



УДК 547.458.22.057

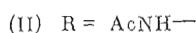
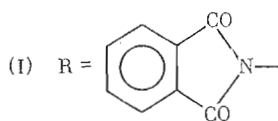
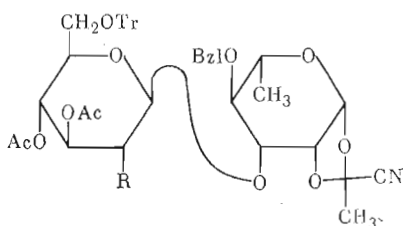
СИНТЕЗ ГЕКСОЗАМИНОГЛИКАНА. СИНТЕЗ МОНОМЕРОВ
ДЛЯ ПОЛИКОНДЕНСАЦИИ*Бакиновский Л. В., Цветков Ю. Е., Овчинников М. В.,
Байрамова Н. Э., Кочетков Н. К.**Институт органической химии им. Н. Д. Зелинского
Академии наук СССР, Москва*

Описан синтез 3-О-(3,4-ди-О-ацетил-2-дезоксиглюкопиранозил)-4-О-бензил-1,2-О-(1-цианоэтилиден)-β-L-рамнопиранозы и соответствующего 2-ацетиламино-2-дезоксипроизводного — модельных мономеров для синтеза глюкозаминсодержащего полисахарида.

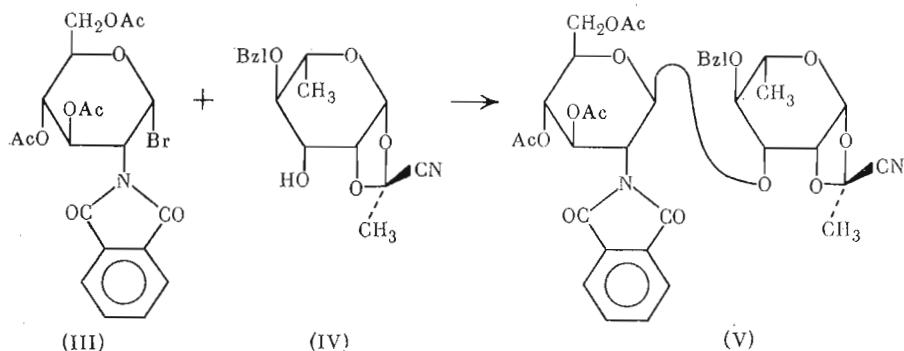
Поликонденсация тритилированных 1,2-О-цианоэтилиденовых производных нейтральных моно- и олигосахаридов под действием перхлората трифенилметилия — эффективный метод регио- и стереоспецифичного синтеза полисахаридов, что убедительно продемонстрировано на примере синтеза О-специфического полисахарида бактерии *Salmonella newington* [1]. Распространение этого метода на мономеры, содержащие аминоксахара, открыло бы принципиальную возможность синтеза полисахаридов, принадлежащих к широко распространенному в природе классу гексозаминогликанов.

В рамках задачи по синтезу гексозаминсодержащего полисахарида основным является вопрос о том, какая из защитных групп у атома азота в мономере будет обладать оптимальными свойствами как с точки зрения эффективности процесса поликонденсации, так и с точки зрения легкости ее последующего удаления при получении свободного полисахарида. В синтетической химии углеводов для защиты аминогруппы наиболее часто применяются ацетильная и фталоильная группы. Недавно было показано, что при гликозилировании ацетатов 6-О-тритильных производных метил-2-ацетиламино-2-дезоксиглюкопиранозидов 1,2-О-цианоэтилиденовым производным рамнозы в присутствии перхлората трифенилметилия соответствующие 1→6-связанные дисахариды образуются с практически одинаковыми (85 и 87%) выходами, однако скорость реакции гликозилирования в случае N-ацетильного производного существенно ниже [2]. В то же время при использовании мономера с N-фталоильной защитной группой могут возникнуть осложнения при ее удалении с полимерной цепи. Подобные осложнения исключаются в случае N-ацетильного мономера, поскольку в большинстве природных гексозаминогликанов присутствует аминокгруппа, ацилированная именно остатком уксусной кислоты [3]. Таким образом, имеющиеся в литературе данные не позволяют сделать однозначного выбора наиболее приемлемой группировки для защиты аминогруппы. Поэтому мы решили провести прямое сравнение эффективности мономеров с N-ацетильной и N-фталоильной защитными группами в синтезе гексозаминсодержащего полисахарида. В настоящем сообщении описывается синтез мономеров, содержащих остаток глюкозамина и различающихся только защитной группой у атома азота.

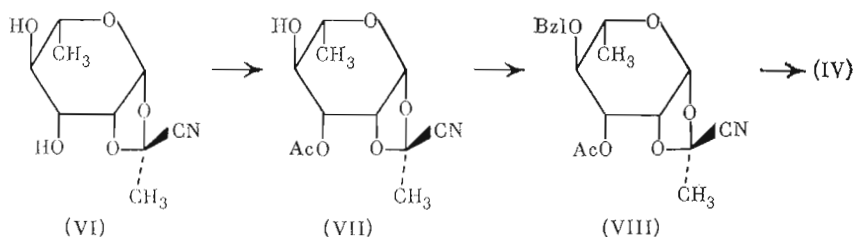
В качестве мономеров мы избрали соединения (I) и (II), представляющие собой производные дисахаридов 3-О-(2-амино-2-дезоксиглюкопиранозил)-L-рамнопиранозы, являющегося упрощенной моделью повторяющегося звена основной цепи О-специфических полисахаридов бактерии *Shigella flexneri* [4].



Исходным соединением для получения мономера (I) служил дисахарид (V), синтез которого путем гликозилирования спирта (IV) бромидом (III) ранее был описан в кратком сообщении [5], посвященном гликозилированию 1,2-О-цианоэтилиденовых производных сахаров; здесь мы подробно описываем получение (V).



Предшественник гликозилируемого компонента — ацетат (VIII) — был получен ранее из 4-О-бензил-*L*-рамнозы последовательным ацетилированием, превращением в гликозилбромид и реакцией с цианидом натрия [6]. Такая схема синтеза ацетата (VIII) имеет некоторые недостатки: 1) исходная 4-О-бензил-*L*-рамноза получается с невысоким выходом [6], 2) ацетат (VIII) в этом случае образуется в виде смеси *экзо*- и *эндо*-CN-изомеров в соотношении 4,3 : 1. Поскольку работа со смесью изомеров неудобна из-за усложнения спектральных и хроматографических характеристик продуктов, возникает необходимость в выделении индивидуального *экзо*-CN-изомера. При этом *эндо*-изомер является балластным продуктом. Мы разработали альтернативный метод синтеза производного (VIII), в котором бензильная группа вводится в молекулу, уже содержащую 1,2-О-(1-*экзо*-циано)этилиденовую группу.



Исходным соединением служило известное 3-О-ацетильное производное (VII), которое с высоким выходом получается избирательным ацетилированием диола (VI) [7]. Бензилированием 3-О-ацетата (VII) действием бензилтрихлорацетимидата в присутствии трифторметансульфокислоты [8] 4-О-бензильное производное (VIII) было получено с выходом 60%. Реакция бензилирования бензилтрихлорацетимидатом требует тщательного контроля, поскольку при увеличении времени реакции наблюдается

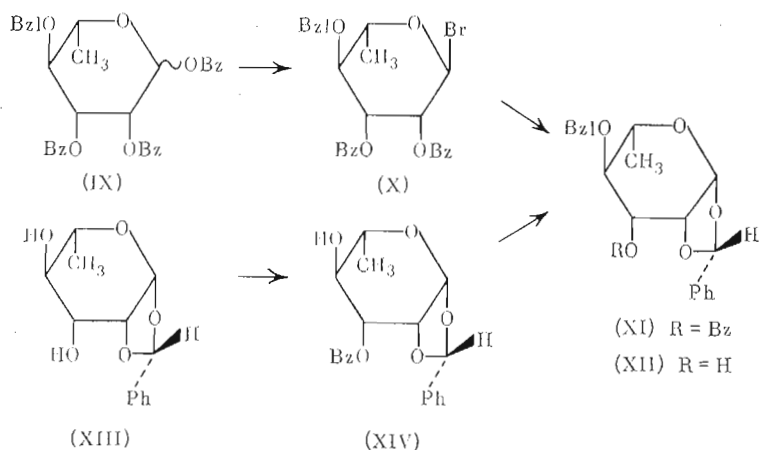
значительная деструкция компонентов реакционной смеси (очевидно, под действием трифторметансульфоукислоты), что приводит к резкому снижению выхода целевого продукта (VIII). Интересно, что мы получили ацетат (VIII) в кристаллической модификации, отличающейся от описанной ранее [6] температурой плавления и формой кристаллов; в то же время величины оптического вращения и спектры ^1H -ЯМР двух образцов (VIII) практически совпадают. Деацетилизированием (VIII) был получен гликозилируемый компонент (IV). Деацетилизирование эфира (VIII) можно проводить как в основных (метилат натрия в метаноле), так и в кислых (HCl в метаноле) [9] условиях; выходы спирта (IV) составляют при этом соответственно 85 и 79%.

Гликозилирование производного (IV) бромидом (III) проводили в условиях реакции Гельфериха. Выход дисахарида (V) после колоночной хроматографии составлял 66–77%. Строение полученного дисахарида следовало из данных спектроскопии ^1H - и ^{13}C -ЯМР. В спектре ^{13}C -ЯМР дисахарида (V) присутствовали характерные сигналы цианоэтилиденовой группы с химическими сдвигами 26,3; 101,0 и 116,7 м.д., относящиеся к C-CH₂-группе, четвертичному атому углерода и цианогруппе соответственно. В спектре ^1H -ЯМР дисахарида (V) имеются сигналы трех ацетильных групп, C-CH₂-группы цианоэтилиденового фрагмента, CH₂ бензильной группы. Величина константы спин-спинового взаимодействия $J_{1',2'}$ (8,5 Гц) свидетельствует о β -конфигурации остатка глюкозамина.

Далее дисахарид (V) деацетилизировали действием HCl в метаноле, тритировали избытком трифенилхлорметана в пиридине и ацетилювали. Мономер (I) был выделен колоночной хроматографией с выходом 58%. В его ^{13}C -ЯМР-спектре имеются сигналы цианоэтилиденовой группы (26,7; 101,0 и 116,9 м.д.), а также сигнал с химическим сдвигом 87,4 м.д., характерный для четвертичного атома углерода тритильной группировки, а в спектре ПМР — сигналы двух ацетильных групп, C-CH₂-группы цианоэтилиденового фрагмента, CH₂ бензильной группы. Интегральная интенсивность сигналов ароматических протонов соответствует наличию тритильной, фталоильной и бензильной групп в молекуле.

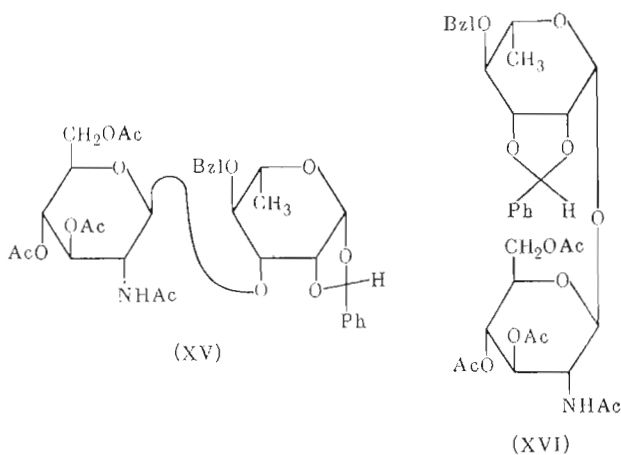
Попытка получить N-ацетильный аналог дисахарида (V) путем гликозилирования соединения (IV) оксазолиновым производным глюкозамина [10] в кипящем дихлорэтаноле в присутствии каталитических количеств *n*-толуолсульфоукислоты не привела к успеху: наблюдался лишь распад исходного оксазолинового производного, тогда как целевой дисахарид образовывался в следовых количествах.

Очевидно также, что непосредственное превращение мономера (I) в мономер (II) невозможно, поскольку удаление фталоильной группы требует нагревания в присутствии гидразингидрата или первичных аминов [11], тогда как цианоэтилиденовая группа не выдерживает длительного воздействия оснований [12]. Поэтому возникла необходимость получить производное дисахарида, содержащее в положениях 1,2 остатка рамнозы группировку, устойчивую к действию оснований в процессе дефталоилирования. В качестве агликаона для синтеза такого дисахарида мы избрали 1,2-О-бензилиденовое производное (XII). Его синтез также был осуществлен по двум альтернативным схемам, различающимся порядком введения в молекулу бензильной и бензилиденовой групп. В первом случае 4-О-бензилрамнозу обрабатывали бензоилхлоридом в пиридине и получали трибензоат (IX), который действием HBr в хлористом метиле не превращали в гликозилбромид (X). Реакция бромида (X) с NaBH₄ в стандартных условиях получения 1,2-О-бензилиденовых производных сахаров [13] приводит к ацеталу (XI), который без выделения подвергали дебензоилированию. Получали спирт (XII) в виде смеси *эндо*- и *экзо*-фенил-изомеров в соотношении ~6:1. Соотношение изомеров было определено путем интегрирования сигналов ацетального протона (δ 5,85 и 6,09 м.д. для *эндо*- и *экзо*-изомеров соответственно) в спектре ^1H -ЯМР. Индивидуальный *эндо*-изомер был выделен колоночной хроматографией с выходом 57%, считая на трибензоат (IX).



Во втором случае исходным соединением для синтеза соединения (XII) служил *эндо*-изомер диола (XIII), выделенный кристаллизацией из смеси *эндо*- и *экзо*-изомеров, получение которой описано в работе [13]. Бензоилирование диола (XIII) действием 1 экв. бензоилхлорида при 0–5° С протекает региоизбирательно и дает с высоким выходом 3-О-бензоат (XIV). Положение бензоильной группы в продукте (XIV) однозначно следовало из слабопольного смещения сигнала H-3 в его спектре ¹H-ЯМР по сравнению со спектром исходного диола (XIII) (3,66→5,30 м.д.). Монобензоат (XIV) бензилировали бензилтрихлорацетимидатом в присутствии каталитических количеств трифторметансульфокислоты (см. выше); образующееся 4-О-бензильное производное (XI) дебензоилировали в спирт (XII). Суммарный выход (XII) составлял 45–50% в расчете на диол (XIII).

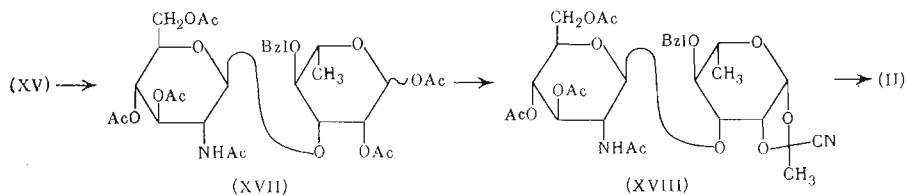
При гликозилровании спирта (XII) бромидом (III) в присутствии трифторметансульфоната серебра, коллидина и молекулярных сит 4 Å после колоночной хроматографии был получен хроматографически однородный (ТСХ) продукт, который, по данным высокоэффективной жидкостной хроматографии и спектроскопии ¹³C-ЯМР, представлял собой смесь изомерных дисахаридов в соотношении ~2,5 : 1. Эта смесь была подвергнута дефталюилрованию действием гидразингидрата и последующему ацетилированию уксусным ангидридом в пиридине, после чего компоненты смеси были разделены колоночной хроматографией. Из данных спектроскопии и ¹³C- и ¹H-ЯМР следует, что главный компонент смеси — нормальный продукт гликозилрования (XV).



В спектре ¹H-ЯМР дисахарида (XV) имеются сигналы четырех ацетильных, бензильной и бензилиденовой групп. Константа спин-спиновой

взаимодействия $J_{1',2'}$ (8,5 Гц), а также положение сигнала С-1' в спектре ^{13}C -ЯМР (102,0 м.д.) указывают на β -конфигурацию остатка глюкозамина. Второму продукту гликозилирования на основании совокупности спектральных данных и химических превращений была приписана структура невосстанавливающего дисахарида (XVI), являющегося продуктом миграции 1,2-О-бензилиденовой группы в спирте (XII) в положении 2,3. Подробное доказательство структуры дисахарида (XVI) будет предметом отдельного сообщения.

Дисахарид (XV) дебензилиденировали действием 90% CF_3COOH и ацетилировали уксусным ангидридом в пиридине. В спектре ^1H -ЯМР ацетата (XVII), полученного с выходом 93%, имеются сигналы шести ацетильных и бензильной групп. Слабополярный сдвиг сигналов протонов Н-1 (5,32→5,99 м.д.) и Н-2 (4,42→5,20 м.д.) в спектре ^1H -ЯМР ацетата (XVII) по сравнению со спектром исходного соединения (XV) свидетельствует о том, что ацетилированию подвергаются гидроксильные группы в положениях 1 и 2 остатка рамнозы и, следовательно, в исходном дисахариде (XV) имеется 1,2-О-бензилиденовая группа. Эти данные подтверждают, что соединение (XV) — производное 1→3-связанного дисахарида.



Получение гликозилбромида из ацетата (XVII) действием раствора HBr в хлористом метиле сопровождается побочной реакцией отщепления бензильной группы (реакционная смесь после обработки имеет сильный запах бензилбромида), что существенно снижает выход целевого гликозилбромида. Проведение реакции при пониженной температуре не улучшает результат. Гликозилбромид, содержащий значительные количества продуктов распада, без выделения в реакцию с избытком цианида натрия в ацетонитриле. После хроматографического разделения с выходом 25% был получен однородный (ТСХ) продукт, являющийся, по данным ^{13}C - и ^1H -ЯМР, смесью *экзо*- и *эндо*- CN -изомеров цианоэтилиденового производного (XVIII) в соотношении $\sim 3,5:1$. В спектре ^1H -ЯМР, в частности, имеются два синглета с химическими сдвигами 1,91 и 1,80 м.д. в соотношении $\sim 3,5:1$, относящиеся к $\text{C}-\text{CH}_3$ -группе цианоэтилиденового фрагмента соответственно *экзо*- и *эндо*-изомеров, а также два дублета метильной группы рамнозы при 1,26 и 1,34 м.д. в том же соотношении. Кристаллизацией этой смеси был получен кристаллический продукт, который, по данным ^1H -ЯМР, также является смесью *экзо*- и *эндо*-изомеров практически в том же соотношении, что и до кристаллизации. Поскольку *экзо*- и *эндо*-изомеры цианоэтилиденовых производных сахаров не различаются по своей гликозилирующей активности [14], мы не предпринимали дальнейших попыток по выделению индивидуальных изомеров (XVIII).

Цианоэтилиденовое производное (XVIII) деацетилировали метилатом натрия в метаноле, продукт обрабатывали избытком трифенилхлорметана в пиридине и ацетилировали. Колоночной хроматографией и последующей кристаллизацией с выходом 48% был выделен мономер (II), который, как и исходное соединение (XVIII), представляет собой смесь *экзо*- и *эндо*-изомеров в соотношении $\sim 3,5:1$. В спектре ^{13}C -ЯМР мономера (II) имеются сигналы фрагмента $\text{CH}_3-\text{C}-\text{CN}$ *экзо*- (26,7; 101,2; 116,9 м.д.) и *эндо*- (26,4; 100,5 м.д.) изомеров, а также сигнал при 87,2 м.д., относящийся к четвертичному атому углерода тритильной группы. Интегральная интенсивность сигналов ароматических протонов в спектре ^1H -ЯМР мономера (II) отвечает присутствию в молекуле тритильной и бензильной групп.

Таким образом, нами получены мономеры, изучение поликонденсации которых даст ответ на вопрос о возможности химического синтеза регулярных гексозаминогликанов и о типе защитной группы у атома азота аминсахара, наиболее пригодной для осуществления такого синтеза.

Экспериментальная часть

Температуры плавления определены на столике Коффера. Оптическое вращение измеряли на приборе Perkin — Elmer 141 при $20 \pm 2^\circ \text{C}$ для растворов в хлороформе. Спектры ^{13}C - и ^1H -ЯМР сняты на приборе Bruker WM-250 при 62,89 и 250 МГц соответственно в дейтерохлороформе. Внутренний стандарт — тетраметилсилан. Значения химических сдвигов приведены на шкале δ . ТСХ проводили на пластинках с силикагелем Kieselgel-60 (Merck), вещества обнаруживали опрыскиванием 70% H_2SO_4 с последующим нагреванием при $\sim 150^\circ \text{C}$. Колоночную хроматографию проводили на силикагеле L40/100 мкм (ЧССР), элюирование градиентное от бензола к этилацетату. Хлористый метилен промывали конц. H_2SO_4 , водой, насыщенным раствором NaHCO_3 , сушили CaCl_2 и перегоняли над CaH_2 . Ацетонитрил перегоняли над P_2O_5 и затем над CaH_2 . Растворы упаривали в вакууме при 40°C .

3-О-Ацетил-4-О-бензил-1,2-О-[1-(экто-циано)этилиден]- β -L-рамнопираноза (VIII). К смеси 7 мл хлористого метилена и 7 мл гексана прибавляли 0,3 мл трифторметансульфокислоты, встряхивали несколько минут, 7 мл верхнего слоя (насыщенный раствор трифторметансульфокислоты в смеси CH_2Cl_2 — гексан) прибавляли к раствору 890 мг (3,5 ммоль) 3-ацетата (VII) [7] и 1,3 мл бензилтрихлорацетимидата [15] в смеси 15 мл хлористого метилена и 15 мл гексана. Через 75 мин прибавляли 0,3 мл пиридина, разбавляли 100 мл хлороформа, промывали водой, органический слой упаривали. Остаток хроматографировали и получали 720 мг (60%) производного (VIII), т. пл. $111\text{--}113^\circ \text{C}$ (иглы, из эфира с гексаном), $[\alpha]_D +27,3^\circ$ (с 0,91). Лит. данные [6]: т. пл. $122\text{--}124^\circ \text{C}$, $[\alpha]_D +26,3^\circ$ (CHCl_3). ^1H -ЯМР: 1,32 (д, 3H, $J_{6,5}$ 5,5 Гц, CH_3 рамнопиранозы), 1,89 (с, 3H, C— CH_3), 2,09 (с, 3H, Ac), 3,46 (м, 1H, H-5), 3,53 (т, 1H, $J_{4,5}$ 9 Гц, H-4), 4,55 (дд, 1H, $J_{2,3}$ 4 Гц, H-2), 4,65; 4,71 (2д, каждый 1H, J 11 Гц, PhCH_2), 5,20 (дд, 1H, $J_{3,4}$ 9 Гц, H-3), 5,27 (д, 1H, $J_{1,2}$ 2 Гц, H-1), 7,26—7,40 (м, 5H, ароматич.).

4-О-Бензил-1,2-О-[1-(экто-циано)этилиден]- β -L-рамнопираноза (IV). а) К раствору 730 мг (2,1 ммоль) производного (VIII) в 3 мл пиридина прибавляли 0,1 мл 1 н. MeONa в метаноле. Через 5 мин прибавляли 0,2 мл 1 н. раствора уксусной кислоты в метаноле, разбавляли 100 мл хлороформа, промывали водой, органический слой упаривали, остаток хроматографировали и получали 540 мг (84,5%) спирта (IV). Т. пл. $119\text{--}120^\circ \text{C}$ (эфир — гексан), $[\alpha]_D -15,8^\circ$ (с 1,34). ^1H -ЯМР: 1,36 (д, 3H, $J_{6,5}$ 5,5 Гц, CH_3 рамнопиранозы), 1,92 (с, 3H, C— CH_3), 2,65 (уширенный с, 1H, OH), 3,32—3,46 (м, 2H, H-4, H-5), 3,96 (ддд, 1H, $J_{3,4}$ 8,5 Гц, $J_{3, \text{OH}}$ 6 Гц, H-3), 4,43 (дд, 1H, $J_{2,3}$ 4 Гц, H-2), 4,74; 4,82 (2д, каждый 1H, J 11-Гц, PhCH_2), 5,30 (д, 1H, $J_{1,2}$ 2,5 Гц, H-1), 7,30—7,43 (м, 5H, ароматич.). Найдено, %: C 63,20; H 6,28; N 4,64. $\text{C}_{16}\text{H}_{19}\text{NO}_5$. Вычислено, %: C 62,94; H 6,28; N 4,58.

б) К раствору 620 мг (1,8 ммоль) производного (VIII) в 2 мл хлороформа прибавляли 10 мл метанола и 0,4 мл ацетилхлорида. Через 4 ч смесь упаривали наполовину, прибавляли 100 мл хлороформа, промывали водой, насыщенным раствором NaHCO_3 , водой. Органический слой упаривали, остаток хроматографировали и получали 430 мг (79%) спирта (IV), идентичного описанному выше.

3-О-(3,4,6-Три-О-ацетил-2-дезоксид-2-фталимидо- β -D-глюкопиранозил)-4-О-бензил-1,2-О-[1-(экто-циано)этилиден]- β -L-рамнопираноза (V). К раствору 610 мг (2 ммоль) спирта (IV) и 800 мг (3,2 ммоль) $\text{Hg}(\text{CN})_2$ в 10 мл ацетонитрила прибавляли по каплям в течение 30 мин раствор бромиды (III) (получен из 1,43 г (3 ммоль) тетраацетата 2-фталимидо-2-дезоксид- D -глюкопиранозы по методике [16]) в 20 мл ацетонитрила. Смесь перемешивали 1 ч, разбавляли 150 мл хлороформа, промывали водой, рас-

твором KI, водой, органический слой упаривали. Хроматографией выделяли 1,12 г (77,5%) дисахарида (V). Т. пл. 209–210° С (этанол), $[\alpha]_D -1,2^\circ$ (с 2,7) *. ¹H-ЯМР: 1,02 (д, 3H, $J_{6,5}$ 5,5 Гц, CH₃ рамнопиранозы), 1,78; 1,83; 1,97; 2,06 (4 с, каждый 3H, 3Ac, C—CH₃), 3,21–3,35 (м, 2H, H-3, H-4), 3,85–3,95 (м, 2H, H-5, H-5'), 4,11; 4,22 (2д, каждый 1H, J 12 Гц, PhCH₂), 4,19 (дд, 1H, $J_{6,5}$ 2,5 Гц, $J_{6,6'}$ 12,5 Гц, H-6 глюкопиранозы), 4,28 (дд, 1H, $J_{6',5}$ 4,5 Гц, H-6' глюкопиранозы), 4,52 (дд, 1H, $J_{2,3}$ 10,5 Гц, H-2'), 4,67 (дд, 1H, $J_{2,3}$ 4 Гц, H-2), 5,22 (т, 1H, $J_{4,5}$ 9,5 Гц, H-4'), 5,25 (д, 1H, $J_{1,2}$ 2 Гц, H-1), 5,70 (д, 1H, $J_{1,2}$ 8,5 Гц, H-1'), 5,70 (дд, 1H, $J_{3,4}$ 9,5 Гц, H-3'), 6,74–7,56 (м, 9H, ароматич.). ¹³C-ЯМР: 17,9 (C-6), 20,2; 20,5; 20,7 (CH₃COO), 26,3 (CH₃CCN), 54,9 (C-2'), 62,0 (C-6'), 68,7; 70,9; 71,1; 72,3; 74,5; 77,9; 80,6; 81,0 (C-2—C-5, C-3'—C-5', PhCH₂), 96,6 (C-1), 99,8 (C-1'), 101,0 (CH₃CCN), 117,6 (CN). Найдено, %: C 59,10; H 5,17; N 4,00. C₃₆H₃₈N₂O₁₄. Вычислено, %: C 59,82; H 5,29; N 3,87.

3-O-(3,4-Ди-O-ацетил-2-дезоксиг-6-O-тригил-2-фталимидо-β-D-глюкопиранозил)-4-O-бензил-1,2-O-[1-(экзо-циано)этилиден]-β-L-рамнопираноза (I). К суспензии 1,08 г (1,5 ммоль) дисахарида (V) в смеси 3 мл хлороформа и 30 мл метанола прибавляли 0,6 мл ацетилхлорида. Смесь перемешивали при 40° С до гомогенности (20–30 мин) и оставляли на 16 ч при 20° С. Растворитель отгоняли, остаток упаривали с толуолом, растворяли в 15 мл пиридина и прибавляли 830 мг (3 ммоль) трифенилхлорметана. Смесь выдерживали 48 ч при 20° С, прибавляли 7 мл уксусного ангидрида и через 16 ч 10 мл метанола при 5–10° С, выдерживали 30 мин, разбавляли 150 мл хлороформа, промывали водой, органический слой упаривали, затем упаривали несколько раз с толуолом, остаток хроматографировали и получали 810 мг (58%) мономера (I). Т. пл. 132–135° С (этилацетат—гексан), $[\alpha]_D +6,4^\circ$ (с 1,2). ¹H-ЯМР: 1,10 (д, 3H, $J_{6,5}$ 5,5 Гц, CH₃ рамнопиранозы), 1,77; 1,79; 1,85 (3с, каждый 3H, 2Ac, CH₃—C), 3,30–3,49 (м, 4H, H-3, H-4, H-6,6' глюкопиранозы), 3,61 (м, 1H, H-5'), 4,03 (м, 1H, H-5), 4,14; 4,31 (2д, каждый 1H, J 12 Гц, PhCH₂), 4,52 (дд, 1H, $J_{2,3}$ 10,5 Гц, H-2'), 4,80 (дд, 1H, $J_{2,3}$ 3,5 Гц, H-2), 5,09 (дд, 1H, $J_{4,5}$ 10 Гц, H-4'), 5,20 (д, 1H, $J_{1,2}$ 2,5 Гц, H-1), 5,65 (д, 1H, $J_{1,2}$ 8,5 Гц, H-1'), 5,71 (дд, 1H, $J_{3,4}$ 9 Гц, H-3'), 6,89–7,53 (м, 24H, ароматич.). ¹³C-ЯМР: 18,2 (C-6), 20,3; 20,5 (CH₃COO), 26,7 (CH₃CCN), 55,1 (C-2'), 63,2 (C-6'), 70,0; 71,2; 71,8; 73,9; 74,6; 78,0; 79,6; 81,1 (C-2—C-5, C-3'—C-5', PhCH₂), 87,4 (Ph₃C), 97,0 (C-1), 99,8 (C-1'), 101,0 (CH₃CCN), 116,9 (CN). Найдено, %: C 69,02; H 5,53; N 3,02. C₅₃H₅₀N₂O₁₃. Вычислено, %: C 68,96; H 5,46; N 3,05.

4-O-Бензил-1,2,3-три-O-бензоил-L-рамнопираноза (IX). К раствору 5,08 г (20 ммоль) 4-O-бензил-L-рамнозы [6] в 100 мл пиридина прибавляли по каплям 15 мл (130 ммоль) бензоилхлорида, смесь выдерживали 1 ч при 20° С, избыток бензоилхлорида разлагали водой, прибавляли 300 мл смеси хлороформ—петролейный эфир (1:2), промывали водой, 1 н. HCl, насыщенным раствором NaHCO₃, снова водой, органический слой упаривали и получали 11,2 г (99%) производного (IX). Сироп, $[\alpha]_D +78,3^\circ$ (с 1,93). ¹H-ЯМР: 1,54 (д, 3H, $J_{6,5}$ 5,5 Гц, CH₃ рамнопиранозы), 3,83–3,96 (м, 2H, H-4, H-5), 4,68; 4,77 (2д, каждый 1H, J 11 Гц, PhCH₂), 5,62 (дд, 1H, $J_{3,4}$ 9,5 Гц, H-3), 6,02 (дд, 1H, $J_{2,3}$ 3 Гц, H-2), 6,27 (д, 1H, $J_{1,2}$ 1,5 Гц, H-1), 7,19–8,18 (м, 20 H, ароматич.)

4-O-Бензил-1,2-O-(эндо-бензилиден)-β-L-рамнопираноза (XII). а) К охлажденному до 0–5° С раствору 7,34 г (13 ммоль) производного (IX) в 20 мл хлористого метилена прибавляли раствор HBr в хлористом метилеце, полученный смешением 2,22 мл (30 ммоль) ацетилбромиды и 1,2 мл (30 ммоль) метанола в 50 мл CH₂Cl₂. Смесь выдерживали 20 мин при 0–5° С, разбавляли 100 мл хлороформа, выливали в лед, органический слой промывали водой, холодным насыщенным раствором NaHCO₃, водой и упаривали. Полученный бромид (X) растворяли в 30 мл ацетонитрила, прибавляли 740 мг (19,5 ммоль) боргидрида натрия и перемешивали 24 ч при 20° С. Избыток NaBH₄ разлагали уксусной кислотой, смесь разбавляли 200 мл хлороформа, промывали водой, органический слой упари-

* В работе [5] приведено ошибочное значение $[\alpha]_D +47,5^\circ$.

вали. Остаток растворяли в 50 мл метанола, прибавляли 8 мл 1 н. MeONa в метаноле, затем через 2 ч 8 мл 1 н. раствора уксусной кислоты в метаноле, растворитель упаривали, остаток растворяли в 150 мл хлороформа, промывали водой, органический слой упаривали. Из остатка колоночной хроматографией выделяли 2,53 г (57%) продукта (XII) с R_f 0,40 (бензол — этилацетат, 7:3). Т. пл. 100—104° С (эфир — гексан), $[\alpha]_D^{20} +46,8^\circ$ (c 1,07). ¹H-ЯМР: 1,42 (д, 3H, $J_{6,5}$ 5,5 Гц, CH₃ рамнопиранозы), 2,52 (уширенный с, 1H, OH), 3,40—3,51 (м, 2H, H-4, H-5), 3,99 (дд, 1H, $J_{3,4}$ 7,5 Гц, H-3), 4,30 (дд, 1H, $J_{2,3}$ 4 Гц, H-2), 4,72; 4,87 (2д, каждый 1H, J 11 Гц, PhCH₂), 5,33 (д, 1H, $J_{1,2}$ 2,5 Гц, H-1), 5,97 (с, 1H, PhCH), 7,26—7,63 (м, 10 H, ароматич.). Найдено, %: С 69,82; Н 6,52. C₂₀H₂₂O₅. Вычислено, %: С 70,16; Н 6,48.

б) К смеси 12 мл хлористого метилена и 12 мл гексана прибавляли 0,5 мл трифторметансульфонокислоты, встряхивали несколько минут, 20 мл верхнего слоя прибавляли к раствору 3,56 г (10 ммоль) спирта (XIV) (получение см. ниже) и 3,7 мл (20 ммоль) бензилтрихлорацетимидата в смеси 50 мл хлористого метилена и 40 мл гексана. Перемешивали 80 мин при 20° С, прибавляли 0,5 мл пиридина, разбавляли 200 мл хлороформа, промывали водой, органический слой упаривали. Остаток растворяли в 15 мл метанола, прибавляли 2 мл 1 н. MeONa в метаноле, выдерживали 16 ч, прибавляли 1,9 мл 1 н. раствора уксусной кислоты в метаноле, растворитель упаривали. Остаток растворяли в 150 мл хлороформа, промывали водой, органический слой упаривали и колоночной хроматографией выделяли 1,89 г (55,5%) соединения (XII), идентичного описанному выше.

1,2-О-(эндо-Бензилиден)-β-L-рамнопираноза (XIII). Из 17,3 г (30 ммоль) тетрабензоата L-рамнопиранозы получали 7,45 г смеси эндо- и экзо-изомеров 1,2-О-бензилиден-β-L-рамнопиранозы по методике [13]. Смесь кристаллизовали из этилацетата с гексаном и получали 5,26 г (70%) эндо-изомера (XIII). Т. пл. 133—135° С, $[\alpha]_D^{20} +60^\circ$ (c 1,14). ¹H-ЯМР (после дейтерообмена с CD₃OD): 1,23 (д, 3H, $J_{6,5}$ 6 Гц, CH₃ рамнопиранозы), 3,15 (дк, 1H, H-5), 3,44 (т, 1H, $J_{4,5}$ 9,5 Гц, H-4), 3,66 (дд, 1H, $J_{3,4}$ 9,5 Гц, H-3), 4,09 (дд, 1H, $J_{2,3}$ 4 Гц, H-2), 5,02 (д, 1H, $J_{1,2}$ 2 Гц, H-1), 5,85 (с, 1H, PhCH), 7,36—7,56 (м, 5H, ароматич.). Найдено, %: С 61,74; Н 6,39; C₁₃H₁₆O₅. Вычислено, %: С 61,89; Н 6,39.

1,2-О-(эндо-Бензилиден)-β-О-бензоил-β-L-рамнопираноза (XIV). К раствору 4,03 г (16 ммоль) диола (XIII) в смеси 25 мл хлороформа и 3 мл пиридина прибавляли по каплям в течение 1 ч раствор 2,03 мл (17,6 ммоль) бензоилхлорида в 10 мл хлороформа при 0° С. Приливали 200 мл хлороформа, промывали водой, насыщенным раствором NaHCO₃, снова водой, органический слой упаривали, остаток кристаллизовали из этилацетата с гексаном и получали 5,18 г (91%) монобензоата (XIV). Т. пл. 155—156° С, $[\alpha]_D^{20} +166^\circ$ (c 1,98). ¹H-ЯМР: 1,38 (д, 3H, $J_{6,5}$ 6 Гц, CH₃ рамнопиранозы), 2,69 (уширенный с, 1H, OH), 3,50 (дк, 1H, H-5), 3,92 (т, 1H, $J_{4,5}$ 9 Гц, H-4), 4,48 (дд, 1H, $J_{2,3}$ 4 Гц, H-2), 5,30 (дд, 1H, $J_{3,4}$ 9 Гц, H-3), 5,38 (д, 1H, $J_{1,2}$ 2 Гц, H-1), 5,92 (с, 1H, PhCH), 7,36—8,09 (м, 10 H, ароматич.). Найдено, %: С 67,39; Н 5,72. C₂₀H₂₀O₆. Вычислено, %: С 67,40; Н 5,66.

Гликозилирование спирта (XII) бромидом (III). Смесь 1,71 г (5 ммоль) соединения (XII), 2,06 г (8 ммоль) трифторметансульфоната серебра, 1,15 мл (8,7 ммоль) 2,4,6-коллидина и 2 г измельченных свежепрокаленных молекулярных сит 4 А в 20 мл хлористого метилена перемешивали 1,5 ч, охлаждали до -30° С и прибавляли по каплям в течение 1 ч раствор бромида (III) (получен из 3,82 г (8 ммоль) тетраацетата 2-фталимида-2-дезоксид-β-D-глюкопиранозы) в 30 мл хлористого метилена. Смесь перемешивали 1,5 ч при -10—15° С, охлаждение снимали, перемешивали 16 ч при 20° С, осадок отфильтровывали, промывали хлороформом (3×50 мл), объединенные фильтраты промывали водой и упаривали. Из остатка колоночной хроматографией выделяли продукт с R_f 0,54 (бензол — этилацетат, 3:2). Выход 2,78 г (73%). ¹³C-ЯМР, главный компонент: 17,9 (С-6), 54,9 (С-2'), 62,2 (С-6'), 69,2; 71,0; 72,1; 74,5; 78,5; 80,8; 81,6 (С-2 — С-5, С-3' — С-5', PhCH₂), 96,0 (С-1), 99,7 (С-1'), 106,4 (PhCH); минорный

компонент: 18,6 (C-6), 54,7 (C-2'), 62,2 (C-6'), 69,15; 71,2; 71,8; 72,6; 72,8; 74,8; 79,4; 79,6 (C-2 — C-5, C-3' — C-5', PhCH₂), 96,4 (C-1), 97,0 (C-1'), 104,6 (PhCH).

3-O-(2-Ацетамидо-3,4,6-три-O-ацетил-2-дезоксид-β-D-глюкопиранозил) - 4-O-бензил-1,2-O-бензилиден-β-L-рамнопираноза (XV) и (2-ацетамидо-3,4,6-три-O-ацетил-2-дезоксид-β-D-глюкопиранозил)-4-O-бензил-2,3-O-бензилиден-β-L-рамнопиранозид (XVI). 2,78 г смеси, полученной в предыдущем опыте, растворяли в 70 мл этанола, прибавляли 1,5 мл гидразингидрата и кипятили 4 ч. Охлаждали, осадок фталогидразида отфильтровывали, промывали этанолом, фильтрат упаривали, остаток ацетилировали 16 ч 10 мл уксусного ангидрида в 20 мл пиридина при 20° С. Прибавляли 5 мл метанола при 5–10° С, выдерживали 30 мин, упаривали наполовину, прибавляли 200 мл хлороформа, промывали водой, органический слой упаривали, остаток хроматографировали и получали 1,13 г дисахарида (XV), 0,19 г дисахарида (XVI) и 0,57 г смеси (XV) и (XVI). Суммарный выход дисахаридов (XV) и (XVI) 78%.

(XV): т. пл. 189–191° С (этанол — эфир, 1 : 5), $[\alpha]_D +47^\circ$ (с 1,39) R_f 0,24 (бензол — этилацетат, 2 : 3). ¹H-ЯМР: 1,32 (д, 3H, J_{6,5} 6 Гц, CH₃ рамнопиранозы), 1,53; 1,99; 2,03; 2,11 (4 с, каждый 3H, 3AcO, AcN), 3,47 (м, 1H, H-5), 3,64 (т, 1H, J_{4,5} 9,5 Гц, H-4), 3,76 (м, 1H, H-5'), 3,88 (м, 1H, H-2'), 4,02 (дд, 1H, J_{3,4} 9,5 Гц, H-3), 4,20 (дд, 1H, J_{6,5} 5 Гц, J_{6,6'} 12 Гц, H-6 глюкопиранозы), 4,28 (дд, 1H, J_{6',5} 3 Гц, H-6' глюкопиранозы), 4,42 (дд, 1H, J_{2,3} 4 Гц, H-2), 4,68; 4,81 (2д, каждый 1H, J 12 Гц, PhCH₂), 5,06 (дд, 1H, J_{4,5} 10 Гц, H-4'), 5,07 (д, 1H, J_{1,2} 8,5 Гц, H-1'), 5,32 (д, 1H, J_{1,2} 2 Гц, H-1), 5,33 (дд, 1H, J_{3,2} 9 Гц, J_{3,2} 10,5 Гц, H-3'), 5,37 (д, 1H, J_{NH,2} 8,5 Гц, NH), 5,94 (с, 1H, PhCH), 7,30–7,62 (м, 10 H, ароматич.). ¹³C-ЯМР*: 18,1 (C-6), 20,6; 20,8 (CH₃COO), 22,9 (CH₃CONH), 55,4 (C-2'), 62,3 (C-6'), 69,0 (C-4'), 71,1 (C-5), 72,05 (C-5'), 72,5 (C-3'), 74,8 (PhCH₂), 79,25 (C-4), 80,7 (C-3), 81,0 (C-2), 96,2 (C-1), 102,0 (C-1'), 106,5 (PhCH). Найдено, %: С 60,81; Н 6,15; N 2,13. C₃₄H₄₁NO₁₃. Вычислено, %: С 60,79; Н 6,15; N 2,08.

(XVI): т. пл. 216–217° С (метанол), $[\alpha]_D +29^\circ$ (с 1,28), R_f 0,15 (бензол — этилацетат, 2 : 3). ¹H-ЯМР: 1,36 (д, 3H, J_{6,5} 6,5 Гц, CH₃ рамнопиранозы), 1,68; 2,01; 2,02; 2,07 (4 с, каждый 3H, 3AcO, AcN), 3,47 (м, 1H, H-2'), 3,66 (м, 1H, H-5), 3,76 (м, 1H, H-5'), 3,82 (дд, 1H, J_{4,5} 10 Гц, H-4), 4,13 (дд, 1H, J_{6,5} 2,5 Гц, J_{6,6'} 12 Гц, H-6 глюкопиранозы), 4,23 (дд, 1H, J_{6',5} 5 Гц, H-6' глюкопиранозы), 4,34 (дд, 1H, J_{2,3} 7,5 Гц, H-2), 4,42 (дд, 1H, J_{3,4} 6,5 Гц, H-3), 4,63; 4,88 (2д, каждый 1H, J 11,5 Гц, PhCH₂), 5,02 (д, 1H, J_{NH,2} 8,5 Гц, NH), 5,04 (т, 1H, J_{4,5} 9,5 Гц, H-4'), 5,14 (д, 1H, J_{1,2} 2,5 Гц, H-1), 5,22 (дд, 1H, J_{1,2} 8,5 Гц, H-1'), 5,44 (дд, 1H, J_{3,4} 9,5 Гц, J_{3,2} 10,5 Гц, H-3'), 5,94 (с, 1H, PhCH), 7,30–7,60 (м, 10 H, ароматич.). ¹³C-ЯМР: 19,3 (C-6), 20,6 (CH₃COO), 23,05 (CH₃CON), 55,9 (C-2'), 62,4 (C-6'), 69,0 (C-4'), 71,1 (C-5), 72,05 (C-5'), 72,3 (C-3'), 72,85 (PhCH₂), 74,9 (C-2), 79,9 (C-4), 79,95 (C-3), 96,75 (C-1), 98,8 (C-1'), 104,35 (PhCH). Найдено, %: С 60,96; Н 6,26; N 1,87. C₃₄H₄₁NO₁₃. Вычислено, %: С 60,79; Н 6,15; N 2,08.

1,2-Ди-O-ацетил-3-O-(2-ацетамидо-3,4,6-три-O-ацетил-2-дезоксид-β-D-глюкопиранозил)-4-O-бензил-L-рамнопираноза (XVII). К раствору 710 мг (1,06 ммоль) дисахарида (XV) в 2 мл хлороформа прибавляли 4 мл 90% трифторуксусной кислоты, выдерживали 40 мин при 20° С, упаривали, затем упаривали с толуолом и этанолом, остаток ацетилировали 3 мл уксусного ангидрида в 5 мл пиридина. Через 16 ч смесь обрабатывали обычным образом, хроматографировали и получали 660 мг (93%) ацетата (XVII). Т. пл. 221–224° С (этилацетат — гексан), $[\alpha]_D -35,3^\circ$ (с 1,41). ¹H-ЯМР: 1,28 (д, 3H, J_{6,5} 6 Гц, CH₃ рамнопиранозы), 1,56; 2,00; 2,02; 2,08; 2,13; 2,14 (6 с, каждый 3H, 5AcO, AcN), 3,52 (т, 1H, J_{4,5} 9,5 Гц, H-4), 3,70 (м, 1H, H-5'), 3,79 (м, 1H, H-5), 3,91 (м, 1H, H-2'), 4,08 (дд, 1H, J_{3,4} 9,5 Гц, H-3), 4,10 (дд, 1H, J_{6,5} 2,5 Гц, J_{6,6'} 12,5 Гц, H-6 глюкопиранозы), 4,22 (дд,

* Отнесение сигналов в спектрах (XV) и (XVI) сделано с помощью двойного селективного гетеродерного резонанса.

1H, $J_{6,5}$ 4,5 Гц, H-6' глюкопиранозы), 4,66; 4,85 (2 д, каждый 1H, J 12 Гц, PhCH_2), 4,89 (д, 1H, $J_{1,2}$ 8,5 Гц, H-1'), 5,06 (т, 1H, $J_{4,5}$ 9,5 Гц, H-4'), 5,20 (дд, 1H, $J_{2,3}$ 3,5 Гц, H-2), 5,22 (дд, 1H, $J_{3,4}$ 9,5 Гц, $J_{3,2}$ 10,5 Гц, H-3'), 5,32 (д, 1H, $J_{\text{NH}, 2}$ 9 Гц, NH), 5,99 (д, 1H, $J_{1,2}$ 2 Гц, H-1), 7,30–7,43 (м, 5H, ароматич.). Найдено, %: С 55,57; Н 5,98; N 2,17. $\text{C}_{31}\text{H}_{41}\text{NO}_{15}$. Вычислено, %: С 55,76; Н 6,19; N 2,10.

3-О-(2-Ацетамидо-3,4,6-три-О-ацетил-2-дезоксид-β-D-глюкопиранозил)-4-О-бензил-1,2-О-(1-цианогетилиден)-β-L-рамнопираноза (XVIII). К раствору 2 г (3 ммоль) ацетата (XVII) в 15 мл хлористого метилена прибавляли при 20° С раствор НВг, полученный смешением 0,74 мл ацетилбромида и 0,39 мл метанола в 15 мл хлористого метилена, через 10 мин смесь разбавляли 50 мл хлороформа, выливали в ледяную воду, органический слой промывали холодной водой, холодным насыщенным раствором NaHCO_3 , водой и упаривали. Остаток растворяли в 15 мл ацетонитрила, прибавляли 750 мг (15 ммоль) цианида натрия и перемешивали 48 ч при 20° С. Осадок отфильтровывали, промывали 150 мл хлороформа, объединенные фильтраты промывали водой, органический слой упаривали. Остаток хроматографировали и получали 470 мг (25%) производного (XVIII). Т. пл. 207–212° С (этилацетат – гексан), $[\alpha]_D +3,5^\circ$ (с 1,12). ¹H-ЯМР, *экзо*-изомер: 1,26 (д, 3H, $J_{6,5}$ 5,5 Гц, CH_3 рамнопиранозы), 1,56; 2,03×2; 2,10 (3 с, 12H, 3AcO, AcN), 1,91 (с, 3H, $\text{CH}_3\text{-C}$), 3,43 (м, 1H, H-5), 3,50 (т, 1H, $J_{4,5}$ 9 Гц, H-4), 3,87 (м, 2H, H-2', H-5'), 4,00 (дд, 1H, $J_{3,4}$ 9 Гц, H-3), 4,22 (дд, 1H, $J_{6,5}$ 2,5 Гц, $J_{6,6'}$ 12 Гц, H-6 глюкопиранозы), 4,30 (дд, 1H, $J_{6,5}$ 4,5 Гц, H-6' глюкопиранозы), 4,64; 4,83 (2 д, каждый 1H, J 11,5 Гц, PhCH_2), 4,70 (дд, 1H, $J_{2,3}$ 4 Гц, H-2), 5,13 (т, 1H, $J_{4,5}$ 10 Гц, H-4'), 5,17 (д, 1H, $J_{1,2}$ 8,5 Гц, H-1'), 5,33 (д, 1H, $J_{1,2}$ 2 Гц, H-1), 5,41 (т, 1H, $J_{3,4}$ 10 Гц, $J_{3,2}$ 10 Гц, H-3'), 5,73 (д, 1H, $J_{\text{NH}, 2}$ 8,5 Гц, NH), 7,30–7,42 (м, ~6,5H, ароматич. *экзо*- и *эндо*-изомеров); *эндо*-изомер: 1,34 (д, ~0,8H, $J_{6,5}$ 6 Гц, CH_3 рамнопиранозы), 1,80 (с, ~0,8H, $\text{CH}_3\text{-C}$), 5,44 (д, ~0,3 H, $J_{1,2}$ 2 Гц, H-1). ¹³C-ЯМР, *экзо*-изомер: 18,1 (C-6), 20,6; 20,7 (CH_3COO), 23,0 ($\text{CH}_3\text{-CON}$), 26,5 (CH_3CCN), 55,6 (C-2'), 62,4 (C-6'), 68,8; 71,4; 72,3; 72,5; 75,0; 78,6; 80,45; 80,85 (C-2 – C-5, C-3' – C-5', PhCH_2), 96,9 (C-4), 101,25 (CH_3CCN), 102,1 (C-1'), 116,9 (CN). Найдено, %: С 56,76; Н 6,36; N 4,64. $\text{C}_{30}\text{H}_{38}\text{N}_2\text{O}_{13}$. Вычислено, %: С 56,76; Н 6,03; N 4,43.

3-О-(2-Ацетамидо-3,4-ди-О-ацетил-2-дезоксид-6-О-тригил-β-D-глюкопиранозил)-4-О-бензил-1,2-О-(1-цианогетилиден)-β-L-рамнопираноза (II). К раствору 470 мг (0,74 ммоль) производного (XVIII) в 4 мл пиридина прибавляли 1 мл 0,1 н. MeONa в метаноле, выдерживали 40 мин при 20° С, прибавляли 0,5 мл 1 н. раствора уксусной кислоты в метаноле и упаривали досуха. Остаток упаривали с 5 мл пиридина, растворяли в 5 мл пиридина, прибавляли 420 мг (1,5 ммоль) трифенилхлорметана и оставляли на 48 ч. Затем прибавляли еще 210 мг (0,75 ммоль) трифенилхлорметана, выдерживали 24 ч, прибавляли 3 мл уксусного ангидрида, через 16 ч реакцию смесь обрабатывали и хроматографировали. Получали 290 мг (48%) мономера (II). Т. пл. 225–228° С (метанол), $[\alpha]_D -2,6^\circ$ (с 1,2). ¹H-ЯМР, *экзо*-изомер: 1,25 (д, 3H, $J_{6,5}$ 5,5 Гц, CH_3 рамнопиранозы), 1,63; 1,77; 1,89; 1,98 (4 с, каждый 3H, 2AcO, AcN, $\text{CH}_3\text{-C}$), 5,23 (д, 1H, $J_{1,2}$ 2 Гц, H-1), 7,19–7,48 (м, ~26H, ароматич. *экзо*- и *эндо*-изомеров); *эндо*-изомер: 1,34 (д, ~0,8H, $J_{6,5}$ 6 Гц, CH_3 рамнопиранозы), 1,57; 1,69; 1,74; 1,93 (4 с, каждый ~0,8H, 2AcO, AcN, $\text{CH}_3\text{-C}$), 5,39 (д, ~0,3H, $J_{1,2}$ 2 Гц, H-1). ¹³C-ЯМР, *экзо*-изомер: 18,4 (C-6), 20,4; 20,6 (CH_3COO), 23,1 ($\text{CH}_3\text{-CON}$), 26,7 (CH_3CCN), 55,2 (C-2'), 63,1 (C-6'), 69,5; 71,9; 73,1; 74,0; 74,9; 78,8; 79,0; 81,3 (C-2 – C-5, C-3' – C-5', PhCH_2), 87,2 (Ph_3C), 97,2 (C-4), 101,2 (CH_3CCN), 102,6 (C-1'), 116,9 (CN); *эндо*-изомер: 17,7 (C-6), 26,4 (CH_3CCN), 55,5 (C-2'), 62,5 (C-6'), 69,4; 71,7; 72,8; 73,8; 75,1; 78,5; 79,8; 81,1 (C-2 – C-5, C-3' – C-5', PhCH_2), 98,1 (C-4), 100,5 (CH_3CCN), 102,3 (C-4'). Найдено, %: С 67,51; Н 6,24; N 3,19. $\text{C}_{47}\text{H}_{50}\text{N}_2\text{O}_{12}$. Вычислено, %: С 67,60; Н 6,04; N 3,37.

Авторы выражают глубокую благодарность д-ру хим. наук А. С. Пашкову за съемку спектров ЯМР и помощь при их интерпретации.

ЛИТЕРАТУРА

1. Кочетков Н. К. Изв. АН СССР. Сер. хим., 1982, № 7, с. 1543—1572.
2. Овчинников М. В., Байрамова Н. Э., Бакиновский Л. В., Кочетков Н. К. Биоорган. химия, 1983, т. 9, № 3, с. 401—406.
3. Wilkinson S. G. In: Surface carbohydr. of the prokaryotic cell/Ed. Sutherland I. N. Y.: Acad. Press, 1977, p. 97—175.
4. Kenne L., Lindberg B., Petersson K., Katzenellenbogen E., Romanowska E. Eur. J. Biochem., 1978, v. 91, № 1, p. 279—284.
5. Betaneli V. I., Baskinowsky L. V., Byramova N. E., Ovchinnikov M. V., Litvak M. M., Kochetkov N. K. Carbohydr. Res., 1983, v. 113, p. C1—C5.
6. Овчинников М. В., Байрамова Н. Э., Бакиновский Л. В., Кочетков Н. К. Биоорган. химия, 1983, т. 9, № 3, с. 391—400.
7. Malysheva N. N., Kochetkov N. K. Carbohydr. Res., 1982, v. 105, p. 173—179.
8. Iversen T., Bundle D. R. J. Chem. Soc. Chem. Commun., 1981, № 23, p. 1240—1241.
9. Byramova N. E., Ovchinnikov M. V., Baskinowsky L. V., Kochetkov N. K. Carbohydr. Res., 1983, v. 124, p. C8—C11.
10. Хорлин А. Я., Шульман М. Л., Зурабян С. Э., Привалова И. М., Конаевич Ю. Л. Изв. АН СССР. Сер. хим., 1968, № 10, с. 2094—2098.
11. Bundle D. R., Josephson S. J. Chem. Soc. Perkin Trans. I, 1979, № 11, p. 2736—2739.
12. Helferich B., Bettin K. L. Chem. Ber., 1971, B. 104, № 10, S. 3356.
13. Betaneli V. I., Ovchinnikov M. V., Baskinowsy L. V., Kochetkov N. K. Carbohydr. Res., 1982, v. 107, p. 285—291.
14. Betaneli V. I., Ovchinnikov M. V., Baskinowsky L. V., Kochetkov N. K. Carbohydr. Res., 1979, v. 76, p. 252—256.
15. Cramer F., Pawelzik K., Baldauf H. J. Chem. Ber., 1958, B. 91, № 5, S. 1049—1054.
16. Lemieux R. U., Takeda T., Chung B. Y. Amer. Chem. Soc. Symp. Ser., 1976, v. 39, p. 90—115.

Поступила в редакцию
6.VI.1984

SYNTHESIS OF HEXOSAMINOGLYCAN. SYNTHESIS OF MONOMERS FOR POLYCONDENSATION

BASKINOWSKY L. V., TSVETKOV Yu. E., OVCHINNIKOV M. V.,
BYRAMOVA N. E., KOCHETKOV N. K.

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

A synthesis of 3-O-(3,4-di-O-acetyl-2-deoxy-6-O-trityl-2-phthalimido-β-D-glucopyranosyl)-4-O-benzyl-1,2-O-(1-cyanoethylidene)-β-L-rhamnopyranose and the corresponding 2-acetamido-2-deoxy derivative is described. These compounds are model monomers for the synthesis of a glucosamine-containing polysaccharide.