

РЕЗЕРВНЫЕ ГАЛАКТОМАННАНЫ И ГЛЮКОМАННАНЫ СЕМЯН,
ЛУКОВИЦ И КОРНЕВИЩ *

Б. Н. Степаненко

ОГЛАВЛЕНИЕ

1. Введение	626
2. Распространение галактоманнанов и глюкоманнанов в природе.	627
3. Выделение и очистка	627
4. Свойства	628
5. Строение	629
6. Отдельные представители	631
А. Галактоманнаны	631
Б. Глюкоманнаны	636
7. Производные	642
8. Некоторые биохимические вопросы	642
Применение	643

1. ВВЕДЕНИЕ

Подавляющее большинство растений, как известно, содержит в качестве резервных углеводов полисахариды крахмала. Однако установлено, что ряд растений в качестве главного резервного вещества содержит полисахариды фруктозы (сем. Compositae, Gramineae). Другие резервные полисахариды растений долгое время оставались очень мало изученными^{1, 2, 3}. В последние годы успех был достигнут и в изучении этих гетерополисахаридов растений, в первую очередь галактоманнанов и глюкоманнанов. Значительно продвинулась расшифровка строения некоторых ранее известных галакто- и глюкоманнанов, открыт ряд новых представителей этой группы соединений.

Указанные полисахариды весьма интересны как с точки зрения органической химии (в отношении строения и свойств) и сравнительной (эволюционной) биохимии, так и с практической точки зрения: некоторые из них являются пищевыми веществами (особенно в странах Востока), другие вследствие своей высокой вязкости нашли применение в ряде отраслей промышленности (пищевой, фармацевтической, бумажной, табачной и др.).

Необходимо подчеркнуть, что если ряд представителей галакто- и глюкоманнанов широко используется во многих зарубежных странах, особенно в США, то в нашей стране вопросам изыскания и использования этих весьма полезных веществ уделяется мало внимания. В то же время наша Родина с ее богатейшей флорой безусловно могла бы быть обеспечена превосходными эмульгаторами, индустриальными клеями и т. п., в чем испытывают нужду многие отрасли промышленности.

Настоящий обзор охватывает работы по резервным галактоманнанам и глюкоманнанам в основном за период с 1952 г., поскольку более ранние работы были освещены в монографии Уистлера⁴.

* Статья представляет собой переработанный для печати и дополненный доклад автора на I Международном коллоквиуме по биохимии углеводов в Жиф сюр Иветт (Франция) в июле 1960 г.

В последние годы галактоманнанам, имеющим индустриальное значение, был посвящен ряд специальных обзоров⁵⁻⁸, поэтому здесь в отношении названных полисахаридов мы считали возможным обойтись более краткими сведениями.

2. РАСПРОСТРАНЕНИЕ ГАЛАКТОМАННАНОВ И ГЛЮКОМАННАНОВ В ПРИРОДЕ

Галактоманнаны содержатся в значительном количестве в эндосперме семян бобовых (Leguminosae), в меньших количествах — в семенах других растений [пальмовых (Palmaceae) и мареновых (Rubiaceae)⁴]. Глюкоманнаны были давно известны как резервные полисахариды клубней у разновидностей *Amorphophallus* (сем. Araceae)¹, у некоторых представителей орхидных (Orchidaceae)^{9, 10}; в последнее время они были выделены из луковиц некоторых лилейных (Liliaceae) и семян ирисовых (Iridaceae) (см. табл. 1 и 2, стр. 631 и 636). В некоторых случаях эти гетерополисахариды содержатся в растениях наряду с крахмалом (например, в луковицах лилейных), в других случаях они являются, по-видимому, единственными резервными полисахаридами (эремуран).

Содержание этих полисахаридов в разных объектах различно, но у ряда растений оно весьма велико. Так, например, из галактоманнанов гуаран и каробан составляют ~35% семян. Содержание глюкоманнана эремурана достигает 30% сухого веса корневищ.

Полисахариды растений обследованы еще совершенно недостаточно, и распространение галакто- и глюкоманнанов, вероятно, гораздо шире, чем это известно в настоящее время. С другой стороны, некоторые старые данные о выделении рассматриваемых гетерополисахаридов^{9, 10}, вследствие несовершенства применявшейся для этого методики, требуют дополнительной проверки для решения вопроса — является ли данное вещество гетерополисахаридом или трудно разделяемой смесью гомополисахаридов.

3. ВЫДЕЛЕНИЕ И ОЧИСТКА

Для выделения галакто- и глюкоманнанов обычно применяется, в зависимости от растворимости, извлечение холодной водой или растворами щелочей и осаждение этанолом различных концентраций. В некоторых случаях предварительно моносахариды и аминокислоты извлекают метанолом и сырье высушивают.

С давних времен для очистки галакто- и глюкоманнанов применяется их осаждение в виде плохо растворимых медных комплексов, которые образуются вследствие наличия *цис*-гидроксидов в маннозных остатках, при прибавлении фелингова раствора к растворам этих полисахаридов. Специальные опыты показали, что галактаны, сопровождающие галактоманнаны в *Nux vomica*, остаются при этом в растворе¹¹. Трудно судить, достигается ли полнота подобного разделения во всех случаях.

Недавно¹² для фракционирования полисахаридов гемицеллюлез был предложен $Ba(OH)_2$, который, по-видимому, вследствие наличия в галакто- и глюкоманнанах *цис*-ОН-групп, дает с ними комплекс, который легко растворим в разбавленных кислотах и в воде, но нерастворим в органических растворителях и *Си*-этилендиаминах.

Весьма перспективно, по-видимому, разделение полисахаридов цетавлоном (цетилтриметиламмоний бромидом*)¹³. Как предполагают авторы, осаждение происходит вследствие взаимодействия цетавлона с боратными комплексами, образующимися за счет *цис*-гликольных групп маннозных остатков в маннанах и галактоманнанах.

* Так, из смеси 250 мг маннана с 250 мг гликогена было выделено (при прибавлении равного объема 10%-ного раствора цетавлона и 1%-ного раствора боратного буфера pH=8,5) 204 мг маннана, гидролизат которого содержал только маннозу.

Электрофорез до недавнего времени почти не применялся для очистки и фракционирования галакто- и глюкоманнанов, хотя в литературе сведения об электрофорезе нейтральных полисахаридов имеются *¹⁴. Большой интерес представляет работа об электрофорезе полисахаридов на стекловолоконистой бумаге в щелочной среде¹⁵. Преимущество стекловолоконистой бумаги, по мнению авторов, заключается в том, что в отличие от целлюлезной бумаги комплекс между исследуемым полисахаридом и волокном не образуется, что облегчает локализацию полисахаридов всех типов. Подавляющее большинство исследованных полисахаридов оказалось гетерогенным. В частности, по два компонента было обнаружено в галактоманнанах (гуаране и др.); гетерогенными оказались также и такие глюкоманнаны, как коньяк-маннан и Пес-маннан. Электрофорез полисахаридов производился в боратном буфере pH=9—10 или в щелочах (2 N раствор NaOH или KOH), сильнее разрушающих ассоциации молекул полисахаридов. Движение полимерных углеводов на стекловатной бумаге зависит, по-видимому, от ионизации спиртовых групп при действии щелочного электролита. Если в условиях электрофореза на стекловолоконистой бумаге (о которых вследствие краткости сообщения судить трудно) не происходит какого-либо артефакта (например, вследствие каких-либо изменений под влиянием щелочей) — приведенные данные о гетерогенности ряда полисахаридов, возможно, заставят нас изменить наши представления об их строении.

4. СВОЙСТВА

Свойства галакто- и глюкоманнанов частично отражены в табл. 1 и 2 и в приводимых ниже описаниях отдельных представителей; здесь же будут рассмотрены лишь некоторые общие вопросы.

Растворимость. Большинство галакто- и глюкоманнанов растворимо в воде (холодной или горячей) или в растворах щелочей. Однако в отдельных случаях приходится использовать для их растворения крепкие растворы кенленсульфоната натрия.

Действие щелочей (Фелингова раствора при очистке полисахаридов) часто приводит к потере их растворимости. Растворы дают гели или коагулируют при прибавлении борной кислоты, солей тяжелых металлов⁴; раствор коньяк-маннана коагулирует при добавлении конго-роута, а при нагревании с этим красителем на бане при последующем охлаждении дает гель¹⁶.

Большую вязкость растворов, лежащую в основе промышленного применения ряда рассматриваемых полисахаридов, изучали в последние годы многие авторы. Например, установлено, что вязкость зелей гуара при реакции с формальдегидом возрастает более, чем в 2 раза¹⁷, вязкость клея гуара и бобов акации сравнивалась с вязкостью ряда других клеев^{18, 19}; изучали вязкость и эластичность гелей коньяк-маннана при тепловой обработке^{20—22}.

Значительное понижение вязкости клеев типа маннанов (более, чем в 6 раз) можно достигнуть при кипячении их с водным раствором перекиси водорода, содержащим 50—90% низшего алифатического спирта, например, бутанола, метанола и небольшое количество Na_2CO_3 ²³.

Поглощение в ИК-свете галакто- и глюкоманнанов изучали мало. Среди ИК-спектров ряда водорастворимых клеев были получены лишь спектры клея бобов акации и муки гуара²⁴. ИК-спектр глюкоманнана (в статье не указан источник глюкоманнана) был описан Бэркером²⁵.

Мы пользовались ИК-спектроскопией при изучении глюкоманнана

* Так, в аппарате Тизелиуса в 0,05 M боратном буфере один из двух компонентов дрожжевого маннана имел электрофоретическую подвижность $8,8 \cdot 10^{-5} \text{ см}^2 \text{ В сек}^{-1}$, маннан А каменного ореха 5,6. В тех же условиях электрофорез глюкоманнана эремурана в аппарате Тизелиуса мы проводили в нашей лаборатории (стр. 641).

эремурана, что дало возможность идентифицировать его фракции, подтвердить наличие маннозы и β -гликозидных связей (стр. 641).

О реакции с йодом. В отношении большинства галакто- и глюкоманнанов в литературе имеются указания, что названные полисахариды окрашивания с йодом не дают. Однако в некоторых случаях имеются более осторожные указания: «полисахарид не дает синего окрашивания с йодом» (стр. 636). Изолированный нами глюкоманнан — эремуран окрашивается йодом в красно-бурый цвет, причем у нас нет сомнений, что этот полисахарид является действительно гетерополисахаридом (стр. 641). Если механизм йодной реакции полисахаридов типа амилоз, связанный с образованием спиральных структур, в последние годы стал много яснее, то в отношении ветвистых полисахаридов (тем более имеющих иные, чем α -1,4 связи) этот вопрос остается мало выясненным. Ранее нам удалось на синтетических гликогенах²⁶ и амилопектинах²⁷ установить зависимость йодной реакции от молекулярного веса (при одинаковой степени ветвления). Можно думать, что детальное изучение строения некоторых рассматриваемых здесь полисахаридов даст новые данные для понимания йодной реакции.

5. СТРОЕНИЕ

Для выяснения строения галакто- и глюкоманнанов пользуются обычными в химии полисахаридов приемами, которые лишь в некоторых случаях, в связи с большой конфигурационной близостью эпимеров глюкозы и маннозы, имеют свои особенности.

Гидролиз для *установления структурных компонентов* обычно производят серной кислотой, иногда — муравьиной кислотой, с последующим гидролизом образовавшихся муравьинокислых эфиров. Природу структурных компонентов определяют как методом хроматографии на бумаге (в растворителях бутанол — этанол — вода, этилацетат — уксусная кислота — вода, бутанол — пиридин — вода и др.), так и получением кристаллических производных (слизевая кислота, фенилгидразон маннозы, глюкозид *p*-нитроанилина и др.). Из адсорбентов при колоночной хроматографии гидролизатов обычно пользуются целлюлозой.

При анализе, особенно при количественном определении, необходимо учитывать возможность эпимеризации маннозы и глюкозы^{28, 29}.

Для освобождения метилированных полисахаридов (обычно получаемых повторным метилированием диметилсульфатом и щелочью, а затем йодистым метилом) от «недометилированных» фракций в последнее время стремятся их фракционировать, например, при помощи хлороформа и гексана, что дает возможность исследовать более однородную фракцию.

Расщепление метилированных полисахаридов производят обычно метанолизом (с 2—5%-ной HCl) с последующим гидролизом гликозидов, реже — гидролизом муравьиной кислотой с последующим гидролизом формильных эфиров. Метилированные сахара хроматографируют на бумаге в системах бутанол — этанол — вода, бензол — этанол — вода и др.; хроматографическое разделение на колонке производят применяя целлюлозу, гидроцеллюлозу или их смеси, в системах бензол — этанол, бутанол — этанол — вода.

Метилированные производные глюкозы и маннозы (одинаковой степени метилирования) обычно не удается разделить хроматографически, вследствие чего приходится разными путями обходить эти трудности. Так, обычно пользуются деметилированием (при помощи HBr) и разделением свободной глюкозы и маннозы хроматографией или электрофорезом на бумаге^{30, 31}; применяют также выделение кристаллических производных непосредственно из их смеси. Так, например, из фракции триметилгексоз после внесения затравки выкристаллизовывают 2,3,6-триметилглюкозу, а из маточного раствора после его окисления выделя-

ют фенилгидразид триметилманнонолактона (заключение о количественном содержании в этих, а также ряде других случаев делают на основании расчетов, исходя из оптической активности).

В других случаях такие смеси целиком окисляют и хроматографически разделяют соответствующие лактоны, которые затем превращают в кристаллические производные (2,3,6-триметилманнонамид и др.)³².

Весьма интересен способ, предложенный Риберсом и Смитом³³, заключающийся в обработке 2,3,6-триметилпроизводных маннозы и глюкозы холодным метанольным HCl; в этих условиях производное глюкозы легко превращается в быстро движущийся на хроматограмме метил-2,3,6-триметилглюкофуранозид. При плоскостной форме фуранозного кольца для образования производного маннозы — метил-2,3,6-триметилманнофуранозида с его *цис*-расположенными OCH₃ у C₍₂₎ и C₍₃₎ создаются весьма неблагоприятные условия.

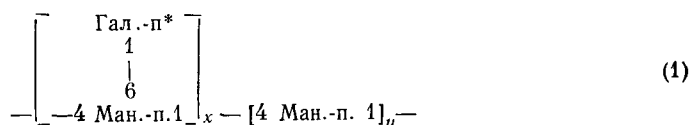
Метилированные производные маннозы и глюкозы, по Викбергу, можно разделить хроматографически после ацетилирования свободных гидроксильных³⁴. Количественное определение метилированных сахаров обычно проводят гипойодитным методом. Во многих случаях данные, полученные путем метилирования, дополняются данными периодатного окисления; иногда, однако, наблюдается непрекращающееся образование муравьиной кислоты и этот метод оказывается неприемлемым.

В последние годы все шире применяется изучение полиальдегидов, полученных при периодатном окислении полисахаридов, иногда — полиолов после восстановления полиальдегидов борогидридом натрия.

О характере α- и (или) β-гликозидных связей полисахарида в известной степени судят по оптической активности и ее изменению при гидролизе. ИК-спектроскопия и энзиматические методы пока при изучении гликозидных связей глюко- и галактоманнанов применялись сравнительно мало.

Частичное расщепление полисахаридов для выделения и идентификации олигосахаридов обычно производят путем ацетоллиза после разработки условий, дающих наибольший выход олигосахаридов. Разделение олигосахаридов проводят обычно на угольно-целитовых и целлюлозных колонках. Поскольку в условиях гидролиза полисахаридов возможна частичная реверсия — образование олигосахаридов — параллельно проводят контрольные опыты, позволяющие судить, что олигосахариды, выделенные из частичного гидролизата, не являются продуктами реверсии.

Почти все изученные до настоящего времени галактоманнаны, несмотря на весьма различные соотношения галактозы и маннозы, имеют много общего в своем строении: в основе их молекул имеется цепь из маннопиранозидных остатков, связанных преимущественно β, 1—4-гликозидными связями; к этой цепи присоединено то или другое число остатков галактозы, являющихся концевыми группами и связанных, по видимому, преимущественно α-гликозидными связями:



Известны, однако, и некоторые исключения.

Возможно, что, наряду с галактозными остатками, небольшое количество концевых глюкозных остатков присутствует в виде боковых ответвлений главной полиманнозидной цепи в галактоманнанах кентуккских кофейных бобов (стр. 635).

* п — пиранозидный остаток.

Глюкоманнаны изучены гораздо меньше, чем галактоманнаны, в частности лишь из очень немногих полисахаридов выделялись и исследовались олигосахариды. Наиболее изученный глюкоманнан из *Amorphophallus oncophyllus* представляет собой неразветвленную цепь глюкopiранозидных и маннопиранозидных остатков, связанных, по крайней мере в основном, β , 1—4 гликозидными связями, причем глюкозные остатки (так же как, по-видимому, и маннозные) сгруппированы по два или более (стр. 637). Все остальные более или менее исследованные глюкоманнаны представляют собой слабо или сильно разветвленные структуры. В большинстве глюкоманнанов найдено большое количество β , 1—4 гликозидных связей. Концевыми остатками в одних глюкоманнанах являются как глюкозные, так и маннозные остатки (*Amorphophallus Konjac*, стр. 638), в других — главным образом глюкозные (луковицы лилий, стр. 639), в третьих — главным образом маннозные остатки (луковицы *Licoris radiata*, стр. 640).

6. ОТДЕЛЬНЫЕ ПРЕДСТАВИТЕЛИ

А. ГАЛАКТОМАННАНЫ (СМ. ТАБЛ. 1)

1. *Гуаран* — один из наиболее изученных галактоманнанов — содержится в семенах (эндосперме) рожкового дерева — *Cyamopsis tetragonolobus*

ТАБЛИЦА 1
Галактоманнаны*

Источник			Название	[α] _D	Соотношение галактоза : манноза	[α] _D метилированного производного	Ссылки на литературу
семейство	вид	орган растения					
1 Leguminosae	<i>Cyamopsis tetragonolobus</i> (гуар)	Семена	Гуаран	+53° (в растворе NaOH)	1 : 2	+42° (в CHCl ₃)	36, 37, 38
2 »	<i>Ceratonia siliqua</i>	»	Каробан		1 : 3—4 неочищ.		4
3 »	<i>Trigonella foenum graecum</i> (верблюжья трава)	»	—	+70±10 (в H ₂ O)	5—6		11, 39, 40
4 »	<i>Lucerne</i> (var. <i>provensa</i>)	»	—	+118±11° (в H ₂ O)	4—5	+66±3 (в CHCl ₃)	41, 40
5 »	<i>Trifolium pratense</i>	»	—	+78±11° (в H ₂ O)	7 : 9	+76±2° (в CHCl ₃)	41
6 »	<i>Gymnocladus dioica</i> (кентуккийские кофейные бобы)	»		+29° (в H ₂ O)	1 : 4	0° в (CH ₃) ₂ CO	43
7 »	<i>Glicina hispida</i>	Шелуха бобов			2 : 3	+58°	44
8 Palma-ceae	<i>Borassus flabillijer</i> L.	Зерна плодов		+63° (в H ₂ O)	1 : 2,83		45

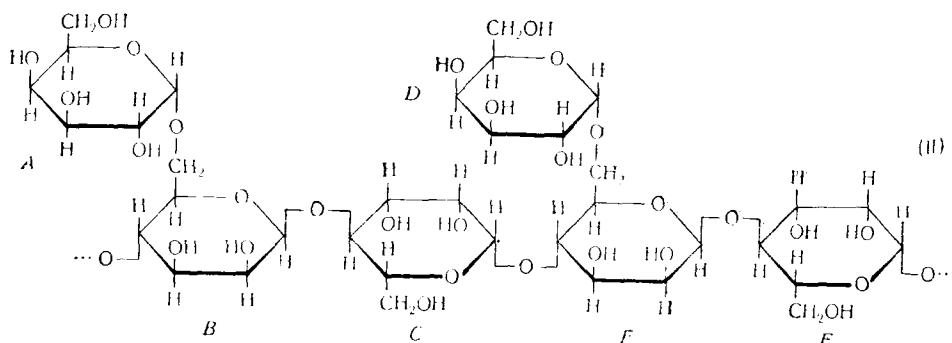
* Все галактоманнаны были очищены через Cu-комплекс, кроме № 6, который очищали ацелированием и регенерацией из ацетата.

lobus (сем. Leguminosae) в количестве ~35% и представляет собой, благодаря высокой вязкости растворов, один из наиболее важных промысленных клеев⁴.

Галактоза и манноза содержатся в гуаране в соотношении 1 : 2. О разветвленности молекулы гуарана свидетельствует большое количество муравьиной кислоты, образующейся при его окислении перйодатом. Опыты тозилрования подтвердили разветвленность гуарана и указали на наличие ветвления 1—6. Исследования прочности пленок гуа-

рантриацетата, а также рентгеновское исследование пленок сырого гуарана показали, что ветви молекул гуарана очень коротки. При изолировании метилированных сахаров, полученных в результате гидролиза триметилгуарана, были получены 2,3,4,6-тетраметилгалактоза (1 моль), 2,3,6-триметилманноза (1 моль) и 2,3-диметилманноза (1 моль).

Эти данные уже к началу пятидесятих годов привели к заключению⁴, что гуаран представляет собой полиманнозидную цепь, в которой маннозные остатки соединены связями 1—4, и, в среднем, к каждому второму маннозному остатку посредством связи 1—6 присоединены галактозные остатки:



Подтверждением правильности этой формулы послужило выделение из продуктов неполного кислотного и ферментатического гидролиза кристаллических олигосахаридов и установление их строения. Вначале были выделены дисахариды: 4-(β -D-маннозидо)-D-манноза, очевидно, происходящая из звеньев BC(EF) или CE³⁵, и 6(α -D-галактопиранозил)-D-маннопираноза, происходящая, очевидно, из звеньев AB и DE³⁶. В дальнейшем были выделены и трисахариды. При ферментатическом* гидролизе гуарана с выходом 7,5% (когда 65% продукта гидролиза состояло из моносахаридов) была получена кристаллическая маннотриоза — β -D-маннопиранозил (1—4)- β -D-маннопиранозил (1—4)- β -D-маннопираноза³⁷. Строение этого трисахариды, происходящего, вероятно, из звеньев BCE или CEF было установлено по данным периодатного окисления, по частичному гидролизу до маннозы и маннобиозы, восстановлению в глицитол и его ацетилированию. Наконец, при частичном кислотном гидролизе гуарана (с выходом 13,1%) был выделен новый кристаллический трисахарид α -D-галактопиранозил-(1—6)- β -D-маннопиранозил (1—4)-маннопираноза. Строение этого трисахариды, происходящего из звеньев ABC (и DEF), доказано³⁸.

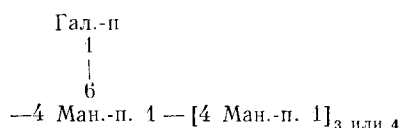
Теоретически возможный трисахаридный фрагмент, состоящий из звеньев C, E и D, пока не выделен, но выделение указанных четырех олигосахаридов является весьма веским доказательством в пользу приведенной выше формулы (I). Конечно, как и при выяснении строения ряда других высокополимерных углеводов, возникает вопрос, насколько предложенная формула, выведенная из средних данных, отражает строение молекулы в целом, т. е. насколько регулярно расположены ветвления в этой молекуле. Возможно, что помощь в решении этого рода вопросов окажет и изучение механизма биосинтеза этого полисахарида. Молекулярный вес гуарантриацетата 220 000 (осмометрия)⁴.

2. *Каробан* — галактоманнан бобов акации — *Ceratonia siliqua* (сем. Leguminosae). Он составляет ~88% коммерческого клея, которого в бобах содержится ~35%.

* Применялась фракция фермента из прорастающих семян гуара, осаждающаяся сульфатом аммония в пределах концентраций 20—30%.

Коммерческий клей locust bean gum (известный также под названием свиной хлеб и др.) имеет в ряде стран (США и др.) особенно широкое промышленное применение.

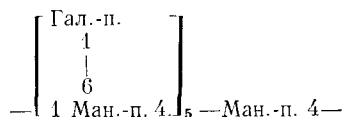
Соотношение галактозы и маннозы, по данным разных авторов, в нем различно⁴ — от 27 : 73 до 14 : 86. При гидролизе полностью метилированного полисахарида были выделены 2,3,4,6-тетраметилгалактоза (1 моль); 2,3,6-триметилманноза (от 2—3 до 4 молей), по данным разных авторов, и 2,3-диметилманноза (1 моль)⁴. Эти данные, наряду с данными перйодатного окисления, приводят к заключению, что наиболее вероятная формула каробана, аналогична формуле гуарана, каробан представляет собой полиманнозидную цепь, но содержащую по сравнению с гуараном меньшее число боковых ветвей, представляющих собой галактозные остатки:



Молекулярный вес каробана 310 000⁴.

3. *Галактоманнан из семян верблюжьей травы* (*Trigonella foenum graecum*), выделенный ранее Даудом³⁹, был подвергнут в последние годы тщательному изучению Эндрьюсом и сотрудниками¹¹. Галактоманнан, содержащийся в семенах этого растения в количестве 13,6 — 15%, был получен экстракцией холодной водой и очищен через медный комплекс. Структурные компоненты — галактоза и манноза, полученные в кристаллическом состоянии, содержатся в полисахариде в отношении 5 : 6. При гидролизе полностью метилированного полисахарида получены 2,3,4,6-тетраметилгалактоза, 2,3-диметилманноза и 2,3,6-триметилманноза в соотношении 5 : 5 : 1. Кроме хроматографической идентификации тетраметилгалактоза была охарактеризована в виде анилида; метилманнозы (после окисления бромной водой) — в виде кристаллических лактонов соответствующих кислот, а также в виде гидразидов последних. Перйодатное окисление подтвердило данные, полученные методом метилирования. Так, выход НСООН соответствовал наличию 43,6% концевых групп (на основании метилирования их содержание было найдено равным 43,3%).

Из этих данных следует, что общий тип строения галактоманнана сходен с таковым гуарана и каробана: этот галактоманнан также имеет в основе полиманнозидную цепь, где маннозные остатки соединены связью 1—4, а все галактозные остатки представляют собой короткие ветви — концевые группы, присоединенные своими С₁ к С₆ маннозных остатков основной цепи. Отличие от гуарана состоит в большей степени ветвления, в большем содержании концевых галактозных остатков. В качестве одной из возможных его формул может быть дана следующая:

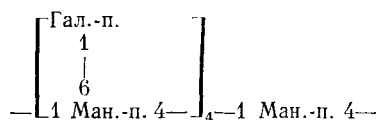


Эта структурная формула получила новое подтверждение⁴⁰, когда из продуктов частичного кислотного гидролиза были выделены следующие олигосахариды: 1) 4-(β-D-маннопиранозил)-D-манноза; 2) 6(α-D-галактопиранозил)-D-манноза и 3) маннотриоза — β-D-маннопиранозил (1—4)-β-D-маннопиранозил (1—4)-D-манноза.

4. *Галактоманнан из семян люцерны* (var. *Provensa*) был выделен с выходом ~5,5% экстрагированием горячей водой⁴¹ и очищен через

медный комплекс. Водные растворы полисахарида не дают окраски с йодом. Галактоза и манноза содержались в этом полисахариде в отношении 4:5. Метилированное производное дало при гидролизе 2,3,4,6-тетраметилгалактозу, 2,3,6-триметилманнозу и 2,3-диметилманнозу в отношении 4:1:4 (метилированные сахара были разделены на колонке из гидроцеллюлозы и идентифицированы в виде кристаллических производных). Таким образом, этот полисахарид очень сильно разветвлен — почти каждый маннозный остаток в основной полиманнозидной цепи имеет в положении 6 ответвление в виде остатка галактозы. Данные, полученные путем периодатного окисления в отношении содержания концевых (галактозных) групп, подтвердили данные, найденные при метилировании: было найдено 43,7% концевых групп (при метилировании — 44,2%). Поскольку после гидролиза полностью окисленного периодатом галактоманнана в гидролизате было найдено ~10% неокисленной маннозы, был сделан вывод, что в случае сильно разветвленных структур доступ периодата к маннозным остаткам несколько затруднен, и это замедляет окисление у C₂ и C₃ маннозных остатков. Действительно, более длительное окисление избытком NaJO₄ при pH=7 привело к полному окислению маннозы и полному совпадению данных, полученных путем метилирования и данных, полученных при определении поглощения периодата.

Таким образом, одной из возможных формул галактоманнана семян люцерны может быть следующая:



Недавно из продуктов неполного кислотного гидролиза этого полисахарида были выделены в кристаллическом состоянии и охарактеризованы следующие олигосахариды: 4(β-D-маннопиранозил)-D-манноза, 6(α-галактопиранозил)-D-манноза и β-D-маннопиранозил (1—4)-β-D-маннопиранозил (1—4)-D-манноза. Это подтвердило указанный тип строения данного галактоманнана и уточнило представления о характере гликозидных связей⁴⁰.

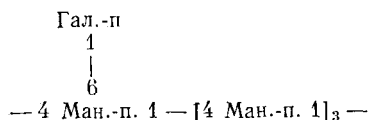
Нельзя не упомянуть, что ранее из другого образца люцерны (*Medicago sativa*), путем извлечения горячим 10%-ным раствором NaOH, был выделен галактоманнан с уникально высоким содержанием галактозы, вдвое превышающим содержание маннозы⁴². Судя по данным метилирования, можно было думать, что половинное количество галактозы этого галактоманнана образует все концевые группы, а остальное количество галактозных остатков содержится вместе с маннозными в основной цепи.

Однако позже было показано, что выделенный полисахарид является смесью полисахаридов, большая часть которой представляет собой галактоманнан, по строению близкий гуарану^{42a}.

5. *Галактоманнан из семян клевера* (*Trifolium pratense*), выделенный экстракцией горячей водой и очищенный через медный комплекс, оказался весьма близким галактоманнану люцерны (var. *Provensa*)⁴¹. Глюкоза и манноза содержались в этом полисахариде в отношении 7:9. Из гидролизата метилированного галактоманнана были выделены 2,3,4,6-тетраметил-D-галактоза, 2,3,6-триметил-D-манноза и 2,3-диметил-D-манноза в отношении 7:2:7, т. е. также, как в галактоманнane люцерны, в этом полисахариде почти на каждый маннозный остаток в основной полиманнозидной цепи приходится ответвление в виде галактозного остатка, связанного 1—6 связью. Олигосахариды из этого галактоманнана не выделялись.

6. Галактоманнан из семян кентуккийских кофейных бобов (*Gutpuscladus dioica*) был выделен извлечением щелочью и очищен ацетилованием и регенерацией из ацетата⁴³. Вязкие растворы полисахарида дают осадки с фелинговым раствором и гелируются небольшим количеством буры. Галактоза (идентифицированная в виде метилфенилгидразона) и манноза (идентифицированная в виде фенилгидразона) содержатся в этом галактоманнани в соотношении 1:4.

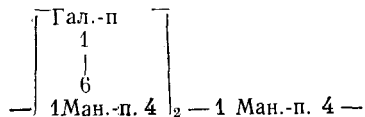
При гидролизе метилированного галактоманнана были получены 2,3,4,6-тетраметил-*D*-галактоза (1 моль), 2,3,6-триметил-*D*-манноза (3 моля), 2,3-диметилманноза (1 моль); кроме того, в небольшом количестве (3,3%) была получена 2,3,4,6-тетраметилманноза. На основании этих данных главной частью молекулы данного полисахарида могут быть следующие повторяющиеся звенья:



Образующаяся 2,3,4,6-тетраметилманноза могла бы происходить из последнего маннозного остатка полиманнозидной цепи, но тогда, в соответствии с количеством тетраметилманнозы (3,3%) степень полимеризации полисахарида должна бы быть ~30. Однако при такой степени полимеризации полисахарид должен бы обладать восстанавливающей способностью, что фактически не наблюдается. Поэтому более вероятно, что в этом галактоманнани, в среднем в каждом отрезке из тридцати гексозных остатков, наряду с галактозными концевыми группами, содержится и один концевой маннозный остаток. В пользу этого говорят данные периодатного окисления, согласно которым одна молекула муравьиной кислоты выделяется из каждых пяти гексозных остатков с поглощением 6 молей периодата.

7. Галактоманнан из шелухи бобов *soi* выделен экстракцией теплой водой (40°) из экстрагированной ацетоном шелухи бобов *soi* с 2%-ным выходом и очищен через медный комплекс⁴⁴. Галактоза и манноза (выделенные и в кристаллическом состоянии) содержатся в этом полисахариде в отношении 2:3, которое до некоторой степени близко к соотношению их в гуаране (1:2 в очищенном и 2:3 в неочищенном). Из метилированного галактоманнана выделены 2,3,4,6-тетраметилгалактоза, 2,3,6-триметилманноза и 2,3-диметилманноза в соотношении 2:1:2.

На основании этих данных можно думать, что подобно гуарану и ряду других галактоманнанов, в молекуле данного полисахарида находится полиманнозидная цепь, причем в среднем каждые три маннозные остатка в этой цепи, связанные в положении 1—4, имеют два ответвления в виде галактозных остатков, присоединенных связью 1—6, что можно представить формулой:



Такая структура при периодатном окислении должна на каждую ангидрогексозную единицу потреблять 1,4 моля периодата и образовывать 0,4 моля муравьиной кислоты. Фактически каждая ангидрогексозная единица потребляла 1,2 моля окислителя и образовывала 0,37 моля HCOOH. Авторы предполагают наличие β-связей в полиманнозидной цепи и α-конфигурацию галактозных остатков. Молекулярный вес (осмометрия) полисахарида — 32 000, т. е. много ниже, чем у гуарана.

8. *Галактоманнан зерен плодов пальмы* (*Borassus flabellifer* L.) был выделен⁴⁵ путем извлечения горячим 10%-ным раствором NaOH (после предварительного обезживания сырья, экстрагирования из него свободных сахаров 80%-ным спиртом и высушивания). Очищенный через медный комплекс полисахарид был гидролизован. В гидролизате хроматографически обнаружены галактоза и манноза, которые были идентифицированы также путем перевода соответственно в слизевую кислоту и фенилгидразон. Соотношение галактозы и маннозы 1:2,83. Строение полисахарида не изучалось.

Глюкоманнаны из разновидностей *Amorphophallus* сем. *Araceae* — наиболее давно известные глюкоманнаны, хотя достаточных доказательств того, что они не являются смесью гомополисахаридов до недавнего времени не было.

Б. ГЛЮКОМАННАНЫ (СМ. ТАБЛ. 2)

ТАБЛИЦА 2
Глюкоманнаны*

Источник			Название	[α] _D	Соотношение глюкозы : маннозы	[α] _D метилированного производного	Ссылки на литературу
семейство	вид	орган растения					
Araceae	<i>Amorphophallus oncophyllus</i>	Клубни	—	—21,3° (в H ₂ O)	1 : 2	—41° (в CHCl ₃)	33,46
То же	<i>Amorphophallus konjac</i>	»	Коньяк-маннан	—38° (в H ₂ O)	2 : 3	—19° (в CHCl ₃)	4,49,50
Liliaceae	<i>Lilium candidum</i>	Луковицы	—	—26°	1 : 1,83	—	32
То же	<i>L. henrrii</i>	»	—	—21°	1 : 1,93	—23°	32
»	<i>L. umbellatum</i>	»	—	—25°	1 : 2,00	—20°	32
Amarillidaceae	<i>Licoris radiata</i>	»	Хиганба-на-маннан	—	1 : 4	—30,46 (в CHCl ₃)	52,53
Liliaceae	<i>Eremurus Regelii</i>	Корневище	Эремуран	—30±2° (в 0,1N NaOH)	1 : 2	—37±6° (в воде)	54—57
Iridaceae	<i>Iris ochroleuca</i>	Семена	—	—25±2° (2 N NaOH)	1 : 1**	—9° (в CHCl ₃)	58
То же	<i>I. sibirica</i>	»	—	—26±3° (2 N NaOH)	1 : 1**	—11,1° (в CHCl ₃)	58

* Все глюкоманнаны были очищены через Cu-комплекс.

** Полисахариды содержали 97 и 98% глюкозы + манноза и 1—2% галактозы (стр. 642).

1. *Глюкоманнан клубней* *Amorphophallus oncophyllus*, растений, произрастающих в Индонезии и других местах. Из этих клубней готовится мука, содержащая ~40% (сухого веса) полисахаридов⁴. Сравнительно недавно было показано, что извлеченные из клубней полисахариды, известные под названием Пес-маннана, представляют собой смесь глюкоманнана и полиглюкозана, близкого амилозе, в соотношении приблизительно 6 : 1³².

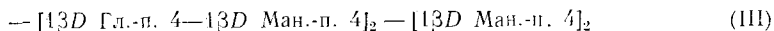
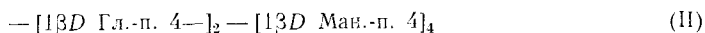
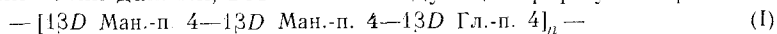
Вследствие малой растворимости глюкоманнана в воде и растворе NaOH, для растворения его был применен 50%-ный раствор натрийксиленсульфоната, вызывающий гелирование. Полученный гель растворяют в 30%-ном растворе NaOH с образованием растворов, устойчивых к разбавлению водой и нейтрализации уксусной кислотой. Из таких разбавленных щелочных растворов глюкоманнан может быть частично осажден фелинговым раствором, тогда как полиглюкозан остается в растворе. Водный раствор очищенного таким путем глюкоманнана устойчив, но при кипячении раствора полисахарид осаждается. Глюкоманнан не дает синего окрашивания с йодом.

Более полное разделение полисахаридов было достигнуто метилированием и фракционированием метилированных производных путем

повторного растворения в этаноле или ацетоне и охлаждении раствора, в результате чего выпадающий осадок богаче метилированным глюкоманнаном, чем раствор.

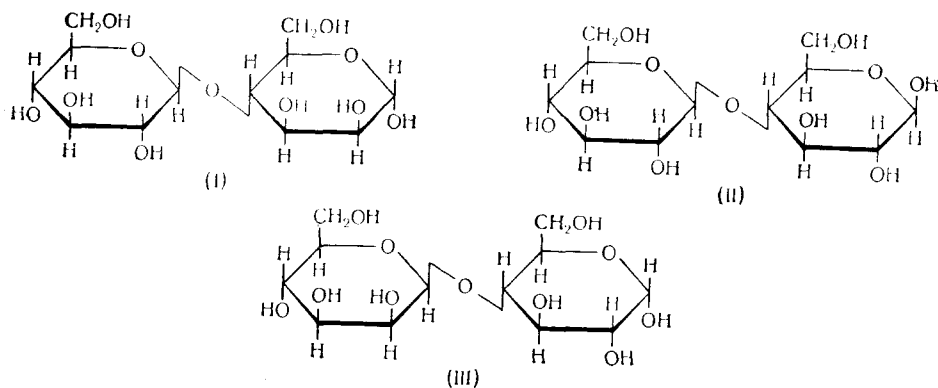
При гидролизе метилированного глюкоманнана (протекающем медленно, что указывает на пиранозидную природу гексозных остатков) был получен один хроматографически неразделяющийся компонент, являющийся триметилпроизводным. Это производное оказалось смесью 2,3,6-триметилглюкозы и 2,3,6-триметилманнозы, которые удалось разделить, благодаря той легкости, с которой производное глюкозы образует метилглюкофуранозид. Смесью, состоящая из метил-2,3,6-триметилглюкофуранозид и 2,3,6-триметилманнозы на колонке гидроцеллюлоза — целлюлоза легко разделилась на быстро движущийся нередуцирующий компонент (глюкофуранозид) и медленно движущийся компонент — триметилманнозу. Обе триметилгексозы были идентифицированы как по вращению, так и по образованию кристаллических ди-*p*-нитробензоатов. Соотношение 2,3,6-триметилглюкозы и 2,3,6-триметилманнозы (так же как отношение свободных сахаров в гидролизате исходного дисахарида) равно 1:2. Получение только одной фракции 2,3,6-триметилгексозы и отсутствие фракции тетра- и ди-метилгексоз говорит о том, что этот глюкоманнан представляет собой неразветвленную цепь из остатков глюкозы и маннозы, соединенных 1—4 гликозидной связью, а повышение вращения при гидролизе полисахарида свидетельствует, что в нем преобладают β -гликозидные связи.

На основании этих данных, возможны следующие формулы строения:



Недавно, после специальной разработки условий ацетоллиза* данного полисахарида, из смеси продуктов расщепления были выделены в кристаллической форме три дисахарида¹⁶: 1) 4(β -D-глюкопиранозил)- α -D-маннопираноза (I, стр. 638), идентифицированная как по своим константам, так и переводением путем окисления бромом и гидролизом в глюкозу и манноновую кислоту, а также получением октаацетата; 2) целлобиоза (II), идентифицированная по константам, переводением в октаацетат, а также действием β -глюкозидазы, в результате чего образуется только глюкоза; 3) 4(β -D-маннопиранозил)- α -D-глюкопираноза (III).

Строение последнего нового дисахарида было установлено, в частности, окислением бромом и гидролизом с образованием маннозы и глюконовой кислоты, а также метилированием и гидролизом, приведшими к получению 2,3,4,6-тетраметилманнозы и 2,3,6-триметилглюкозы:



* В разработанных условиях авторам удавалось получить 30%-ный выход олигосахаридов.

Если фрагменты, изображаемые приведенными выше схемами полисахаридов, действительно повторяются регулярно, то выделение указанных дисахаридов заставляет отказаться от схем (I) и (III) (поскольку была получена целлобиоза) и считать более вероятной схему (II), поскольку при ее удвоении понятно происхождение всех трех выделенных дисахаридов. Схема (II), однако, должна бы привести к образованию полимеров маннозы — маннобиозы и маннотриозы, которые пока не были найдены. Авторы полагают, что связи между маннозными единицами разрываются в процессе ацетоллиза легче, чем другие связи. Поиски других олигосахаридов в продуктах ацетоллиза и гидролиза позволят подтвердить схему (II) или искать другие схемы.

2. *Глюкоманнан клубней* *Amorphophallus konjac* (синоним *Conophallus konjac* Schott), давно известный под именем «коньяк-маннан». Он представляет собой главный полисахарид «коньяк-муки», приготовляемой из клубней⁴ растения, путем их нарезания, сушки и измельчения и широко применяемой в пищу в Японии и других странах. Полисахарид может быть получен путем экстракции водой (под давлением 1,5 атм)⁴. При предварительном изучении, проведенном главным образом японскими авторами, было показано, что соотношение глюкозы и маннозы в коньяк-маннанах равно 1 : 2, но может изменяться. Путем воздействия на полисахарид спороносных бактерий из «коньяк-муки» был получен полисахарид — левидулин, состоящий из двух остатков маннозы и одного глюкозы⁴⁷; близкий или тождественный трисахарид, названный левидулинозой, был получен при действии такадиастаза⁴⁸. Позднее подобный трисахарид был получен при ацетоллизе коньяк-маннана⁴⁹. Строение всех этих трех трисахаридов не было установлено. При гидролизе метилированного полисахарида были получены 2,3,4-триметилглюкоза, 2,3,4-триметилманноза и 2,3,6-триметилманноза, на основании чего была предложена возможная формула⁴⁹, представляющая коньяк-маннан, как неразветвленную цепь с преобладанием 1—6 связей.

Недавно изучением коньяк-маннана занялись с использованием современной техники, недоступной прежним исследователям⁵⁰.

Полисахарид, очищенный через медный комплекс, после гидролиза дал глюкозу и маннозу в отношении 2 : 3*. После метанолиза и гидролиза полностью метилированного глюкоманнана были получены 2,3,4,6-тетраметилглюкоза, 2,3,4,6-тетраметилманноза, 2,3,6-триметилглюкоза, 2,3,6-триметилманноза, 2,6-диметилглюкоза и, по-видимому, 2,6-диметилманноза. Соотношение тетра-, три- и диметилгексоз равно 1 : 11 : 1, т. е. средняя длина цепи приблизительно 13. Соотношение тетраметилглюкозы и тетраметилманнозы оказалось равным 2 : 3, что совпадает с отношением свободных сахаров в гидролизате исходного полисахарида. Тетраметилпроизводные глюкозы и маннозы не могли быть разделены, но после деметилирования HBr свободные сахара были легко разделены методами хроматографии и электрофореза на бумаге. Триметилгексозы и диметилглюкоза были идентифицированы, в частности, через ди-*p*-нитробензоаты и три-нитробензоат соответственно.

Эти данные заставляют существенно изменить представление о коньяк-маннанах, сложившееся ранее на основании работ Нишида⁴⁹; этот полисахарид не линейный, а разветвленный, причем концевыми группами его являются как глюкозные, так и маннозные остатки; далее, в основной цепи преобладают не 1—6, а 1—4 гликозидные связи. Судя по низкому вращению коньяк-маннана и его метилированного производного, это — β-гликозидные связи.

Такое представление о строении коньяк-маннана, полученное на основании метилирования, подтверждается также: 1) данными пер-

* Таким образом, не подтвердились некоторые данные⁵¹ о наличии в коньяк-маннанах глюкуроновой кислоты.

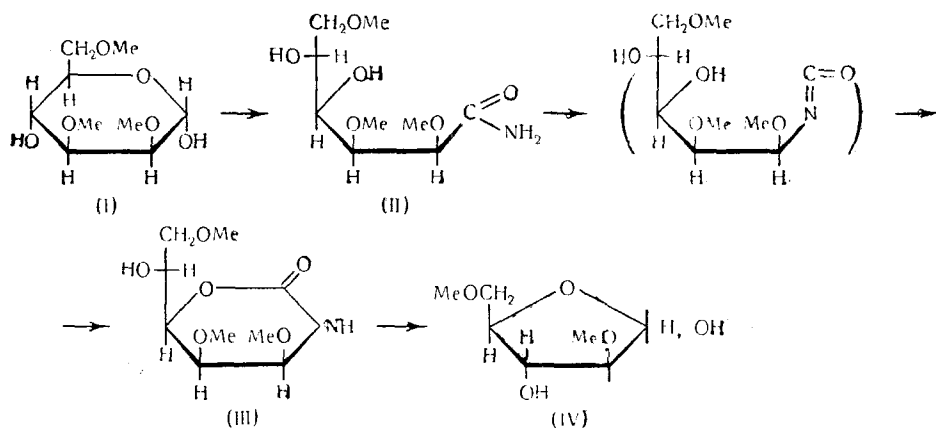
йодатного окисления: длина цепи была найдена равной 11, причем некоторые гексозные остатки — из точек ветвления — оказались неокисленными; 2) результатами изучения продуктов гидролиза полиалкоголя, полученного при восстановлении натрий-борогидридом полиальдегида — продукта периодатного окисления коньяк-маннана (отношение глицерина, образующегося из конечных остатков к эритроиту, образующемуся из гексозных остатков между точками ветвления, оказалось равным 1:15).

3. Глюкоманнан *луковиц лилий* был исследован у трех видов³²: *Lilium candidum*, *L. henrii* и *L. umbellatum*. Нарезанные луковицы после обработки метанолом (для удаления моно- и олигосахаридов и аминокислот), высушивали и размельчали; глюкоманнаны извлекали холодной водой, осаждали и переосаждали спиртом. Выход глюкоманнанов составлял: из *L. candidum* — 14%; из *L. henrii* — 20% и из *L. umbellatum* — 5% (от веса сухих луковиц). Очистку производили через медный комплекс. Очищенные глюкоманнаны теряли растворимость в воде, но оставались растворимыми в NaOH и HCOOH. Полисахариды не дают окраски с йодом. Все три полисахарида при гидролизе дали глюкозу и маннозу в соотношениях, близких 1:2.

Исчерпывающему метилированию были подвергнуты полисахариды *L. umbellatum* и *L. henrii*, давшие достаточный выход метилированного производного — 56 и 34% соответственно.

При метанолизе триметилглюкоманнанов и гидролизе образовавшихся гликозидов были получены главным образом триметилгексозы и очень небольшие количества тетраметил- и диметилгексоз.

Триметилгексозы не удалось разделить хроматографически, но, судя по вращению, они представляли смесь 2,3,6-триметилпроизводных глюкозы и маннозы в отношении 1:2. Трудность их разделения была обойдена окислением в смесь соответствующих лактонов, которая была разделена на целлюлозе и превращена в кристаллические производные. Так, 2,3,6-триметилманноза (I) (стр. 640) была охарактеризована в виде кристаллического 2,3,6-триметилманнонамида (II), который при расщеплении гипохлоритом дал кристаллическое производное циклического уреида (III). Последнее при расщеплении водным основанием дало 2,5-диметиларабинозу (IV).



Тетраметилгексозы из метилированного глюкоманнана *L. umbellatum* образовались 3,7%, из *L. henrii* — 1,3%.

Фракция тетраметилгексоз оказалась, по крайней мере в главной части, состоящей из 2,3,4,6-тетраметилглюкозы, что было установлено, в частности, получением ее в кристаллической форме и переводением в кристаллический N-фенил-D-глюкопиранозиламин-тетраметилловый эфир. Следует упомянуть, что после деметилирования тетраметилгексоз, на-

ряду с глюкозой, хроматографически было обнаружено очень малое количество маннозы.

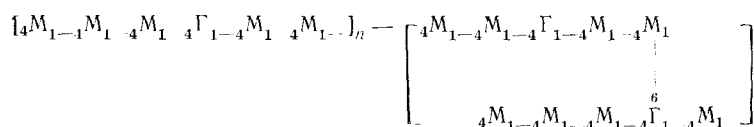
Диметилгексоза из триметилглюкоманнана *L. umbellatum* оказалась в главной части 2,4-диметилглюкозой; диметилгексоза из *L. henrii* представлялась смесью производных глюкозы и маннозы, но точнее эти производные не были охарактеризованы, так как были получены в очень малых количествах.

На основании этих данных глюкоманнаны *L. umbellatum* и *L. henrii* представляются довольно сходными. Оба полисахарида представляют собой слабо разветвленные цепи, построенные из глюкопиранозильных и маннопиранозильных остатков в отношении 1:2, соединенных β -1—4 гликозидными связями. Концевыми передудуирующими остатками, в основном, являются остатки глюкозы. Точками ветвления в глюкоманнанах *L. umbellatum* являются, по-видимому, глюкозные остатки, связанные своими С₍₁₎, С₍₃₎ и С₍₆₎. Средняя единица цепи глюкоманнана *L. umbellatum* составляет 27 гексозных единиц, глюкоманнана *L. henrii* — 75 гексозных единиц.

Попытка воспользоваться периодатным окислением оказалась неудачной из-за непрекращающегося образования муравьиной кислоты.

4. Глюкоманнан *луковиц* *Licoris radiata*, называемый также от японского названия растения «хиганбана-маннан», был выделен и изучался Хаяши и сотрудниками⁵². Полисахарид извлекали водой и очищали через медный комплекс. Выход очищенного полисахарида ~2% от сухого веса луковиц. При кислотном гидролизе образуются глюкоза и манноза в отношении 1:4⁵². Гидролиз метилированного производного дал 2,3,6-триметилманнозу (66,2%); 2,3,6-триметилглюкозу (13,9%); 2,3,4,6-тетраметилманнозу (11,3%) и 2,3-диметилглюкозу (8,6%). Из продуктов неполного гидролиза были выделены маннобиоза, маннотриоза, глюкоманнотриоза и глюкоманнотетраоза.

На основании этих данных и данных периодатного окисления, авторы⁵³ предлагают следующую возможную формулу глюкоманнана:



где М и Г — остатки маннозы и глюкозы, а $n \sim 49$.

Малая доступность оригинальных работ не дает возможности познакомиться с методами, применявшимися авторами для разделения и идентификации метилированных сахаров, а также другими приемами.

5. Глюкоманнан *корневищ эремуруса Регеля* (*Eremurus Regelii*) эремуран — был выделен нами⁵⁴ путем извлечения холодной водой из измельченных сухих корней, осаждения спиртом и переосаждения из 5%-ной трихлоруксусной кислоты спиртом. Содержание эремурана в корнях растений, произрастающих в Средней Азии, свыше 30% сухого веса. Очень вязкие растворы полисахарида дают красное окрашивание с йодом, с максимумом поглощения при 530 $m\mu$, т. е. близкое окрашивание печеночного гликогена кролика (500 $m\mu$), но гораздо менее интенсивное.

Структурными компонентами являются глюкоза (1 моль) и манноза (2 моля), идентифицированные хроматографически и переводением в кристаллические производные (фенилгидразон маннозы и N-глюкозид *p*-нитроанилина), а также сбраживанием специальными видами дрожжей.

Для решения вопроса об однородности делались попытки фракционирования этанолом, электрофоретического разделения^{55 65}, а также

осаждения медного комплекса. При фракционировании этанолом были получены фракции, осаждающиеся 1 и 2 объемами спирта. Эти фракции обладали разной восстанавливающей способностью и давали окрашивания с йодом разной интенсивности, но оказались одинаковыми по содержанию глюкозы и маннозы и обладали идентичными ИК-спектрами, т. е., по-видимому, представляли полимергомологи с разной степенью полимеризации. При электрофорезе в аппарате Тизелиуса (в обратном буфере) были обнаружены 2 компонента: быстро движущийся, составляющий главную часть препарата, содержал глюкозу и маннозу, меньший, вследствие весьма малых количеств, имевшихся в распоряжении, пока не исследован. Осажденный в виде медного комплекса и затем регенерированный эремуран, как и до осаждения, содержал глюкозу и маннозу в отношении 1:2. Выделенный из медного комплекса эремуран терял свою растворимость в воде, вероятно, вследствие изменения конформации гексозных остатков; однако его хлопья, суспендированные в воде, окрашивались йодом в темный красно-бурый цвет. α - и β -Амилазы не расщепляют эремурана.

Из метилированного эремурана (полученного как из свободного эремурана, так и из тетраацетата) получены фракции ди-, три- и тетраметилгексоз, причем количество триметилгексозы по предварительным данным более чем в 10 раз превышает количество тетраметилгексоз. Триметилгексозы являются смесью 2,3,6-триметилглюкозы и триметилманнозы. Диметилгексозы и тетраметилгексозы пока не идентифицированы.

Из продуктов неполного гидролиза эремурана выделены три олигосахарида, один из которых представляет собой дисахарид, состоящий из остатков глюкозы и маннозы и по предварительным данным является 4(β -глюкопирапозидо)маннозой (строение его изучается).

Таким образом, по имеющимся пока данным, эремуран представляет собой разветвленный полисахарид, цепи которого состоят из глюкозных и маннозных остатков, соединенных главным образом 1—4 гликозидными связями. Основным типом связи в эремуране являются β -глюкозидные связи, что следует как из оптической активности, так и из данных ИК-спектроскопии⁵⁷.

Эремуран (учитывая богатые сырьевые ресурсы эремуруса) имеет большие перспективы народнохозяйственного использования в нескольких направлениях: 1) как эмульгатор, не уступающий гуммиарабику; 2) как источник отечественной маннозы (ныне импортируемой); 3) как возможный кровозаменитель (после частичного гидролиза).

6. *Глюкоманны семян ириса* исследовали Эндрьюс и сотрудники⁵⁸ у двух видов *Iris ochroleuca* и *I. sibirica*. Полисахариды экстрагировали 10%-ным раствором NaOH, осаждали спиртом и очищали через медный комплекс и повторные переосаждения спиртом. С йодом синего окрашивания они не дают.

При гидролизе препаратов обоих полисахаридов были получены в приблизительно равных количествах глюкоза и манноза, составляющие вместе 97% у полисахарида *I. ochroleuca* и 98% у полисахарида *I. sibirica*. Остальные 2—3% приходятся на долю галактозы. Не ясно, является ли галактоза структурным элементом полисахаридов, или же к глюкоманну примешано небольшое количество галактоманна, который не мог быть отделен при применявшемся способе очистки. После метанолиза триметилпроизводных полисахаридов были получены тетра- и диметилгексозы в отношении 1:24:1,3 для *I. ochroleuca* и 1:30:0,8 для *I. sibirica*.

Триметилпроизводные представляли собой неразделимую хроматографически смесь равных количеств 2,3,6-триметилглюкозы (идентифицированной в кристаллическом виде) и 2,3,6-триметилманнозы (идентифицированной в виде фенилгидрида трифенилманнолактона).

Тетраметилгексозы (3 и 3,2%) в главной части представляли 2,3,4,6-тетраметилгалактозу с небольшой примесью производных глюкозы и маннозы. Диметилгексозы представляли, главным образом, производные маннозы и глюкозы, но точно идентифицированы не были.

Данные метилирования свидетельствуют, что оба полисахарида представляют собой мало ветвистые цепи, построенные из глюкозных и маннозных остатков, соединенных связями 1—4. Вся галактоза содержится в виде концевых остатков и, быть может, принадлежит примеси галактоманнана. Как по данным метилирования, так и по восстанавливающей способности полисахарид *I. ochroleuca* имеет значительно больший молекулярный вес, чем полисахарид *I. sibirica*.

7. Полисахариды семян японской хурмы (*Diospyros kaki*) были выделены Хаяши⁵⁹ экстрагированием горячей водой и затем 5%-ным раствором NaOH. Две полученные таким образом фракции полисахаридов были очищены через медный комплекс. Обе содержали маннозу (в преобладающем количестве), глюкозу и небольшое количество пентозы. Не ясно, представляет ли выделенный полисахарид глюкоманнан с примесью пентозана, или «пентоглюкоманнан», как полагают авторы. Получено триацетильное производное обоих полисахаридов.

7. ПРОИЗВОДНЫЕ

Получены 2-цианоэтиловые эфиры галакто- и глюкоманнанов и карбоксиметильный эфир гуарана⁶⁰, дающие с солями тяжелых металлов очень стойкие гели⁶¹.

Запатентовано получение продуктов этерификации галакто- и глюкоманнанов посредством ди-2-хлорэтилового эфира и дигалогенгидрида глицерина, остатки которых образуют поперечные связи между молекулами полисахаридов⁶². Образуются очень вязкие продукты.

Изучены условия получения и свойства нитропроизводных коньякманнана⁶³.

8. НЕКОТОРЫЕ БИОХИМИЧЕСКИЕ ВОПРОСЫ

Хотя и известно общее биологическое значение галакто- и глюкоманнанов как резервных углеводов, исчезающих, например, при прорастании семян,— механизм биосинтеза и расщепления этих соединений почти не известен. При изучении семян люцерны были обнаружены сахароза и рафиноза⁴⁰, на основании чего было высказано предположение, что при синтезе галактоманнанов происходит перенос галактопиранозильных остатков с рафинозы на полимер маннозы, а этапом расщепления галактоманнанов является перенос этих остатков от галактоманнана на сахарозу. С этой точки зрения синтез концевых галактозных остатков является способом «запасания» легко мобилизуемой галактозы.

С таким предположением согласуется факт известных колебаний содержания галактозы в галактоманнанах⁴¹. Наличие гуанозиндифосфата маннозы в дрожжах⁶⁴ и его возможное участие в синтезе маннанов дрожжей наводит на мысль о подобном же синтезе основной полиманнозидной цепи галактоманнанов, а, возможно, и цепи глюкоманнанов в растениях.

Высокое содержание ферментов, расщепляющих галактоманнаны, в прорастающих семенах гуара³⁸, было использовано для расщепления гуарана с образованием олигосахаридов, но попыток фракционирования ферментов произведено не было.

По-видимому, в неочищенном состоянии был выделен также фермент, расщепляющий коньякманнан⁶⁵. В организме человека происходит полное (на 95,5%) переваривание коньякманнана, но это перева-

ривание происходит при участии кишечных бактерий, так как экстракт рапсгас не имеет маннаназной активности⁶⁶.

Интересно, что некоторые галактоманнаны (каробан, гуаран), подобно ряду галактанов и других полисахаридов, содержащих галактозные остатки, оказались серологически активными, осаждая антитела антипневмококковой сыворотки (типа XIV⁶⁷).

9. ПРИМЕНЕНИЕ

О применении галактоманнанов и глюкоманнанов упоминалось ранее (стр. 626), промышленное применение некоторых представителей освещено в ряде обзоров^{4, 5, 68}.

Недавно в зрелых семенах многих видов были найдены галактоманнаны, способные заменить каробан, потребность в котором не удовлетворяется полностью⁶⁹. Обработке семян, содержащих галактоманнаны, для получения хорошего сырья для промышленных клеев, были посвящены работы^{70, 71}. Приготовление «сухих», быстро набухающих галактоманнанных клеев описано в патенте⁷². Сравнительное изучение гуаровых клеев, в частности, их вязкости описано в работах⁷³ (см. также стр. 628). Проводилось также сравнение галактоманнанных и глюкоманнанных «слизей»⁷⁴.

Ряд работ был посвящен применению галактоманнанных клеев в бумажной промышленности^{75, 76}, в частности в сочетании с крахмалом⁷⁷. Показана большая польза применения галактоманнанов в табачной промышленности^{78, 79}. Предложено применение галактоманнанов в фармации для приготовления желе⁸⁰ и загустителей⁸¹.

Применение галактоманнанов в пищевой промышленности (например, см.⁸²) привело к разработке методов анализа пищевых продуктов на соответствующие галактоманнаны^{83, 84}.

ЛИТЕРАТУРА

1. W. Pigman, *The Carbohydrates*, N. Y., Acad. Press, 1957.
2. F. Micheel, *Chemie d. Zucker u. Polysaccharide*, 2 Aufl., Leipzig, Akademische Verlagsgesellschaft, 1956.
3. W. Ruhland, *Handbuch d. Pflanzenphysiologie*. B. VI, 1958. Akadem. Verlagsgesellschaft, Berlin.
4. R. Whistler, C. L. Smart, *Polysaccharide Chemistry*, Acad. Press. N. Y., 1953.
5. R. Whistler, J. Miller, *Industrial Gums*. Acad. Press, N. Y., 1959.
6. R. Whistler, *Natural plant hydrocolloids*, Adv. in Chem. Ser., (Am. Chem. Soc.) **11**, 45 (1954).
7. H. Deuell, H. Neukom, Там же, стр. 51.
8. H. Deuell, J. Solms, H. Neukom, *Chimia (Switz)*, **8**, 64 (1954).
9. S. Otsuki, *Acta Phytochim. Japan*, **10**, 29 (1937).
10. Y. Kihara, *J. Agric. Chem. Soc. Japan*, **7**, 1061 (1931).
11. P. Andrews, L. Hough, L. K. Jones, *J. Chem. Soc.*, **1952**, 2744.
12. H. Meier, *Acta Chem. Scand.*, **12**, 144 (1958).
13. S. Barker, M. Stacey, G. Zweifel, *Chem. a. Ind.*, **1957**, 330.
14. D. Northcote, *Biochem. J.*, **58**, 353 (1954).
15. B. A. Lewis, F. Smith, *J. Am. Chem. Soc.*, **79**, 3929 (1957).
16. H. Torigata, *J. Chem. Soc. Japan*, **73**, 485 (1952).
17. W. Jordan, *Am. пат.* 2730505 (Jan. 1956); *C. A.*, **50**, 5316h (1956).
18. P. Davis, *Chem. Processing*, **20**, No 1, 208 (1957).
19. J. Schlakman, A. Bartilucci, *Drug Standards*, **25**, 149 (1957).
20. H. Torigata, *J. Chem. Soc. Japan*, **72**, 378 (1951).
21. H. Torigata, Там же, **73**, 157 (1952).
22. N. Hirai, *C. A.*, **46**, 5402 g (1952).
23. J. Opie, R. Hamilton, *Am пат.* 2767167 (1956); *C. A.*, **51**, 2316c (1957).
24. S. Newburger, J. Jones, G. Clark, *Proc. Sci. Toilet Goods Assoc.*, **19**, 25 (1953).
25. S. Barker, *J. Chem. Soc.*, **1954**, 3468.
26. Б. Н. Степаненко, Препаративный синтез гликогена in vitro с помощью мышечных энзимов и изучение синтетических гликогенов. Сообщения и доклады на III Международн. биохим. конгрессе, Брюссель, 1955.
27. Б. Н. Степаненко, Е. М. Афанасьева, *Биохимия*, **22**, 305 (1957).

28. A. Roudier, L. Eberfeld, Mem. services chim. état (Paris), **37**, 231 (1952).
29. A. Roudier, L. Eberfeld, Там же, **40**, 261, 285 (1955).
30. L. Hough, J. K. Jones, W. Wadman, J. Chem. Soc., **1950**, 1702.
31. F. Smith, H. Srivastava, J. Am. Chem. Soc., **81**, 1715 (1959).
32. P. Andrews, L. Hough, J. K. Jones, J. Chem. Soc., **1956**, 181.
33. P. Rebers, F. Smith, J. Am. Chem. Soc., **76**, 6097 (1954).
34. B. Wickberg, Acta Chem. Scand., **12**, 615 (1958).
35. R. Whistler, J. Stein, J. Am. Chem. Soc., **73**, 4187 (1951).
36. R. Whistler, D. Durso, Там же, **73**, 4189 (1951).
37. R. Whistler, C. Smith, Там же, **74**, 3795 (1952).
38. R. Whistler, D. Durso, Там же, **74**, 5140 (1952).
39. K. M. Daoud, Biochem. J., **26**, 255 (1932).
40. M. Henderson, L. Hough, P. Painter, J. Chem. Soc., **1958**, 3519.
41. P. Andrews, L. Hough, J. Jones, J. Am. Chem. Soc., **74**, 4029 (1952).
42. E. L. Hirst, J. K. Jones, Walder, J. Chem. Soc., **1947**, 1443.
- 42a. R. McCredie, Dissert. Abstr., **19**, 432 (1958).
43. E. Larson, F. Smith, J. Am. Chem. Soc., **77**, 429 (1955).
44. R. Whistler, J. Saarnio, Там же, **79**, 6055 (1957).
45. V. Subrahmanyam, G. Bains, C. Natarijan, D. Bhatia, Arch. Biochem. a. Biophys., **60**, 27 (1956).
46. F. Smith, H. Srivastava, J. Am. Chem. Soc., **78**, 1404 (1956).
47. T. Mayeda, J. Biochem. Tokyo, **1**, 131 (1922).
48. S. Ohtsuki, Acta Phytchim. Japan, No. 1, 1 (1922).
49. Nishida, Hashima, J. Dept. Agr. Kyushu Imp. Univ., **2**, 277 (1930).
50. F. Smith, H. Srivastava, J. Am. Chem. Soc., **81**, 1715 (1959).
51. Torigata, J. Chem. Soc. Japan, Pure Chem. Sect., **73**, 533 (1952); C. A., **48**, 1969d (1954).
52. K. Hayashi, J. Nagata, T. Mizuno, J. Agr. Chem. Soc. Japan, **27**, 234 (1953); C. A., **49**, 4802a (1955).
53. E. Mizuno, K. Hayashi, Nippon Nogei Kagaku Kaishi, **31**, 138, 142 (1957); C. A., **52**, 18682d (1958).
54. Б. Н. Степаненко, О. Н. Пономарева, Е. М. Афанасьева, Р. А. Баксова, ДАН, **111**, 652 (1956).
55. Б. Н. Степаненко, Е. М. Афанасьева, Р. А. Баксова, Биохимия, **23**, 713 (1958).
56. Б. Н. Степаненко, Е. М. Афанасьева, Углеводы и углеводный обмен, Изд. АН СССР, 1959, стр. 203.
57. Б. Н. Степаненко, Изв. АН СССР, Сер. биол., **1960**, № 2, 294.
58. P. Andrews, L. Hough, J. K. Jones, J. Chem. Soc., **1953**, 1186.
59. K. Hayashi, P. Mizuno, J. Agr. Chem. Soc. Japan, **26**, 569 (1952); C. A., **49**, 4803f (1955).
60. Moe, S. Miller, M. Backly, J. Am. Chem. Soc., **74**, 1325 (1952).
61. O. Moe, Am. пат. 2599771; C. A., **46**, 9876g (1952).
62. O. Moe, Am. пат. 2650917; C. A., **48**, 394f (1954).
63. T. Hata, J. Оно, K. Maeda, J. Chem. Soc. Japan, **54**, 532 (1951).
64. E. Cabib, L. Leloir, J. Biol. Chem., **206**, 779 (1954).
65. T. Asai, H. Saito, J. Agr. Chem. Soc. Japan, **25**, 431 (1952); C. A., **47**, 64776 (1953).
66. N. Jnoe, J. Fern. Technol., **25**, 145 (1947); C. A., **47**, 1251 (1953).
67. M. Heidelberger, J. Am. Chem. Soc., **77**, 4308 (1955).
68. L. Stoloff, Adv. Carb. Chem., **13**, 265 (1958).
69. R. Hegnauer, Planta Med., **4**, 198 (1956).
70. G. Elverum, P. Ramstad, Am. пат. 2891050 (Juin 1959); C. A., **55**, 18524a (1959).
71. M. Hefti, Итал. пат. 498739 (1954); C. A., **51**, 8459d (1957).
72. A. M. Goldstein, Am. пат. 2868664 (Januar 13, 1959); C. A., **53**, 6618 (1959).
73. Ch. Anker, Am. пат. 2834774; C. A., **52**, 14206b (1958).
74. H. Jakobs, J. Sci. Research Indonesia, **1**, 129 (1952).
75. I. Nordman, A. Kärna, Paperi ja Puu, **40**, 45, 54 (1958); C. A., **52**, 19135g (1958).
76. A. Goldstein, Tappi, **40**, 9, 180A — 182A (1957).
77. M. Cushing, Tappi, **41**, № 7, 155A (1958).
78. D. Bandel, Am. пат. 2769734; C. A., **51**, 3941c (1957).
79. M. Samfield, B. Brock, E. Locklair, Am. пат. 2708175 (1955); C. A., **49**, 11248f (1955).
80. H. Hutchins, R. Singiser, J. Am. Pharm. Assoc. Pract. Pharm., Ed., **16**, 226 (1955).
81. Ch. Becker, Am. Profess. Pharmacist, **20**, 939, 987 (1954).
82. C. Griffiths, Food, **21**, 58 (1952); C. A., **46**, 3181d (1952).
83. T. Strange, J. Assoc. Offic. Agr. Chemists, **40**, 482 (1957).
84. E. Letzig, Deut. Lebensm. Rundschau, **51**, 41 (1955).