-2)).



Аммониевую соль соединения (I) переводили в трис(три-*n*-октиламмониевую) пропуская его водного раствора через колонку с дауэксом 50W×8(H⁺) и прибавлением к элюату раствора три-*n*-октиламина (3 экв.) в ацетоне. Спектр ³¹P-ЯМР трис(три-*n*-октиламмониевой) соли (I) (δ , м.д., бензол) : +0,10.

Сокращения: Mpr — морапренил, Ос — октил, THF — тетрагидрофуран.

ЛИТЕРАТУРА

1. Шибеев В. Н. // Усп. биол. химии. 1982. Т. 23. С. 61-101.
2. Garegg P. J., Regberg T., Stawinski J., Strömberg R. // Chem. Scripta. 1985. V. 25. № 5. P. 280-282.
3. Westerduin P., Veepman G. H., van der Marel G. A., van Boom J. H. // Tetrahedron Lett. 1986. V. 27. № 51. P. 6271-6274.
4. Николаев А. В., Шибеев В. Н., Кочетков Н. К. // Биоорган. химия. 1987. № 11. С. 1591-1593.
5. Кочетков Н. К., Дмитриев Б. А., Байрамова И. Э., Николаев А. В. // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1978. № 3. С. 652-656.
6. Garegg P. J., Regberg T., Stawinski J., Strömberg R. // Nucleosides and Nucleotides. 1987. V. 6. № 3. P. 655-662.

Поступило в редакцию
22.XI.1987

SYNTHESIS OF 1-6-LINKED POLY(α -D-MANNOPYRANOSYL PHOSPHATE) THROUGH THE HYDROGEN PHOSPHONATE APPROACH

**NIKOLAEV A. V., UTKINA N. S., SHIBAEV V. N., IGNATENKO A. V.,
КОЧЕТКОВ Н. К.**

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

Treatment of 2,3,4-tri-O-benzoyl- α -D-mannopyranosyl H-phosphonate prepared through phosphorylation and partial deprotection of 2,3,4-tri-O-benzoyl-6-O-dimethoxytrityl- α -D-mannopyranose with trimethylacetyl chloride followed by oxidation and debenzoylation gave linear and cyclic 1-6-linked poly(α -D-mannopyranosyl phosphates).