

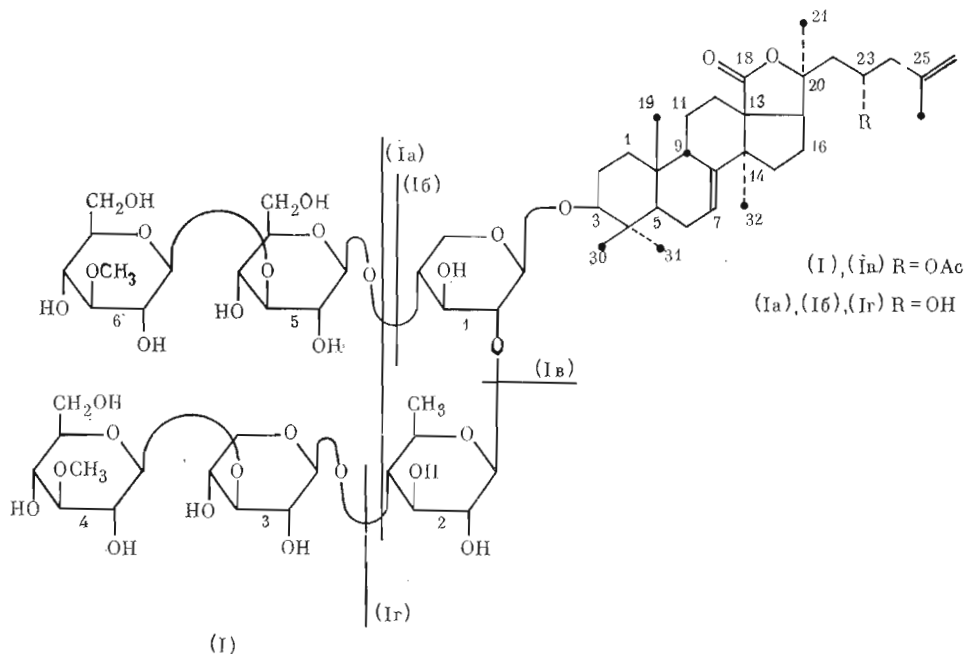


УДК 547.996.02:543.422.25:577.114.5:593.96

ИЗУЧЕНИЕ СТРУКТУРЫ ГЛИКОЗИДОВ ГОЛОТУРИЙ
МЕТОДОМ СПЕКТРОСКОПИИ ^{13}C -ЯМРКалиновский А. И., Мальцев И. И., Антонов А. С.,
Стоник В. А.Тихоокеанский институт биоорганической химии ДВНЦ
Академии наук СССР, Владивосток

Изучены спектры ^{13}C -ЯМР ряда гликозидов голотурий: биозидов, тетрозидов, гексозидов и их прогенинов, содержащих *D*-глюкозу, *D*-ксилозу, *D*-хиновоюзу, 3-*O*-метил-*D*-глюкозу, 3-*O*-метил-*D*-ксилозу с β -конфигурацией всех гликозидных связей. Показано, что спектры ^{13}C -ЯМР могут быть широко использованы для предсказания и в ряде случаев для установления структур новых гликозидов.

В работе [1] нами были изучены спектры ^{13}C -ЯМР генинов, выделяемых при кислотном гидролизе гликозидов голотурий, и тем самым заложена основа для определения структуры агликонов по спектрам самих гликозидов. Поэтому в данной работе основное внимание будет сосредоточено на изучении спектров ^{13}C -ЯМР углеводных цепей гликозидов. Известно, что моносахаридный состав углеводных цепей гликозидов голотурий весьма ограничен и включает в себя *D*-глюкозу, 3-*O*-метил-*D*-глюкозу, *D*-ксилозу и *D*-хиновоюзу (6-дезоксиглюкозу). Следовательно, подробно изучив спектр ^{13}C -ЯМР одного достаточно сложного гликозида, можно было надеяться на этой основе расшифровать спектры широкого набора гликозидов. В качестве такого модельного гликозида нами был выбран астихопозид С из голотурии *Astichopus multifidus* (I), структура которого устанавливалась независимо химическими методами. Структуры остальных гликозидов были предсказаны на основании анализа их спектров ^{13}C -ЯМР, а затем получили химическое подтверждение.



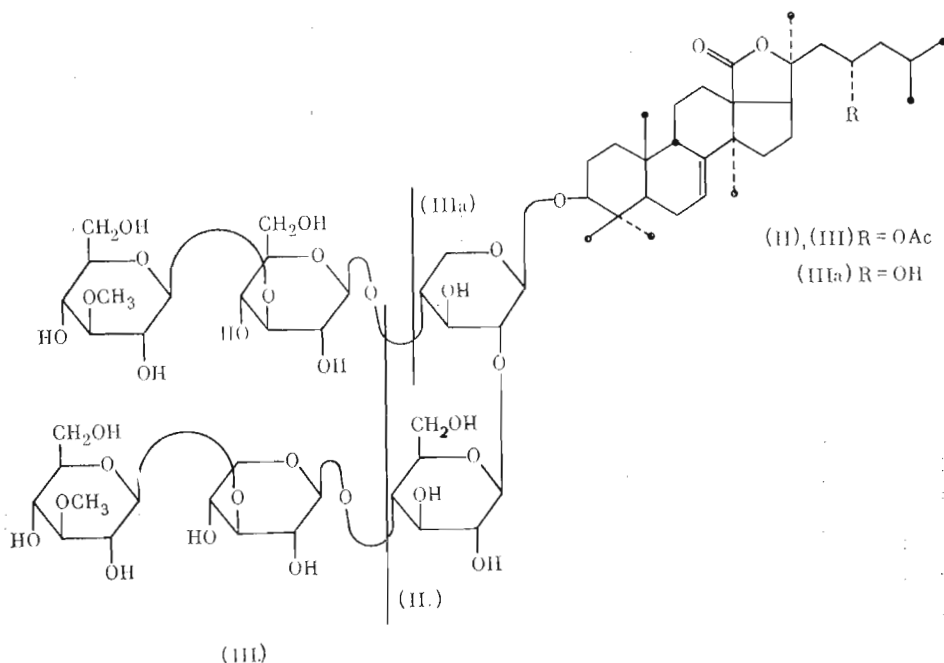
Спектры ^{13}C -ЯМР (δ , м. д.) астихопозиды (I) и прогенинов (Ia) – (Iг)

АТОМ*						АТОМ*				АТОМ		
	(I)	(Ia)	(Iб)	(Iв)	(Iг)		(I)	(Iв)	(Iг)		(I)	(Iг)
C ₁ ¹	105,3	105,5	105,4	106,9	105,1	C ₁ ⁵	102,8	103,1	102,9	C ₁₁	23,0	23,2
C ₂ ¹	83,1	83,6	83,9	75,1	83,1	C ₂ ⁵	73,2 ^{3*}	73,2	73,0 ^{2*}	C ₁₂	30,6	31,0
C ₃ ¹	75,4 ^{2*}	77,8	77,9	76,2	75,6	C ₃ ⁵	88,1	88,1	88,2	C ₁₃	58,7	58,9
C ₄ ¹	78,1	70,8	70,8	78,2	77,7	C ₄ ⁵	69,9	70,0	69,9	C ₁₄	51,4	51,5
C ₅ ¹	64,0	66,5	66,5	64,4	63,9	C ₅ ⁵	78,1	78,2	78,1	C ₁₅	34,5	34,6
C ₁ ²	105,4	106,0	105,4	73,3 ^{2*}	105,9	C ₆ ⁵	62,4	62,4	62,3	C ₁₆	24,8	24,9
C ₂ ²	76,4 ^{2*}	76,7	76,4	18,4	76,6	C ₁ ⁶	105,4 ^{4*}	105,5	105,5	C ₁₇	54,5	54,1
C ₃ ²	75,5 ^{2*}	77,8	75,6		77,7	C ₂ ⁶	74,9	75,1	75,0	C ₁₈	179,7	179,9
C ₄ ²	85,8	76,9	85,9		76,9	C ₃ ⁶	87,7	87,8	87,7	C ₁₉	24,0	24,1
C ₅ ²	71,7	73,4	71,7			C ₄ ⁶	70,8	70,8	70,7	C ₂₀	83,2	84,7
C ₆ ²	18,0	18,4	18,1			C ₅ ⁶	78,1	78,2	78,1	C ₂₁	27,0	28,1
C ₁ ³	104,8		104,9			C ₆ ⁶	62,4	62,4	62,3	C ₂₂	43,3	46,5
C ₂ ³	72,9 ^{3*}		73,4			OMe	60,4	60,6	60,4	C ₂₃	68,3	66,2
C ₃ ³	87,7		87,7			C ₁	36,4		36,4	C ₂₄	44,6	48,5
C ₄ ³	69,0		69,1			C ₂	27,1		27,3	C ₂₅	141,6	143,4
C ₅ ³	66,4		66,5			C ₃	89,2		89,4	C ₂₆	114,3	113,2
C ₁ ⁴	105,3 ^{4*}		105,1			C ₄	39,6		39,7	C ₂₇	22,3	23,0
C ₂ ⁴	74,9		74,9			C ₅	48,4		48,5	C ₃₀	17,4	17,5
C ₃ ⁴	87,7		87,7			C ₆	23,5		23,5	C ₃₁	28,9	28,9
C ₄ ⁴	70,8		70,8			C ₇	120,0		120,0	C ₃₂	30,9	31,0
C ₅ ⁴	78,1		78,1			C ₈	146,8		147,0	OAc	170,1	
C ₆ ⁴	62,4		62,4			C ₉	47,3		47,5		21,1	
OMe	60,4		60,6			C ₁₀	35,7		35,8			

* Нижний индекс — номер атома, верхний индекс — номер углеводного остатка.
^{2*}, ^{3*}, ^{4*} Отнесение сигналов неоднозначное.

Спектр ^{13}C -ЯМР астихопозиды (I) был расшифрован с помощью спектров его прогенинов (Ia)–(Iг) (табл. 1). Сигналы в спектре прогенина (Ia) относили, используя спектры метил- β -D-ксилопиранозиды и метил- β -D-хиновопиранозиды, снятые в $\text{C}_5\text{D}_5\text{N}$ [2], и величины α - и β -эффектов замещения из спектра метил- β -D-ксилопиранозил-(1→2)- β -D-ксилопиранозиды [3]. Значения химических сдвигов для углеродов первого ксилозного остатка и 3-O-метилглюкозного остатка (4) в спектре прогенина (Iб) взяли соответственно из спектра прогенина (Ia) и работы [4]. Для химических сдвигов C_2^3 , C_3^3 и C_4^3 приняли значения 73,4; 87,7 и 69,1 м.д. соответственно, исходя из рассчитанных (74,1; 86,3 и 69,4 м.д.) по величинам β (-0,5, -1,5 м.д.)- и α (8,2 м.д.)-эффектов из спектра метил- β -D-ксилопиранозил-(1→3)- β -D-ксилопиранозиды [3]. Оставшиеся значения химических сдвигов в спектре (Iб) хорошо согласуются со значениями для 4-O-замещенного β -хиновопиранозиды: 105,5; 76,7; 76,6; 85,8; 71,8; 18,4 м.д., рассчитанными из спектра метил- β -D-хиновопиранозиды с помощью величин β - и α -эффектов (-1,2; -1,6; 8,9 м.д.), взятых из спектра β -мальтозы [4]. Химические сдвиги 106,9; 75,1; 76,2; 78,2; 64,4 м.д. приписали углеродным атомам ксилозного остатка прогенина (Iв), исходя из зна-

чений 106,0; 74,6; 76,1; 78,1; 64,8 м.д., вычисленных на основе данных работы [3]. При определении химических сдвигов углеродов глюкозного остатка прогенина учитывали помимо вышеприведенных β - и α -эффектов сдвиг C_1^5 на -2 м.д., характерный для присоединения по С4-положению ксилозы [3]. При отнесении сигналов углеродов ксилозного остатка в спектре прогенина (Iг) использовали данные спектра ^{13}C -ЯМР метил-2,4-ди-О-(β -D-ксилопиранозил)- β -D-ксилопиранозида [3]. Затем отнесли сигналы углеводной части в спектре астихопозиды (I) (табл. 1).



Отнесение сигналов в спектре углеводной части гликозида (II) (стихопозиды В) (табл. 2) проводили по результатам отнесения в спектре прогенина (Iа) и β -D-гликопиранозил-(1 \rightarrow 2)- β -D-гликопиранозного фрагмента в спектре сапонина даммаранового типа из работы [5]. Сигналы углеводной части гликозида (III) (стихопозиды D) относили после предварительной расшифровки сигналов в спектре его прогенина (IIIа). Этот прогенин отличается от прогенина (Iб) заменой хиновозного остатка (2) на глюкозный. Химические сдвиги углеродов этого остатка были вычислены из значений для глюкозного остатка в спектре стихопозиды В(II) с учетом сдвигов сигналов хиновозного остатка в спектре прогенина (Iб) по сравнению с их положением в спектре прогенина (Iа). Полученные таким образом значения 76,2; 75,7; 81,0 и 76,1 м.д. для C_2^2 , C_3^2 , C_4^2 и C_5^2

соответственно практически совпадали с экспериментальными. Сигналы в спектре ^{13}C -ЯМР стихопозиды E(IV) относили, используя данные по спектрам прогенинов (IVа) и (IVб), отнесение сигналов в которых было сделано на основе данных работ [3] и вышеприведенных данных.

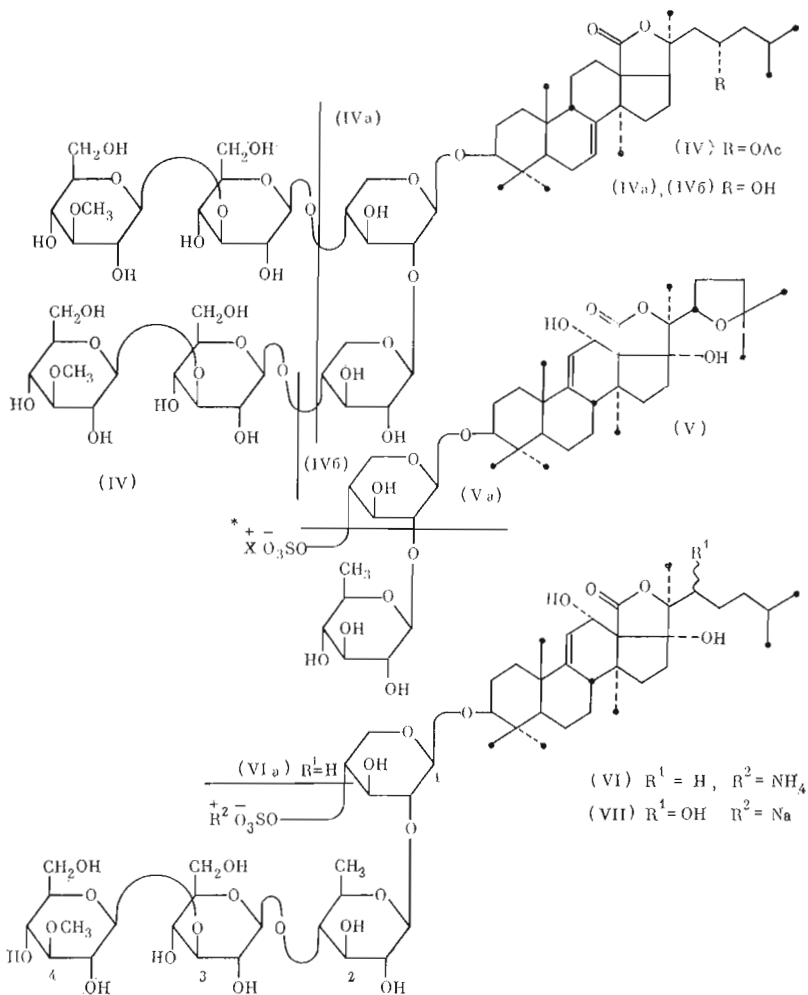
Китагавой и сотр. [2] опубликован спектр ^{13}C -ЯМР голотурин А из *Holothuria leucospilota*, структура углеводной части которого совпадает с углеводной частью голотурин А₂(VI). Значения химических сдвигов сигналов C_4^3 (70,9) и C_4^4 (70,0 м.д.) в опубликованном спектре [2], по нашему мнению, следует поменять местами. В самом деле, углеводная часть десульфатированного голотурин А отличается от углеводной части прогенина (Iб) заменой ксилозного остатка (3) на глюкозный. Рассчитывая химические сдвиги как в случае прогенина (Iб), получаем для химического сдвига C_4^3 значение 69,8 м.д. (ср. табл. 3).

Спектры ^{13}C -ЯМР (δ , м. д.) стихопозидов (II) – (IV) и их прогенинов (IIIa), (IVa), (IVб)

АТОМ	(II)	(III)	(IIIa)	(IV) *	(IVб)	(IVa) ^{2*}	АТОМ	(III)	(IIIa)	(IV)*	(IVб)
C ₁ ¹	105,5	105,3	105,4	103,7	105,1	105,7	C ₆ ⁶	78,1		76,8 ^{3*}	78,1
C ₂ ¹	82,9	82,8	83,5	81,5	83,0	84,0	C ₆ ⁶	62,4		60,9	62,5
C ₃ ¹	77,8	75,6	77,7	74,5	75,6	78,2	OMe	60,5		59,8	60,5
C ₄ ¹	70,8	78,1	70,9	76,5	77,9	71,0	C ₁	36,4	36,4	35,7	
C ₅ ¹	66,4	64,0	66,4	62,9	64,1	66,9	C ₂	27,1	27,2	26,8	
C ₁ ²	105,9	105,4	105,5 ^{3*}	104,5	106,6	107,1	C ₃	89,3	89,2	88,5	
C ₂ ²	76,5	76,3 ^{3*}	76,4 ^{4*}	74,5	76,2	76,7	C ₄	39,6	39,6	—	
C ₃ ²	77,9	75,6 ^{3*}	75,8 ^{4*}	74,5	78,1	78,2	C ₅	48,4	48,6	47,3	
C ₄ ²	72,0	80,9	80,9	77,1	71,0	71,2	C ₆	23,4	23,5	22,6	
C ₅ ²	77,8	76,3	76,4	63,4	67,2	67,6	C ₇	120,0	120,0	119,2	
C ₆ ²	63,0	62,4	61,6				C ₈	146,7	146,9	146,2	
C ₁ ³		104,9	104,7	100,9			C ₉	47,6	47,6	46,8	
C ₂ ³		73,3 ^{4*}	73,4	72,1			C ₁₀	35,7	35,8	35,0	
C ₃ ³		87,7	87,8	87,0			C ₁₁	23,0	23,1	22,2	
C ₄ ³		69,1	69,1	68,6			C ₁₂	30,6	31,0	29,7	
C ₆ ³		66,4	66,5	76,5 ^{3*}			C ₁₃	58,7	58,8	57,8	
C ₆ ³				60,9			C ₁₄	51,4	51,5	50,8	
C ₁ ⁴		105,3 ^{5*}	105,1 ^{3*}	103,7			C ₁₅	34,4	34,5	33,8	
C ₂ ⁴		75,0	75,0	73,5			C ₁₆	25,0	25,3	24,5	
C ₃ ⁴		87,7	87,8	85,9			C ₁₇	54,5	54,1	53,5	
C ₄ ⁴		70,8	70,9	69,4			C ₁₈	179,6	180,0	179,5	
C ₅ ⁴		78,1	78,1	76,8 ^{3*}			C ₁₉	24,0	24,0	24,1	
C ₆ ⁴		62,4	62,4	60,9			C ₂₀	82,9	84,7	83,1	
OMe		60,5	60,6	59,8			C ₂₁	27,1	28,0	26,6	
C ₁ ⁵		102,9		101,2	103,1		C ₂₂	44,3	47,6	43,2	
C ₂ ⁵		73,0 ^{4*}		72,1	73,1		C ₂₃	68,7	65,8	67,8	
C ₃ ⁵		88,1		87,0	88,2		C ₂₄	45,5	49,3	44,7	
C ₄ ⁵		69,9		68,6	70,0		C ₂₅	24,8	24,8	23,7	
C ₅ ⁵		78,1		76,5 ^{3*}	78,1		C ₂₆	23,1	23,8	22,8	
C ₆ ⁵		62,4		60,9	62,4		C ₂₇	22,3	22,3	22,0	
C ₁ ⁶		105,4 ^{5*}		103,7	105,4		C ₃₀	17,4	17,1	17,0	
C ₂ ⁶		75,0		73,5	75,1		C ₃₁	29,0	28,7	28,5	
C ₃ ⁶	87,7		85,9	87,8			C ₃₂	30,9	31,0	30,9	
C ₄ ⁶	87,7		69,4	71,0			OAc	170,6 21,3		17,3 21,3	

* Растворитель — CD₃SOCD₃, 25°C, δ 39,6 м. д.2* Растворитель — C₆D₆N, 25° С.

3*, 4*, 5* Отнесение сигналов неоднозначное.



* Природа катиона не установлена.

Углеводная часть десульфатированного кукумариозида G_1 (VIIIa) отличается от углеводной части десульфатированного голотурина A_2 (VIa) тем, что в ней 3-О-метилгликозный остаток замещен на 3-О-метилксилозный. В гликозиде (IX) сахара 1—4 такие же, как в голотурине A_2 (VIa). В соответствии с этим спектр ^{13}C -ЯМР производного (VIIIa) получается из спектра (VIa) заменой сигналов 3-О-метилгликозного остатка сигналами 3-О-метил- β -ксилозида и спектр углеводной части (X) — из спектра (I) заменой сигналов моносахарида 3 на соответствующие сигналы из спектра (VIa).

Отнесение сигналов аномерных углеродов в спектрах соединений (Ia) — (Iв), (II), (IIIa), (IVa), (IVб), (VIa) проводили селективной развязкой от протонов (см. «Экспериментальную часть»). В спектрах остальных гликозидов значения сигналов аномерных углеродов приписаны с учетом полученных при этом данных. Из этих данных и спектра прогенина (Va) (табл. 1—3) видно, что при замещении ксилозного остатка в положение C2 β -эффект на C_1^1 равен $\sim -1,5$ м.д. В связи с этим следует поменять местами значения химических сдвигов C_1^1 и C_1^2 для β -D-хиновопиранозил-(1 \rightarrow 2)- β -D-ксилопиранозида в работах [6, 7] и для β -D-ксилопиранозил(1 \rightarrow 2)- β -D-ксилопиранозида в работах [3, 8].

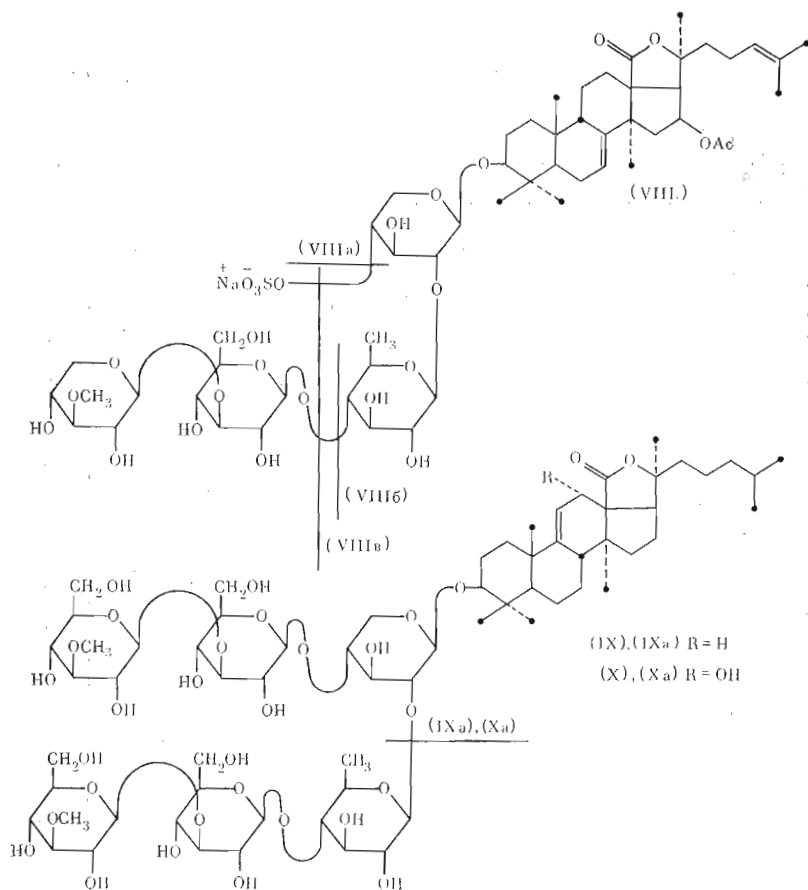
Сигналы агликоновых частей гликозидов относили, руководствуясь данными работы [1]. В работе [2] приведено отнесение сигналов аглико-

Спектры ^{13}C -ЯМР (δ , м. д.) голотуринов В(V), А(VI, VII), прогенина (Va), кукумариозида (VIII) и их десульфатированных производных (VIa), (VIIa)

АТОМ	(V)	(Va)	(VI)	(VIa)	(VII)	(VIII) *	(VIIIa)	АТОМ	(V)	(VI)	(VII)	(VIII) *	(VIIIa)
C_1^1	104,9	107,0	105,1	105,4		104,0	105,5	C_5	53,0	53,0	53,0	47,8	48,5
C_2^1	82,9	75,1	83,0	83,9		81,9	84,2	C_6	21,3	21,1	21,3	23,2	23,5
C_3^1	76,6	78,1	76,2	77,8		75,3 ^{2*}	77,9	C_7	28,4	28,4	28,0	120,0	120,5
C_4^1	75,1	71,2	75,3	70,8		74,7 ^{2*}	70,9	C_8	41,0	41,0	41,1	145,6	145,9
C_5^1	63,9	66,7	64,1	66,5		63,3	66,6	C_9	153,8	154,1	153,9	47,1	47,3
C_6^1	105,5		105,2	105,4		104,0	105,5	C_{10}	39,8 ^{2*}	39,8 ^{3*}	39,8 ^{2*}	35,3	35,8
C_7^2	76,3		76,2 ^{2*}	76,3 ^{2*}		75,3 ^{2*}	76,4 ^{2*}	C_{11}	115,6	115,7	115,5	22,3	22,7
C_8^2	77,5		75,6 ^{2*}	75,9 ^{2*}		75,0 ^{2*}	76,0 ^{2*}	C_{12}	71,7	71,7	71,7	31,4	31,7
C_9^2	76,6		87,1	87,1		86,0	87,2	C_{13}	59,1	58,8	59,5	59,2	59,5
C_{10}^2	73,2		71,7	71,7		70,9	71,7	C_{14}	45,9	46,4	46,1	47,3	47,6
C_{11}^2	18,4		18,1	18,1		17,8	18,2	C_{15}	36,6 ^{3*}	36,7 ^{4*}	36,5 ^{3*}	43,6	43,8
C_{12}^2			104,6	104,6		103,3	104,8	C_{16}	35,7 ^{3*}	35,8 ^{4*}	35,8 ^{3*}	74,7	75,1
C_{13}^2			73,8	73,8		73,2	73,9	C_{17}	89,8	89,4	90,2	54,8	55,0
C_{14}^2			88,2	88,3		86,1	87,6	C_{18}	174,3	174,6	174,5	179,8	179,2
C_{15}^2			69,9	69,9		68,8	70,0	C_{19}	22,5	22,6	22,7	23,9	24,0
C_{16}^2			77,7	77,8		76,6	77,9	C_{20}	36,6	37,1	37,1	85,4	84,9
C_{17}^2			62,4	62,4		61,4	62,4	C_{21}	18,9	22,9	19,2	28,4	28,4
C_{18}^2			105,4	105,4		104,6	106,1	C_{22}	80,8	38,9	75,3	38,6	38,8
C_{19}^2			74,9	74,9		73,5	74,6	C_{23}	28,3	22,2	30,8	23,2	23,8
C_{20}^2			87,7	87,7		86,1	87,6	C_{24}	38,6	39,8	36,5	123,0	124,5
C_{21}^2			70,8	70,8		69,2	69,9	C_{25}	81,4	27,9	28,4	131,9	132,3
C_{22}^2			78,1	78,2		66,0	67,1	C_{26}	28,7	22,6	22,9	25,7	25,5
C_{23}^2			62,4	62,4				C_{27}	27,5	22,6	22,7	17,8	17,7
OMe			60,5	60,5		60,0	60,4	C_{30}	16,7	16,8	16,8	17,2	17,4
C_1	36,6		36,5		36,6	35,8	36,3	C_{31}	28,2	28,2	28,4	28,7	28,9
C_2	27,0		27,0		27,4	26,8	27,3	C_{32}	20,3	20,0	20,3	32,4	32,2
C_3	88,7		88,6		88,6	88,9	89,4	OAc				170,2	170,0
C_4	40,0 ^{2*}		40,3 ^{3*}		40,0 ^{2*}	39,2	39,7					21,3	21,1

* Растворитель — CD_3SOCD_3 , 60°C , δ 39,6 м. д.^{2*}, ^{3*}, ^{4*} Отнесение сигналов неоднозначное.

новой части голотурина А, идентичной по структуре агликоновой части голотурина В(V). Между опубликованными данными и данными нашей работы (табл. 3) имеются расхождения в отнесении сигналов углеродов C_1 , C_{15} , C_{16} , C_{19} , C_{21} , C_{23} , C_{24} , C_{27} , C_{31} , C_{32} . Положения сигналов всех метильных групп в спектре ^{13}C -ЯМР агликоновой части гликозида (VI) были определены нами селективной развязкой от протонов. Таким же образом одновременно были определены положения сигналов C_{32} и C_{21} в спектре (V) [6]. Сравнивая агликоновые части спектров (VI) и (V), получаем для химических сдвигов атомов C_{32} , C_{19} , C_{31} и C_{21} значения: 20,3; 22,5; 28,1 и 18,8 м.д. (21,2; 18,8; 27,4 и 22,5 м.д. соответственно в работе [2]). Отнесение сигналов C_1 , C_{15} , C_{16} , C_{32} , C_{24} , C_{27} описано



в работе [1] для $3\beta,17\alpha$ -диокси-22,25-оксидо-голоста-7,9(11)-диена и справедливо для агликона голотурина (V). Таким образом, сделанные в работе [2] отнесения вышеприведенных сигналов, по-видимому, ошибочны.

Рассмотрение структур гликозидов голотурий, приведенных в данной работе и опубликованных в литературе, показывает, что кроме стандартного моносахаридного состава и β -конфигурации гликозидных связей они обладают и другими особенностями, одна из которых заключается в том, что во всех случаях углеводная цепь привязана к агликону через *D*-ксилозу. Это обстоятельство позволяет в ряде случаев применять метод ^{13}C -ЯМР для установления структуры углеводной цепи, ограничиваясь при этом минимальными химическими процедурами. Так, из кукумариозида G_1 (VIII) был получен прогенин (VIIIб). Спектры ^{13}C -ЯМР прогенина и его десульфатированного аналога (VIIIв) однозначно определяют структуру прогенина [6]. Способ соединения оставшихся звеньев углеводной цепи устанавливается по спектру десульфатированного кукумариозида также однозначно. Из гликозидов (IX) и (X) методом распада по Смуту получили прогенины (IXа) и (Xа), структура углеводной цепи которых ранее изучалась и однозначно определяется их спектрами ^{13}C -ЯМР (табл. 4). Тип замещения в хиновозном остатке идентифицируется по химическим сдвигам C_1^2 и C_4^2 (или C_2^2). При замещении по C_1^2 химический сдвиг C_1^2 имел бы значение между 103 и 104 м.д., а химический сдвиг C_2^2 не превышал 86 м.д. Таким образом, анализ спектров самих гликозидов приводит к однозначной достройке их углеводной цепи.

Спектры ^{13}C -ЯМР бивиттозидов (IX), (X) и 3-О-метил- β -метил-*D*-ксилопиранозида (XI)

Атом	(IX)	Атом	(IX)	Атом	(IX)	(X)	Атом	(IX)	(X)	Атом	(XI)
C_1^1	105,2	C_1^4	105,5	C_6^6	62,5		C_{16}	24,5	24,2	C_1	106,1
C_2^1	83,3	C_2^4	75,1	OMe	60,6		C_{17}	51,9	47,0	C_2	74,0
C_3^1	75,9 *	C_3^4	87,8	C_1	36,7	36,5	C_{18}	177,0	177,2	C_3	87,7
C_4^1	78,2	C_4^4	70,9	C_2	26,9	26,9	C_{19}	22,2	22,5	C_4	70,2
C_5^1	64,1	C_5^4	78,2	C_3	88,8	88,6	C_{20}	84,0	84,9	C_5	66,7
C_1^2	105,5	C_6^4	62,5	C_4	39,8	39,8	C_{21}	26,9	26,4	OMe	60,4
C_2^2	76,4 *	C_1^5	102,9	C_5	53,2	53,0	C_{22}	39,5	39,6		56,4
C_3^2	75,9 *	C_2^5	73,3	C_6	21,4	21,3	C_{23}	22,2	22,1	C_1^{**}	104,6
C_4^2	87,1	C_3^5	88,2	C_7	28,3	28,8	C_{24}	39,5	39,6	C_2	72,5
C_5^2	71,8	C_4^5	70,1	C_8	40,1	40,2	C_{25}	27,9	27,9	C_3	86,2
C_6^2	18,3	C_5^5	78,2	C_9	151,5	153,2	C_{26}	22,5	22,5	C_4	69,0
C_1^3	104,7	C_6^5	62,5	C_{10}	39,8	39,6	C_{27}	22,5	22,5	C_5	65,5
C_2^3	73,9	C_1^6	105,5	C_{11}	111,3	116,0	C_{30}	16,8	16,8	OMe	59,6
C_3^3	88,2	C_2^6	75,1	C_{12}	33,5	68,4	C_{31}	28,3	28,3		55,8
C_4^3	70,1	C_3^6	87,8	C_{13}	58,3	64,1	C_{32}	19,9	21,8		
C_5^3	77,8	C_4^6	70,9	C_{14}	47,4	46,6					
C_6^3	62,5	C_5^6	78,2	C_{15}	36,1	37,1					

* Отнесение сигналов неоднозначное.

** Растворитель — CD_3SOCD_3 , 60°C , δ 39,6 м. д.

Экспериментальная часть

Спектры ^{13}C -ЯМР снимали на приборе НХ 90Е Bruker в $\text{C}_5\text{D}_5\text{N}$ при 60°C . Химические сдвиги измерены в миллионных долях относительно тетраметилсилана. Астихопозид С(I) — т.пл. $248\text{--}250^\circ\text{C}$, $[\alpha]_D^{20} -45,7^\circ$ (c 0,45; пиридин) — выделен из голотурии *A. multifidus* [7]; стихопозиды В(II), т.пл. $210\text{--}222^\circ\text{C}$, $[\alpha]_D^{22} -39,4^\circ$ (c 0,95; пиридин), D(III), т.пл. $263\text{--}265^\circ\text{C}$, $[\alpha]_D^{22} -41,3^\circ$ (c 0,45; пиридин) [9, 10], E(IV), т.пл. $214\text{--}215^\circ\text{C}$, $[\alpha]_D^{20} -48,8^\circ$ (c 0,45; диметилсульфоксид), — из голотурии *Stichopus chloronotus* [8]; голотурины В(V), т.пл. $216\text{--}218^\circ\text{C}$, $[\alpha]_D^{25} -34^\circ$ (c 0,25; пиридин), Λ_2 (VI), т.пл. $242\text{--}244^\circ\text{C}$, $[\alpha]_D^{25} -12,4^\circ$ (c 0,01; пиридин), — из голотурии *H. edulis* [11, 12]; голотурия Λ_1 (VII), т.пл. $263\text{--}264^\circ\text{C}$, $[\alpha]_D^{20} -9,22^\circ$ (c 0,03; спирт) — из *H. floridana* [13]; кукумариозид G_1 , т.пл. $216\text{--}218^\circ\text{C}$, $[\alpha]_D^{20} -38,8^\circ$ (c 0,5; спирт — вода, 1:1) — из голотурии *Cucumaria fraudatrix* *; бивиттозиды (IX), т.пл. $216\text{--}218^\circ\text{C}$, (X), т.пл. $231\text{--}233^\circ\text{C}$, — из голотурии *Bohadschia argus* [14].

Спектры ПМР (растворитель — $\text{C}_5\text{D}_5\text{N}$, химические сдвиги измерены в миллионных долях относительно тетраметилсилана, спектрометр ЯМР WM-250 Bruker): VI (19-CH_3 1,39, 21-CH_3 1,77, $26,27\text{-CH}_3$ 0,86, 30-CH_3 1,13, 31-CH_3 1,28, 32-CH_3 1,68), Va (H_1^1 4,84), Ia (H_1^1 4,83,

* См. статью Афиятуллова Ш. Ш., Стоника В. А., Елякова Г. Б. в одном из ближайших номеров журнала «Химия природн. соед.».

$H_1^2 5,21$), $I_6(H_1^1 4,85, H_1^2 5,24, H_1^3 4,84, H_1^4 5,34)$, $I_в(H_1^1 4,77, H_1^5 5,07, H_1^6 5,31)$, $II(H_1^1 4,81, H_1^2 5,30)$, $III_а(H_1^1 4,87, H_1^2 5,28, H_1^3 5,14, H_1^4 5,30)$, $IV_а(H_1^1 4,87, H_1^2 5,25)$, $IV_б(H_1^1 4,81, H_1^2 5,22, H_1^5 5,02, H_1^6 5,30)$, $VI_а(H_1^1 4,80, H_1^2 5,19, H_1^3 4,93, H_1^4 5,33)$. Отнесение сигналов аномерных протонов H_1 в спектрах соединений (Iа) и (II) проводили путем регистрации характерных сигналов ЯЭО протонов H_5 при облучении H_1 . Полученные при этом результаты, а также факт сужения линий H_1 от начала углеводной цепи к ее периферии были использованы при отнесении сигналов H_1 в спектрах остальных гликозидов.

ЛИТЕРАТУРА

1. Калиновский А. И., Шарыпов В. Ф., Афиятуллоев Ш. Ш., Кузнецова Т. А., Стоник В. А., Еляков Г. Б. Биоорганич. химия, 1983, т. 9, № 11, с. 1558–1564.
2. Kitagawa I., Nishino T., Kuogoku Y. Tetrahedron Lett., 1979, № 16, p. 1419–1422.
3. Kovac P., Hirsch J., Shashkov A. S., Usov A. I., Yarotsky S. V. Carbohydr. Res., 1980, v. 85, № 2, p. 177–185.
4. Usui T., Yamaoka N., Natsuda K., Sugiyama H., Tuzimura K., Selo S. J. Chem. Soc. Perkin Trans. I, 1973, p. 2425–2432.
5. Tanaka O., Yahara S. Phytochemistry, 1978, v. 17, № 8, p. 1353–1358.
6. Kitagawa I., Nishino T., Matsuno T., Akatsu T., Kuogoku Y. Tetrahedron Lett., 1978, № 11, p. 985–988.
7. Мальцев И. И., Стоник В. А., Калиновский А. И., Еляков Г. Б. Химия природн. соед., 1982, № 2, с. 194–199.
8. Мальцев И. И., Стоник В. А., Калиновский А. И. Химия природн. соед., 1983, № 3, с. 308–312.
9. Шарыпов В. Ф., Чумак А. А., Стоник В. А., Еляков Г. Б. Химия природн. соед., 1981, № 2, с. 181–184.
10. Стоник В. А., Мальцев И. И., Калиновский А. И., Еляков Г. Б. Химия природн. соед., 1982, № 2, с. 200–204.
11. Калинин В. И., Стоник В. А., Авиллов С. А., Еляков Г. Б. Химия природн. соед., 1981, № 3, с. 403–404.
12. Калинин В. И., Стоник В. А. Химия природн. соед., 1982, № 2, с. 215–219.
13. Олейникова Г. К., Кузнецова Т. А., Иванова Н. С., Калиновский А. И., Ровных Н. В., Еляков Г. Б. Химия природн. соед., 1982, № 4, с. 464–469.
14. Kitagawa I., Kobayashi M., Hori M., Kuogoku Y. Chem. Pharm. Bull., 1981, v. 29, № 1, p. 282–285.

Поступила в редакцию
14.II.1984

^{13}C NMR STUDIES ON CHEMICAL STRUCTURE OF HOLOTHURIAN GLYCOSIDES

KALINOVSKY A. I., MALTSEV I. I., ANTONOV A. S., STONIK V. A.

*Pacific Institute of Bioorganic Chemistry, Far East Science Center,
Academy of Sciences of the USSR, Vladivostok*

^{13}C NMR spectra of variety of holothurian glycosides containing *D*-glucose, *D*-xylose, *D*-quinovose, 3-*O*-methyl-*D*-glucose, 3-*O*-methyl-*D*-xylose and having β -configuration of all glycosidic bonds have been analyzed. It has been demonstrated that ^{13}C NMR spectroscopy is a powerful tool for structural analysis of glycosides.