



УДК 547.458.22.057 : 542.958

© 1990 г.

*Н. К. Кочетков, Е. М. Климов, Н. Н. Малышева,  
А. В. Демченко*

## НОВЫЙ ВЫСОКОСТЕРЕОСПЕЦИФИЧЕСКИЙ МЕТОД 1,2-ЦИС-ГЛИКОЗИЛИРОВАНИЯ. СИНТЕЗ $\alpha$ -D-ГЛЮКОЗИЛ- И $\alpha$ -D-ГАЛАКТОЗИЛ-D-ГЕКСОЗ

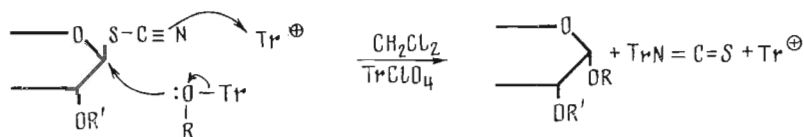
*Институт органической химии им. Н. Д. Зелинского АН СССР,  
Москва*

Разработан новый метод создания 1,2-*цис*-гликозидной связи с высокой стереоспецифичностью, основанный на использовании гликозилтиоцианатов. Разработан метод получения защищенных  $\beta$ -гликозилтиоцианатов гексоз исходя из 1,2-*цис*-гликозилгалогенидов и роданида калия в присутствии 18-краун-6. Показано, что они являются активными стереоспецифическими гликозилирующими агентами в реакции с O-тримитильными производными сахаров, катализируемой перхлоратом трифенилметилия. Взаимодействием  $\beta$ -D-глюкопирозил- и  $\beta$ -D-галактопирозилтиоцианатов, имеющих несоучаствующую группу (OMe, OBn) при C-2, с 2-O-, 3-O-, 4-O- и 6-O-тримитильными производными D-глюкозы и 2-O-тримитильным производным D-галактозы в присутствии  $\text{TrClO}_4$  стереохимически однозначно с высокими выходами получены производные  $\alpha$ -связанных дисахаридов.

Получение 1,2-*цис*-гликозидной связи с высокой степенью стереоспецифичности представляет собой одну из важнейших проблем синтетической химии углеводов, которая до настоящего времени так и не нашла общего достаточно удовлетворительного решения. Отсутствие полной стереоспецифичности при создании 1,2-*цис*-гликозидной связи вызывает общеизвестные затруднения при олигосахаридном синтезе и делает невозможным синтез полисахаридов регулярного строения с 1,2-*цис*-гликозидными связями методом поликонденсации.

Очевидно, что для стереоспецифического введения в пиранозный цикл по аномерному атому углерода нуклеофильной группировки, 1,2-*цис*-ориентированной по отношению к кислородсодержащему заместителю у соседнего C-2 атома, необходимо соблюдение следующих условий: 1) исключение анхимерного соучастия O-ацильной группировки при C-2, что может быть достигнуто при использовании несоучаствующего заместителя; 2) проведение этого нуклеофильного замещения по схеме чистого  $S_N2$ -механизма или максимально приближенного к нему, что лучше всего можно реализовать при «пуш-пульном» процессе; 3) для выполнения второго условия необходимо использование подходящей «уходящей» группы, химическое превращение которой в ходе реакции исключало бы возможность ее участия в какой-либо конкурирующей побочной реакции нуклеофильного замещения.

Нами найдена реакция гликозилирования, отвечающая этим условиям, — гликозилирование O-тримитильных эфиров сахаров, выступающих в качестве гликозил-акцептора, гликозилтиоцианатами, используемыми в качестве гликозил-доноров, в присутствии инициатора — тримитий-катиона (перхлорат триметилия)



Тримитий-катион, начиная атаку на атом азота тиоцианатной группы, инициирует «концертный пуш-пульный» процесс, завершающийся одно-

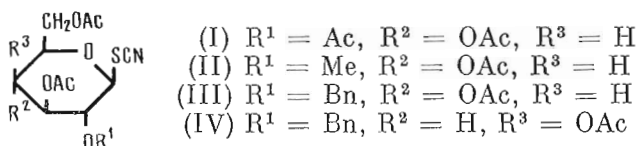
временной атакой кислородного атома О-тритильной группировки по аномерному центру тиоцианата, в результате чего образуется гликозидная связь, регенерируется тритилий-катион, продолжающий процесс, и выделяется инертный в условиях реакции тритилизотиоцианат, который удаляется из сферы реакции. Поскольку нуклеофильная атака аномерного центра кислородом О-тритильной группы возможна только с «тыльной стороны», то, исходя из 1,2-*транс*-гликозилтиоцианатов, стереоспецифически образуется только 1,2-*цис*-гликозидная связь, разумеется, при невозможности соучастия соседнего заместителя у С-2.

Хотя серосодержащие уходящие группы в последние годы использованы в нескольких реакциях гликозилирования [1, 2], полная стереоспецифичность реакции в них не достигается [3, 4]. В нашем случае она обеспечивается «концертным пуш-пульным» характером процесса за счет тритилиевого катализа подобно тому, как это имеет место при тритил-цианэтилиденовой конденсации, приводящей к 1,2-*транс*-гликозидной связи [5].

К началу нашей работы из представителей гликозилтиоцианатов были известны только 2,3,4,6-тетра-О-ацетил-1-тиоциано-β-*D*-глюкопираноза (I) и ее 6-бром-6-дезоксипроизводное [6, 7], которые не находили синтетического применения. Следует отметить некоторые трудности, возникающие при синтезе гликозилтиоцианатов и работе с ними, обусловленные легкостью их изомеризации в гликозилзотиоцианаты, проходящей в растворе с заметной скоростью уже при комнатной температуре, но особенно ускоряющейся при нагревании.

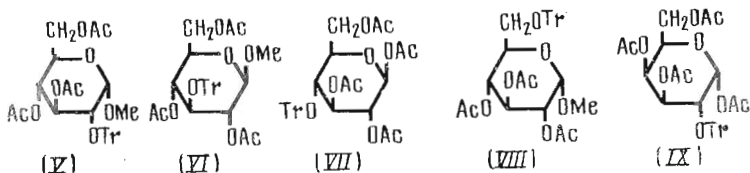
Для синтеза 1,2-*транс*-гликозилтиоцианатов гексоз мы нашли достаточно общий метод, заключающийся во взаимодействии 1,2-*цис*-гликопиранилбромидов с KSCN в присутствии 0,1 экв. краун-эфира (18-краун-6) в сухом ацетоне при комнатной температуре. Эти реакции требуют непрерывного контроля ТСХ по причине, о которой говорилось выше.

В настоящей работе этим методом осуществлен синтез тетра-О-ацетильного производного *D*-глюкопиранозы с соучаствующей у С-2 О-ацетильной группировкой (I), соответствующего 2-О-метильного (II), 2-О-бензильного производного (III), а также 3,4,6-три-О-ацетил-2-О-бензил-1-тиоциано-β-*D*-галактопиранозы (IV):



Соединения (I)—(IV), полученные с выходами 55—70%, — кристаллические, достаточно устойчивые вещества, структура которых подтверждена спектральными методами. Так, в ИК-спектрах присутствует характеристическая полоса ν<sub>SCN</sub> 2164—2160 см<sup>-1</sup>, а в <sup>13</sup>C-ЯМР-спектрах — сигнал атома углерода группировки SCN с хим. сдвигом в области 107—108,5 м. д. Положение сигнала аномерного атома углерода с хим. сдвигом в районе 83—85 м. д., а также сигнал аномерного протона в <sup>1</sup>H-ЯМР-спектре (δ 4,6—4,9 м. д., J<sub>1,2</sub> = 9,5 Гц) свидетельствуют о 1,2-*транс*-конфигурации соединений (I)—(IV).

В качестве агликонового компонента в реакции гликозилирования использовались О-тритильные производные *D*-глюкопиранозы (V)—(VIII), содержащие О-тритильную группу в разных положениях, полученные ранее, а также 1,3,4,6-тетра-О-ацетил-2-О-тритил-α-*D*-галактопираноза (IX), синтезированная тритилированием известной 1,3,4,6-тетра-О-ацетил-α-*D*-галактопиранозы [8] перхлоратом тритилия:



Синтез дисахаридов методом тритил-тиоцианатной конденсации

Опыт	Тиоцианат А	Тритильное производное Б	Соотношение А : Б	Дисахариды	Выход, %
1	I	VIII	1 : 1		65
2	I	VI	1,3 : 1		79,5
3	I	VII	1,1 : 1		71
4	II	VI	1,5 : 1		77
5	II	VII	1,5 : 1		82,5
6	II	VIII	1,1 : 1		77,5
7	III	VII	1,5 : 1		77
8	III	V	1,5 : 1		55
9	IV	VIII	1,2 : 1		70

Опыт	Тиоцианат А	Тритильное производное Б	Соотношение А:Б	Дисахариды	Выход, %
10	IV	IX	1,9 : 1		56
11	IV	VII	1,7 : 1		33

Взаимодействие гликозил-доноров (I)—(IV) с гликозил-акцепторами (V)—(IX) осуществлялось в гомогенной среде в сухом  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  в присутствии 0,1 экв.  $\text{TiClO}_4$ , генератора трифенилметиллий-катиона, при комнатной температуре в течение 1—2 ч. Полученные результаты сведены в таблицу.

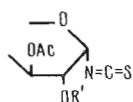
При гликозилровании тиоцианатом (I), имеющим соучаствующую 2-О-ацетильную группу, первичного тритилового эфира (VIII) (опыт 1) в качестве единственного дисахарида образуется  $\beta$ -изомер. Это можно объяснить тем, что в этом случае реакция полностью проходит через стадию 1,2-ацилоксониевого интермедиата, который способен беспрепятственно подвергаться нуклеофильной атаке пространственно доступного атома кислорода первичного тритилового эфира, что и приводит к образованию 1,2-*транс*-гликозидной связи. В случае взаимодействия соединения (I) с гликозил-акцепторами, имеющими тритильную группу при вторичном гидроксиде, образуется смесь  $\alpha$ -,  $\beta$ -изомерных дисахаридов (опыты 2, 3). Этот результат понятен, если учесть большие стерические препятствия для атаки кислорода тритилового эфира на атом С-1 1,2-ацилоксония, что приводит к частичной изомеризации последнего в гликозил-катион, подвергающийся нестереоспецифической атаке с образованием смеси  $\alpha$ - и  $\beta$ -дисахаридов.

В том случае, когда гликозилтиоцианат имеет несоучаствующую 2-О-метильную (опыты 4—6) или 2-О-бензильную (опыты 7—11) группировку, реакция проходит полностью стереоспецифично, в результате с хорошими выходами образуются только 1,2-*цис*-связанные дисахариды. Некоторое исключение составляет опыт 11, где выход производного  $\alpha$ -D-галактозил-(1 → 4)-D-глюкозы составляет всего 33%, однако в этом случае гликозилрование сильно осложняется детритилированием гликозилакцептора (VII), которому подвергается около 60% взятого в реакцию тритильного производного (VII) (см. ниже).

Во всех случаях гликозилрования несоучаствующими тиоцианатами (II)—(IV) (опыты 4—11) после остановки реакции добавлением пиридина и стандартной обработки реакционной смеси препаративной хроматографией на  $\text{SiO}_2$  выделялась дисахаридная зона. Тщательные поиски в продуктах этой зоны примеси  $\beta$ -изомера методом ЯМР-спектроскопии показали, что в проведенных реакциях он, по-видимому, не образуется вовсе.

В ходе гликозилрования в реакционной смеси полностью расходуются обычно оба реагента — тиоцианат и тритильное производное, в то время как концентрация катализатора поддерживается на постоянном уровне, а в смеси накапливаются дисахарид и тритилизотиоцианат, который выделялся препаративно во всех опытах и был идентичен описанному ранее [9]. Однако гликозил-донор расходуется быстрее тритилового эфира за

счет побочных реакций, сопровождающих гликозилирование. Одна из таких реакций — изомеризация исходного гликозилтиоцианата в соответствующий изотиоцианат, протекающая с полным обращением аномерной конфигурации и приводящая к нераагирующему в условиях реакции 1,2-*цис*-изотиоцианату типа (X):



В некоторых опытах образующиеся гликозилтиоцианаты были выделены и их структура подтверждена спектроскопическими данными. В их ИК-спектрах присутствует интенсивная полоса ( $\nu_{\text{NCS}}$ )  $2040 \text{ см}^{-1}$ , характеристичная для изотиоцианатов [1], а спектры  $^1\text{H}$ - и  $^{13}\text{C}$ -ЯМР с очевидностью полностью подтверждают их структуру (ср. [6]). Так, для гликозилтиоцианатов характерно поглощение в области  $\nu_{\text{NCS}}$   $2120$ — $1990 \text{ см}^{-1}$ , а кроме того, сигналы Н-1 в  $^1\text{H}$ -ЯМР-спектрах с хим. сдвигом ( $\delta$ )  $5,4$ — $5,8 \text{ м. д.}$  ( $J_{1,2}$   $4,2$ — $4,5 \text{ Гц}$ ). В спектрах  $^{13}\text{C}$ -ЯМР присутствуют сигналы атома углерода группировки  $-\text{NCS}$  ( $144,30$ — $144,55 \text{ м. д.}$ ) и С-1 ( $82,51$ — $83,32 \text{ м. д.}$ ). В тех случаях, когда изомеризация исходного  $\beta$ -тиоцианата в  $\alpha$ -изотиоцианат в условиях реакции гликозилирования протекала особенно быстро, для полного расходования присутствующего в реакционной смеси тритилового эфира и получения дисахарида с высоким выходом приходилось прибавлять дополнительное количество гликозилирующего агента по мере его исчезновения в реакционной смеси (например, опыты 4—5, 7—11).

Вторая побочная реакция, сопровождающая гликозилирование, связана с детритилированием гликозил-акцептора и освобождением гидроксильной группы, подобно аналогичному процессу, наблюдаемому при тритил-цианоэтилиденовой [10] и тритил-цианобензилиденовой [11] конденсации. Это обстоятельство в некоторых случаях также может привести к снижению выхода дисахарида (опыт 11).

Полученные данные показывают, что использование гликозил-тиоцианатов в качестве новых гликозилирующих реагентов в условиях тритилиевого катализа открывает хорошую перспективу для строго стереоспецифического создания 1,2-*цис*-гликозидной связи.

### Экспериментальная часть

$\text{CH}_2\text{Cl}_2$  перегоняли над  $\text{P}_2\text{O}_5$  и дважды над  $\text{CaH}_2$ . Ацетон марки ос. ч. ОП-2 использовали без дополнительной очистки. ТСХ проводили в различных системах на стеклянных пластинках с закрепленным слоем  $\text{SiO}_2$  (Merck), а препаративную колоночную хроматографию — на  $\text{SiO}_2$  марки L 40/100 (ЧССР). Растворы, содержащие тиоцианаты, упаривали при  $\leq 30^\circ \text{C}$ , остальные — при  $\leq 40^\circ \text{C}$ . Температуры плавления определяли в блоке Кофлера, а удельное вращение — на приборе DIP-360 (Jasco, Япония). ИК-спектры снимали на приборе UR-20 (ГДР) (прессовка с KBr),  $^1\text{H}$ -ЯМР-спектры — на приборе Bruker WM-250, а  $^{13}\text{C}$ -ЯМР-спектры — на приборе Bruker AM-300. Хим. сдвиги ( $\delta$ ) определены относительно тетраметилсилана ( $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$ , м. д.), константы спин-спинового взаимодействия приведены в герцах.

*1,3,4,6-Тетра-О-ацетил-2-О-тритил- $\alpha$ -D-галактопираноза (IX).* Смесь  $1,0 \text{ г}$  ( $2,87 \text{ ммоль}$ ) *1,3,4,6-О-тетра-О-ацетил- $\alpha$ -D-галактопиранозы* [т. пл.  $144$ — $146,5^\circ \text{C}$ ,  $[\alpha]_D^{27} +140^\circ$  ( $c$   $1,37$ ,  $\text{CHCl}_3$ ). [8]: т. пл.  $145$ — $147^\circ \text{C}$ ,  $[\alpha]_D^{20} +145^\circ$  ( $c$   $1$ ,  $\text{CHCl}_3$ )] и  $1,47 \text{ г}$  ( $4,3 \text{ ммоль}$ )  $\text{TrClO}_4$  растворяли в  $25 \text{ мл}$  абс.  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , содержащего  $0,76 \text{ мл}$   $\gamma$ -коллидина, и оставляли на  $1 \text{ ч}$  ( $20^\circ \text{C}$ ). Прибавляли  $25 \text{ мл}$   $\text{CHCl}_3$ , промывали водой ( $5 \times 30 \text{ мл}$ ) и упаривали досуха. Остаток хроматографировали на  $\text{SiO}_2$ . После перекристаллизации из смеси эфир — бензол получили  $1,3 \text{ г}$  ( $77\%$ ) тритилового эфира (IX), т. пл.  $161,5$ — $162^\circ \text{C}$  (эфир — бензол),  $[\alpha]_D^{25} +27,8^\circ$  ( $c$   $2,04$ ,  $\text{CHCl}_3$ ). Спектр  $^1\text{H}$ -ЯМР:  $7,25$ — $7,45$  ( $15 \text{ H}$ ; ароматические протоны),  $5,61$  (д,  $1\text{H}$ ,  $J_{1,2}$   $3,6$ , Н-1),  $5,46$  (дд,  $1\text{H}$ ,  $J_{3,4}$   $3,6$ , Н-3),  $5,33$  (дд,  $1\text{H}$ ,  $J_{4,5}$   $1,6$ , Н-4),  $4,19$  (м,



1H, H-5), 3,95 (дд, 1H,  $J_{2,3}$  10,5, H-2), 3,94 (д, 2H, H-6a, H-6b), 2,28с, 1,99с, 1,91с, 1,65с (12H, 4 OAc).

*Синтез  $\alpha$ -гликозилбромидов с несоучаствующей группировкой при C-2 проводили действием HBr/CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> на соответствующие 1-OAc-производные. 3,4,6-Три-O-ацетил-2-O-метил- $\alpha$ -D-глюкопиранозилбромид, т. пл. 86—87° С (абс. эфир),  $[\alpha]_D^{20} +201,7^\circ$  (с 4, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>), спектр <sup>1</sup>H-ЯМР: 5,56 (д, 1H,  $J_{1,2}$  3,8, H-1), 5,41 (дд, 1H,  $J_{3,4}$  9,5, H-3), 5,09 (дд, 1H,  $J_{4,5}$  10,5, H-4), 4,33 (м, 2H, H-6a, H-6b), 4,24 (м, 1H, H-5), 3,44 (с, 3H, OCH<sub>3</sub>), 2,09с, 2,05с, 2,02с (9H, 3 OAc).*

*3,4,6-Три-O-ацетил-2-O-бензил- $\alpha$ -D-глюкопиранозилбромид, сироп,  $[\alpha]_D^{28} +154,6^\circ$  (с 7,8, CHCl<sub>3</sub>). Спектр <sup>1</sup>H-ЯМР: 7,28—7,38 (5H, ароматические протоны), 6,34 (д, 1H,  $J_{1,2}$  4, H-1), 5,48 (дд, 1H,  $J_{3,4}$  9,8, H-3), 5,06 (дд, 1H,  $J_{4,5}$  9,8, H-4), 4,63 (дд, 2H,  $J_{H,H}$  12,5, CH<sub>2</sub>), 4,34 (дд, 1H,  $J_{5,6a}$  4,5, H-6), 4,27 (м, 1H, H-5), 4,06 (дд, 1H,  $J_{5,6b}$  2, H-6b), 3,57 (дд, 1H,  $J_{2,3}$  9,8, H-2), 2,07с, 2,05с, 2,03с (9H, 3 OAc).*

*3,4,6-Три-O-ацетил-2-O-бензил- $\alpha$ -D-галактопиранозилбромид, сироп,  $[\alpha]_D^{32} +149,7^\circ$  (с 1,88, CHCl<sub>3</sub>). Спектр <sup>1</sup>H-ЯМР: 7,25—7,40 (5H, ароматические протоны), 6,46 (д, 1H,  $J_{1,2}$  3,6, H-1), 5,49 (дд, 1H,  $J_{4,5}$  1,5, H-4), 5,33 (дд, 1H,  $J_{3,4}$  3,2, H-3), 4,68 (д, 2H, CH<sub>2</sub>), 4,48 (м, 1H, H-5), 4,15 (дд, 1H,  $J_{5,6a}$  4,5, H-6a), 4,09 (дд, 1H,  $J_{5,6b}$  7,  $J_{6a,6b}$  10, H-6), 3,81 (дд, 1H,  $J_{2,3}$  10, H-2), 2,13с, 2,06с, 2,00с (9H, 3 OAc).*

*Синтез тиоцианатов (I)–(IV). Общая процедура. Смесь 4,0 ммоль  $\alpha$ -гликозилбромида, 12,0 ммоль высушенного в вакууме при 110° С в течение 10 ч роданида калия и 0,4 ммоль 18-краун-6, высушенного в вакууме в течение 24 ч (20° С), растворяли при перемешивании на магнитной мешалке в 10 мл сухого (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CO. По окончании реакции (контроль ТСХ!) смесь упаривали при  $\leq 30^\circ$  С и остатки ацетона удаляли упариванием с бензолом. Прибавляли бензол и фильтровали смесь от неорганических солей через небольшой слой SiO<sub>2</sub>. Элюат упаривали и остаток хроматографировали на SiO<sub>2</sub> (элюция градиентная), бензол — эфир. Получали хроматографически однородные тиоцианаты (I)–(IV):*

(I): выход 62%, т. пл. 132—133,5° С (бензол — петр. эфир),  $[\alpha]_D^{26} -22,09^\circ$  (с 2,1, CHCl<sub>3</sub>). [2]: т. пл. 132—133° С,  $[\alpha]_D -20,9^\circ$  (CHCl<sub>3</sub>). ИК-спектр ( $\nu$ , см<sup>-1</sup>): 2160 (S—C $\equiv$ N). Спектр <sup>1</sup>H-ЯМР: 5,28 (дд, 1H,  $J_{3,4}$  9, H-3), 5,15 (дд, дд, 2H,  $J_{2,3}$  9,5,  $J_{3,4}$  9, H-2, H-4), 4,90 (д, 1H,  $J_{1,2}$  9,5, H-1), 4,29 (дд, 1H,  $J_{5,6a}$  4,8, H-6a), 4,19 (дд, 1H,  $J_{5,6b}$  2,5,  $J_{6a,6b}$  12,5, H-6b), 3,84 (м, 1H, H-5), 2,11с, 2,10с, 2,05с, 2,03с (12H, 4 OAc). Спектр <sup>13</sup>C-ЯМР: 169,12—170,58 (C=O), 107,82 (SCN), 83,41 (C-1), 77,04 (C-2), 72,99 (C-3), 70,66 (C-5), 67,43 (C-4), 61,41 (C-6), 20,45; 20,63 (OSiOCH<sub>3</sub>).

(II): выход 69%, т. пл. 127° С (эфир — гексан),  $[\alpha]_D^{28} -4,8^\circ$  (с 1, CHCl<sub>3</sub>). ИК-спектр ( $\nu$ , см<sup>-1</sup>): 2160 (S—C $\equiv$ N). Спектр <sup>1</sup>H-ЯМР: 5,19 (дд, 1H,  $J_{3,4}$  9,5, H-3), 5,09 (дд, 1H,  $J_{4,5}$  9,5, H-4), 4,59 (д, 1H,  $J_{1,2}$  9,5, H-1), 4,24 (дд, 1H,  $J_{5,6a}$  4,5, H-6a), 4,17 (дд, 1H,  $J_{5,6b}$  3,4,  $J_{6a,6b}$  12,5, H-6b), 3,78 (м, 1H, H-5), 3,60 (с, 3H, OCH<sub>3</sub>), 3,52 (дд, 1H,  $J_{2,3}$  9,5, H-2). Спектр <sup>13</sup>C-ЯМР: 169,5—170,6 (C=O), 108,16 (SCN), 83,96 (C-1), 80,53 (C-2), 77,84 (C-3), 75,29 (C-5), 67,82 (C-4), 61,67 (C-6), 61,31 (OSiOCH<sub>3</sub>), 20,58; 20,77 (OSiOCH<sub>3</sub>).

(III): выход 72%, т. пл. 110—111° С,  $[\alpha]_D^{29} +16,3^\circ$  (с 1,6, CHCl<sub>3</sub>). ИК-спектр ( $\nu$ , см<sup>-1</sup>): 2160 (S—C $\equiv$ N). Спектр <sup>1</sup>H-ЯМР: 7,25—7,40 (5H, ароматические протоны), 5,26 (дд, 1H,  $J_{3,4}$  9,2, H-3), 5,07 (дд, 1H,  $J_{4,5}$  9,2, H-4), 4,76 (д, 2H, CH<sub>2</sub>), 4,66 (д, 1H,  $J_{1,2}$  9,2, H-1), 4,25 (дд, 1H,  $J_{5,6a}$  4,8, H-6), 4,18 (дд, 1H,  $J_{5,6b}$  2,5,  $J_{6a,6b}$  12,4, H-6b), 3,81 (дд, 1H,  $J_{2,3}$  9,2, H-2), 3,79 (м, 1H, H-5), 2,11с, 2,05с, 1,94с (9H, 3 OAc). Спектр <sup>13</sup>C-ЯМР: 168,8—170,0 (C=O), 128,3—128,8 (C ароматические), 108,27 (SCN), 84,23 (C-1), 78,76 (C-2), 76,71 (C-5), 75,84 (CH<sub>2</sub>), 75,25 (C-3), 67,95 (C-4), 62,00 (C-6), 20,60—20,75 (OSiOCH<sub>3</sub>).

(IV): выход 54%, сироп,  $[\alpha]_D^{30} +55,7^\circ$  (с 2,1, CHCl<sub>3</sub>). ИК-спектр ( $\nu$ , см<sup>-1</sup>): 2160 (S—C $\equiv$ N). Спектр <sup>1</sup>H-ЯМР: 7,25—7,40 (5H, ароматические протоны), 5,43 (дд, 1H,  $J_{4,5}$  1,5, H-4), 5,06 (дд, 1H,  $J_{3,4}$  3,5, H-3), 4,79 (дд, 2H, CH<sub>2</sub>), 4,68 (д, 1H,  $J_{1,2}$  9,5, H-1), 4,3—4,8 (м, 2H, H-6a, H-6b), 4,0 (м, 1H, H-5), 3,98 (дд, 1H,  $J_{2,3}$  9,5, H-2), 2,19с, 2,07с, 1,97с (9H, 3 OAc). Спектр <sup>13</sup>C-ЯМР: 169,81—170,43 (C=O), 128,00—128,79 (C ароматические), 108,47

(SCN), 84,61 (C-1), 76,03 (CH<sub>2</sub>), 75,84 (C-2\*), 75,64 (C-5\*), 73,93 (C-3), 67,24 (C-4), 61,32 (C-6), 20,68 (ОСОСН<sub>3</sub>).

*Синтез дисахаридов. Общая процедура.* Смесь 0,20 ммоль тиоцианата, 0,20 ммоль триглицевого производного и 0,02 ммоль TrClO<sub>4</sub> растворяли при перемешивании на магнитной мешалке в 2,0—2,5 мл абс. CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>. Реакция начиналась немедленно и сначала проходила достаточно быстро (частый контроль ТСХ). В случае исчезновения в реакционной смеси гликозил-донора его прибавляли дополнительно (см. таблицу). Реакцию проводили до исчезновения триглицевого эфира, контролируя ее ТСХ. Прибавляли каплю C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>N, разбавляли 30 мл CHCl<sub>3</sub> и промывали водой (3 × 20 мл). Органический слой отделяли, упаривали и сушили в вакууме. Для облегчения хроматографического выделения дисахарида, хроматографическая подвижность которого часто совпадает с подвижностью продукта детритилирования гликозил-акцептора, высушенный в вакууме остаток растворяли в 2 мл абс. C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>N, прибавляли 1 мл (CH<sub>3</sub>CO)<sub>2</sub>O и оставляли на ночь (20° С), после чего прибавляли CH<sub>3</sub>OH, упаривали, несколько раз упаривали с толуолом и остаток хроматографировали на SiO<sub>2</sub>. Обычный порядок элюции с колонки: 1) тритилизотиоцианат; 2) гликозил- $\alpha$ -изотиоцианат (продукт частичной изомеризации гликозил-донора); 3) продукт ацетилирования частично детритилированного гликозил-акцептора; 4) дисахарид.

*Опыт 1. Метил-2,3,4-три-О-ацетил-6-О-(2,3,4,6-тетра-О-ацетил- $\beta$ -D-глокопиранозил)- $\alpha$ -D-глокопиранозид.* Т. пл. 94—96° С (спирт),  $[\alpha]_D^{27} +62,4^\circ$  (с 2, CHCl<sub>3</sub>). [12]: т. пл. 96° С,  $[\alpha]_D^{28} +64,5^\circ$  (CHCl<sub>3</sub>). В спектре <sup>13</sup>C-ЯМР в области резонанса аномерных атомов углерода присутствуют только сигналы 96,53 (C-1) и 100,99 (C-1')\*.

*Опыт 2. Метил-2,4,6-три-О-ацетил-3-О-(2,3,4,6-тетра-О-ацетил- $\alpha$ -D-глокопиранозил)- $\beta$ -D-глокопиранозид.* Т. пл. 146—147° С (эфир),  $[\alpha]_D^{30} +50,2^\circ$  (с 1,18, CHCl<sub>3</sub>). В спектре <sup>13</sup>C-ЯМР в области резонанса аномерных атомов углерода присутствуют только сигналы 101,74 (C-1) и 96,15 (C-1').

*Метил-2,4,6-три-О-ацетил-3-О-(2,3,4,6-тетра-О-ацетил- $\beta$ -D-глокопиранозил)- $\beta$ -D-глокопиранозид.* Т. пл. 178° С (эфир),  $[\alpha]_D^{28} -41,8^\circ$  (с 2,75, CHCl<sub>3</sub>). [13]: т. пл. 179—180° С,  $[\alpha]_D^{20} -45^\circ$  (CHCl<sub>3</sub>). В спектре <sup>13</sup>C-ЯМР в области резонанса аномерных атомов углерода присутствуют только сигналы 101,83 (C-1), 101,06 (C-1').

*Опыт 3. 1,2,3,6-Тетра-О-ацетил-4-О-(2,3,4,6-тетра-О-ацетил- $\alpha$ -D-глокопиранозил)- $\beta$ -D-глокопираноза.* Т. пл. 159—160° С (спирт),  $[\alpha]_D^{24} +64,0^\circ$  (с 1, CHCl<sub>3</sub>). [14]: т. пл. 159—161° С,  $[\alpha]_D^{20} +62,6^\circ$  (CHCl<sub>3</sub>). В спектре <sup>13</sup>C-ЯМР в области резонанса аномерных атомов углерода присутствуют только сигналы 91,38 (C-1), 95,84 (C-1').

*1,2,3,6-Тетра-О-ацетил-4-О-(2,3,4,6-тетра-О-ацетил- $\beta$ -D-глокопиранозил)- $\beta$ -D-глокопираноза.* Т. пл. 198—200° С (спирт),  $[\alpha]_D^{25} -12,2^\circ$  (с 2,6, CHCl<sub>3</sub>). [14]: т. пл. 197° С,  $[\alpha]_D^{20} -15,7^\circ$  (CHCl<sub>3</sub>). В спектре <sup>13</sup>C-ЯМР в области резонанса аномерных атомов углерода присутствуют только сигналы 91,89 (C-1), 100,69 (C-1').

*Опыт 4. Метил-2,4,6-три-О-ацетил-3-О-(3,4,6-три-О-ацетил-2-О-метил- $\alpha$ -D-глокопиранозил)- $\beta$ -D-глокопиранозид.* Т. пл. 147° С (спирт),  $[\alpha]_D^{28} +49,5^\circ$  (с 1,14, CHCl<sub>3</sub>). Спектр <sup>1</sup>H-ЯМР: 5,22 (дд, 1H, J<sub>3',4'</sub> 10, H-3'), 5,18 (дд, 1H, J<sub>4,5</sub> 9,2, H-4), 5,02 (д, 1H, J<sub>1',2'</sub> 3,5, H-1'), 5,00 (дд, 1H, J<sub>2,3</sub> 9,2, H-2), 4,98 (дд, 1H, J<sub>4',5'</sub> 10, H-4'), 4,29 (д, 1H, J<sub>1,2</sub> 8, H-1), 4,26 (дд, 1H, J<sub>5,6</sub> 4,6, H-6a), 4,20 (дд, 1H, J<sub>5',6'a</sub> 3, H-6'a), 4,15 (дд, 1H, J<sub>5,6a</sub> 2,6, H-6b), 4,05 (дд, 1H, J<sub>5',6'b</sub> 2,0, J<sub>6'a,6'b</sub> 12,5, H-6'b), 4,01 (м, 1H, H-5'), 3,76 (дд, 1H, J<sub>3,4</sub> 9,2, H-3), 3,64 (м, 1H, H-5), 3,48с, 3,39с (6H, 2ОСН<sub>3</sub>), 1,98—2,10 (6 синглетов, 18 H, 6 OAc). Спектр <sup>13</sup>C-ЯМР: 169,4—170,9 (C=O), 101,73 (C-1), 98,74 (C-1'), 81,87 (C-3), 79,79 (C-2'), 72,60 (C-2), 71,96 (C-5), 71,67 (C-3'), 68,79 (C-5'), 68,32 (C-4), 67,99 (C-4'), 62,14 (C-6), 61,32 (C-6'), 59,10 (C-2'-ОСН<sub>3</sub>), 56,85 (C-1-ОСН<sub>3</sub>), 20,71—21,10 (ОСОСН<sub>3</sub>).

*Опыт 5. 1,2,3,6-Тетра-О-ацетил-4-О-(3,4,6-три-О-ацетил-2-О-метил- $\alpha$ -D-глокопиранозил)- $\beta$ -D-глокопираноза.* Т. пл. 179—180,5° С (спирт),

\* Звездочками здесь и далее отмечены сигналы, отнесение которых может быть обратным.

\*\* Штрихами здесь и далее отмечены сигналы атомов невосстанавливающего звена.

$[\alpha]_D^{28} + 54,8^\circ$  (с 1,66,  $\text{CHCl}_3$ ). Спектр  $^1\text{H}$ -ЯМР: 5,72 (д, 1H,  $J_{1,2}$  8,5, H-1), 5,31 (дд, 1H,  $J_{3,4}$  8,5, H-3), 5,27 (дд, 1H,  $J_{3',4'}$  9,8, H-3'), 5,15 (д, 1H,  $J_{1',2'}$  3,7, H-1'), 5,01 (дд, 1H,  $J_{2,3}$  9,5, H-2), 4,95 (дд, 1H,  $J_{4',5'}$  9,5, H-4'), 4,48 (дд, 1H,  $J_{5,6a}$  2,5, H-6a), 4,26 (дд, 1H,  $J_{5,6b}$  4,7, H-6b), 4,24 (дд, 1H,  $J_{5',6'b}$  4,5, H-6'b), 4,01 (м, 2H, H-5', H-6'a), 3,89 (дд, 1H,  $J_{4,5}$  8,5, H-4), 3,79 (м, 1H, H-5), 3,40 (с, 3H,  $\text{OCH}_3$ ), 3,37, (дд, 1H,  $J_{2',3'}$  9,5, H-2'), 2,01—2,11 (7 синглетов, 21H, 7 OAc). Спектр  $^{13}\text{C}$ -ЯМР: 169,0—170,4 (C=O), 98,54 (C-1'), 91,57 (C-1), 79,06 (C-2'), 75,99 (C-4), 74,10 (C-3), 73,54 (C-5), 72,00 (C-3'), 70,79 (C-2), 68,69 (C-5'), 68,47 (C-4'), 62,71 (C-6), 61,93 (C-6'), 59,81 (C-2'- $\text{OCH}_3$ ), 20,66—20,88 ( $\text{OCH}_3$ ).

Кроме того, в опыте 5 выделены: *3,4,6-три-О-ацетил-2-О-метил-1-изотиоциано- $\alpha$ -D-глюкопираноза*, выход 76 мг (0,21 ммоль), т. пл. 136—137° С (эфир — гексан),  $[\alpha]_D^{26} + 135,5^\circ$  (с 1,6,  $\text{CHCl}_3$ ), ИК-спектр ( $\nu$ ,  $\text{см}^{-1}$ ): 2040 (N=C=S). Спектр  $^1\text{H}$ -ЯМР: 5,78 (д, 1H,  $J_{1,2}$  4,5, H-1), 5,29 (дд, 1H,  $J_{3,4}$  10, H-3), 4,99 (дд, 1H,  $J_{4,5}$  10, H-4), 4,28 (дд, 1H,  $J_{5,6a}$  5,5, H-6a), 4,08 (дд, 1H,  $J_{5,6b}$  2,6,  $J_{6a,6b}$  13,5, H-6b), 3,56 (дд, 1H,  $J_{2,3}$  10, H-2), 3,50 (с, 3H,  $\text{OCH}_3$ ), 2,08с, 2,06с, 2,02с (9H, 3 OAc). Спектр  $^{13}\text{C}$ -ЯМР: 169,7—170,5 (C=O), 144,30 (N=C=S), 82,51 (C-1), 79,07 (C-2), 71,76 (C-3), 70,56 (C-5), 67,74 (C-4), 61,51 (C-6), 59,07 ( $\text{OCH}_3$ ), 20,62—20,78 ( $\text{OCH}_3$ ).

*1,2,3,4,6-Пента-О-ацетил- $\beta$ -D-глюкопираноза*, выход 14,3%, т. пл. 133—135° С (спирт),  $[\alpha]_D^{20} + 5,2^\circ$  (с 2,  $\text{CHCl}_3$ ), идентичная по константам и спектру  $^1\text{H}$ -ЯМР заведомому образцу.

*Опыт 6. Метил-2,3,4-три-О-ацетил-6-О-(3,4,6-три-О-ацетил-2-О-метил- $\alpha$ -D-глюкопиранозил)- $\alpha$ -D-глюкопиранозид*. Т. пл. 138—139° С (эфир — гексан),  $[\alpha]_D^{26} + 146,6^\circ$  (с 2,  $\text{CHCl}_3$ ). Спектр  $^1\text{H}$ -ЯМР: 5,49 (дд, 1H,  $J_{3,4}$  9,4, H-3), 5,37 (дд, 1H,  $J_{3',4'}$  9,6, H-3'), 5,01 (д, 1H,  $J_{1',2'}$  3,4, H-1'), 4,79 (дд, 1H,  $J_{4',5'}$  11, H-4'), 4,94 (д, 1H,  $J_{1,2}$  3,5, H-1), 4,95 (дд, 1H,  $J_{4,5}$  9,7, H-4), 4,84 (дд, 1H,  $J_{2,3}$  10, H-2), 4,22 (дд, 1H,  $J_{5',6'a}$  5,5, H-6'a), 4,15 (м, 1H, H-5'), 4,08 (дд, 1H,  $J_{5',6'b}$  2,5, H-6'b), 4,06 (м, 1H, H-5), 3,76 (дд, 1H,  $J_{5',6'a}$  7, H-6a), 3,59 (дд, 1H,  $J_{5,6b}$  2,7, H-6b), 3,44—3,45 (2 синглета, 2 $\text{OCH}_3$ ), 3,40 (дд, 1H,  $J_{2',3'}$  9,7, H-2'). Спектр  $^{13}\text{C}$ -ЯМР: 169,8—170,7 (C=O), 96,35 (C-1), 95,96 (C-1'), 78,95 (C-2'), 71,77 (C-3'), 70,98 (C-2), 70,05 (C-3), 69,55 (C-4), 68,63 (C-4'), 67,95 (C-5), 67,49 (C-5'), 66,72 (C-6), 62,09 (C-6'), 59,15 (C-2'- $\text{OCH}_3$ ), 55,40 (C-1- $\text{OCH}_3$ ), 20,7—2,08 ( $\text{OCH}_3$ ).

*Опыт 7. 1,2,3,6-Тетра-О-ацетил-4-О-(3,4,6-три-О-ацетил-2-О-бензил- $\alpha$ -D-глюкопиранозил)- $\beta$ -D-глюкопираноза*, сироп,  $[\alpha]_D^{20} + 33,3^\circ$  (с 3,75,  $\text{CHCl}_3$ ). Спектр  $^1\text{H}$ -ЯМР: 7,25—7,40 (5H, ароматические протоны), 5,71 (д, 1H,  $J_{1,2}$  8, H-1), 5,35 (дд, 1H,  $J_{2,3}$  9,5, H-2), 5,35 (дд, 1H,  $J_{2,3}$  9,5, H-2), 5,30 (дд, 1H,  $J_{3',4'}$  10, H-3'), 5,06 (дд, 1H,  $J_{3,4}$  9,5, H-3), 4,91 (дд, 1H,  $J_{4',5'}$  10, H-4'), 4,89 (дд, 1H,  $J_{1',2'}$  3,5, H-1'), 4,57 (с, 2H,  $\text{CH}_2$ ), 4,53 (дд, 1H,  $J_{5,6b}$  2, H-6b), 4,26 (дд, 1H,  $J_{5,6a}$  4,5, H-6a), 4,23 (дд, 1H,  $J_{5',6'a}$  5, H-6'a), 4,03 (м, 1H, H-5'), 3,96 (дд, 1H,  $J_{5',6'b}$  2,  $J_{6'a,6'b}$  12, H-6'b), 3,84 (дд, 1H,  $J_{4,5}$  9,5, H-4), 3,77 (м, 1H, H-5), 3,51 (дд, 1H,  $J_{2',3'}$  10, H-2'), 1,9—2,1 (7 синглетов, 21H, 7 OAc). Спектр  $^{13}\text{C}$ -ЯМР: 168,9—170,6 (C=O), 127,99—128,70 (C ароматические), 98,46 (C-1'), 91,66 (C-1), 77,21 (C-2'), 76,19 (C-4), 73,76 (C-5,  $\text{CH}_2$ ), 73,06 (C-2), 71,36 (C-3'), 70,50 (C-3), 68,59 (C-5'), 68,44 (C-4'), 62,57 (C-6), 62,07 (C-6'), 20,65—20,84 ( $\text{OCH}_3$ ).

*Опыт 8. Метил-3,4,6-три-О-ацетил-2-О-(3,4,6-три-О-ацетил-2-О-бензил- $\alpha$ -D-глюкопиранозил)- $\alpha$ -D-глюкопиранозид*, сироп,  $[\alpha]_D^{28} + 127,1^\circ$  (с 4,5,  $\text{CHCl}_3$ ). Спектр  $^1\text{H}$ -ЯМР: 7,25—7,40 (5H, ароматические протоны), 5,46 (дд, 1H,  $J_{3,4}$  10, H-3), 5,41 (дд, 1H,  $J_{3',4'}$  10, H-3'), 4,97 (дд, 1H,  $J_{4,5}$  10, H-4), 4,96 (дд, 1H,  $J_{4',5'}$  10, H-4'), 4,90 (д, 1H,  $J_{1,2}$  3,6, H-1), 4,85 (д, 1H,  $J_{1',2'}$  3,6, H-1'), 4,60 (2H,  $\text{CH}_2$ ), 4,28 (дд, 1H,  $J_{5,6a}$  5, H-6a), 4,22 (дд, 1H,  $J_{5',6'a}$  4, H-6'a), 4,07 (дд, 1H,  $J_{5,6b}$  2,5, H-6b), 4,05 (м, 2H, H-5', H-6'b), 4,00 (м, 1H, H-5), 3,70 (дд, 1H,  $J_{2,3}$  10, H-2), 3,55 (дд, 1H,  $J_{2',3'}$  10, H-2'), 3,44 (с, 3H,  $\text{OCH}_3$ ), 1,96—2,12 (6 синглетов, 18H, 6 OAc). Спектр  $^{13}\text{C}$ -ЯМР: 169,9—170,6 (C=O), 127,8—128,7 (C ароматические), 97,76 (C-1, C-1'), 77,08 (C-2'), 76,93 (C-2), 73,28 ( $\text{CH}_2$ ), 71,98 (C-3'), 71,68 (C-3), 68,82 (C-4), 68,56 (C-5'), 68,48 (C-4'), 67,30 (C-5), 62,19 (C-6 \*), 61,70 (C-6 \*).

Кроме того, в опыте 8 выделены и идентифицированы спектральными методами: *3,4,6-три-О-ацетил-2-О-бензил-1-изотиоциано- $\alpha$ -D-глюкопира-*



ноза, ИК-спектр ( $\nu$ ,  $\text{см}^{-1}$ ): 2040 ( $\text{N}=\text{C}=\text{S}$ ). Спектр  $^1\text{H}$ -ЯМР: 7,25—7,40 (5H, ароматические протоны), 5,45 (д, 1H,  $J_{1,2}$  4,2, H-1), 5,35 (дд, 1H,  $J_{3,4}$  10, H-3), 4,97 (дд, 1H,  $J_{4,5}$  10, H-4), 4,67 (дд, 2H,  $\text{CH}_2$ ), 4,29 (дд, 1H,  $J_{5,6a}$  4,5,  $J_{6a,6b}$  12, H-6a), 4,07 (дд, 1H,  $J_{5,6b}$  2, H-6b), 4,06 (м, 1H, H-5), 3,72 (дд, 1H,  $J_{2,3}$  10, H-2). Спектр  $^{13}\text{C}$ -ЯМР: 169,8—170,6 ( $\text{C}=\text{O}$ ), 144,55 ( $\text{N}=\text{C}=\text{S}$ ), 127,5—128,8 (C ароматические), 83,32 (C-1), 76,88 (C-2), 73,65 ( $\text{CH}_2$ ), 71,86 (C-3), 70,59 (C-5), 67,88 (C-4), 61,57 (C-6).

*Метил-2,3,4,6-тетра-О-ацетил- $\alpha$ -D-глюкопиранозид*, т. пл. 100—101° С (спирт),  $[\alpha]_D^{28} +132,5^\circ$  (с 2,  $\text{CHCl}_3$ ), идентичный по константам и спектру  $^1\text{H}$ -ЯМР заведомому образцу.

*Опыт 9. Метил-2,3,4-три-О-ацетил-6-О-(3,4,6-три-О-ацетил-2-О-бензил- $\alpha$ -D-галактопиранозил)- $\alpha$ -D-глюкопиранозид*. Сироп,  $[\alpha]_D^{23} +142,5^\circ$  (с 2,29,  $\text{CHCl}_3$ ). Спектр  $^1\text{H}$ -ЯМР: 7,26—7,36 (5H, ароматические протоны), 5,48 (дд, 1H,  $J_{3,4}$  9,5, H-3), 5,42 (дд, 1H,  $J_{4',5'}$  1,6, H-4'), 5,31 (дд, 1H,  $J_{3',4'}$  3,5, H-3'), 4,94 (дд, 1H,  $J_{4,5}$  10, H-4), 4,92 (д, 1H,  $J_{1,2}$  3,6, H-1), 4,85 (д, 1H,  $J_{1',2'}$  3,5, H-1'), 4,83 (дд, 1H,  $J_{2,3}$  10,5, H-2), 4,65 (дд, 2H,  $J_{\text{H, H}}$  12,5,  $\text{CH}_2$ ), 4,29 (м, 1H, H-5'), 3,96—4,13 (м, 3H, H-5, H-6'a, H-6'b), 3,84 (дд, 1H,  $J_{2',3'}$  10,5, H-2'), 3,69 (дд, 1H,  $J_{5,6a}$  6,7, H-6a), 3,47 (дд, 1H,  $J_{5,6b}$  2,4,  $J_{6a,6b}$  11, H-6b), 3,40 (с, 3H,  $\text{OCH}_3$ ), 1,96—2,09 (6 синглетов, 18H, 6 OAc). Спектр  $^{13}\text{C}$ -ЯМР: 169,85—170,5 ( $\text{C}=\text{O}$ ), 127,7—128,4 (C ароматические), 97,28 (C-1'), 96,39 (C-1), 73,58 (C-2'), 73,15 ( $\text{CH}_2$ ), 70,98 (C-2), 70,14 (C-3), 69,49 (C-3'), 68,65 (C-4'), 67,99 (C-5), 66,71 (C-6), 66,50 (C-5'), 61,97 (C-6'), 55,38 ( $\text{OCH}_3$ ).

*Опыт 10. 1,3,4,6-Тетра-О-ацетил-2-О-(3,4,6-три-О-ацетил-2-О-бензил- $\alpha$ -D-галактопиранозил)- $\alpha$ -D-галактопираноза*. Сироп,  $[\alpha]_D^{30} +111,6'$  (с 2,11,  $\text{CHCl}_3$ ). Спектр  $^1\text{H}$ -ЯМР: 7,25—7,40 (5H, ароматические протоны), 6,41 (д, 1H,  $J_{1,2}$  4, H-1), 5,53 (дд, 1H,  $J_{4,5}$  1,2, H-4), 5,40 (дд, 1H,  $J_{4',5'}$  1,5, H-4'), 5,28 (дд, 1H,  $J_{3,4}$  3,8, H-3), 5,21 (дд, 1H,  $J_{3',4'}$  3,8, H-3'), 5,01 (д, 1H,  $J_{1',2'}$  3,5, H-1'), 4,51—4,63 (дд, 2H,  $\text{CH}_2$ ), 4,30 (м, 1H, H-5), 4,20 (дд, 1H,  $J_{2,3}$  10,5, H-2), 3,99—4,30 (м, 5H, H-5', H-6a, H-6b, H-6'a, H-6'b), 3,80 (дд, 1H,  $J_{2',3'}$  3,8, H-2'), 1,92—2,16 (7 синглетов, 21H, 7 OAc). Спектр  $^{13}\text{C}$ -ЯМР: 169,5—170,5 ( $\text{C}=\text{O}$ ), 127,9—128,5 (C ароматические), 96,35 (C-1'), 88,88 (C-1), 73,60 ( $\text{CH}_2$ ), 73,05 (C-2'), 69,75 (C-2), 69,65 (C-3), 68,90 (C-3'), 68,59 (C-5'), 68,20 (C-4'), 67,69 (C-4), 66,75 (C-5), 61,26 (C-6, C-6'), 20,62—20,74 ( $\text{OSOCH}_3$ ).

*Опыт 11. 1,2,3,6-Тетра-О-ацетил-4-О-(3,4,6-три-О-ацетил-2-О-бензил- $\alpha$ -D-галактопиранозил)- $\beta$ -D-глюкопираноза*. Сироп,  $[\alpha]_D^{25} +32,0^\circ$  (с 1,97,  $\text{CHCl}_3$ ). Спектр  $^1\text{H}$ -ЯМР: 7,25—7,40 (5H, ароматические протоны), 5,71 (д, 1H,  $J_{1,2}$  8, H-1), 5,38 (дд, 1H,  $J_{4',5'}$  1,5, H-4'), 5,33 (дд, 1H,  $J_{3,4}$  9,5, H-3), 5,19 (дд, 1H,  $J_{3',4'}$  3,2, H-3'), 5,06 (дд, 1H,  $J_{2,3}$  9,5, H-2), 4,97 (д, 1H,  $J_{1',2'}$  3,6, H-1'), 4,62 (с, 2H,  $\text{CH}_2$ ), 4,48 (дд, 1H,  $J_{5,6a}$  2,2, H-6a), 4,32 (дд, 1H,  $J_{5,6b}$  4,8, H-6b), 4,24 (м, 1H, H-5'), 4,05 (дд, 1H,  $J_{5',6'a}$  6,5, H-6'a), 3,96 (дд, 1H,  $J_{5',6'b}$  4,5, H-6'b),  $J_{6'a,6'b}$  11, H-6'b), 3,88 (дд, 1H,  $J_{4,5}$  9,5, H-4), 3,79 (дд, 1H,  $J_{2',3'}$  10,8, H-2'), 3,77 (м, 1H, H-5), 1,90—2,13 (7 синглетов, 21H, 7 OAc). Спектр  $^{13}\text{C}$ -ЯМР: 169,7—179,3 ( $\text{C}=\text{O}$ ), 128,2—128,6 (C ароматические), 99,30 (C-1'), 91,67 (C-1), 76,03 (C-4), 73,87 (C-2', C-5), 73,81 ( $\text{CH}_2$ ), 73,45 (C-3), 70,63 (C-2), 69,17 (C-3'), 68,34 (C-4'), 67,60 (C-5'), 62,68 (C-6\*), 61,68 (C-6'\*).

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Ferrier R. J., Hay R. W., Vethavivayar N. // Carbohydr. Res. 1979. V. 70. № 1. P. 161—164.
2. Lonn H. // Chem. Commun. Univ. Stockholm. 1984. V. 2. № 1. P. 1—30.
3. Mukaiyama T., Nakatsuka T., Shoda S.-I. // Chem. Lett. 1979. V. 5. P. 487—490.
4. Hanessian S., Bacquet C., Lehong M. // Carbohydr. Res. 1980. V. 80. № 1. P. C17—C22.
5. Kochetkov N. K. // Tetrahedron. 1987. V. 43. № 11. P. 2389—2436.
6. Witszak Z. J. // Adv. Carbohydr. Chem. and Biochem. 1986. V. 44. P. 91—145.
7. Muller A., Wilhelms A. // Ber. 1941. B. 74. S. 698—707.
8. Chittender G. J. F. // Carbohydr. Res. 1988. V. 183. № 1. P. 140—143.
9. Liceto A., Fava A., Mazzucato U. // J. Org. Chem. 1960. V. 25. № 8. P. 1445—1447.
10. Жулин В. М., Макарова З. Г., Климов Е. М., Малышева Н. Н., Кочетков Н. К. // Докл. АН СССР. 1987. Т. 296. № 1. С. 138—142.

11. Нифантьев Н. Э., Бакинский Л. В., Кочетков Н. К. // Биоорган. химия. 1987. Т. 13. № 7. С. 977—991.
12. Helferich B., Klein W., Schäfer W. // Ann. 1926. B. 447. S. 19—26.
13. Büchli P., Percival E. G. V. // J. Chem. Soc. 1952. № 4. P. 1243—1246.
14. Thompson A., Anno K., Wolfrom M. L., Inatome M. // J. Amer. Chem. Soc. 1954. V. 76. № 5. P. 1309—1311.

Поступила в редакцию  
17.VIII.1989

N. K. KOCHETKOV, E. M. KLIMOV, N. N. MALYSHEVA, A. V. DEMCHENKO

A NOVEL HIGHLY STEREOSPECIFIC METHOD  
OF 1,2-*CIS*-GLYCOSYLATION. SYNTHESIS OF  $\alpha$ -*D*-GLUCOSYL-  
AND  $\alpha$ -*D*-GALACTOSYL-*D*-HEXOSES

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

A novel highly stereospecific method of 1,2-*cis*-glycoside linkage formation using glycosyl thiocyanates is developed. A new approach to protected  $\beta$ -hexosyl thiocyanates is used starting from 1,2-*cis*-glycosyl halides and potassium thiocyanate in the presence of 18-crown-6. The thiocyanates are shown to be reactive, stereospecifically glycosylating agents in triphenylmethilium perchlorate-catalysed reaction with sugar trityl ethers.  $\beta$ -*D*-Glucopyranosyl and  $\beta$ -*D*-galactopyranosyl thiocyanates with a nonparticipating group (OMe, OBn) at C-2 react stereospecifically with 2-, 3-, 4-, and 6-O-trityl-*D*-glucose and 2-O-trityl-*D*-galactose derivatives and with a high yield  $\alpha$ -linked disaccharides are obtained.