



ПИСЬМА РЕДАКТОРУ

УДК 547.458.412.2.057

© 1990 г.

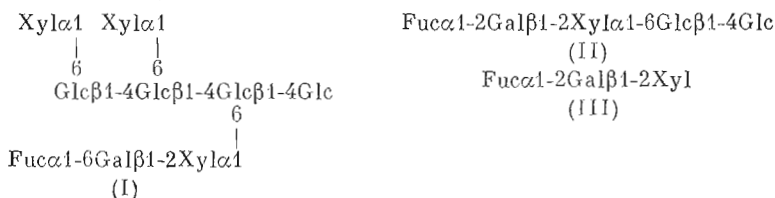
*В. И. Торгов, О. А. Нечаев, А. И. Усов,
В. Н. Шибачев*

СИНТЕЗ ТРИСАХАРИДНОГО И ПЕНТАСАХАРИДНОГО ФРАГМЕНТОВ РАСТИТЕЛЬНОГО КСИЛОГЛЮКАНА — ПОТЕНЦИАЛЬНЫХ ИНГИБИТОРОВ АУКСИНА

Институт органической химии им. Н. Д. Зелинского АН СССР, Москва

В последние годы появились работы, демонстрирующие высокую биологическую активность олигосахаридных фрагментов («олигосахаринов») ряда сложных растительных полисахаридов [1—4]. В частности, для олигосахаридных фрагментов ксилоглюкана клеточной стенки, полученных в результате расщепления под действием эндо-1,4-β-глюканазы, — нонасахарида (I) [5, 6] и пентасахарида (II) [7] — была показана высокая антиауксинная активность [8, 9]. Механизм их биологического действия неизвестен, однако установлено, что необходимое условие для проявления антиауксинной активности — наличие терминального остатка α-L-фукопиранозы [9].

Для выяснения связи структуры олигосахаридных фрагментов ксилоглюкана с их биологической активностью важно иметь набор синтетических олигосахаридных фрагментов этого полисахарида. Данное сообщение посвящено синтезу двух таких фрагментов — трисахарида (III) и пентасахарида (II) *.

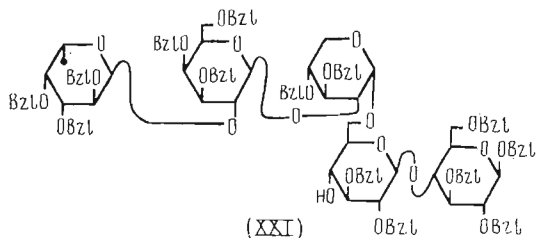
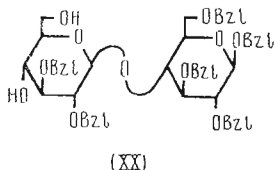
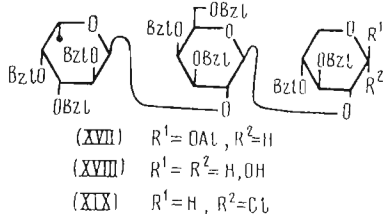
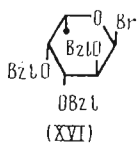
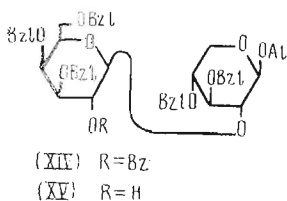
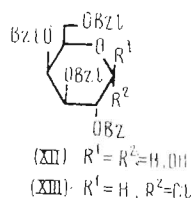
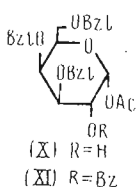
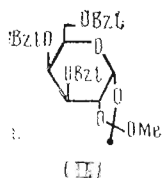
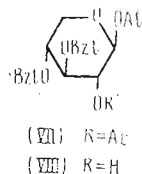
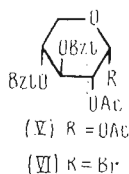
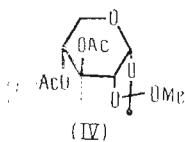


Синтез трисахарида проводился ступенчатым наращиванием моносахаридных остатков от восстанавливающего конца молекулы. Для защиты гликозидного центра остатка D-ксилозы использовали аллильную группу, в качестве постоянных защитных групп были выбраны бензильные группы; временными защитными группами для гликозилируемых OH-групп служили ацетильные и бензоильные группы.

Бензилирование ортоэфира (IV) [10] с последующей обработкой реакционной смеси 90% AcOH и исчерпывающим ацетилированием привело к диацетату (V) с высоким выходом.

Мягкая обработка продукта (V) раствором HBr в CH₂Cl₂ при комнатной температуре дала количественно α-бромид (VI, δ 6,61, J_{1,2} 4 Гц, H-1), взаимодействие которого с аллиловым спиртом в CH₃CN в присутствии Hg(CN)₂ привело к β-аллилксилозиду (VII) с выходом 65%. В результате омыления ацетата (VII) количественно получен кристаллический аллил-3,4-ди-O-бензил-β-D-ксилопиранозид (VIII).

* Gal и Xyl — D-конфигурации, Fuc — L; Al — аллил.



Раскрытие бензилированного ортоэфира (IX) [11] 90% AcOH аналогично описанному в работе [12] привело с выходом 90% к 2-ОН-производному (X), последующее бензилирование которого количественно дало кристаллическую 1-О-ацетил-2-О-бензоил-3,4,6-три-О-бензил- α -D-галактопиранозу (XI, δ 6,49, $J_{1,2}$ 4 Гц, H-1; δ 5,79, $J_{2,3}$ 11 Гц, $J_{2,1}$ 4 Гц, H-2). В результате избирательного дезацетилирования бензоата (XI) Et₃N в MeOH при 4° C с выходом 80% выделена 2-О-бензоил-3,4,6-три-О-бензил-D-галактопираноза (XII). Обработка производного (XII) реактивом Вильсмейера — Хаака (аналогично [13]) количественно дает α -гликозилхлорид (XIII, ср. [13], δ 6,48, $J_{1,2}$ 4 Гц, H-1; δ 5,70; $J_{2,1}$ 4 Гц, $J_{2,3}$ 10 Гц, H-2), взаимодействие которого с гликозидом (VIII) в CH₃CN в присутствии Hg(CN)₂ с выходом 55% приводит к дисахаридному производному (XIV). В результате омыления соединения (XIV) получено кристаллическое моногидроксильное производное (XV) с выходом 90%.

Гликозилирование соединения (XV) 2,3,4-три-О-бензил- α -L-фукопиранозилбромидом (XVI) в присутствии Et₄NBr, DMF и молекулярных сит 3 Å [13] привело с выходом 87% к трисахаридному производному (XVII, δ 5,87, $J_{1,2}$ 3 Гц, H-1 Fuc α ; δ 4,96; $J_{1,2}$ 8 Гц, H-1 Gal; δ 4,41, $J_{1,2}$ 8 Гц, H-1 Xyl; δ 101,5, $^1J_{C,H}$ 166 Гц, C-1 Gal β ; δ 100,6, $^1J_{C,H}$ 161,1 Гц, C-1 Xyl β ; δ 97,5, $J_{C,H}$ 173,3 Гц, C-1 Fuc α). В результате удаления аллильной защиты с гликозида (XVII) обработкой *трет*-бутилатом калия в DMSO и последующего гидролиза пропенилового эфира Hg(OAc)₂ [14] с высоким выходом было получено трисахаридное производное (XVIII) со свободным полуацетальным гидроксильным. Его гидрогенолиз привел к свободному трисахариду (III), строение которого подтверждено данными спектра ¹³C-ЯМР (см. таблицу).

Синтез пентасахарида (II) строился по схеме (3 + 2), т. е. включал гликозилирование гликозилгалогенидом — производным трисахарида (III) — первичной гидроксильной группы избирательно защищенного производного целлобиозы.

Остаток моносахарида	C-1	C-2	C-3	C-4	C-5	C-6
Fuc α 1-2Gal β 1-2Xyl α *						
Fuc α 1-	100,65 **	69,95	70,33	73,39	68,59	16,81
-2Gal β 1-	104,48 **	78,30	74,77	70,93	76,26	62,33
-2Xyl α	93,70 **	81,34	73,63	71,29	62,02	—
Fuc α 1-2Gal β 1-2Xyl β **						
Fuc α 1-	100,89	69,82	70,53	73,28	68,27	16,81
-2Gal β 1-	102,37	78,46	74,97	70,93	76,46	62,57
-2Xyl β	96,97	80,36	78,08	70,93	66,58	—
Fuc α 1-2Gal β 1-2Xyl α 1-6Glc β 1-4Glc						
Fuc α 1-	100,47	69,76	70,20	73,35	68,23	17,05
-2Gal β 1-	104,43	77,96	74,64	70,79	76,09	62,14
-2Xyl α 1-	99,62	80,99	74,28	70,78	62,14	—
-6Glc β 1-	104,01	73,22	76,77	71,47	75,94	67,74
-4Glc α	93,02	72,59	73,35	80,73	71,09	61,36
β	96,93	75,19	75,78	80,73	76,09	61,36

* Сигналы H-1 в спектрах ^1H -ЯМР: Fuc — δ 5,30, $J_{1,2}$ 4 Гц, Gal — δ 4,66, $J_{1,2}$ 7,5 Гц; Xyl — δ 5,41, $J_{1,2}$ 3,5 Гц.

** $^1J_{\text{C,H}}$, H 170,9 Гц.

** $^1J_{\text{C,H}}$, H 163,6 Гц.

** $^1J_{\text{C,H}}$, H 170,5 Гц.

** Сигналы H-1 в спектрах ^1H -ЯМР: Fuc — δ 5,27, $J_{1,2}$ 4 Гц Gal — δ 4,89, $J_{1,2}$ 7,5 Гц; Xyl — δ 4,63, $J_{1,2}$ 7,5 Гц.

Бензилирование β -бензил-4',6'-О-бензилиденцеллобиозида (получен аналогично описанному [15] из β -бензилцеллобиозида) и последующий кислотный гидролиз бензилиденовой группы с выходом 80% привели к кристаллическому β -бензил-2,3,6,2',3'-пента-О-бензилцеллобиозиду (XX). В результате взаимодействия производного (XVIII) с реактивом Вильсмейера — Хаака аналогично методике [16] получен гликозилхлорид (XIX), который вследствие своей лабильности использовался далее без дополнительной очистки. Гликозилирование диола (XX) гликозилхлоридом (XIX) в толуоле в присутствии AgCF_3SO_3 , симметричного коллидина и молекулярных сит 3 Å при -60°C (аналогично методике [17]) привело с выходом 15% к пентасахаридному производному (XXI, δ 102,98; 102,79; 102,66; $^1J_{\text{C,H}}$ 161; 164; 166 Гц, C-1 Glc β , C-1' Glc β , C-1 Gal β ; δ 100; $^1J_{\text{C,H}}$ 170 Гц, C-1 Xyl α ; δ 97,73, $^1J_{\text{C,H}}$ 170,9 Гц, C-1 Fuc α). В результате гидролиза производного (XXI) получен свободный пентасахарид (II), строение которого следовало из данных ^{13}C -ЯМР-спектра (см. таблицу).

Авторы выражают благодарность д-ру хим. наук А. С. Шашкову за съемку спектров ЯМР и помощь в их интерпретации. Работа финансировалась грантом от НПО «Биоген».

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Darvill A. G., Albersheim P. // Ann. Rev. Plant. Physiol. 1984. V. 35. P. 234—275.
2. Ryan C. A. // Ann. Rev. Cell. Biol. 1987. V. 3. P. 295—317.
3. Ryan C. A. // Biochemistry. 1988. V. 27. № 25. P. 8879—8883.
4. Fry S. C. // J. Exp. Bot. 1989. V. 40. № 210. P. 1—11.
5. York W. S., Darvill A. G., Albersheim P. // Plant. Physiol. 1984. V. 75. P. 295—297.
6. York W. S., Dates J. E., van Halbeek H., Darvill A. G., Albersheim P., Tiller P. R., Dell A. // Carbohydr. Res. 1988. V. 173. № 1. P. 113—132.
7. Kato Y., Matsuda K. // Agric. Biol. Chem. 1980. V. 44. № 8. P. 1751—1758.
8. McDougall G. J., Fry S. C. // Plant Physiol. 1989. V. 89. P. 883—887.
9. McDougall G. J., Fry S. C. // J. Exp. Bot. 1989. V. 40. № 211. P. 233—238.
10. Бочков А. Ф., Обручников И. В., Ксечков Н. К. // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1971. № 6. С. 1282—1291.

11. Деревицкая В. А., Новикова О. С., Евстигнеев А. Ю., Кочетков Н. К. // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1978. № 2. С. 450—453.
12. Бетанели В. И., Кряжевский И. А., Отт А. Я., Кочетков Н. К. // Биорган. химия. 1988. Т. 14. № 15. С. 664—669.
13. Nashed M. A., Anderson L. // Carbohydr. Res. 1983. V. 114. № 1. P. 53—61.
14. Свиридов А. Ф., Бородкин В. С., Ермоленко М. С., Яшунский Д. В. // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1989. № 16. С. 674—680.
15. Takeo K., Fukatsu T., Yasato T. // Carbohydr. Res. 1982. V. 107. № 1. P. 71—90.
16. Iversen T., Bundle D. R. // Carbohydr. Res. 1982. V. 103. № 1. P. 29—40.
17. Garegg P. J., Hultberg J., Lindberg C. // Carbohydr. Res. 1980. V. 83. № 1. P. 157—162.

Поступило в редакцию
25.XII.1989

V. I. TORGOV, O. A. NECHAEV, A. I. USOV, V. N. SHIBAEV

THE SYNTHESIS OF THE TRISACCHARIDE AND PENTASACCHARIDE FRAGMENTS OF THE PLANT XYLOGLUCAN, POTENTIAL INHIBITORS OF AUXIN

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

Two fragments of the plant xyloglucan, pentasaccharide $L\text{-Fuc}(\alpha 1-2)\text{Gal}(\beta 1-2)\text{-Xyl}(\alpha 1-6)\text{Glc}(\beta 1-4)\text{Glc}$ and trisaccharide $L\text{-Fuc}(\alpha 1-2)\text{Gal}(\beta 1-2)\text{Xyl}$, the potential auxin inhibitors, have been synthesized. The structure of the oligosaccharides was proved by ^1H and ^{13}C NMR spectra.