



УДК 547.458.057

ПОЛИКОНДЕНСАЦИЯ 5-О-АЦЕТИЛ-3-О-ТРИТИЛ-1,2-О-[1-(экто-ЦИАНО)ЭТИЛИДЕН]-β-L-АРАБИНОФУРАНОЗЫ. СИНТЕЗ (1→3)-α-L-АРАБИНОФУРАНАНА

Непогодьев С. А., Бакиновский Л. В., Кочетков Н. Б.

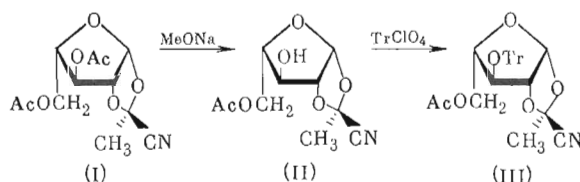
Институт органической химии им. Н. Д. Зелинского
Академии наук СССР, Москва

Избирательное удаление 3-О-ацетильной группы из 3,5-ди-О-ацетил-1,2-О-[1-(экто-циано)этилиден]-β-L-арабинофуранозы и последующее тритилирование приводят к 5-О-ацетил-3-О-тритил-1,2-О-[1-(экто-циано)этилиден]-β-L-арабинофуранозе. Поликонденсацией этого мономера под действием перхлората трифенилметилия получен (1→3)-α-L-арабинофуранан со средней степенью полимеризации 45. В качестве инициатора поликонденсации может быть также использован трифторметансульфонат серебра. В условиях поликонденсации указанного мономера в присутствии 2,6-дитрет-бутил-4-метилпиридина образуется 2,5-ди-О-ацетил-3-О-тритил-α-L-арабинофуранозилцианид.

В предыдущем сообщении мы описали получение (1→5)-α-L-арабинофуранана путем поликонденсации 5-О-тритиловых эфиров цианоэтилиденных производных L-арабинофуранозы [1]. Настоящая работа посвящена изучению поликонденсации 3-О-тритилового эфира цианоэтилиденного производного (III) с целью получения (1→3)-α-L-арабинофуранана.

Синтез мономера (III) был облегчен тем фактом, что в условиях мягкого деацетилирования цианоэтилиденного производного (I) действием MeONa избирательно снимается ацетильная группа, находящаяся в положении 3. Наличие свободной гидроксильной группы в ЦЭП (II) следует из сильнополюсного сдвига сигнала атома H-3 в спектре ¹H-ЯМР по сравнению с соответствующим сигналом в диацетате (I). Последующее тритилирование моноацетата (II) перхлоратом трифенилметилия в присутствии 2,4,6-коллидина дает мономер (III) — предшественник арабинофуранана с (1→3)-связями (схема 1).

Схема 1



В качестве модели для исследования полисахарида мы синтезировали трисахарид (VIII), содержащий (1→3)-арабинофуранозидные связи (схема 2). В этом синтезе агликоном служил тритиловый эфир (VI) [2], а гликозилирующим агентом — дисахаридное ЦЭП (V), полученное гликозилированием ЦЭП (II) бромидом (IV) (о получении дисахаридных ЦЭП см. [3]). Омыление трисахаридного производного (VII) привело к свободному трисахариду (VIII), спектр ¹³C-ЯМР которого был интерпретирован с использованием спектров метил-α-L-арабинофуранозид (IX) [4] и метил-3-О-(α-L-арабинофуранозил)-α-L-арабинофуранозид (X). Последний получен деацетилированием по Земплону описанного ранее соответствующего полного ацетата (XI) [2].

Сокращения: ЦЭП — цианоэтилиденное производное, ПС — полисахарид, КХ — колоночная хроматография, ГПХ — гель-проникающая хроматография.

Схема 2

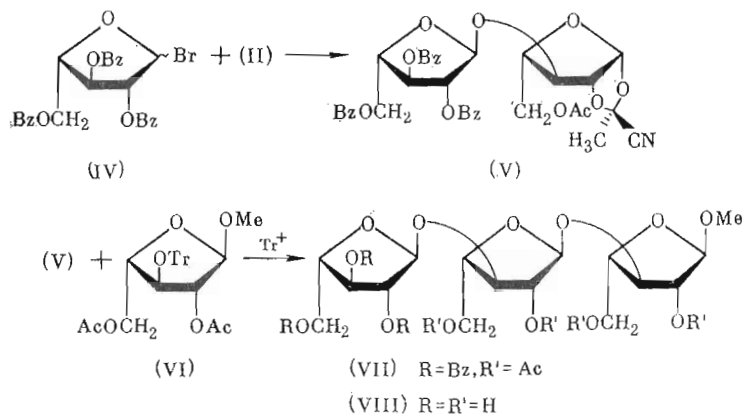
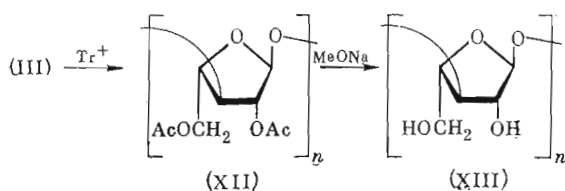


Схема 3



Поликонденсацию мономера (III) (схема 3) проводили в обычных условиях, т. е. в хлористом метиле в присутствии 10 мол. % перхлората трифенилметилия [5]. Как и в случае поликонденсации 5-О-триметилсильных эфиров ЦЭП арабинофуранозы [1], через 16 ч реакция привела к образованию полимерного вещества (XII), не содержащего триметилсильной и циано-групп (ТСХ, ^{13}C -ЯМР-спектр). После обычной обработки и хроматографии на силикагеле углеводсодержащие продукты были разделены на три фракции: (XII-1), (XII-2) и (XII-3) (по уменьшению хроматографической подвижности).

Для определения строения наиболее высокомолекулярной фракции (XII-3) мы использовали спектроскопию ^{13}C -ЯМР. Спектр этой фракции отвечал структуре регулярного полисахарида: в нем содержалось только пять сигналов, соответствующих углеродным атомам 3-замещенного арабинофуранозидного остатка, и сигналы ацетильных групп (см. таблицу). Для интерпретации спектра использовались данные ^{13}C -ЯМР-спектра соединения (XI) [2]. Единственный сигнал в области резонанса ядер С-1-атомов (δ 104,8 м. д.) отвечал атому С-1 арабинофуранозидного звена с α -конфигу-

Химические сдвиги (δ , м. д.) в спектрах ^{13}C -ЯМР гликозидов (VIII)–(XI) и полисахаридов (XII-3), (XIII)

Соединение	Растворитель	Остаток*	С-1	С-2	С-3	С-4	С-5	C=O	ОСН ₃	СОСН ₃
(XI) 2*	CDCl ₃	H	105,15	81,4	77,1	80,2 3*	63,2	170,5–169,4	54,9	20,7
		B	107,1	82,0	80,8	80,8 3*	63,2			
(XII-3)	CDCl ₃		104,8	81,6	79,8	80,2	62,9	170,5; 169,7		20,9; 20,8
(IX) 4*	D ₂ O		109,41	81,88	77,61	84,77	62,31			
(X)	D ₂ O	H	108,3	82,4	77,85	85,15	62,45 3*		55,81	
		B	109,7	80,4	83,4	84,3	62,4 3*			
(VIII)	D ₂ O	H	108,4	82,45	77,8	85,2	62,4			
		C	108,15	80,75 3*	82,8	84,2 5*	62,25			
(XIII)	D ₂ O	B	109,7	80,25 3*	83,5	84,4 5*	62,25		55,95	
			108,2	80,9	82,8	84,1	62,2			

* H — «невосстанавливающий», B — «восстанавливающий», C — «средний» остаток.
 2* Лит. данные [2]. 3*, 3* Отнесение сигналов может быть обратным. 4* Лит. данные [4].

рацией гликозидной связи, что свидетельствовало о стереоспецифичности реакции поликонденсации. В спектре ^1H -ЯМР ПС (XII-3) присутствовали сигналы протонов ацетильных групп и арабинофуранозного остатка, причем слабополюсный синглет H-1 (δ 5,28 м. д.) и относительно сильнополюсный сигнал H-3 (δ 4,09 м. д., ср. δ 4,03 м. д. для H-3 и δ 4,99 м. д. для H-3' в спектре дисахаридного производного (XI) [2]) также указывали на наличие α -(*транс*)-конфигурации и (1 \rightarrow 3)-типа связи между моносахаридными звеньями.

В спектре ^{13}C -ЯМР свободного ПС (XIII), полученного омылением по Земплеру ПС (XII-3), имелось только пять сигналов, положение которых хорошо согласуется с положением соответствующих сигналов среднего звена модельного трисахарида (VIII). Величина удельного оптического вращения ПС (XIII) (-179°) близка к таковой для трисахарида (VIII) (-171°) и дисахарида (X) (-163°).

Полученные результаты свидетельствуют о том, что при поликонденсации мономера (III) под действием TrClO_4 происходит образование стерео- и региорегулярного (1 \rightarrow 3)- α -L-арабинофуранана.

Оценка молекулярного веса ПС (XIII) была сделана на основе результатов гель-проникающей хроматографии (ГПХ) на колонке SynChropak GPC-100 с использованием в качестве стандартов декстранов T-10, T-20 и T-40. Он оказался равным ~ 6000 , что соответствует средней степени полимеризации ~ 45 и более чем в 2 раза превышает молекулярный вес синтетического (1 \rightarrow 5)- α -L-арабинана, описанного в предыдущем сообщении [1].

Среднюю степень полимеризации мы определили также с помощью анализа методом метилирования [6]. Соотношение площадей пиков 1,3,4-три-О-ацетил-2,5-ди-О-метиларабинита (XIV) и 1,4-ди-О-ацетил-2,3,5-три-О-метиларабинита (XV), полученных в результате последовательного метилирования, гидролиза, восстановления и ацетилирования, составило $41 \pm 3 : 1$ (ГЖХ), что соответствует 39—45 повторяющимся звеньям и согласуется с результатами анализа методом ГПХ. Идентификация ацетатов метилированных полиолов (XIV) и (XV) осуществлена с помощью ГЖХ-масс-спектрометрии и сравнением с известными образцами, полученными из модельного трисахарида (VIII).

Спектр ^{13}C -ЯМР фракции (XII-2) был сходен со спектром полисахаридной фракции (XII-3), однако в нем каждому интенсивному сигналу C-1 — C-5 арабинофуранозного звена сопутствовало 2—4 менее интенсивных сигнала ($\Delta\delta < 0,5$ м. д.), что, по-видимому, связано с меньшим средним молекулярным весом этой фракции по сравнению с фракцией (XII-3) (ср. [7]). Величины удельного оптического вращения фракций (XII-2) и (XII-3) близки между собой.

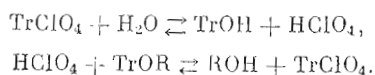
Фракция (XII-1), имеющая наибольшую хроматографическую подвижность, по данным ТСХ, представляла собой набор дискретных пятен и далее не анализировалась. Следует отметить, что соотношение между фракциями (XII-1) и (XII-2) + (XII-3) (оценивалось по ТСХ) в различных сериях опытов несколько различалось.

Во всех проведенных до сих пор поликонденсациях тритиловых эфиров ЦЭП сахаров использовали соли трифенилметилия, роль которых состоит, согласно работам [5, 8], в отрыве цианогруппы. Мы предположили, что для этого пригодны также соли серебра, растворимые в органических растворителях. В рамках настоящей работы мы поставили эксперимент по поликонденсации мономера (III), инициируемой трифлатом серебра. Реакцию проводили в тех же условиях, что и поликонденсацию под действием TrClO_4 (10 мол. % катализатора, в хлористом метиле, 16 ч, 20°C). При добавлении раствора трифлата серебра к раствору мономера (III) происходило возникновение и нарастание желтого окрашивания реакционной смеси (за счет появления катиона трифенилметилия) и образование осадка. После обычной обработки и колоночной хроматографии с выходом 65% был выделен защищенный полисахарид, имеющий спектры ЯМР, идентичные спектрам ПС (XII-3), и удельное оптическое вращение, близкое к удельному вращению ПС (XII-3). Очевидно, что в данном случае катион серебра

выступает в роли инициатора гликозилирования, генерирующего ацилоксониевый ион за счет отрыва цианогруппы. Последующая поликонденсация происходит под действием катиона трифенилметилия, образующегося в результате акта гликозилирования.

Ранее было отмечено [9], что поликонденсация тритиловых эфиров ЦЭП сопровождается образованием продуктов, не содержащих тритильной группы. Одной из вероятных причин детритилирования могло бы быть присутствие в реакционной смеси следов влаги, которая, гидролизуя перхлорат трифенилметилия, дает хлорную кислоту, разрушающую тритиловые эфиры (схема 4) [10]

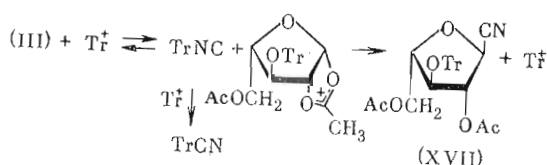
Схема 4



С целью предотвращения этого возможного процесса мы провели поликонденсацию в обычных условиях, но в присутствии 1 мол. % 2,6-дипрет-бутил-4-метилпиридина (XVI) — акцептора протонов, но слабого нуклеофила. При этом реакция протекала необычным образом, а именно: через 2 мин после добавления катализатора происходило полное исчезновение, а еще через 10—15 мин — возобновление окраски, обусловленной присутствием катиона трифенилметилия. Через 16 ч реакционную смесь обрабатывали как и раньше и после хроматографии продуктов реакции на колонке выделяли 41% гликозилцианида (XVII) и смесь тритилсодержащих продуктов с меньшей хроматографической подвижностью. Таким образом, в присутствии 1 мол. % основания (XVI) детритилирование подавляется, но реакция осложняется образованием цианида (XVII), изомерного исходному мономеру (III). Строение цианида (XVII) установлено на основании данных спектроскопии ЯМР. Прочие продукты, по-видимому, представляют собой олигомеры, образующиеся в результате поликонденсации.

Согласно предложенной схеме гликозилирования тритиловых эфиров цианоэтилиденовыми производными с катионом трифенилметилия как катализатором [8], первоначально возникает ацилоксониевый ион в результате отщепления цианогруппы, которая, вероятно, уходит в виде трифенилметилизоцианида [5]. При последующей реакции ацилоксониевого иона с тритиловым эфиром регенерируется катион трифенилметилия, который иницирует акт гликозилирования и изомеризует трифенилметилизоцианид в трифенилметилцианид. Возможно, в присутствии основания (XVI) снижается активность ацилоксониевого иона как гликозилирующего агента, соответственно уменьшается концентрация катионов трифенилметилия и может происходить атака трифенилметилизоцианида на ацилоксониевый ион, приводящая к гликозилцианиду (XVII) (схема 5).

Схема 5



По-видимому, реакция, аналогичная описанной выше, сопровождается также гликозилирование тритиловых эфиров сахаров тиоортоэфирами, приводя к образованию тиогликозидов [10]. В случае ЦЭП образование тритилированного гликозилцианида, изомерного исходному мономеру, было отмечено при поликонденсации 4-О-бензоил-3-О-тритил-1,2-О-[1-(эндо-циано)этилиден]- α -D-ксилопиранозы [11].

Экспериментальная часть

Общие приемы и использованные приборы см. [1]. Для ТСХ и КХ использовали следующие системы растворителей: хлороформ — ацетон, 3 : 1 (А), толуол — этилацетат, 9 : 1 (Б), этилацетат — гептан, 9 : 1 (В), бензол — спирт, 9 : 1 (Г).

ГПХ проводили на колонке SynChropak GPC-100. В спектрах ^1H -ЯМР приняты следующие сокращения: с — синглет, ус — уширенный синглет, д — дублет, уд — уширенный дублет, дд — дублет дублетов, шк — псевдоквартет, м — мультиплет.

5-О-Ацетил-1,2-О-[1-(экзо-циано)этилиден]-β-L-арабинофураноза (II).

К раствору 1,4 г (4,9 ммоль) ацетата (I) в 10 мл пиридина прибавляли 1 мл 0,05М MeONa в метаноле. Через 2—5 мин реакционную смесь нейтрализовали избытком катионита КУ-2 (H^+ -форма), катионит отфильтровывали, промывали метанолом, растворитель упаривали с толуолом, остаток высушивали в вакууме, кристаллизовали из смеси бензола с гексаном и получали 725 мг моноацетата (II). Маточный раствор упаривали и с помощью КХ (бензол — эфир, 9 : 1 → 1 : 1) дополнительно выделяли 175 мг моноацетата (II) и 265 мг исходного диацетата (I). Выход цианида (II) 76%, т. пл. 86,5—89° С, R_f 0,70 (А), $[\alpha]_D -39,4^\circ$ (с 1,4, CHCl_3). Спектр ^1H -ЯМР: 6,14д (1H, H-1, $J_{1,2}$ 4,3 Гц), 4,76д (1H, H-2), 4,40—4,33 м (1H, H-4), 4,22дд (1H, H-5a, $J_{4,5a}$ 7,5 Гц, $J_{5a,5b}$ 11,3 Гц), 4,21с (1H, H-3), 4,09 дд (1H, H-5b, $J_{4,5b}$ 6,3 Гц), 2,12 с (3H, Ac), 1,88с (3H, CNCCN_3). Найдено, %: С 49,29; Н 5,37; N 5,73. $\text{C}_{10}\text{H}_{13}\text{NO}_6$. Вычислено, %: С 49,38; Н 5,38; N 5,76.

5-О-Ацетил-3-О-тримил-1,2-О-[1-(экзо-циано)этилиден]-β-L-арабинофураноза (III). К раствору 1,46 г (6,0 ммоль) моноацетата (II) в 60 мл хлористого метилена, содержащего 1,5 мл (11 ммоль) 2,4,6-коллидина, в течение 20 мин добавляли 4,1 г (12 ммоль) перхлората трифенилметилля. Реакционную смесь разбавляли 100 мл хлороформа, промывали водой (3 × 50 мл), растворитель упаривали, хроматографировали остаток на колонке (бензол) и выделяли 2,8 г (96%) тримилового эфира (III); после кристаллизации из спирта т. пл. 115—117° С, R_f 0,66 (Б), $[\alpha]_D -57,4^\circ$ (с 0,9, CHCl_3). Спектр ^1H -ЯМР: 7,48—7,25 м (15H, ароматич.), 6,00д (1H, H-1, $J_{1,2}$ 4,2 Гц), 4,40шк (1H, H-4), 4,18с (1H, H-3), 4,00дд (1H, H-5a, $J_{4,5a}$ 8,5 Гц, $J_{5a,5b}$ 11,7 Гц), 3,82 д (1H, H-2), 3,78дд (1H, H-5b, $J_{4,5b}$ 5,9 Гц), 2,01с (3H, Ac), 1,71с (3H, CNCCN_3). Спектр ^{13}C -ЯМР: 170,3 (CH_3CO), 143,2—127,7 (ароматич.), 116,3 (CN), 106,9 (C-1), 100,0 (CH_2CCN), 88,9 (Ph_3C), 86,55; 86,05 (C-2, C-4), 77,8 (C-3), 63,7 (C-5), 24,4 (CCN_3), 20,7 (CH_3CO). Найдено, %: С 71,40; Н 5,59; N 2,94. $\text{C}_{29}\text{H}_{27}\text{NO}_6$. Вычислено, %: С 71,74; Н 5,61; N 2,89.

5-О-Ацетил-3-О-(2,3,5-три-О-бензоил-α-L-арабинофуранозил)-1,2-О-[1-(экзо-циано)этилиден]-β-L-арабинофураноза (V). К раствору 2,4 г (5 ммоль) метил-2,3,5-три-О-бензоил-α-L-арабинофуранозида [12] в 35 мл хлористого метилена добавляли 3,7 мл (50 ммоль) бромистого ацетила и 1,75 мл (45 ммоль) метанола в 15 мл хлористого метилена. Через 20 мин реакционную смесь разбавляли 100 мл хлористого метилена, выливали в 100 г льда, органический слой отделяли, промывали раствором NaHCO_3 , упаривали и высушивали остаток в вакууме. Полученный бромид (IV) растворяли в 15 мл ацетонитрила и в течение 10 мин добавляли к раствору 960 мг (4 ммоль) производного (II) в 15 мл ацетонитрила, содержащего молекулярные сита (3 Å). Через 1 ч смесь разбавляли 200 мл хлороформа, промывали водой (3 × 50 мл), упаривали и хроматографировали остаток на колонке (бензол → этилацетат). Выделяли исходный моноацетат (II), 350 мг (36%), и производное (V), выход 1,21 г (44%), белый порошок, R_f 0,68 (Б), $[\alpha]_D -21^\circ$ (с 0,9, CHCl_3). Спектр ^1H -ЯМР: 8,10—8,00м и 7,63—7,26м (15H, ароматич.), 6,18д (1H, H-1, $J_{1,2}$ 4,1 Гц), 5,65дд (1H, H-3', $J_{2',3'}$ 1,3 Гц, $J_{3',4'}$ 4,4 Гц), 5,54д (1H, H-2'), 5,49с (1H, H-1'), 4,98д (1H, H-2), 4,85дд (1H, H-5'a, $J_{4',5'a}$ 3,7 Гц, $J_{5'a,5'b}$ 11,8 Гц), 4,71 дд (1H, H-5'b, $J_{4',5'b}$ 4,9 Гц), 4,64—4,52м (2H, H-4, H-4'), 4,45 с (1H, H-3), 4,27дд (1H, H-5a, $J_{4,5a}$ 7,0 Гц, $J_{5a,5b}$ 11,5 Гц), 4,13дд (1H, H-5b, $J_{4,5b}$ 6,8 Гц), 2,02с, (3H, Ac), 1,85с (3H, CNCCN_3). Спектр ^{13}C -ЯМР: 170,3 (CH_3CO), 166,1; 165,6 (PhCO), 133,7—128,3 (ароматич.), 116,45 (CN), 107,0 (C-1),

105,5 (C-1'), 100,7 (CH₃CCN), 85,7; 85,6 (C-2, C-4), 82,1; 82,0 (C-2', C-4'), 79,95 (C-3), 77,5 (C-3'), 63,6 (C-5'), 63,35 (C-5), 24,8 (CCH₃), 20,6 (CH₃CO).

Метил-3-O-[3-O-(α-L-арабинофуранозил)-α-L-арабинофуранозил]-α-L-арабинофуранозид (VIII). Конденсацию 480 мг (0,7 ммоль) ЦЭП (V) с 345 мг (0,7 ммоль) метил-2,5-ди-О-ацетил-3-О-тритил-α-L-арабинофуранозид (VI) [2] проводили в хлористом метиле в присутствии 24,5 мг (0,07 ммоль) перхлората трифенилметилия с применением вакуумной техники в условиях, описанных ранее [2]. С помощью КХ (бензол → бензол — эфир, 1 : 1) выделили производное (VII), выход 540 мг (85%), сироп, R_f 0,35 (бензол — эфир, 3 : 2), $[\alpha]_D -67^\circ$ (с 0,8, CHCl₃). К раствору 530 мг (0,58 ммоль) производного (VII) в 4 мл пиридина добавляли 8 мл метанола и 3 мл 0,5 М MeONa в метаноле, выдерживали 4 ч при 20° С, нейтрализовали катионитом КУ-2 (пиридиниевая форма), промывали катионит метанолом, водой, растворитель упаривали, остаток растворяли в 50 мл воды и промывали хлороформом (3 × 15 мл), водный слой упаривали, сушили в вакууме над P₂O₅ при 40° С. Выход соединения (VIII) 157 мг (64%), $[\alpha]_D -171^\circ$ (с 1,2, вода). Спектр ¹³С-ЯМР см. в таблице.

Метил-3-O-(α-L-арабинофуранозил)-α-L-арабинофуранозид (X) получали омылением метил-2,5-ди-О-ацетил-3-О-(2,3,5-три-О-ацетил-α-L-арабинофуранозил)-α-L-арабинофуранозид (XI) [2] 0,04 М MeONa в метаноле, сироп, $[\alpha]_D -163^\circ$ (с 1,0, вода).

Поликонденсация мономера (III) проводилась по общему методу с использованием вакуумной техники как описано в предыдущем сообщении [1].

Опыт 1. В шесть реакционных ампул помещали по 243 мг (0,50 ммоль) мономера (III) и 17 мг (0,05 ммоль) перхлората трифенилметилия. После лиофилизации и высушивания в каждую ампулу перегоняли по 2 мл хлористого метилена, через 16 ч добавляли смесь метанол — пиридин (1 : 3) до обесцвечивания реакционной смеси, содержимое ампул объединяли, разбавляли хлороформом (300 мл), промывали водой (3 × 75 мл) и растворитель упаривали. С помощью КХ отделяли продукты неуглеводной природы и выделяли фракции (XII-1), (XII-2) и (XII-3) (элюированы смесями бензол — спирт, 97 : 3, 95 : 5 и 9 : 1 соответственно). Фракция (XII-1), выход 45 мг, R_f 0,53; 0,45; 0,34; 0,28; 0,23 (B). Фракция (XII-2), выход 130 мг (20%), $[\alpha]_D -154^\circ$ (с 0,8, CHCl₃), R_f 0—0,20 (B). Фракция (XII-3), выход 470 мг (73%), R_f 0 (B), R_f 0,34 (Г), $[\alpha]_D -158^\circ$ (с 1,4, CHCl₃). Спектр ¹H-ЯМР: 5,28ус (1H, H-1), 5,04ус (1H, H-2), 4,35—4,16 м (3H, H-4, H-5a, H-5b), 4,09уд (1H, H-3, $J_{3,4}$ 5,7 Гц), 2,10ус (6H, Ac). Спектр ¹³С-ЯМР см. в таблице.

Опыт 2. В один отросток реакционной ампулы помещали 245 мг (0,50 ммоль) мономера (III), а в другой — 10 мг (0,05 ммоль) трифторметансульфоната серебра [13] и проводили поликонденсацию как описано выше. После обработки реакционной смеси смесью метанол — пиридин (1 : 3) ее разбавляли хлороформом (50 мл), промывали водой (3 × 20 мл), растворитель упаривали и хроматографировали остаток на колонке с силикагелем (бензол → бензол — спирт, 9 : 1). Получили ПС (XII), выход 70 мг (65%), R_f 0,34 (Г), $[\alpha]_D -165^\circ$ (с 0,8, CHCl₃).

Опыт 3. В один отросток реакционной ампулы помещали 245 мг (0,50 ммоль) мономера (III) и 0,9 мг (0,005 ммоль) 2,6-ди-*трет*-бутил-4-метилпиридина (XVI), а в другой — 17,5 мг (0,05 ммоль) перхлората трифенилметилия. Опыт проводили параллельно в двух ампулах в условиях поликонденсации (III), описанных выше (опыт 1). Через 16 ч в обеих реакционных смесях присутствовал набор тритилсодержащих продуктов, имеющих R_f 0,75; 0,67; 0,60; 0,50; 0,37—0,43 (B). Их объединяли и с помощью КХ выделяли цианид (XVII), выход 200 мг (41%), т. пл. 117—119° С (эфир — пентан), R_f 0,75 (B), $[\alpha]_D -64,4^\circ$ (с 1,0, CHCl₃). Спектр ¹H-ЯМР: 7,52—7,23м (15H, ароматич.), 4,59с (1H, H-2), 4,59пк (1H, H-4), 4,21с (1H, H-1), 4,14дд (1H, H-5a, $J_{4,5a}$ 3,5 Гц, $J_{5a,5b}$ 11,8 Гц), 4,13д (1H, H-3, $J_{3,4}$ 3,0 Гц), 3,87дд (1H, H-5b, $J_{4,5b}$ 7,6 Гц), 2,03с (3H, Ac), 1,87с (3H, Ac). Спектр ¹³С-ЯМР: 170,35; 168,6 (CH₃CO), 143,15—127,7 (ароматич.), 115,45 (CN), 89,1 (Ph₃C), 84,8 (C-4), 80,45 (C-2), 78,4 (C-3), 71,0 (C-1), 63,1 (C-5), 20,6;

20,2 (СН₃СО). Найдено, %: С 71,60; Н 5,54; N 2,98. С₂₉Н₂₇NO₆. Вычислено, %: С 71,74; Н 5,61; N 2,89.

Деацетилирование фракции (XII-3). К раствору 230 мг (1,0 ммоль) ПС (XII-3) в 21 мл смеси метанол — хлороформ (2 : 1) добавляли 2,3 мл 0,5 М MeONa в метаноле и выдерживали 15 мин. Нейтрализовали катионитом КУ-2 (пиридиниевая форма), промывали катионит метанолом, водой, растворители упаривали, остаток растворяли в 10 мл воды и лиофилизовали. Получали свободный полисахарид (XIII), выход 110 мг (80%), $[\alpha]_D^{20} = -179^\circ$ (с 0,9, вода).

ПС (XIII) анализировали с помощью ГПХ на колонке SynChropak GPC-100 (25 × 0,46 см) в воде (0,6 мл/мин). Образцы декстранов Т-10 (M_w 9300), Т-20 (M_w 22 300) и Т-40 (M_w 44 400) элюируются с временами удерживания 4,43; 3,80 и 3,28 мин соответственно. ПС (XIII) выходил узким пиком с максимумом, имеющим время удерживания 4,72 мин.

Анализ трисахарида (VIII) методом метилирования проводили так же, как и для синтетических полисахаридов, описанных в сообщении [1]. С помощью ГЖХ и ГЖХ-масс-спектрометрии были обнаружены и идентифицированы ацетаты 2,5-ди-О-метиларабинита (XIV) (τ_R 1,3; масс-спектр, m/z : 45, 87, 99, 113, 117, 129, 159, 173, 189, 201, 233) и 2,3,5-три-О-метиларабинита (XV) (τ_R 1,0; масс-спектр, m/z : 45, 71, 87, 101, 117, 129, 145, 161, 205).

Анализ полисахарида (XIII) методом метилирования осуществляли как описано в сообщении [1]. Методом ГЖХ и ГЖХ-масс-спектрометрии сравнением с заведомыми образцами были идентифицированы только ацетаты 2,5-ди-О-метил- и 2,3,5-три-О-метиларабинита, соотношение площадей пиков которых составило $41 \pm 3:1$ (среднее из четырех хроматограмм).

ЛИТЕРАТУРА

1. Непогодьев С. А., Бакиновский Л. В., Кочетков Н. К. Биоорган. химия, 1986 т. 12, № 6, с. 803—811.
2. Backinowsky L. V., Nepogod'ev S. A., Shashkov A. S., Kochetkov N. K. Carbohydr. Res., 1985, v. 138, p. 41—54.
3. Betanelli V. I., Backinowsky L. V., Vyramova N. E., Ovchinnikov M. V., Litvak M. M., Kochetkov N. K. Carbohydr. Res., 1983, v. 113, p. C1—C5.
4. Joseleau J.-P., Chambat G., Vignon M., Barnoud F. Carbohydr. Res., 1977, v. 58, p. 165—175.
5. Kochetkov N. K., Betanelli V. I., Ovchinnikov M. V., Backinowsky L. V. Tetrahedron, 1981, v. 37, Suppl. № 9, p. 149—156.
6. Jansson P.-E., Kenne L., Liedgren H., Lindberg B., Lönngren J. Chem. Commun. Univ. Stockholm, 1976, № 8, p. 1—75.
7. Kováč P., Hirsch J. Carbohydr. Res., 1982, v. 100, p. 177—193.
8. Vochkov A. F., Kochetkov N. K. Carbohydr. Res., 1975, v. 39, p. 355—357.
9. Бетанели В. И., Литвак М. М., Бакиновский Л. В., Кочетков Н. К. Изв. АН СССР. Сер. хим., 1985, № 5, с. 1172—1177.
10. Backinowsky L. V., Tsvetkov Y. E., Balan N. F., Vyramova N. E., Kochetkov N. K. Carbohydr. Res., 1980, v. 85, p. 209—221.
11. Бакиновский Л. В., Нифантьев Н. Э., Шашков А. С., Кочетков Н. К. Биоорган. химия, 1984, т. 10, № 9, с. 1212—1228.
12. Флетчер Х. Р. В кн.: Методы химии углеводов. М.: Мир, 1967, с. 126—128.
13. Russell D. G., Senior J. B. Can. J. Chem., 1980, v. 58, № 1, p. 22—29.

Поступила в редакцию
10.XII.1985

POLYCONDENSATION OF 5-O-ACETYL-1,2-O-[1-(*exo*-CYANO) ETHYLIDENE]- 3-O-TRITYL- β -L-ARABINOFURANOSE. SYNTHESIS OF (1→3)- α -L-ARABINOFURANAN

NEPOGOD'EV S. A., BACKINOWSKY L. V., KOCHETKOV N. K.

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

Selective removal of the 3-O-acetyl group from 3,5-di-O-acetyl-1,2-O-[1-(*exo*-cyano)ethylidene]- β -L-arabinofuranose followed by tritylation gave 5-O-acetyl-1,2-O-[1-(*exo*-cyano)ethylidene]-3-O-trityl- β -L-arabinofuranose. Triphenylmethylum perchlorate-catalyzed polycondensation of this monomer afforded (1 → 3)- α -L-arabinofuranan with the average degree of polymerization equal to 45. Polycondensation may also be initiated by silver trifluoromethanesulphonate. In the presence of 2,6-di-*tert*-butyl-4-methylpyridine the monomer isomerises to 2,5-di-O-acetyl-3-O-trityl- α -L-arabinofuranosylcyanide.