



УДК 547.458.7

ПОЛИСАХАРИДЫ ВОДОРΟΣЛЕЙ

XXIII. ПОЛИСАХАРИДЫ КРАСНОЙ ВОДОРΟΣЛИ
BANGIA FUSCOPURPUREA (DILLW.) LYNGB.

Усов А. И., Яроцкий С. В., Эстевес М. Л.

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

Из красной водоросли *Bangia fuscopurpurea* выделены два полисахарида — сульфатированный галактан и нейтральный маннан. Установлено, что молекулы маннана представляют собой линейные цепи из остатков β -D-маннопиранозы, связанных 1 → 4-связями. Углеводные цепи галактана построены из остатков D-галактозы, 6-О-метил-D-галактозы, L-галактозы и 3,6-ангидро-L-галактозы, причем молярное отношение моносахаридов D-ряда к моносахаридам L-ряда практически равно единице. Молекулы полисахарида обладают «замаскированной регулярной структурой» со строгим чередованием производных 3-О-замещенной D-галактозы и 4-О-замещенной L-галактозы. Сульфатные группы расположены при C₍₆₎ остатков L-галактозы. Строение обоих полисахаридов подтверждено данными спектров ¹³C-ЯМР.

Химические исследования полисахаридов красных водорослей выполнены главным образом на представителях класса Florideophyceae. Что касается более низкоорганизованных водорослей, входящих в класс Bangiophyceae, то сведений о строении их полисахаридов явно недостаточно. Подробно изучены только представители рода *Porphyra*, главным образом вид *Porphyra umbilicalis*, содержащий сульфатированный галактан, названный порфираном. Показано, что молекулы этого полисахарида представляют собой линейные цепи, построенные из чередующихся остатков 3-О-замещенной β -D-галактопиранозы и 4-О-замещенной α -L-галактопиранозы, причем значительная часть остатков D-галактозы имеет О-метильную группу при C₍₆₎, а остатки L-галактозы существуют либо в виде 6-сульфата, либо в виде 3,6-ангидропроизводного [1]. В меньших количествах в *P. umbilicalis* найден β -1 → 4-D-маннан [2].

Данная работа посвящена изучению другого представителя класса бангиевых водорослей — *Bangia fuscopurpurea*. Ранее полисахариды этой водоросли подробно не исследовались. Имеются лишь данные, что по моносахаридному составу водорастворимая фракция полисахаридов *B. fuscopurpurea* напоминает порфиран [3]. Кроме того, при изучении ультраструктуры этой водоросли физико-химическими методами было высказано предположение, что в ней функцию опорного полисахарида клеточных стенок выполняет линейный маннан [4].

Мы показали, что главным компонентом водорастворимых полисахаридов, извлекаемых из водоросли горячей водой, является сульфатированный галактан (1). Для его выделения из водных экстрактов было использовано осаждение полисахарида в виде цетилтриметиламмониевой соли

с последующим переводом в натриевую соль. Полученный таким способом полисахарид (I) имел $[\alpha]_D^{20} +21,1^\circ$ (вода), давал при гидролизе галактозу и 6-О-метилгалактозу в соотношении 10 : 1, а также небольшие количества веществ, которые при ГЖХ в виде ацетилированных альдононитрилов совпадают по подвижности с соответствующими производными 2- и 4-О-метилгалактозы; кроме того, полисахарид (I) содержал 6% 3,6-ангидрогалактозы и 20,2% SO_3Na . Фракция полисахаридов, которая при осаждении цетавлоном остается в маточном растворе, давала при гидролизе галактозу, глюкозу и 6-О-метилгалактозу и представляла собой, по всей вероятности, смесь галактана низкой степени сульфатирования и водорастворимой фракции фторидного крахмала.

Остаток водоросли после водной экстракции обрабатывали 1 н. NaOH сначала при комнатной температуре, а затем и при нагревании. Из щелочных экстрактов была выделена основная часть полисахаридов, содержащихся в водоросли, с общим выходом 52,4%. В продуктах гидролиза щелочерастворимых фракций были обнаружены галактоза, 6-О-метилгалактоза, манноза и глюкоза. По-видимому, эти фракции представляют собой смесь маннана, фторидного крахмала и галактана, причем последний в условиях экстракции мог претерпеть модификацию за счет элиминирования сульфата под действием щелочи. Получение дополнительных количеств сульфатированного галактана возможно при более продолжительной экстракции водоросли водой.

Остаток водоросли после щелочной обработки давал при гидролизе маннозу и меньшие количества глюкозы и галактозы. Для дальнейшего извлечения полисахаридов была применена обработка этого остатка 50% раствором хлористого цинка по аналогии с процедурой выделения маннанов из некоторых зеленых водорослей [5]. Фракционным осаждением ацетоном из полученного экстракта удалось выделить полисахаридный препарат (II), $[\alpha]_D^{20} -35,8^\circ$ (1,5 н. NaOH), дающий при гидролизе только D-маннозу.

Таким образом, примененная схема выделения полисахаридов позволила получить сульфатированный галактан (I) и маннан (II), которые были далее изучены более подробно.

Для установления строения нейтрального маннана (II) был применен метод метилирования. Полностью метилированный маннан (III) удалось получить после обработки маннана (II) диметилсульфатом и щелочью в воде по методу Хеурса, а затем теми же реагентами в безводном тетрагидрофуране [6]. В продуктах кислотного гидролиза полисахарида (III) методом ВХ были обнаружены только тетра- и три-О-метилпроизводные маннозы, что одновременно свидетельствует и о полном метилировании, и о линейной структуре маннана (II). Главную часть метилированного полисахарида (III) подвергали полному метанолизу и образовавшуюся при этом смесь метилированных метилманнозидов анализировали методом ГЖХ [7]. Сравнением с заведомыми образцами в этой смеси были идентифицированы метилгликозиды 2,3,4,6-тетра- и 2,3,6-три-О-метилманнозы в соотношении $\sim 1 : 50$. Таким образом, остатки маннозы в молекуле маннана связаны, по всей вероятности, 1 \rightarrow 4-связями, причем средняя степень полимеризации равна 50.

Данные метилирования были подтверждены результатами периодатного окисления маннана (II). Оказалось, что в этой реакции расходуются 1 моль периодата на моносахаридное звено. После восстановления полученного полиальдегида боргидридом натрия, полного кислотного гидролиза и повторного боргидридного восстановления все остатки маннозы превращались в эритрит, идентифицированный в виде полного ацетата с помощью ГЖХ.

Результаты метилирования и периодатного окисления маннана (II) позволяют предполагать для полисахарида линейную структуру со связями 1 \rightarrow 4 между остатками маннопиранозы или 1 \rightarrow 5 — между остат-

ками маннофуранозы. Выбор между этими двумя возможностями был сделан по данным спектра ^{13}C -ЯМР полисахарида (II). В области спектра, соответствующей сигналам $\text{C}_{(1)}$, содержится единственный сигнал с δ_{C} 101,2 м.д., а в области химических сдвигов резонансов замещенных С-атомов — также единственный сигнал с δ_{C} 76,4 м.д. По положению эти сигналы хорошо совпадают с химическими сдвигами резонансов $\text{C}_{(1)}$ и $\text{C}_{(4)}$ 4-О-замещенных остатков β -D-маннопиранозы в спектре ^{13}C -ЯМР маннана из *Rhodotorula glutinis* [8]. Одновременно спектр ^{13}C -ЯМР доказывает, следовательно, и β -конфигурацию гликозидных центров в молекуле (II); последнее подтверждается также величиной оптического вращения полисахарида (ср. [9]).

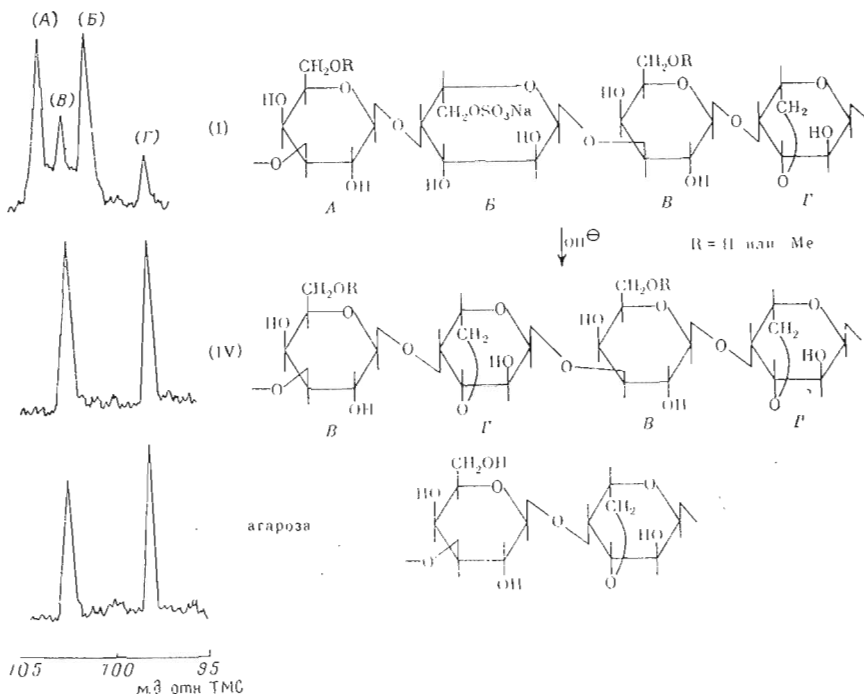
Таким образом, маннан из *B. fuscopurpurea* по строению аналогичен маннану из *P. umbilicalis*, но имеет более высокую среднюю степень полимеризации, что можно объяснить более мягкими условиями его выделения.

При установлении строения галактана (I) использована обработка полисахарида щелочью в условиях, рекомендованных для отщепления щелочелabileльных сульфатных групп [10]. В результате был получен полностью десульфатированный полисахарид (IV), в котором содержание остатков 3,6-ангидрогалактозы возросло до 35%, а отношение галактоза — 6-О-метилгалактоза снизилось до 5 : 1. Это свидетельствовало о том, что сульфатные группы в исходном галактане (I) связаны с $\text{C}_{(6)}$ остатков галактозы, содержащих свободную гидроксильную группу у $\text{C}_{(3)}$. Вывод о том, что в молекуле соединения (I) сульфатированы только первично-спиртовые группы, был подтвержден ИК-спектром полисахарида, где в характеристической области 800—860 cm^{-1} имеется единственная полоса поглощения при 820 cm^{-1} [11]. Необходимо отметить, что галактан (I) не проявлял склонности к гелеобразованию, а модифицированный полисахарид (IV) давал прочные гели.

Для определения моносахаридного состава полисахарид (IV) подвергали метанолизу. Полученную смесь диметилацетата 3,6-ангидрогалактозы и метилгликозидов остальных сахаров гидролизovali в мягких условиях, когда расщепляются только ацетальные и не затрагиваются гликозидные связи. Затем смесь обрабатывали боргидридом натрия и далее подвергали полному кислотному гидролизу. С помощью препаративной БХ получили D-галактозу, 6-О-метил-D-галактозу и 3,6-ангидро-D-дульцит, которые идентифицировали по их константам (см. «Экспер. часть»).

Обнаружение в составе полисахарида производных как D-, так и L-галактозы позволяет в соответствии с принятой классификацией [12] отнести галактан (IV), а следовательно, и исходный галактан (I) к группе агароподобных полисахаридов и предположить, что он имеет так называемую замаскированную регулярную структуру, для которой характерно чередование остатков производных D- и L-галактозы. Действительно, при частичном метанолизе полисахарида (IV), по данным БХ, кроме диметилацетата 3,6-ангидрогалактозы и метилгалактозидов образуются производные двух дисахаридов, совпадающие по подвижности с известными образцами диметилацетатов агаробиозы и 6-О-метилагаробиозы [13]. Эта идентификация была подтверждена с помощью ГЖХ TMS-производных продуктов частичного метанолиза (IV). Кроме того, из метанолизата с помощью препаративной БХ были выделены оба дисахариды. По масс-спектрам их ацетаты оказались идентичными ацетатам диметилацетата агаробиозы и 6-О-метилагаробиозы [13]. Эти данные доказывают чередование остатков производных D- и L-галактозы в полисахариде (IV), а следовательно, в исходном галактане (I), причем остатки D-галактозы присоединены к остаткам L-галактозы 1 → 4-связями.

Сделанные выводы подтверждаются спектрами ^{13}C -ЯМР полисахаридов (I) и (IV) (рисунок). Для интерпретации спектров использовались закономерности, установленные при анализе спектров других полисахари-



Область сигналов $C_{(1)}$ в спектрах ^{13}C -ЯМР сульфатированного галактана (I), модифицированного щелочью галактана (IV) и агарозы

дов [14], а также модельных производных 3,6-ангидрогалактозы [15]. Как видно из рисунка, спектр ^{13}C -ЯМР галактана (I) в области 105—95 м.д., отвечающей сигналам $C_{(1)}$, содержит четыре сигнала с δ_c 103,6 (A), 102,4 (B), 101,4 (B) и 98,2 м.д. (Г), соответствующие четырем типам моносахаридных остатков (A — Г), входящих в его состав. Из спектра полисахарида (IV) следует, что в результате модификации под действием щелочи исчезают интенсивные сигналы с δ_c 103,6 и 101,4 м.д. и остаются только два сигнала с δ_c 102,4 и 98,2 м.д. от $C_{(1)}$ остатков B и Г соответственно, интенсивность которых возрастает. Рассматриваемые области спектров ^{13}C -ЯМР полисахарида (IV) и заведомого образца агарозы полностью совпадают*.

Таким образом, полученные результаты химического анализа и спектроскопии ^{13}C -ЯМР позволяют заключить, что модифицированный полисахарид (IV) близок по строению к агарозе, а содержащийся в водоросли *Bangia fuscopurpurea* сульфатированный галактан (I) является аналогом порфирана.

Экспериментальная часть

БХ проводили нисходящим способом на бумаге Filtrak FN11 и FN15 и Watman ЗММ в системе растворителей *n*-бутанол — пиридин — вода, 6 : 4 : 3, и *n*-бутанол — этанол — вода, 5 : 1 : 4 (для метилированных сахаров). Зоны восстанавливающих сахаров обнаруживали кислым фталатом анилина, невосстанавливающих — AgNO_3 и KOH после периодатного окисления [16], а производных 3,6-ангидрогалактозы — *o*-аминофенольным реагентом [17]. Для анализа моносахаридного состава методом БХ 5 мг полисахарида нагревали 4 ч при 100° с 1 мл 2 н. H_2SO_4 , нейтрализовали BaCO_3 , фильтрат концентрировали и наносили на хроматограмму.

* Подробный анализ спектров ^{13}C -ЯМР агароподобных полисахаридов будет описан в отдельном сообщении.

ГЖХ проводили на хроматографе Pye-104 с пламенно-ионизационным детектором; колонки (120 × 0,6 см) с 3% SE-30 на диатомите С (1), с 3% полинеопентилгликолядипината на диатомите С (2) и с 3% ECNSS-M на газхроме Q (3).

Количества 3,6-ангидрогалактозы определяли по реакции с резорцином — HCl [18], сульфата — по методу Доджсона [19]. Расход периодата контролировали спектрофотометрически по поглощению при 305 нм [20].

ИК-спектры получали на приборе UR-10 в таблетках KBr, масс-спектры — на масс-спектрометре Varian CN-6 MAT; хромато-масс-спектрометрию проводили на приборе Varian MAT 111; оптическое вращение определяли на поляриметре Perkin-Elmer 141.

Спектры ¹³C-ЯМР получали на спектрометре Bruker-Physik WP-60 при 15,08 МГц для 3% раствора маннана в 1 н. NaOH в D₂O при 30° и 5% растворов галактанов в D₂O при 80°. Химические сдвиги сигналов в м.д. измерены относительно DMSO как внутреннего стандарта и пересчитаны относительно TMS по соотношению $\delta_{TMS} = \delta_{DMSO} + 39,5$ м.д., полученному в отдельном эксперименте.

Выделение полисахаридов. Водоросль *Bangia fuscopurpurea* собирали в марте 1975 г. в заливе Посьета Японского моря и фиксировали метанолом. Измельченную водоросль экстрагировали в аппарате Сокслета метанолом и сушили на воздухе.

Водоросль (10 г) перемешивали 4 ч с 200 мл воды при 100°, центрифугировали и остаток обрабатывали водой при 100° еще 3 раза по 4 ч. К полученным экстрактам прибавляли 2% водный раствор цетавлона до полного осаждения, осадки отделяли, промывали разбавленным раствором цетавлона, водой и сушили. Маточные растворы объединяли, диализовали против воды, концентрировали в вакууме и выливали в 4-кратный объем спирта, выпавший осадок отделяли, промывали спиртом, ацетоном и сушили в вакууме; выход фракции нейтральных полисахаридов 0,38 г; при гидролизе ее, по данным БХ, образуются галактоза, 6-О-метилгалактоза и глюкоза. Цетавлоновую соль кислого полисахарида перемешивали с 100 мл 4 М NaCl до полного растворения, выливали в 4-кратный объем спирта, выпавший осадок отделяли, растворяли в воде, диализовали и лиофилизовали; выход полисахарида (I) 0,73 г, $[\alpha]_D^{20} +21,1^\circ$ (с 1,0; вода). ИК-спектр: 820, 1260 см⁻¹ (сульфат). При гидролизе соединения (I) образуются галактоза и 6-О-метилгалактоза (БХ). После перевода сахаров из гидролизата полисахарида (I) в полные ацетаты альдононитрилов [21] в смеси (ГЖХ, колонка 2, 215°) сравнением с известными образцами идентифицировали производные галактозы и 6-О-метилгалактозы в соотношении 10 : 1 и небольшие количества производных 2- и 4-О-метилгалактозы.

Остаток водоросли после водной экстракции перемешивали 3 ч при комнатной температуре с 200 мл 1 н. NaOH, остаток отделяли центрифугированием, повторно обрабатывали щелочью в тех же условиях, экстракты объединяли, нейтрализовали AcOH, диализовали и лиофилизовали; выход полисахаридного препарата 4,04 г. Остаток водоросли перемешивали 4 ч с 200 мл 1 н. NaOH при 100°, экстракт отделяли, нейтрализовали AcOH, диализовали и лиофилизовали; выход полисахаридного препарата 1,2 г. При гидролизе обеих щелочерастворимых фракций, по данным БХ, образуются галактоза, глюкоза и меньшие количества маннозы и 6-О-метилгалактозы.

Остаток водоросли после щелочной экстракции промывали водой до нейтральной реакции, ацетоном и сушили (выход 1,54 г). При гидролизе этого остатка, по данным БХ, образуются манноза и меньшие количества глюкозы и галактозы. Остаток водоросли (1 г) перемешивали 30 мин при комнатной температуре с 50 мл 50% водного ZnCl₂, нерастворившуюся часть отделяли, а из раствора фракционным осаждением ацетоном получали 4 фракции (выходы 145, 95, 150 и 90 мг соответственно). Третья фракция (полисахарид (II)), $[\alpha]_D^{20} -35,8^\circ$ (с 1,4; 1,5 н. NaOH), при гидролизе дала

только маннозу; остальные фракции — маннозу с примесью небольших количеств глюкозы и галактозы.

Идентификация D-маннозы. 100 мг полисахарида (II) гидролизovali 5 ч 2 н. H_2SO_4 при 100° , нейтрализовали $BaCO_3$, фильтровали, упаривали досуха и сушили над P_2O_5 . Остаток растворяли в 10 мл 3% HCl в метаноле и кипятили 8 ч. Раствор нейтрализовали $PbCO_3$, фильтровали, упаривали, остаток растворяли в метаноле и после внесения затравки получали α -метил-D-маннопиранозид, т. пл. 194° , $[\alpha]_D^{20} +75,4^\circ$ (с 0,5; вода); по данным работы [22], т. пл. $193-194^\circ$, $[\alpha]_D^{20} +79,2^\circ$ (вода).

Метилирование маннана (II). 140 мг полисахарида (II) растворяли в 10 мл 1,5 н. $NaOH$, прибавляли 100 мг $NaBH_4$ и оставляли на ночь. К раствору восстановленного маннана при перемешивании приливали 3 мл диметилсульфата и 6 мл 30% $NaOH$ при 20° , через 30 мин нагревали до 60° и прибавляли еще 3 мл диметилсульфата и 6 мл 30% $NaOH$ в течение 3 ч; еще одну порцию реагентов приливали при 70° в течение 30 мин, смесь оставляли на ночь при 20° , после чего повторяли обработку метилирующими агентами, как описано выше. Далее смесь нейтрализовали CO_2 , экстрагировали хлороформом, экстракт сушили и упаривали досуха. Частично метилированный маннан растворяли в 5 мл сухого тетрагидрофурана, прибавляли 0,9 г порошка $NaOH$ и 1 мл диметилсульфата и перемешивали при комнатной температуре 15 ч. Затем к смеси прибавляли 15 мл воды, нагревали 30 мин при 100° , нейтрализовали CO_2 и метилированный маннан (III) экстрагировали хлороформом. При гидролизе соединения (III), по данным БХ, образуются только тетра- и три-О-метилпроизводные маннозы.

Метилированный маннан (III) растворяли в 5 мл 85% $HCOOH$, выдерживали 3 ч при 60° , затем 2 ч при 100° , упаривали досуха, остаток растворяли в 10 мл 3% HCl в метаноле и кипятили 14 ч. Раствор нейтрализовали $PbCO_3$, фильтровали, упаривали, в остатке (ГЖХ, колонка 2, 160°) идентифицировали сравнением с известными образцами метил-2,3,4,6-тетра-О-метил- α -D-маннопиранозид и метил-2,3,6-три-О-метил- α -D-маннопиранозид в соотношении 1 : 50.

Периодатное окисление маннана (II). 100 мг соединения (II) выдерживали с 12,4 мл 0,1 М $NaIO_4$ при 0° . Через 48 ч реакция закончилась, причем общий расход периодата составил 1 моль на остаток моносахарида. Суспензию диализовали, прибавляли 300 мг $NaBH_4$, оставляли на ночь, полученный раствор обрабатывали катионитом КУ-2 (H^+ -форма), упаривали и остаток несколько раз упаривали с метанолом. К остатку прибавляли 3 мл 2 н. HCl , нагревали 4 ч при 100° , нейтрализовали $PbCO_3$, фильтровали, после чего проводили еще одну обработку $NaBH_4$. По данным БХ, полученная смесь веществ содержала только глицерин и эритрит. Эритрит выделяли (препаративная БХ), ацетилировали и сравнением с известными образцами (ГЖХ, колонка 3, 150°) идентифицировали полный ацетат эритрита.

Действие щелочи на сульфатированный галактан (I). 200 мг соединения (I) (20,2% SO_3Na ; 6% 3,6-ангидрогалактозы) растворяли в 100 мл воды, прибавляли 300 мг $NaBH_4$, через 16 ч прибавляли еще 300 мг $NaBH_4$ и 4 г $NaOH$, нагревали 6 ч при 80° , охлаждали, нейтрализовали $AsOH$, диализовали и лиофилизovali; выход модифицированного галактана (IV) 140 мг (35% 3,6-ангидрогалактозы и менее 1% SO_3Na). В гидролизате галактана (IV) после перевода сахаров в ацетаты альдононитрилов методом сравнения с известными образцами идентифицировали (ГЖХ, колонка 2, 215°) производные галактозы и 6-О-метилгалактозы в соотношении 5 : 1 и небольшие количества 4-О-метилгалактозы.

Частичный метанолиз галактана (IV). 100 мг галактана (IV) кипятили 3 ч в 15 мл 0,5% HCl в метаноле, нейтрализовали $PbCO_3$, фильтровали, осадок несколько раз промывали метанолом и упаривали. Остаток, по данным БХ, содержал 4 вещества, окрашиваемые о-аминофенольным

реагентом, с R_f 0,44; 0,55; 0,60 и 0,72, причем первое из них совпадало по подвижности с диметилацетатом агаробиозы, а последнее — с диметилацетатом 3,6-ангидрогалактозы. Часть остатка переводили в TMS-производные [23]; сравнением с заведомыми образцами (ГЖХ, колонка 1, 180 и 250°, хромато-масс-спектрометрия) в смеси идентифицировали производные диметилацетата 3,6-ангидрогалактозы и метилгалактозидов в соотношении 1:1, а также производные диметилацетатей агаробиозы и 6-О-метилагаробиозы. Из другой части остатка с помощью препаративной БХ выделяли диметилацетаты агаробиозы (R_f 0,44) и 6-О-метилагаробиозы (R_f 0,55) и ацетилировали. Масс-спектры полученных ацетатов аналогичны описанным в литературе [13].

Полный метанолит галактана (IV). 1 г соединения (IV) кипятили 16 ч в 100 мл 3% HCl в метаноле, нейтрализовали $PbCO_3$, фильтрат упаривали. Остаток гидролизовали в 40 мл 0,02 н. H_2SO_4 (3 ч, 100°), нейтрализовали $BaCO_3$, фильтровали, к раствору прибавляли 200 мг $NaBH_4$ и оставляли на ночь, далее раствор обрабатывали катионитом КУ-2 (H^+ -форма), упаривали, остаток несколько раз упаривали с метанолом, прибавляли 40 мл 2 н. H_2SO_4 и нагревали 5 ч при 100°. Раствор нейтрализовали $BaCO_3$, фильтровали и упаривали. Из остатка препаративной БХ выделяли *D*-галактозу [выход 50 мг, $[\alpha]_D^{20} + 79,9^\circ$ (с 0,5; вода)], 6-О-метил-*D*-галактозу [выход 21 мг, $[\alpha]_D^{20} + 74,9^\circ$ (с 0,2; вода)] и 3,6-ангидро-*L*-дульцит [выход 40 мг, $[\alpha]_D^{20} - 12,0^\circ$ (с 2,0; вода)]. По литературным данным значения оптического вращения для *D*-галактозы $[\alpha]_D^{20} + 81,1^\circ$ (вода) [24], для 6-О-метил-*D*-галактозы $[\alpha]_D^{20} + 77^\circ$ (вода) [25], для 3,6-ангидро-*L*-дульцита $[\alpha]_D^{20} - 18^\circ$ (вода) [26].

ЛИТЕРАТУРА

- Anderson N. S., Rees D. A. (1965) J. Chem. Soc., 5880—5887.
- Jones J. K. N. (1950) J. Chem. Soc., 3292—3295.
- Wu Y. C., Ho H. K. (1959) J. Chinese Chem. Soc., 6, 84—94; C. A. (1960) 54, 25092g.
- Frei E., Preston R. D. (1964) Proc. Roy. Soc., B160, 314—327.
- Miwa T., Iriki Y., Suzuki T. (1961) Colloq. int. Cent. nat. Rech. scient., 103, 135—144.
- Херст Е. Л., Персиваль Е. (1967) в сб. Методы химии углеводов (под ред. Кочеткова Н. К.), с. 85—89, «Мир», М.
- Bhattacharjee S. S., Gorin P. A. J. (1969) Can. J. Chem., 47, 1207—1215.
- Gorin P. A. J. (1975) Carbohydr. Res., 39, 3—10.
- Percival E., McDowell R. H. (1967) Chemistry and Enzymology of Marine Algal Polysaccharides, pp. 93—96, Acad. Press, London — N. Y.
- Rees D. A. (1961) J. Chem. Soc., 5168—5171.
- Anderson N. S., Dolan T. C. S., Penman A., Rees D. A., Mueller G. P., Stancioff D. J., Stanley N. F. (1968) J. Chem. Soc. C, 602—606.
- Anderson N. S., Dolan T. C. S., Rees D. A. (1965) Nature, 205, 1060—1062.
- Усов А. И., Козлова Е. Г. (1975) Биоорган. химия, 1, 912—918.
- Шашков А. С., Чижов О. С. (1976) Биоорган. химия, 2, 437—497.
- Шашков А. С., Усов А. И., Яроцкий С. В. (1977) Биоорган. химия, 3, 46—49.
- Усов А. И., Рехтер М. А. (1969) Ж. общ. химия, 39, 912—913.
- Hirase S., Araki C., Nakanishi S. (1953) Bull. Chem. Soc. Japan, 26, 183—184.
- Yaphe W., Arsenault G. P. (1965) Anal. Biochem., 13, 143—148.
- Dodgson K. S., Price R. G. (1962) Biochem. J., 84, 106—110.
- Marinetti G. V., Rouser G. (1955) J. Amer. Chem. Soc., 77, 5345—5349.
- Dmitriev B. A., Backinowski L. V., Chizov O. S., Zolotarev B. M., Kochetkov N. K. (1971) Carbohydr. Res., 19, 432—435.
- Fischer E., Beensch L. (1896) Ber., 29, 2927—2931.
- Sweeley C. C., Bentley R., Makita M., Wells W. W. (1963) J. Amer. Chem. Soc., 85, 2497—2507.
- Толлеус Б., Эльснер К. (1938) Краткий справочник по химии углеводов, с. 368, ГОНТИ, М.—Л.
- Freudenberg K., Smeykal K. (1926) Ber., 59, 100—107.
- Ness R. K., Fletcher H. G., Hudson C. S. (1951) J. Amer. Chem. Soc., 73, 3742—3744.

Поступила в редакцию
13.IV.1977

POLYSACCHARIDES OF ALGAE. XXIII. POLYSACCHARIDES OF THE RED
SEAWEED *BANGIA FUSCOPURPUREA* (DILLW.) LYNGB.

USOV A. I., YAROTSKY, S. V., ESTEVEZ M. L.

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

Two polysaccharides, a sulfated galactan and a neutral mannan, were isolated from the red alga *Bangia fuscopurpurea*. The mannan was shown to be a linear polymer with β -1 \rightarrow 4 linkages between *D*-mannopyranose residues. The galactan contains *D*-galactose, 6-O-methyl-*D*-galactose, *L*-galactose 6-sulfate and 3,6-anhydro-*L*-galactose residues, the molar ratio of *D*- and *L*-monosaccharides being close to unity. The galactan molecules were shown to possess a «masked repeating structure» with alternating 1 \rightarrow 3 linked *D*- and 1 \rightarrow 4 linked *L*-galactose derivatives. The structures of both polysaccharides were confirmed by ^{13}C -NMR spectral data.
