

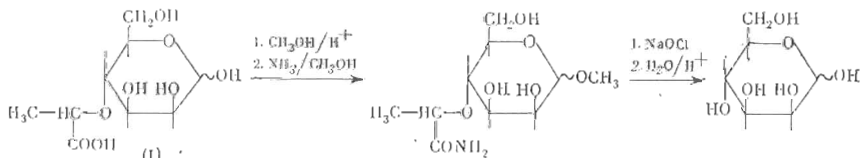


УДК 547.455.6'472.3

4-О-(1'-КАРБОКСИЭТИЛ)-МАННОЗА ИЗ ВНЕКЛЕТОЧНОГО ПОЛИСАХАРИДА *Mycobacterium lacticolum*Бочетков Н. К., Чижов О. С., Свиридов А. Ф.,
Арифходжаев Х. А.Институт органической химии им. Н. Д. Зелинского
Академии наук СССР, Москва

Недавно в составе О-антигенных полисахаридов бактерий рода *Shigella* обнаружено присутствие кислых моносахаридов нового типа, названных гликолактиловыми кислотами [1]. При исследовании внеклеточного полисахарида *Mycobacterium lacticolum** нами обнаружен новый представитель гликолактиловых кислот — 4-О-(1'-карбоксиэтил)-манноза (I). Ее строение установлено на основе данных ПМР-спектроскопии: в сильном поле свободного полисахарида имеется сигнал с δ 1,4 м.д. (дублет, 3H, J 7 Гц), в спектре метилированного полисахарида — сигнал с δ 1,5 м.д. (дублет, 3H, J 7 Гц), соответствующие С-метильной группе молочной кислоты.

При полном кислотном гидролизе полисахарида (2н. H_2SO_4 , 100°, 3 ч) получена смесь моносахаридов, из которой хроматографией на дауэксе 1×8 (CH_3COO^-) выделен моносахарид (I), $[\alpha]_D^{25} + 32,2^\circ$ (с 1,5; вода), R_{Glc} 0,70 (A), R_{GlcA} 2,5 (B), который легко обнаруживается кислым анилинфталатом и хуже раствором $AgNO_3$. Моносахарид (I) обработали 1% раствором HCl в метаноле, а полученный эфир метилгликозида — сухим NH_3 в метаноле; затем амид гликозида маннолактиловой кислоты (I) был введен в реакцию с 1 н. раствором NaOCl [2]. После гидролиза полученного метилгликозида была выделена манноза, идентифицированная методами ионообменной, бумажной и газожидкостной хроматографии (в последнем случае в виде ацетата маннита):

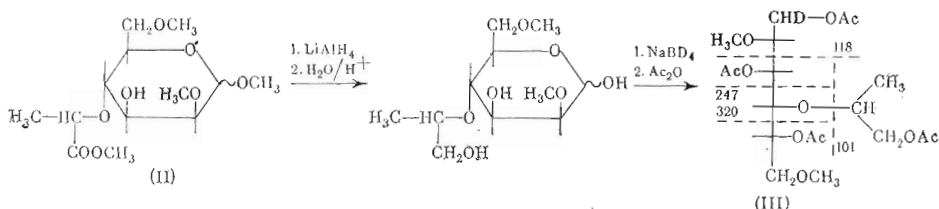


При метанолизе метилированного полисахарида методом колоночной хроматографии на SiO_2 был выделен метилгликозид (II), $[\alpha]_D^{25} - 18,5^\circ$ (с 2,4; хлороформ). В его спектре ПМР в сильном поле имеется сигнал с δ 1,47 м.д. (дублет, 3H, J 7 Гц), соответствующий метильной группе молоч-

* Данные о строении этого полисахарида будут опубликованы позже.

ной кислоты, а также сигналы с δ 3,36 (синглет, 3H), 3,43 (синглет, 3H), и 3,51 м.д. (синглет, 3H), отвечающие метоксильным группам при C₍₁₎, C₍₂₎ и C₍₆₎ углеродных атомов пиранозного кольца (ср. ниже), имеется также сигнал при δ 3,80 м.д. (синглет, 3H), соответствующий метоксилу карбометоксигруппы.

Метилгликозид (II) был восстановлен LiAlH₄ в эфире. После гидролиза, восстановления полученного свободного сахара NaBD₄ и ацетилирования был получен полиол (III), строение которого следует из его масс-спектра [3]:



Таким образом, приведенные выше данные показывают для нового сахара структуру (I). В настоящее время проводится определение конфигурации остатка молочной кислоты в моносахариде (I), а также абсолютной конфигурации остатка маннозы в соединении (I). Обнаружение маннолактиловой кислоты в *Mycobacterium lacticolium* свидетельствует о том, что гликолактиловые кислоты являются достаточно обширным классом моносахаридов и широко распространены в природе.

Спектры ПМР сняты на спектрометре Varian DA-60-JL в D₂O или CDCl₃ при 20°, хромато-масс-спектрометрия проведена на приборе Varian MAT 111 Gnom с использованием колонки 3% SE-30. Ионообменная хроматография сахаров выполнена на приборе Technicon SC-2. ГЖХ осуществлена на приборе Varian-1700 с использованием колонок 3% SE-30, 5% НЦГС, 3% ECNSS. БХ выполнена в следующих системах: BuOH — пиридин — вода, 6 : 4 : 3 (А); BuOH — CH₃COOH — вода, 4 : 5 : 1 (Б). Метилирование проводили по методу Хакомори [4].

ЛИТЕРАТУРА

1. Кочетков Н. К., Дмитриев Б. А., Бакиновский Л. В., Львов В. Л. (1975) Биоорг. химия, 1, 1238—1240.
2. Уэллис Э. С., Лэн Дж. Ф. (1951) в сб. Органические реакции, т. 3, с. 267, Изд-во иностр. лит., М.
3. Björndal H., Lindberg B., Pilotti A., Svensson S. (1970) Carbohydr. Res., 15, 339—349.
4. Conrad H. E. (1972) in Methods in Carbohydrate Chemistry (Whistler R. L., BeMiller J. N., eds.), vol. 6, pp. 361—364, Acad. Press, N. Y.—London.

Поступила в редакцию
26.III.1976