



УДК 547.455.62'.233.1'913.3'418.057

СИНТЕЗ МОРАПРЕНИЛПИРОФОСФАТОВ 2-АЦЕТАМИДО-2-ДЕЗОКСИ- $\alpha$ -*D*-ГЛЮКОЗЫ, 2-АЦЕТАМИДО-2-ДЕЗОКСИ- $\beta$ -*D*-ГЛЮКОЗЫ И 2-АЦЕТАМИДО-2-ДЕЗОКСИ- $\alpha$ -*D*-ГАЛАКТОЗЫ ФОСФОИМИДАЗОЛИДНЫМ МЕТОДОМ

Данилов Л. Л., Мальцев С. Д., Шубаев В. Н.

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

Взаимодействием морапсенилфосфоимидазолида с гликозилфосфатами соответствующих 2-ацетиамидо-2-дезоксисахаров получены указанные в названии статьи морапсенилпирофосфатсахара; показана возможность использования в таком синтезе ацетилированных производных гликозилфосфатов. Найдены условия для стереоспецифического синтеза 2-ацетиамидо-2-дезоксид- $\alpha$ -*D*-гексопиранозилфосфатов взаимодействием перацетатов соответствующих сахаров с диоксандифосфатом.

Полипсенилпирофосфатсахара являются промежуточными акцепторами гликозильных остатков в процессе биосинтеза бактериальных полисахаридов [1]. К числу идентифицированных соединений этого класса относятся ундекапенилпирофосфатные производные 2-ацетиамидо-2-дезоксид-*D*-глюкозы [1, 2] и 2-ацетиамидо-2-дезоксид-*D*-галактозы [3], и их химический синтез представляется весьма целесообразным для проведения биохимических исследований.

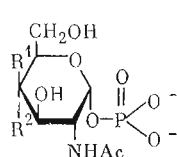
Известен единственный пример синтеза фикапенилпирофосфата 2-ацетиамидо-2-дезоксид- $\alpha$ -*D*-глюкопиранозы исходя из дифенилпирофосфата фикапенола и 2-ацетиамидо-3,4,6-три-*O*-ацетил-2-дезоксид- $\alpha$ -*D*-глюкопиранозилфосфата с выходом  $\sim 11\%$  [4]. В настоящей работе мы сообщаем о распространении разработанного нами имидазолидного метода синтеза полипенилпирофосфатов нейтральных сахаров [5—7] на производные 2-ацетиамидо-2-дезоксидсахаров. Имидазолидный метод предусматривает применение в качестве исходных соединений фосфата полипенинола и соответствующего гликозилфосфата. Полипенилфосфатным компонентом служит фосфат морапенола [8] (смесь олигомергомологов с преобладанием ундекапенола из листьев шелковицы *Morus alba*), активный в качестве липидного акцептора в ферментных системах биосинтеза *O*-антигенных полисахаридов салмонелл. Вторым компонентом пирофосфатного синтеза служат гликозилфосфаты, в данном случае 1-фосфаты 2-ацетиамидо-2-дезоксидсахаров.

Для получения 1-фосфатов 2-ацетиамидо-2-дезоксидсахаров описано несколько методов, основанных на взаимодействии производных фосфорной кислоты с 2-ацетиамидо-3,4,6-три-*O*-ацетил-2-дезоксид- $\alpha$ -*D*-глюкопиранозилхлоридом [9], 2-амино-3,4,6-три-*O*-ацетил-2-дезоксид- $\alpha$ -*D*-глюкопиранозилбромидом [10] или оксазолинами — производными  $\alpha$ -*D*-глюкопиранозы,  $\alpha$ -*D*-галактопиранозы или  $\beta$ -*D*-маннопиранозы [11, 12]. Наиболее простой в техническом отношении метод МакДональда — сплавление перацетатов сахаров с безводной фосфорной кислотой, широко используемый для получения гликозилфосфатов нейтральных сахаров [13], — применительно к 2-ацетиамидо-2-дезоксидсахарам дает стереохимически неоднозначные результаты [4, 14—16]. Отмечено образование смеси  $\alpha$ - и  $\beta$ -изомеров 2-ацетиамидо-2-дезоксид-*D*-глюкопиранозилфосфата при проведении реакции в течение 2 ч при 56° С [14, 16], 3 ч при 65° С [4] и 45 мин при 83° С [15].

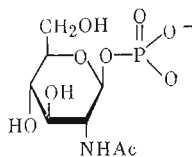
Сокращения: THF — тетрагидрофуран, DMSO — диметилсульфоксид.

Мы обнаружили, что к  $\alpha$ -аномеру 2-ацетиамидо-2-дезоксид-*D*-гликопиранозилфосфата метод МакДональда может привести при использовании более жестких условий реакции (100° С, 45 мин) и применении в качестве фосфорилирующего агента диоксандифосфата, который легко получается при упаривании раствора безводной  $H_3PO_4$  в диоксане и плавится при 83—87° С [17]. В случае перацетата 2-ацетиамидо-2-дезоксиглюкозы в этих условиях образовывался гликозилфосфат, который после дезацетилирования был выделен в качестве единственного фосфорилированного продукта с выходом 30%. Для его очистки была использована анионообменная хроматография на дауксе AG 1  $\times$  8 ( $HCO_3^-$ ) в линейном градиенте бикарбоната аммония. Элюцию контролировали, определяя во фракциях кислотлабильный фосфат ( $P_{кл}$ ); для контроля аномерной чистоты продукта, использовали определение константы скорости кислотного гидролиза ( $k$ ); во фракциях в условиях метода [18] ( $k = 1,50 \cdot 10^{-4} \text{ с}^{-1}$ ).  $\alpha$ -Конфигурация полученного гликозилфосфата (I) была подтверждена спектром  $^1H$ -ЯМР (сигнал H-1 при 5,49 м. д. в виде дублета дублетов с  $J_{1,2}$  3,0 Гц и  $J_{1,p}$  7,0 Гц; ср. [12]). Спектр  $^{31}P$ -ЯМР фосфомоноэфира (I) подтверждал его структуру (ср. [19]).

В аналогичных условиях 2-ацетиамидо-2-дезоксид- $\alpha$ -*D*-галактопиранозилфосфат (II) получен с выходом 41%, его структура подтверждена данными  $^1H$ -,  $^{13}C$ - и  $^{31}P$ -ЯМР (см. «Экспериментальную часть», ср. [12, 20]). Скорость кислотного гидролиза фосфата (II) несколько выше, чем для  $\alpha$ -аномера (I) ( $k = 3,26 \cdot 10^{-4} \text{ с}^{-1}$ ).

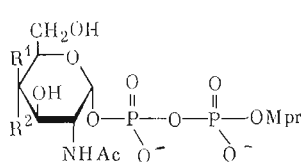


(I)  $R^1=H; R^2=OH$

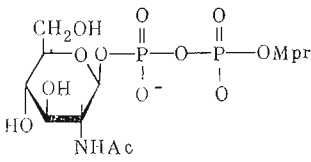


(II)

(II)  $R^1=OH; R^2=H$

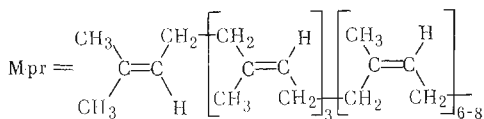


(IV)  $R^1=H; R^2=OH$



(VI)

(V)  $R^1=OH; R^2=H$



Найденные условия стереохимически однозначного получения  $\alpha$ -фосфатов 2-ацетиамидо-2-дезоксигексоз с помощью фосфорилирования перацетатов действием диоксандифосфата особенно удобны для микромасштабного синтеза этих соединений, содержащих радиоактивную метку, поскольку весь процесс может быть проведен без переноса вещества, в одной колбе. Эти условия были использованы нами для синтеза  $^{14}C$ -меченого гликозилфосфата (I) (синтез не описан).

Фосфорилирование при более низкой температуре привело к образованию смеси аномерных гликозилфосфатов. Так, после сплавления 2-ацетиамидо-1,3,4,6-тетра-*O*-ацетил-2-дезоксид- $\alpha$ -*D*-гликопиранозы с диоксандифосфатом в течение 45 мин при 85—90° С и соответствующей обра-

ботки наряду с  $\alpha$ -аномером (I) (выход 7,9%) был выделен  $\beta$ -аномер (III) (выход 2,5%). Присутствие в продуктах реакции соединения (III) было обнаружено по результатам определения константы скорости кислотного гидролиза гликозилфосфатов во фракциях при однократном хроматографическом разделении: наряду с аномером (I) было найдено вещество с  $k = 103 \cdot 10^{-4} \text{ с}^{-1}$  (ср. [15] о различии в скорости гидролиза  $\alpha$ - и  $\beta$ -аномеров 2-ацетамидо-2-дезоксид-*D*-глюкопиранозилфосфата). Соединения (I) и (III) были разделены рехроматографией на даэксе AG 1  $\times$  8 ( $\text{HCO}_3^-$ ) с элюцией 0,035 М бикарбонатом аммония. Структура фосфата (III) подтверждена данными спектров  $^{13}\text{C}$ - и  $^{31}\text{P}$ -ЯМР (см. «Экспериментальную часть», ср. [19, 20]).

Фосфаты (I)–(III) вводились в виде триэтил- или три-*n*-октиламмониевых солей в реакцию с морапренилфосфоимидазolidом в условиях, описанных ранее [5]. Для выделения целевых соединений (IV)–(VI) применялась анионообменная хроматография на DEAE-целлюлозе в линейном градиенте ацетата аммония в метаноле, разделение контролировали, определяя во фракциях элюата  $P_{\text{вд}}$ , и с помощью ТСХ. Строение полученных соединений (IV)–(VI) подтверждалось результатами их специфической дегградации. Так, при обработке 40% водным фенолом (70° С, 10 мин) были идентифицированы электрофорезом на бумаге соответствующие гликозилпирофосфаты, что характерно для полипренилпирофосфатсахаров с ненасыщенным  $\alpha$ -изопреновым звеном [5]; при обработке смесью изопропанол — 2 н. аммиак, 10 : 1 (85° С, 30 мин) наблюдалось образование фосфатов соответствующих 2-ацетамидо-2-дезоксисахаров и отщепление морапренилфосфата, что подтверждало наличие пирофосфатной группировки в молекулах соединений (IV)–(VI) [4].

Для образования пирофосфатной связи в случае 2-ацетамидо-2-дезоксисахаров в принципе возможно использование и защищенных производных гликозилфосфатов. Эта возможность была изучена нами на примере синтеза морапренилпирофосфата 2-ацетамидо-2-дезоксид- $\alpha$ -*D*-глюкопиранозилфосфата, полученного по описанному ранее методу [12]. Реакцию проводили как в случае незащищенных гликозилфосфатов, затем обрабатывали реакционную смесь метилатом натрия для деацетилирования и выделяли пирофосфат (IV) как описано выше. При таком варианте выход был несколько выше (81%), чем при применении незащищенного гликозилфосфата (I) (63%).

Таким образом, нами впервые получены 1-полипренилпирофосфаты 2-ацетамидо-2-дезоксигексоз (V) и (VI) и на примере синтеза соединения (IV) показаны существенные преимущества фосфоимидазolidного метода синтеза полипренилпирофосфатсахаров перед применявшимся ранее дифенилпирофосфатным методом [4].

### Экспериментальная часть

Аналитические методики описаны в работе [5]. Константу кислотного гидролиза ( $k$ ) определяли в условиях работы [18]. Растворы упаривали в вакууме при температуре  $\leq 30^\circ \text{C}$ . ТСХ проводили на пластинках (6  $\times$  2,5 см) с силикагелем (Silica Gel 60, Merck, ФРГ) в системе хлороформ—метанол—вода (60:25:4), обнаруживая фосфорные эфиры с помощью реактива [21] с последующим прокаливанием, а непредельные соединения — парааминоидом. Электрофорез проводили на бумаге Filtrak FN-16 в 0,05 М ТЕАВ, обнаруживая фосфаты реагентом [22] и определяя подвижность фосфатных производных сахаров относительно  $\alpha$ -*D*-глюкопиранозилфосфата ( $E_{\text{Гlc 1P}}$ ).

Спектры  $^{1}\text{H}$ - и  $^{13}\text{C}$ -ЯМР снимали на приборе Bruker WM-250 (ФРГ) с рабочей частотой по  $^1\text{H}$  250 МГц, по  $^{13}\text{C}$  62,89 МГц, спектры  $^{31}\text{P}$ -ЯМР — на приборе Bruker AM-300 (ФРГ) с рабочей частотой 121,5 МГц при pH 9,0 в  $\text{D}_2\text{O}$ , химические сдвиги ( $\delta$ ) приведены в миллионных долях, константы спин-спинового взаимодействия ( $J$ ) — в герцах. Анионообменную хроматографию гликозилфосфатов осуществляли на колонке (250  $\times$  9 мм) с даэксе AG 1  $\times$  8 ( $\text{HCO}_3^-$ , 100–200 меш, Bio-Rad, США). Морапренилфосфоимидазolid пол учали согласно методике [5], 2-ацетамидо-3,4,6-три-*O*-ацетил-2-дезоксид- $\alpha$ -*D*-глюкопиранозилфосфат — способом [12]. Гликозилфосфаты переводили в триэтиламмониевые соли пропускаям водных растворов соответствующих фосфатов через охлажденную до 10° С колонку с даэксе 50 W  $\times$  8 ( $\text{H}^+$ , Serva, ФРГ), обработкой элюата избытком триэтиламина, упариванием и высушиванием (отгонка смеси спирт — бензол).

2-Ацетамидо-2-дезоксид- $\alpha$ -D-глюкопиранозилфосфат (I). Полный ацетат 2-ацетамидо-2-дезоксид- $\alpha$ -D-глюкопиранозы (95,3 мг, 246 мкмоль) [15] растворяли в 1 мл абс.бензола и лиофильно высушивали. К остатку прибавляли 130 мг (1,33 ммоль) безводной фосфорной кислоты (Merck, ФРГ), растворенной в 1,5 мл абс.диоксана, и полученный раствор упаривали досуха, после чего нагревали 45 мин при 95—105° в вакууме масляного насоса. По охлаждении прибавляли 15 мл 1 н. LiOH (рН > 11). Через 16 ч осадок отфильтровывали, фильтрат обрабатывали дауэксом 50W  $\times$  8 (H<sup>+</sup>) до рН ~8, разбавляли водой до 100 мл и подвергали анионообменной хроматографии в линейном градиенте бикарбоната аммония (0—0,2 М, по 250 мл, 5 мл/мин). Фракции, содержащие соединение (I) (0,12—0,15 М NH<sub>4</sub>HCO<sub>3</sub>), объединяли и бикарбонат аммония удаляли последовательной отгонкой с водой и этанолом. Выход соединения (I) (аммониевая соль) 74 мкмоль (30%),  $E_{G_{1C1P}}$  1,05, отношение кислотолабильного ( $P_{кл}$ ) и общего ( $P_{общ}$ ) фосфата 1 : 1,  $k = 1,50 \cdot 10^{-4} \text{ с}^{-1}$ . Спектр <sup>1</sup>H-ЯМР: 5,49 (дд, 1H,  $J_{1,2}$  3,0,  $J_{1,р}$  7,0, H-1), 4,05—3,76 (м, 6H, H-2 — H-6), 2,07 (с, 3H, NHCOCH<sub>3</sub>). Спектр <sup>31</sup>P-ЯМР: 2,93.

2-Ацетамидо-2-дезоксид- $\alpha$ , $\beta$ -D-глюкопиранозилфосфат (I, III). Полный ацетат 2-ацетамидо-2-дезоксид- $\alpha$ -D-глюкопиранозы (60 мг, 155 мкмоль) растворяли в 1 мл абс.бензола и лиофильно высушивали. К остатку прибавляли 80 мг (816 мкмоль) безводной фосфорной кислоты в 1 мл абс.диоксана, упаривали досуха и нагревали 45 мин при 85—90° С. После обработки 10 мл 1 н. LiOH в течение 18 ч, отделения осадка и нейтрализации фильтрата дауэксом 50W  $\times$  8 (H<sup>+</sup>) до рН ~ 8 раствор подвергали анионообменной хроматографии в линейном градиенте ТЕАВ (0—0,2 М). Фракции, содержащие гликозилфосфат (0,12—0,15 М ТЕАВ), объединяли, ТЕАВ удаляли последовательной отгонкой с водой и этанолом. Выход смеси соединений (I) и (III) (триэтиламмониевая соль) 16 мкмоль (10,3%). Смесь повторно хроматографировали на той же колонке в растворе бикарбоната аммония (0,035 М, 800 мл), собирая фракции объемом 10,5 мл. Фракции, содержащие соединение (I) (№ 30—40) и соединение (III) (№ 46—61), собирали и бикарбонат аммония удаляли последовательной отгонкой с водой и этанолом. Выход соединения (I) (аммониевая соль) 12,1 мкмоль (7,9%). Для соединения (III) (аммониевая соль) выход 3,9 мкмоль (2,5%),  $E_{G_{1C1P}}$  1,05,  $P_{кл} : P_{общ}$  1 : 1,  $k = 103,5 \cdot 10^{-4} \text{ с}^{-1}$ ; спектр <sup>13</sup>C-ЯМР: 176,01 (NHCOCH<sub>3</sub>), 96,83 (д,  $J_{C,р}$  3,8, C-1), 77,35 (C-5), 75,02 (C-3), 71,17 (C-4), 62,12 (C-6), 57,55 (д,  $J_{C,р}$  5,5, C-2), 23,38 (NHCOCH<sub>3</sub>). Спектр <sup>31</sup>P-ЯМР: 2,79 (д,  $J_{P,H}$  6,0).

2-Ацетамидо-2-дезоксид- $\alpha$ -D-галактопиранозилфосфат (II) получали аналогично соединению (I) из 135 мг (347 мкмоль) полного ацетата 2-ацетамидо-2-дезоксид- $\alpha$ -D-галактопиранозы [15], 186 мг (1,9 ммоль) безводной фосфорной кислоты и 1,5 мл абс.диоксана. Анионообменную хроматографию проводили в линейном градиенте ТЕАВ (0—0,2 М), вещество элюировалось при концентрации ТЕАВ 0,12—0,15 М. Выход соединения (II) (триэтиламмониевая соль) 143 мкмоль (41%),  $E_{G_{1C1P}}$  1,05,  $P_{кл} : P_{общ}$  1 : 1,  $k = 3,26 \cdot 10^{-4} \text{ с}^{-1}$ . Спектр <sup>1</sup>H-ЯМР: 5,43 (дд, 1H,  $J_{1,2}$  3,5,  $J_{1,р}$  7,0, H-1), 4,24 (ддд, 1H,  $J_{2,1}$  3,5,  $J_{2,3}$  10,7,  $J_{2,р}$  2,25, H-2), 4,05 (ддд, 1H,  $J_{5,6}$  6,2,  $J_{5,6'}$  4,75,  $J_{5,4}$  1,5, H-5), 3,88 (дд, 1H,  $J_{4,3}$  3,0,  $J_{4,5}$  1,5, H-4), 3,77 (дд, 1H,  $J_{3,2}$  10,7,  $J_{3,4}$  3,0, H-3), 3,75—3,63 (м, 2H,  $J_{6,5}$  6,2,  $J_{6',5}$  4,75,  $J_{6,6'}$  11,5, H-6, H-6'), 1,96 (с, 3H, NHCOCH<sub>3</sub>). Спектр <sup>13</sup>C-ЯМР: 178,5 (NHCOCH<sub>3</sub>), 93,9 (д,  $J_{C,р}$  5,0, C-1), 71,9 (C-5), 68,84 (C-4), 67,91 (C-3), 61,49 (C-6), 50,28 (д,  $J_{C,р}$  5,97, C-2), 22,39 (NHCOCH<sub>3</sub>). Спектр <sup>31</sup>P-ЯМР: 2,79 (д,  $J_{P,H}$  6,0).

P<sup>1</sup>-Морапренил-P<sup>2</sup>-(2-ацетамидо-2-дезоксид- $\alpha$ -D-глюкопиранозил)пирофосфат (IV). Способ А. Морапренилфосфоимидазолид (из 1,5 мкмоль морапренилфосфата) растворяли в 50 мкл смеси абс. THF — абс. DMSO (1 : 1) и прибавляли раствор 3 мкмоль 2-ацетамидо-2-дезоксид- $\alpha$ -D-глюкопиранозилфосфата (I, триэтиламмониевая соль) в 50 мкл той же смеси растворителей. Реакционную смесь выдерживали 18 ч при 37° С, охлаждали до 20° С, прибавляли 10 мл смеси хлороформ — метанол (2 : 1) и наносили на колонку (5  $\times$  1 см) с DEAE-целлюлозой DE-52 (OAc<sup>-</sup>) (Whatman,

Англия), уравновешенную той же смесью растворителей. Колонку промывали 30 мл смеси хлороформ — метанол (2 : 1), 30 мл метанола и элюировали линейным градиентом ацетата аммония в метаноле (0—0,1 М, по 75 мл, 30 мл/ч), собирая фракции объемом 3,5 мл. Выход соединения (IV) 0,95 мкмоль (63%),  $R_f$  0,25,  $E_{GICIP}$  0,0,  $P_{кл}$  — морапренол 1,95 : 1 (теор. 2 : 1).

*Способ Б.* К раствору морапренилфосфоимидазолида (из 4 мкмоль морапренилфосфата) в 80 мкл смеси абс. THF — абс. DMSO, 1 : 1, прибавляли раствор 3 мкмоль 2-ацетамидо-3,4,6-три-*O*-ацетил-2-дезоксид- $\alpha$ -*D*-глюкопиранозилфосфата в виде три-*n*-октиламмониевой соли (получена пропусканием водного раствора пиридиниевой соли через колонку с дауэксом 50W  $\times$  8 (H<sup>+</sup>), прибавлением к элюату спиртового раствора 2 экв. три-*n*-октиламина, отгонкой растворителя досуха, высушиванием отгонкой спирта и лиофилизацией из абс. бензола) в 80 мкл той же смеси растворителей. Через 20 ч при 37° С реакционную смесь охлаждали до 20° С, прибавляли 1 мл абс. метанола и 0,1 мл 1 н. метилата натрия в метаноле. Через 45 мин обработали избытком дауэкса 50W  $\times$  8 (Py<sup>+</sup>) в течение 2 ч, смолу отфильтровывали, раствор упаривали досуха, от остатка несколько раз отогнали толуол, растворяли в 10 мл смеси хлороформ — метанол, 2 : 1, и хроматографировали, как указано выше. Выход соединения (IV) 3,26 мкмоль (81%),  $R_f$  0,25,  $E_{GICIP}$  0,0,  $P_{кл}$  — морапренол 2,1 : 1 (теор. 2 : 1).

*P<sup>1</sup>-Морапренил-P<sup>2</sup>-(2-ацетамидо-2-дезоксид- $\beta$ -*D*-глюкопиранозил)пирофосфат (VI)* получали аналогично соединению (IV) (способ А) реакцией морапренилфосфоимидазолида (из 1,5 мкмоль морапренилфосфата) и 3,0 мкмоль 2-ацетамидо-2-дезоксид- $\beta$ -*D*-глюкопиранозилфосфата (III, триэтиламмониевая соль) в 0,1 мл смеси абс. THF — абс. DMSO (1 : 1). Выход (VI) 0,57 мкмоль (38%),  $R_f$  0,25,  $E_{GICIP}$  0,0,  $P_{кл}$  — морапренол 1,98 : 1 (теор. 2 : 1).

*P<sup>1</sup>-Морапренил-P<sup>2</sup>-(2-ацетамидо-2-дезоксид- $\alpha$ -*D*-галактопиранозил)пирофосфат (V)* получали аналогично предыдущему опыту реакцией морапренилфосфоимидазолида (из 5 мкмоль морапренилфосфата) и 12,5 мкмоль 2-ацетамидо-2-дезоксид- $\alpha$ -*D*-галактопиранозилфосфата (II, триэтиламмониевая соль) в 0,12 мл смеси абс. THF — абс. DMSO (1 : 1). Выход 4,24 мкмоль (84%),  $R_f$  0,25,  $E_{GICIP}$  0,0,  $P_{кл}$  — морапренол 2,05 : 1 (теор. 2 : 1).

*Фенольная деградация.* Морапренилпирофосфатсахара (IV)—(VI) обрабатывали водным 40% фенолом (70° С, 10 мин) и обнаруживали пирофосфаты соответствующих сахаров по появлению вещества с электрофоретической подвижностью  $E_{GICIP}$  0,80 (см. также работу [5]).

*Щелочная деградация.* Соединения (IV)—(VI) обрабатывали смесью изопропанол — 2 н. аммиак (10 : 1) при 85° С в течение 30 мин (условия работы [4]). После упаривания до ~50 мкл экстрагировали хлороформом (3  $\times$  50 мкл). В органическом слое идентифицировали морапренилфосфат (ТСХ), в водном слое — фосфаты 2-ацетамидо-2-деоксисахаров ( $E_{GICIP}$  1,05).

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Шибает В. Н. Успехи биол. химии, 1976, т. 17, с. 187—246.
2. Yamamori S., Murazumi N., Araki Y., Ito E. J. Biol. Chem., 1978, v. 253, № 18, p. 6516—6522.
3. Ward J. B., Curtis C. A. M. Eur. J. Biochem., 1982, v. 122, № 1, p. 125—132.
4. Warren C. D., Konami Y., Jeanloz R. W. Carbohydr. Res., 1973, v. 30, p. 257—279.
5. Danilov L. L., Maltsev S. D., Shibaev V. N., Kochetkov N. K. Carbohydr. Res., 1981, v. 88, № 2, p. 203—211.
6. Мальцев С. Д., Юрченко Н. Н., Данилов Л. Л., Шибает В. Н. Биоорган. химия, 1983, т. 9, № 8, с. 1097—1100.
7. Данилов Л. Л., Уткина Н. С., Шибает В. Н., Кочетков Н. К. Биоорган. химия, 1981, т. 7, № 11, с. 1718—1722.
8. Danilov L. L., Shibaev V. N., Kochetkov N. K. Synthesis, 1984, № 5, p. 404—406.
9. Leloir L. F., Cardini C. E. Biochim. et biophys. acta, 1956, v. 20, № 1, p. 33—42.
10. Maley F., Maley G. F., Lardy H. A. J. Amer. Chem. Soc., 1956, v. 78, № 20, p. 5303—5307.

11. *Khorlin A. Ya., Zurabyan S. E., Antonenko V. S.* Tetrahedron Lett., 1970, № 55, p. 4803—4804.
12. *Yamazaki T., Warren C. O., Herscovics A., Jeanloz R. W.* Can. J. Chem., 1981, v. 59, № 15, p. 2247—2252.
13. *MacDonald D. L.* Meth. Enzymol., 1966, v. 8, p. 121—125.
14. *Kim T. Y., Davidson E. A.* J. Org. Chem., 1963, v. 28, № 9, p. 2475—2476.
15. *O'Brien P. J.* Biochim. et biophys. acta, 1964, v. 86, № 3, p. 628—633.
16. *Heymann H., Turdiu R., Lee B. K., Barkulis S. S.* Biochemistry, 1968, v. 7, № 4, p. 1393—1398.
17. *Baer E. J.* Amer. Chem. Soc., 1944, v. 66, № 2, p. 303.
18. *Данилов Л. Л., Уткина Н. С., Шибачев В. Н.* Биоорган. химия, 1980, т. 6, № 5, с. 780—782.
19. *Горбач В. И., Исаков В. В., Кулеш Ю. Г., Лукьянов П. А., Соловьева Т. Ф., Овощов Ю. С.* Биоорган. химия, 1980, т. 6, № 1, с. 81—84.
20. *Bundle D. R., Jennings H. J., Smith I. C. P.* Can. J. Chem., 1973, v. 51, № 22, p. 3812—3819.
21. *Vaskovsky V. E., Kostetsky E. Y., Vasendin I. M.* J. Chromatogr., 1975, v. 114, № 1, p. 129—141.
22. *Hanes C. S., Tisherwood F. A.* Nature, 1949, v. 164, № 4183, p. 1107—1109.

Поступила в редакцию  
12.XII.1985

**SYNTHESIS OF MORAPRENYL PYROPHOSPHATES OF 2-ACETAMIDO-2-DEOXY- $\alpha$ -D-GLUCOSE, 2-ACETAMIDO-2-DEOXY- $\beta$ -D-GLUCOSE AND 2-ACETAMIDO-2-DEOXY- $\alpha$ -D-GALACTOSE THROUGH PHOSPHOIMIDAZOLIDATES**

§ **DANILOV L. L., MAL'TSEV S. D., SHIBAEV V. N.**

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

Polyprenyl pyrophosphates of 2-acetamido-2-deoxysugars were prepared by the reaction of moraprenyl phosphoimidazolidate with unprotected glycosyl phosphates. The applicability of fully acetylated 2-acetamido-2-deoxysugar phosphates for this purpose was demonstrated. Conditions for stereospecific synthesis of 2-acetamido-2-deoxy- $\alpha$ -D-hexopyranosyl phosphates through reaction of the glycosyl peracetates with dioxane diphosphate were found.