



УДК 547.918:546.22:547.26:122:543.422.25

## СТРУКТУРА СУЛЬФАТИРОВАННОГО КАУЛОЗИДА С

© 2000 г. Л. И. Стригина<sup>#</sup>, В. В. ИсаковТихоокеанский институт биоорганической химии ДВО РАН,  
690022, Владивосток, просп. 100-летия Владивостока, 159

Поступила в редакцию 09.07.99 г. Принята к печати 12.10.99 г.

Установлена структура сульфатированного аналога биологически активного тритерпенового гликозида каулозида С. На основе анализа данных <sup>13</sup>С-ЯМР-спектров сульфатированного каулозида С и калиевой соли каулозида С для первого предложена структура пентанатриевой соли 23,4',4'',6''-тетра-сульфата 3-О-[β-D-глюкопиранозил-(1→2)-α-L-арабинопиранозил]-хедерагенина.

**Ключевые слова:** каулозид С; хедерагенина гликозид; сульфатированный каулозид С, структура; <sup>13</sup>С-ЯМР.

## ВВЕДЕНИЕ

Биологически активные сульфатированные тритерпеновые гликозиды впервые обнаружены в морских беспозвоночных [1]. Позднее сульфатированные тритерпеноиды и тритерпеновые гликозиды β-амиринового ряда были найдены и в наземных растениях [2–6]. Биологическая активность сульфатированных гликозидов растительного происхождения до настоящего времени не изучена.

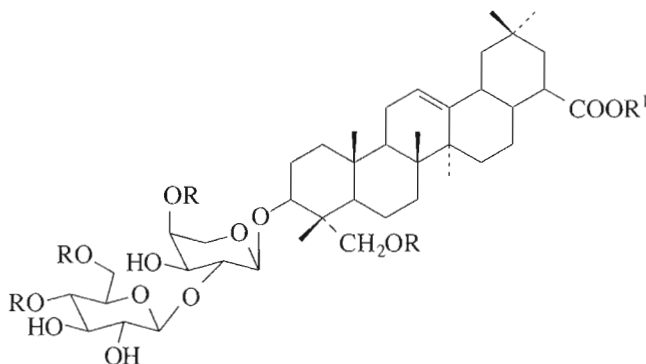
Ранее показано, что сульфатирование позволяет модифицировать медико-биологические свойства амфотерицина, олиго- и полисахаридов и тритерпенового гликозида глицирризина [7–10]: сульфатированные аналоги превосходят по биологической активности родительские соединения, менее цитотоксичны и проявляют новые полезные медико-биологические свойства. В связи с этим были предприняты конформационные исследования простых модельных сульфатированных аналогов олиго- и полисахаридов и было показано, что введение сульфатных групп может изменять исходную молекулярную конформацию [11–13].

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Цель данной работы – установление структуры полученного впервые сульфатированного аналога (III) тритерпенового гликозида каулозида С (I), выделенного нами ранее из дальневосточного реликтового растения *Caulophyllum robustum* Maxim. [14]. Каулозид С обладает широким спектром ме-

дико-биологического действия, в основе которого лежит его способность модифицировать структурно-функциональные свойства биомембран [15–19]. Каулозид С, взаимодействующий с биологическими и модельными мембранами как рН-зависимый каналоформер, предложен в качестве биохимического инструмента для контролируемого изменения их проницаемости [18, 19].

В настоящей работе мы сообщаем результаты исследования методом спектроскопии <sup>13</sup>С-ЯМР структуры наиболее полярного продукта реакции каулозида С с хлорсульфоновой кислотой. Краткое сообщение о структуре сульфатированного аналога каулозида С опубликовано ранее [20]. Доказательство структуры основано на результатах анализа данных <sup>13</sup>С-ЯМР-спектров родительского соединения (I), калиевой соли каулозида С (II) и сульфатированного каулозида С (III).

(I) R = R<sup>1</sup> = H(II) R = H, R<sup>1</sup> = K(III) R = SO<sub>3</sub>Na, R<sup>1</sup> = Na

<sup>#</sup> Автор для переписки (тел.: (4232) 31-99-32; факс: (4232) 31-40-50; e-mail: piboc@stl.ru).

Химические сдвиги  $^{13}\text{C}$ -ЯМР (м. д.), прямые КССВ  $^1J_{\text{C1, H1}}$  (Гц,  $\pm 2$ ) каулозида С ((I), в пиридине- $d_5$ ), калиевой соли каулозида С и сульфатированного каулозида С ((II) и (III)), в  $\text{D}_2\text{O}$ -пиридин- $d_5$ , 4 : 1) и эффекты сульфатирования ( $\Delta\delta = \delta\text{III} - \delta\text{II}$ )

| Атом | (I)      | (II)     |                       | (III)    |                       | $\Delta\delta$ |
|------|----------|----------|-----------------------|----------|-----------------------|----------------|
|      | $\delta$ | $\delta$ | $^1J_{\text{C1, H1}}$ | $\delta$ | $^1J_{\text{C1, H1}}$ |                |
| Ага  |          |          |                       |          |                       |                |
| C1   | 103.6    | 102.8    | 160                   | 100.6*   | 163                   | -2.2           |
| C2   | 80.9     | 77.7     | 148                   | 77.6     | 148                   | -              |
| C3   | 73.3     | 72.5     | 145                   | 71.5     | 154                   | -1.0           |
| C4   | 68.0     | 67.9     | 140                   | 73.1     | 151                   | +5.2           |
| C5   | 64.7     | 64.9     | 140, 145              | 59.0     | 145, 140              | -5.9           |
| Glc  |          |          |                       |          |                       |                |
| C1   | 105.5    | 103.2    | 160                   | 101.6*   | 159                   | -1.6           |
| C2   | 75.9     | 74.3     | 140                   | 74.5     | 145                   | -              |
| C3   | 77.9     | 76.1     | 140                   | 76.2     | 147                   | -              |
| C4   | 71.2     | 70.2     | 140                   | 74.7     | 150                   | +4.5           |
| C5   | 77.9     | 76.5     | 140                   | 76.0     | 150                   | -0.5           |
| C6   | 62.4     | 61.5     | 140                   | 70.0     | 150                   | +8.5           |
| C3   | 82.2     | 83.4     | 140                   | 81.7     | 140                   | -1.7           |
| C23  | 64.7     | 64.0     | 140                   | 67.9     | 145                   | +3.9           |

\*Отнесения могут быть обратными.

Отнесение сигналов в  $^{13}\text{C}$ -ЯМР-спектре ( $\text{D}_2\text{O}$  – пиридин- $d_5$ ) К-соли (II) (таблица) сделано на основе данных  $^{13}\text{C}$ -ЯМР каулозида С (I) (пиридин- $d_5$ ), которые отличаются от ранее опубликованных [21] в части отнесения сигналов С3 арабинозной и С2 глюкозной единиц и согласуются с данными работы [22]. При отнесении сигналов  $^{13}\text{C}$ -ЯМР в спектрах производных (II) и (III) были использованы данные спектров, снятых по методу J-модулированного спинового эха [23] и GD-спектров  $^{13}\text{C}$ -ЯМР [24]. Сигналы глюкозной единицы К-соли (II) находятся в соответствии с данными  $^{13}\text{C}$ -ЯМР ( $\text{D}_2\text{O}$ ) для метил- $\beta$ -D-глюкопиранозида и олигосахарида  $\beta$ -D-Glcp-(1 $\rightarrow$ 2)- $\alpha$ -L-Agar [25, 26]. Отнесение сигнала С5 арабинозной единицы подтверждено прямыми  $^{13}\text{C}$ - $^1\text{H}$ -константами спин-спинового взаимодействия (КССВ), отличающимися, как показано [27], по величине для Н5a и Н5e. Отнесение сигналов аномерных С-атомов сделано путем сравнения интегральных интенсивностей соответствующих сигналов в частично релаксированных спектрах. Метод основан на различии средних  $NT_1$ -величин ( $N$  – число Н-атомов при С-атоме,  $T_1$  – время спин-решеточной релаксации) концевой и внутренней моносахаридных единиц [28]. Химические сдвиги  $^{13}\text{C}$ -ЯМР углеводной цепи и С3-, С23-атомов агликонной части соединений (I)–(III), прямые  $^{13}\text{C}$ - $^1\text{H}$ -КССВ, полученные из GD-спектров, и найденные эффекты сульфатирования приведены в таблице.

Положение сульфатных групп в молекуле (III) установлено в результате сопоставления  $^{13}\text{C}$ -ЯМР-спектров производных (III) и (II) с привлечением литературных данных по эффектам сульфатирования в спектрах моносульфатов  $\beta$ -D-глюкопиранозы, тетранатриевой соли 2,3,4,6-тетрасульфата метил- $\beta$ -D-глюкопиранозида и гликозида неорускогенина J-4, содержащего 4-O-сульфоарабинопиранозильную единицу, рамнозилрованную по С2 [11, 29, 30]. Отсутствие в  $^{13}\text{C}$ -ЯМР-спектре сульфата (III) в сравнении с соединением (II) дополнительных сигналов в области 78.6–80.0 м. д. позволило исключить в качестве возможных позиций сульфатирования С2- и С3-атомы глюкозной единицы. В спектре производного (III) сигналы при 70.0 и 67.9 м. д. принадлежат двум сульфооксиметильным группам, включающим С6 глюкозной единицы и С23 агликона, соответственно. Величина  $\alpha$ -эффекта сульфатирования, найденная для С23 агликоновой части сульфата (III) ( $\Delta\delta$  3.9 м. д.), превышает на 1.5 м. д. величину соответствующего  $\alpha$ -эффекта в спектре 23-сульфата хедерагенина ( $\Delta\delta$  2.4 м. д.) [3]. Сдвиг сигнала С4 глюкозной единицы в слабое поле указывает на присутствие сульфатной группы в этом положении. Величины  $\alpha$ -эффектов, найденные для С4 и С6, и  $\beta$ -эффекта – для С5 сульфатированной глюкозной единицы совпадают с соответствующими эффектами сульфатиро-

вания в спектре тетранатриевой соли 2,3,4,6-тетрасульфата метил- $\beta$ -D-глюкопиранозид [11].

Сигнал при 59.0 м. д., имеющий в GD-спектре  $^{13}\text{C}$ -ЯМР разные по величине прямые  $^{13}\text{C}$ - $^1\text{H}$ -КССВ (таблица), принадлежит С5-атому оксиметиленовой группы арабинозной единицы. Сдвиги сигнала С4 арабинозного остатка в слабое, а сигналов С3 и С5 – в сильное поле указывают на присутствие в ней сульфатной группы при С4. Величина  $\alpha$ -эффекта 4-сульфатирования (5.2 м. д.) согласуется с данными работы [30]. Величины  $\beta$ -эффектов, найденные для С3- и С5-атомов 4-О-сульфоарабинозной единицы производного (III) (–1.0 и –5.9 м. д.), значительно превышают соответствующие величины, полученные для гликозида J-4 (соответственно –0.19 м. д. и –1.56 м. д. [30]).

Учитывая высокую конформационную подвижность 2-О-гликозилированной арабинопиранозной единицы [31–33], можно предполагать, что аномальные  $\beta$ -эффекты обусловлены измененным под влиянием 4-сульфатной группы конформационным состоянием. Наблюдаемый в  $^{13}\text{C}$ -ЯМР-спектре сульфата (III) в сравнении с производным (II) сильнополюсный сдвиг сигнала аномерного С-атома арабинозной единицы ( $\Delta\delta$  –2.2 м. д.) и увеличение  $^{13}\text{C}$ - $^1\text{H}$ -КССВ, также могут быть связаны с увеличением доли  $^1\text{C}_4$ -конформера. Ранее показано, что преобладание  $^1\text{C}_4$ -конформера  $\alpha$ -L-арабинопиранозной единицы приводит к значительным сильнополюсным сдвигам сигналов С-атомов и изменениям величин КССВ  $J_{\text{C1}, \text{H1}}$  и  $J_{\text{H1}, \text{H2}}$  [31–33]. Наблюдаемый в  $^{13}\text{C}$ -ЯМР-спектре сульфата (III) в сравнении с К-солью (II) сильнополюсный сдвиг сигнала аномерного С-атома 4,6-ди-О-сульфоглюкозной единицы ( $\Delta\delta$  –1.6 м. д.), по-видимому, связан с изменением конформационного состояния гликозидной связи, определяемого торсионными углами  $\phi$  и  $\psi$ .

Можно предположить, что присутствие четырех электроотрицательных сульфатных групп в углеводной цепи и при С23 агликона создает значительные затруднения в свободном вращении вокруг 1 $\rightarrow$ 2-гликозидной связи. Следствием этого может быть изменение исходной конформации вблизи гликозидной связи. Ранее показано существование корреляции между одним из торсионных углов ( $\psi$ ) и химическими сдвигами  $^{13}\text{C}$  аномерного и агликонного С-атомов, участвующих в образовании гликозидной связи [34]. Исследование конформационного состояния углеводной цепи сульфатированного каулозида С будет продолжено.

На основании анализа  $^{13}\text{C}$ -ЯМР-спектров калиевой соли каулозида С (II) и сульфатированного каулозида С (III), для наиболее полярного и доминирующего продукта сульфатирования каулозида С хлорсульфоновой кислотой предложена

структура пентанатриевой соли 2,3,4',4'',6''-тетрасульфата 3-О-[ $\beta$ -D-глюкопиранозил-(1 $\rightarrow$ 2)- $\alpha$ -L-арабинопиранозил]-хедерагенина.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Спектры  $^{13}\text{C}$ - и  $^1\text{H}$ -ЯМР сняты на спектрометре Bruker WH-250 с рабочими частотами 62.9 и 250 МГц, соответственно, при комнатной температуре и 70°C ( $^1\text{H}$ -ЯМР). В качестве растворителей использованы пиридин- $d_5$  (для соединения (I)),  $\text{D}_2\text{O}$ -пиридин- $d_5$ , 4 : 1 ( $^{13}\text{C}$ -ЯМР соединений (II) и (III)) и  $\text{D}_2\text{O}$  ( $^1\text{H}$ -ЯМР-спектры (II) и (III)). В  $^1\text{H}$ -ЯМР-спектрах химические сдвиги измерены относительно ацетона и пересчитаны относительно тетраметилсилана, в  $^{13}\text{C}$ -ЯМР-спектрах – измерены относительно пиридина и пересчитаны относительно тетраметилсилана. ИК-спектры записаны на спектрофотометре Specord M-40. Температуры плавления определены на столике Бюэтиуса, оптическое вращение – на поляриметре Perkin-Elmer-141. Для колоночной хроматографии использовали силикагель L 160-100 $\mu$ , для аналитической – пластинки с закрепленным слоем силикагеля в системе хлороформ-метанол (13 : 7), насыщенной водой. Вещества на пластинках обнаруживали после опрыскивания нагретых пластинок 10%  $\text{H}_2\text{SO}_4$  в этаноле.

**Каулозид С (I)** (т. пл. 248–251°C и  $[\alpha]_D^{22} +58.12^\circ$  (с 0.125, хлороформ-метанол, 1 : 1)) получен из корней с корневищем растения *Caulophyllum robustum* Maxim. (Berberidaceae) по способу [14].

**Калиевая соль каулозида С (II)** (т. пл. 291–294°C и  $[\alpha]_{\text{H}_2\text{O}}^{20} +46.4^\circ$  (с 0.97,  $\text{H}_2\text{O}$ )) получена по способу [16]; ИК (KBr),  $\nu_{\text{макс}}$ ,  $\text{cm}^{-1}$ : 1625, 1385, 1367 ( $\text{COO}^-$ ),  $^{13}\text{C}$ -ЯМР,  $\delta$ , м. д.: 38.2, 25.3, 83.4, 42.6, 47.5, 17.8, 32.3, 39.1, 47.7, 36.3, 23.4<sup>a</sup>, 120.9, 145.5, 41.9, 27.9, 23.7<sup>a</sup>, 47.1, 42.2, 47.1, 30.4, 34.2, 33.1, 64.0, 12.5, 15.5, 17.2, 26.0, 185.3, 33.1, 23.5 (C1 – C30 агликона) (<sup>a</sup> – отнесения могут быть взаимно изменены).  $^1\text{H}$ -ЯМР ( $\text{D}_2\text{O}$ ),  $\delta$ , м. д., 20°C: 0.73, 0.77, 0.88, 0.93, 0.97, 1.27 (все синглеты,  $\text{CH}_3 \times 6$ ), 2.79 (уш. д, H18), 4.47 (уш. д,  $J_{\text{H1}, \text{H2}}$  5.5 Гц, H1 Ara), 4.77 (д,  $J_{\text{H1}, \text{H2}}$  8.3 Гц, H1 Glc), 5.22 (уш. с, H12); 70°C: 0.74, 0.78, 0.89, 0.93, 0.97, 1.17 ( $\text{CH}_3 \times 6$ ), 2.8 (уш. д, H18), 4.51 (т-подобный,  $J_{\text{H1}, \text{H2}}$  3 Гц, H1 Ara), 4.72 (д,  $J_{\text{H1}, \text{H2}}$  8.1 Гц, H1 Glc), 5.21 (уш. с, H12).

**Сульфатированный каулозид С (III)**: к раствору 1.04 г каулозида С в 15 мл абсолютного пиридина добавляли по каплям при постоянном перемешивании раствор 1.5 мл хлорсульфоновой кислоты в 10 мл абсолютного хлороформа в течение 1 ч при 16°C. Смесь оставляли на ночь, затем последовательно приливали 5 мл воды в 15 мл пиридина, 60 мл воды, добавляли 3 г NaOH, переме-

шивали 2 ч и упаривали в вакууме при 50°C досуха. Сухой остаток растворяли в минимальном количестве воды и помещали для обессоливания на колонку с сефадексом G-50 (2.5 × 70 см). В качестве элюента использована вода. Фракции анализировали методом ТСХ. Объединяли фракции, содержащие смесь сульфатов каулозида С, упаривали досуха и далее фракционировали методом распределительной хроматографии на силикагеле. После многократной хроматографии на силикагеле в системе хлороформ–метанол–вода (6 : 4 : 1) получено 0.18 г наиболее полярного продукта сульфатирования каулозида С (III), (т. пл. >300°C (разложение),  $[\alpha]_D^{22} +6.9^\circ$  (с 0.84, H<sub>2</sub>O)); ИК (KBr)  $\nu_{\text{макс}}$ , см<sup>-1</sup>: 3406 (ОН), 1612 (СОО<sup>-</sup>), 1258, 1221 (SO<sub>2</sub>), 820 (S–O); <sup>13</sup>C-ЯМР (D<sub>2</sub>O–пиридин-d<sub>5</sub>, 4 : 1),  $\delta$ , м. д.: 37.8, 25.1, 81.7, 41.9, 47.1, 17.8, 32.2, 39.4, 47.5, 36.4, 23.5, 121.5, 145.2, 41.9, 27.8, 23.5, 46.7, 42.0, 46.6, 30.3, 33.9, 32.9, 67.8, 12.6, 15.5, 17.1, 25.8, 186.3, 32.9, 23.5 (C1 – C30 агликона). ЯМР-<sup>1</sup>H (D<sub>2</sub>O),  $\delta$ , м. д., 20°C: 0.74, 0.84, 0.89, 0.90, 0.96, 1.15 (все синглеты, CH<sub>3</sub> × 6), 2.72 (уш. д, H18), 4.92 (д,  $J_{\text{H1, H2}}$  7 Гц, H1 Glc), 5.02 (уш. с, 1H,  $W_{1/2}$  6 Гц), 5.28 (уш. с, H12); 70°C: 0.77, 0.85, 0.89, 0.91, 0.97, 1.16 (CH<sub>3</sub> × 6), 2.72 (уш. д, H18), 4.98 (д,  $J_{\text{H1, H2}}$  6 Гц, H1 Glc), 4.99 (д, H4 Ara), 5.28 (уш. с, H12).

### БЛАГОДАРНОСТИ

Настоящее исследование частично поддержано РФФИ грант № 96-04-51016 “Биологически активные вещества как модификаторы структурно-функциональных свойств биологических и модельных мембран”.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Калинин В.И., Левин В.С., Стоник В.А. Химическая морфология: тритерпеновые гликозиды голотурий. Владивосток: Дальнаука, 1994.
2. Akai E., Takeda T., Kobayashi Y., Ogihara Y. // Chem. Pharm. Bull. 1985. V. 33. P. 3715–3723.
3. Inada A., Yamada M., Murata H., Kobayashi M., Toya H., Kato Y., Nakanishi T. // Chem. Pharm. Bull. 1988. V. 36. P. 4269–4274.
4. Kitajima J., Shindo M., Tanaka Y. // Chem. Pharm. Bull. 1990. V. 38. P. 714–716.
5. Sung T.V., Adam G. // Phytochemistry. 1991. V. 30. P. 2717–2720.
6. Гришковец В.И., Толкачева Н.В., Шапков А.С., Чирва В.Я. // Химия природ. соед. 1991. № 6. С. 860–861.
7. Hatanaka K., Kurihara Y., Uryu T., Yoshida O., Yamamoto N., Mimura T., Kaneko Y. // Carbohydr. Res. 1991. V. 214. P. 147–154.
8. Herr D., Doerper T., Daum L., Geiss K.-H., Moeller A. Polysulfated Heparins for Treating Diseases Caused by Retroviruses. Pat. 4966894 US. 1990 (С.А. V.112. 191923 s.).
9. Otake T., Miyano K., Mori H., Morimoto M., Ueba N., Kunita N., Nakashima H., Kurimura T. // Antiviral Res. 1991. V. 16. P. 243–266.
10. Nakashima H., Matsui T., Yoshida O., Isowa Y., Kido Y., Motoki Y., Ito M., Shigeta S., Mori T., Yamamoto N. // Jpn. J. Cancer Res. (Gann). 1987. V. 78. P. 767–771.
11. Wessel H.P., Bartsch S. // Carbohydr. Res. 1995. V. 274. P. 1–9.
12. Kogelberg H., Meyer B. // Carbohydr. Res. 1990. V. 201. P. 161–173.
13. Ferro D.R., Provasoli A., Ragazzi M., Torri G., Casu B., Gatti G., Jacquinet J.-C., Sinay P., Petitou M., Choay J. // J. Amer. Chem. Soc. 1986. V. 108. P. 6773–6778.
14. Стригина Л.И. Способ получения тритерпенового гликозида 3-О-β-D-глюкопиранозил-(1→2)-α-L-арабинопиранозида хедерагенина: Пат. 2064934 РФ // БИ. 1996. № 22. С. 180.
15. Прокофьева Н.Г., Лихацкая Г.Н., Аминин Д.Л., Гафуров Ю.М., Сасункевич В.А., Стригина Л.И., Анисимов М.М. // Изв. АН СССР. Сер. биол. 1990. № 3. С. 338–342.
16. Аминин Д.Л., Стригина Л.И., Агафонова И.Г., Шенцова Е.Б., Анисимов М.М., Хотимченко Ю.С., Добрынченко И.В. Калиевая соль каулозида С, стимулирующая репаративную регенерацию кожи: Пат. 2078086 РФ // БИ. 1997. № 12. С. 97.
17. Стригина Л.И., Ходаковская М.В., Булгаков В.П. // Раст. ресурсы. 1993. Т. 29. С. 96–99.
18. Likhatskaya G.N., Aminin D.L., Agafonova I.G., Gnedoi S.N., Shentsova E.B., Strigina L.I., Anisimov M.M. // Saponins Used in Traditional and Modern Medicine / Eds G.R. Waller, K.Yamasaki. New York; London: Plenum Press, 1996. P. 239–249.
19. Aminin D.L., Agafonova I.G., Gnedoi S.N., Strigina L.I., Anisimov M.M. // Compar. Biochem. and Physiol. 1999. V. 122 A. P. 45–51.
20. Стригина Л.И., Исаков В.В. // Исследования в области физико-химической биологии и биотехнологии. Матер. науч. конф. ТИБОХ ДВО РАН. Владивосток: Дальнаука, 1998. С. 109–110.
21. Вугальтер М.М., Деканосидзе Г.Е., Джикия О.Д., Шапков А.С., Кемертелидзе Э.П. // Химия природ. соед. 1988. № 2. С. 229–236.
22. Li X.-C., Wang D.-Z., Wu S.-G., Yang C.-R. // Phytochemistry. 1990. V. 29. P. 595–599.
23. Le Cocq C., Lallemand J.-Y. // J. C. S. Chem. Comm. 1981. № 4. P. 150–152.
24. Bock K., Lundt I., Pedersen C. // Tetrahedron Lett. 1973. № 13. P. 1037–1040.
25. Perkins S.J., Johnson L.N., Phillips D.C. // Carbohydr. Res. 1977. V. 59. P. 19–34.
26. Liptak A., Szurmai Z., Nanasi P., Neszmelyi A. // Tetrahedron. 1982. V. 38. P. 3489–3497.
27. Bock K., Pedersen Ch. // Acta Chem. Scand. 1975. V. 29. P. 258–264.

28. *Neszmelyi A., Tori K., Lukacs G.* // *J. C. S. Chem. Comm.* 1977. № 17. P. 613–615.
29. *Archbald P.J., Fenn M.D., Roy A.B.* // *Carbohydr. Res.* 1981. V. 93. P. 177–190.
30. *Li X.-C., Yang C.-R., Nohara T., Kasai R., Yamasaki K.* // *Chem. Pharm. Bull.* 1995. V. 43. P. 631–635.
31. *Mizutani K., Hayashi A., Kasai R., Tanaka O.* // *Carbohydr. Res.* 1984. V. 126. P. 177–189.
32. *Kizu H., Tomimori T.* // *Chem. Pharm. Bull.* 1982. V. 30. P. 3340–3346.
33. *Fujioka T., Iwamoto M., Iwase Y., Hachiyama S., Okabe H., Yamauchi T., Mihashi K.* // *Chem. Pharm. Bull.* 1989. V. 37. P. 2355–2360.
34. *Bock K., Brignole A., Sigurskjold B.W.* // *J. Chem. Soc. Perkin. Trans. II.* 1986. № 11. P. 1711–1713.

## The Structure of Sulfated Cauloside C

L. I. Strigina<sup>#</sup> and V. V. Isakov

*Pacific Institute of Bioorganic Chemistry, Far East Division, Russian Academy of Sciences,  
pr. Stoletiya Vladivostoka 159, Vladivostok, 690022 Russia*

The structure of the sulfated analogue of cauloside C, a biologically active triterpenoid glycoside, was elucidated to be 3-*O*-[ $\beta$ -*D*-glucopyranosyl-(1 $\rightarrow$ 2)- $\alpha$ -*L*-arabinopyranosyl]-hederagenin 23,4',4'',6''-tetrasulfate pentasodium salt by the comparison of its <sup>13</sup>C NMR spectrum with that of cauloside C potassium salt.

*Key words:* cauloside C; hederagenin glycoside; sulfated cauloside C, <sup>13</sup>C NMR spectroscopy, structure

---

<sup>#</sup> To whom correspondence should be addressed; +7 (4232) 31-9932; fax: +7 (4232) 31-4050; e-mail: piboc@stl.ru.

For the full text of English translation of this article, see *Russian Journal of Bioorganic Chemistry*, 2000, vol. 26, no. 5. It is also available (free) in PDF format through the Web Site <http://www.maik.rssi.ru/>.