



УДК 547.458.412.2.057

© 1991 г.

В. И. Торгов, О. А. Нечаев, А. И. Усов,
В. Н. Шубаев

СИНТЕЗ ФРАГМЕНТА РАСТИТЕЛЬНОГО КСИЛОГЛЮКАНА —
ТЕТРАСАХАРИДА $\text{Xyl}\alpha\text{1-6Glc}\beta\text{1-4}(\text{Xyl}\alpha\text{1-6})\text{Glc}$ И ЕГО ТРИ-
И ТЕТРАСАХАРИДНЫХ АНАЛОГОВ

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

Ранее было показано, что при расщеплении ксилоглоукана клеточной стенки под действием эндо-1,4-β-глюканазы образуется ряд олигосахаридных фрагментов (I—IV) * [1, 2], причем для нонасахарида (III) продемонстрирована высокая антиауксинная активность [3, 4]. В рамках программы по выяснению связи структуры олигосахаридных фрагментов ксилоглоукана с их биологической активностью был синтезирован пентасахарид (V) [5], являющийся фрагментом олигосахаридов (III) и (IV). Настоящее сообщение посвящено синтезу тетрасахарида (VI) — фрагмента олигосахаридов (I)—(III).

Синтез тетрасахарида (VI) проводился последовательным введением остатков α-ксилозы в молекулу частично защищенного β-бензилцеллобиозида. В качестве постоянных защитных групп были выбраны бензильные, а в качестве временной — бензилиденевая группы.

Тритилирование 4',6'-О-бензилиден-β-бензилцеллобиозида [5] тритилхлоридом в пиридине приводило к 6-О-тритильному производному (VII), которое после очистки и бензилирования обрабатывали CF_3COOH для одновременного удаления бензилиденевой и тритильной защитных групп. Полученный 4,6,6'-триол после обработки $\text{PhCH}(\text{OMe})_2$ в присутствии TsOH в DMF давал 2,3,2',3'-тетра-О-бензил-4',6'-О-бензилиден-β-бензилцеллобиозид (VIII) с 40% выходом, считая на 4',6'-О-бензилиденцеллобиозид. Взаимодействие биозида (VIII) с 2,3,4-три-О-бензил-α-D-ксилопиранозилбромидом (IX)** в CH_2Cl_2 в присутствии $\text{Hg}(\text{CN})_2$ и мол. сит 3 Å приводило с выходами 78 и 16% к смеси α- и β-трисахаридных производных (X) и (XI). (X): δ 102,9 и 102,59, C1 двух Glcβ; 97,07, C1 Xylα; (XI): δ 104,18, C1 Xylβ; 103,49 и 102,49, C1 двух Glcβ. Гидрогенолиз производного (XI) привел к свободному трисахариду (XII), строение которого подтверждено ^{13}C -ЯМР-спектром (см. таблицу).

Удалением 4',6'-бензилиденевой группы с производного (X) в результате обработки CF_3COOH получен трисахаридный диол (XIII) с 90% выходом. Гликозилирование диола (XIII) ксилозилбромидом (IX) в CH_2Cl_2 в присутствии $\text{Hg}(\text{CN})_2$ и мол. сит. 3 Å дало с выходами 58 и 29% смесь α- и β-тетрасахаридных производных (XIV) и (XV). (XIV): δ 102,70 и 102,57, C1 двух Glcβ; 98,77 и 97,11, C1 двух Xylα; (XV): δ 103,89, C1 Xylβ; 103,08 и 102,62, C1 двух Glcβ; 97,29, C1 Xylα.

В результате гидрогенолиза производных (XIV) и (XV) были получены тетрасахарид (VI) и его изомер (XVI), строение которых следовало из данных спектров ^{13}C -ЯМР (см. таблицу).

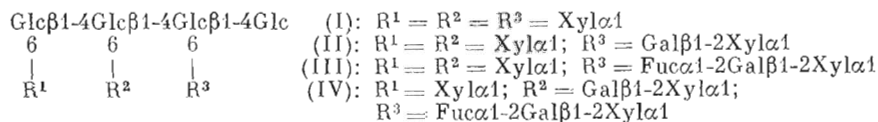
* Gal, Glc и Xyl — D-конфигурации, Fuc — L.

** Получен из 1-О-ацетил-2,3,4-три-О-бензил-D-ксилопиранозы по методике, аналогичной получению 2,3,4-три-О-бензил-α-L-фукопиранозилбромид [6].

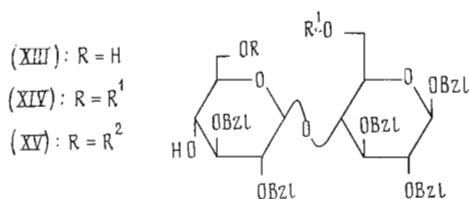
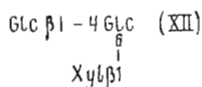
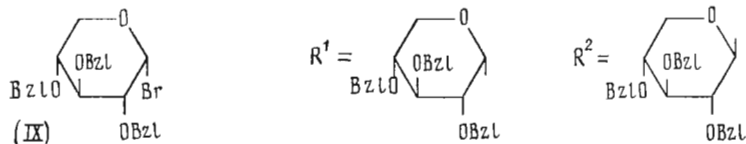
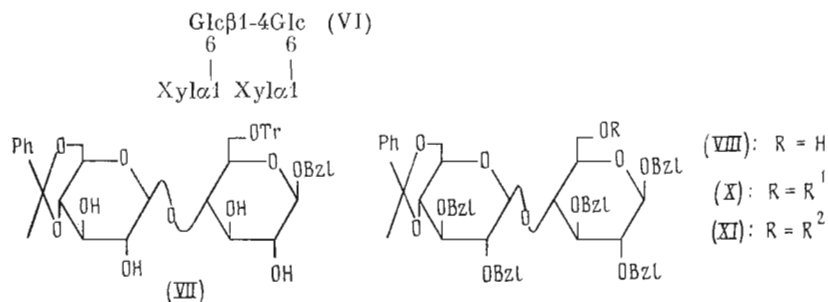
Спектры ¹³C-ЯМР свободных олигосахаридов

Остаток моно-сахарида	C-1	C-2	C-3	C-4	C-5	C-6
Xylα1-6'Glcβ1-4(Xylα1-6)Glc (VI)						
Xylα1-6'	99,92	73,09	74,66 ^a	70,98 ^b	62,86 ^c	—
-6-Glcβ1-	104,28	74,76 ^a	77,22	71,24 ^b	75,91	67,78
Xylα1-6	100,47	73,09	74,66 ^a	71,05 ^b	63,17 ^c	—
-4,6Glcα	100,38	73,09	74,66 ^a	71,05 ^b	63,17 ^c	—
β	93,38	72,71	74,76 ^a	81,20	72,92	68,02
	97,31	74,94	75,91	80,93	75,37	67,78
Xylβ1-6'Glcβ1-4(Xylα1-6)Glc (XVI)						
Xylβ1-6'	104,90	74,39 ^a	76,99	70,60 ^b	66,52	—
-6Glcβ1-	104,04	74,51 ^a	76,78	70,94 ^b	76,21	70,25
Xylα1-6	100,24	72,88	74,38 ^a	70,76 ^b	62,95	—
-4,6Glcα	100,15	72,88	74,38 ^a	70,76 ^b	62,95	—
β	93,18	72,45	74,74 ^a	80,93	72,86	67,76 ^c
	97,10	74,39 ^a	75,78	80,63	75,13	67,59 ^c
Glcβ1-4(Xylβ1-6)Glc (XII)						
Glcβ1-4	103,92	74,38	77,20 ^a	70,76	77,04 ^a	62,15
Xylβ1-6	104,77	74,64	77,40 ^a	71,05	66,65	—
-4,6Glcα	93,37	72,73 ^c	72,74 ^c	79,86	70,40	69,30
β	97,38	75,03 ^d	75,32 ^d	79,86	75,68	69,16

Примечание. Сигналы, отмеченные одинаковыми буквенными индексами, можно поменять местами.



Fucα1-2Galβ1-2Xylα1-6Glcβ1-4Glc (V)



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

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. York W. S., Darvill A. G., Albersheim P. // *Plant Physiol.* 1984. V. 75. P. 295—297.
2. York W. S., Daves J. E., van Halbeek H., Darvill A. G., Albersheim P., Tiller P. R., Dell A. // *Carbohydr. Res.* 1988. V. 173. № 1. P. 113—132.
3. McDougall G. J., Fry S. C. // *Plant Physiol.* 1989. V. 89. P. 883—887.
4. McDougall G. J., Fry S. C. // *J. Exp. Bot.* 1989. V. 40. № 211. P. 233—238.
5. Торгов В. И., Нечаев О. А., Усов А. И., Шибеев В. Н. // *Биоорг. химия.* 1990. Т. 16. № 6. С. 854—857.
6. Nashed M. A., Anderson L. // *Carbohydr. Res.* 1983. V. 114. № 1. P. 53—61.

Поступило в редакцию
1.XI.1990

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

THE SYNTHESIS OF A PLANT XYLOGLUCAN FRAGMENT — THE TETRASACCHARIDE $\text{Xyl}\alpha 1\text{-6Glc}\beta 1\text{-4}(\text{Xyl}\alpha 1\text{-6})\text{Glc}$ AND ITS TRI- AND TETRASACCHARIDE ANALOGUES

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

A fragment of the plant xyloglucan, the tetrasaccharide $\text{Xyl}\alpha 1\text{-6Glc}\beta 1\text{-4}(\text{Xyl}\alpha 1\text{-6})\text{Glc}$, and its tri- and tetrasaccharide analogues $\text{Glc}\beta 1\text{-4}(\text{Xyl}\beta 1\text{-6})\text{Glc}$ and $\text{Xyl}\beta 1\text{-6}'\text{Glc}\beta 1\text{-4}(\text{Xyl}\alpha 1\text{-6})\text{Glc}$ have been synthesized. The structure of the oligosaccharides was proved by means of ^1H and ^{13}C NMR spectral data.