



УДК 547.458.3'913.3'118.07 + 547.854'455.566'118.07

© 1991 г.

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

СИНТЕЗ ПОЛИПРЕНИЛДИФОСФАТНЫХ И УРИДИНДИФОСФАТНЫХ  
ПРОИЗВОДНЫХ N-АЦЕТИЛ-D-ХИНОВОЗАМИНА  
И N-АЦЕТИЛ-D-ФУКОЗАМИНА

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

Синтезированы  $\alpha$ -фосфаты 2-ацетамидо-2,6-дидезокси-3,4-ди-*O*-ацетил-*D*-гексоз (N-ацетилхиновозамина и N-ацетилфукозамина) взаимодействием Li-алкоголятов защищенных моносахаридов с тетрабензилпирофосфатом и последующим гидронолизом. Из этих соединений реакцией с морапренилфосфоямидазолидом и последующим *O*-деацетилированием получены морапренилдифосфатные производные N-ацетил- $\alpha$ -*D*-хиновозамина и N-ацетил- $\alpha$ -*D*-фукозамина, а реакцией с уридин-5'-дифенилдифосфатом — уридиндифосфатные производные этих моносахаридов.

Недавно было показано [1], что у представителей актиномицетов *Streptomyces chrisomallus* sp. 2 в состав «области связи» тейхоевых кислот (олигомера, соединяющего пептидогликан и полирибитфосфатную цепь тейхоевой кислоты) входят остатки 2-ацетамидо-2,6-дидезоксигексоз — N-ацетилхиновозамина и N-ацетилфукозамина. Было продемонстрировано образование уридиндифосфатных производных этих моносахаридных производных из уридиндифосфат-N-ацетилглюкозамина с бесклеточной ферментной системой из этого микроорганизма [2].

В связи с продолжающимися исследованиями по структуре «области связи» и механизму ее биосинтеза в настоящей работе мы описываем синтез полипренилдифосфатных и уридиндифосфатных производных упомянутых моносахаридов *D*-ряда как возможных предшественников при биосинтезе «области связи».

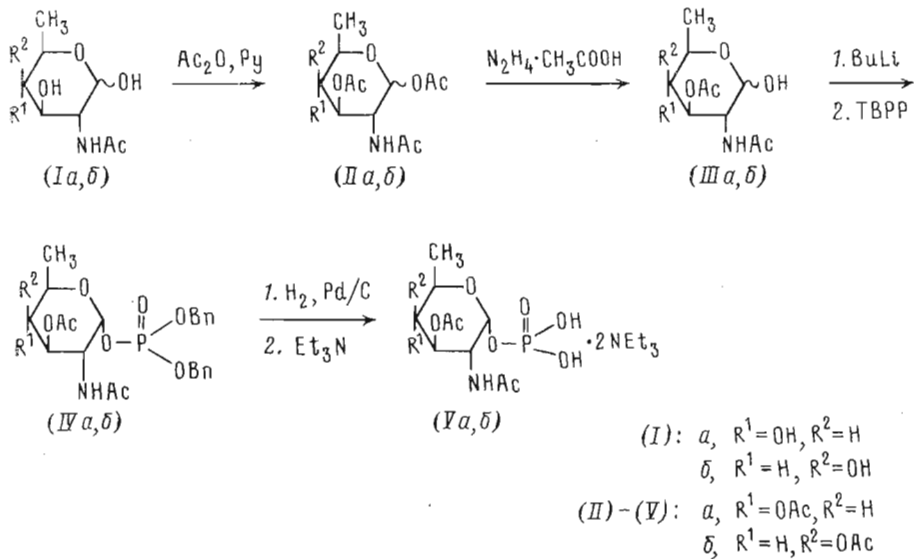
Ключевые промежуточные соединения для синтеза полипренилдифосфатсахаров и уридиндифосфатсахаров — соответствующие  $\alpha$ -гликозилфосфаты, для получения которых исходными веществами служили полные ацетаты (IIa, б), полученные из соответствующих 2-ацетамидо-2,6-дидезоксигексоз (Ia, б) действием уксусного ангидрида в пиридине [3].

Первоначально была сделана попытка применить для синтеза  $\alpha$ -гликозилфосфатов реакцию МакДональда, т. е. сплавление полного ацетата моносахарида с безводной фосфорной кислотой. Однако проведение этой реакции с соединением (IIa) в условиях, аналогичных использованному для получения  $\alpha$ -фосфата N-ацетилглюкозамина [4], оказалось безуспешным, и из реакционной смеси удалось выделить лишь 1% целевого продукта (IVa). В связи с этим мы перешли к другому методу, основанному на использовании реакции с 1-ОН-производными (IIIa, б), которые мы получали обработкой полных ацетатов (IIa, б) 1 экв. моноацетата гидразина в DMF при 50° С [5], после чего соответствующие триацетаты были выделены колоночной хроматографией на силикагеле (схема 1).

Ранее было показано [6], что при взаимодействии Li-алкоголята N-тетрадеканоилглюкозамина с дибензилхлорфосфатом гладко образуется производное соответствующего  $\alpha$ -гликозилфосфата. В результате проведенного в нашей лаборатории исследования аналогичной реакции с тетрабензилпирофосфатом было найдено, что в случае *D*-галактозы и ее произ-

Использованы сокращения: Bn — бензил, Mrg — морапренил, THF — тетрагидрофуран, TBPP — тетрабензилпирофосфат.

Схема 1



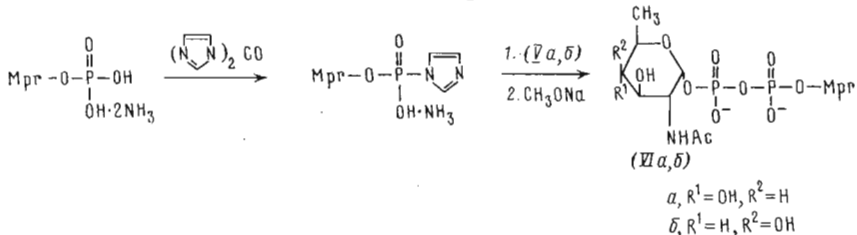
водных образуется смесь  $\alpha$ - и  $\beta$ -гликозилфосфатов [7], а в случае 3,6-дидезоксигексоз —  $\alpha$ -гликозилфосфаты [8]. Поэтому мы исследовали применение этого метода для синтеза фосфатов 2-ацетида-2,6-дидезокси-гексоз.

Так, для синтеза фосфата N-ацетилхинозосамина соединение (IIIа) (аналогично тому, как описано в работе [7]) было превращено в алкогольат действием 1,3 экв. бутиллития в THF (5 мин,  $-70^\circ\text{C}$ ) и введено в реакцию с 1,3 экв. тетрабензилпирофосфата (2 ч,  $20^\circ\text{C}$ ). После удаления выпавшего осадка дибензилфосфата лития фосфотриэфир (IVа) без выделения был подвергнут гидрогенолизу над Pd/C (4 ч,  $37^\circ\text{C}$ ). В результате образовался защищенный  $\alpha$ -гликозилфосфат (Va), который был выделен в виде бис(триэтиламиниевой) соли (выход 78%). Структура соединения (Va) подтверждена данными спектра  $^1\text{H}$ -ЯМР, указывающего на  $\alpha$ -конфигурацию аномерного центра (H-1:  $\delta$  5,21 дд,  $J_{1,P}$  7,0 Гц,  $J_{1,2}$  3,5 Гц).

Аналогичным образом был получен и защищенный фосфат N-ацетилфукозамина с выходом 45%. Его  $\alpha$ -конфигурация также подтверждена данными спектра  $^1\text{H}$ -ЯМР (H-1:  $\delta$  5,54 дд,  $J_{1,P}$  7,0 Гц,  $J_{1,2}$  3,3 Гц).

Морапренилдифосфатсахара (VIа, б) получали фосфоимидазолидным способом в условиях, описанных в работе [4] для синтеза производного N-ацетилглюкозамина (способ Б) (см. схему 2).

Схема 2



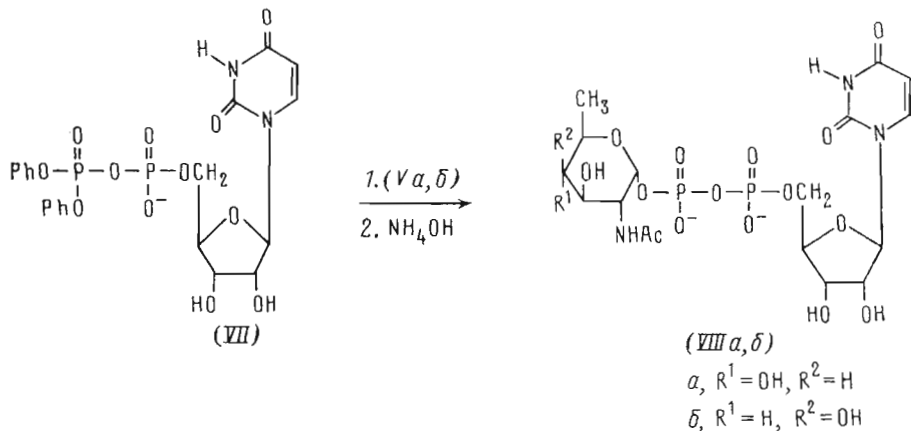
Морапренилфосфоимидазолид, полученный из морапренилфосфата обработкой 4 экв. карбонилдимидазола, вводили в реакцию с двукратным избытком соответствующих защищенных гликозилфосфатов (Va) и (Vб) (смесь THF — DMSO,  $37^\circ\text{C}$ , 18 ч), после чего реакционные смеси обрабатывали метилатом натрия для O-дезацетилирования и выделяли целевые пирофосфаты (VIа) и (VIб) ионообменной хроматографией на DEAE-целлюлозе в линейном градиенте концентрации ацетата аммония в метаноле. При этом целевые продукты не удалось полностью отделить от симметричного пирофосфата полипренола, образующегося в качестве побоч-

ного продукта. Для этой цели был разработан метод, основанный на разделении пирофосфатов с помощью распределения в системе метанол — гептан (см. «Экспериментальную часть»).

Полученные соединения (VIa, б) были однородны по данным ТСХ, и их строение подтверждено отношением морапренол —  $P_{кл}$ , близким к теоретическому (1 : 2).

Для превращения гликозилфосфатов (Va, б) в нуклеозиддифосфат-сахара был использован дифенилпирофосфатный метод с  $P^1$ -(уридин-5'),  $P^2$ -дифенилпирофосфатом [9] в качестве активированного производного нуклеотида (VII, см. схему 3).

Схема 3



Условия реакции и выделения получаемых продуктов аналогичны условиям, при которых проводился синтез цитидиндифосфатабеквезы [8]. Гликозилфосфаты вводили в реакцию в виде бис(триэтиламмониевых) солей, пирофосфатный синтез выполняли в смеси DMF — пиридин в течение 18 ч при 37° С. После O-деацетилирования водным  $NH_4OH$  продукты реакции были выделены ионообменной хроматографией на DEAE-целлюлозе с элюцией раствором ацетата аммония в метаноле.

Уридин-5'-дифосфо-(1)-α-N-ацетилхинозамин (VIIIa) был выделен с выходом 26,5%, а уридин-5'-дифосфо-(1)-α-N-ацетилфукозамин (VIIIб) с выходом 28,5%. Соединения были однородны по данным ТСХ, их структура подтверждена отношением уридин (по УФ-поглощению при 262 нм) —  $P_{общ}$  —  $P_{кл}$ , близкими к теоретическому (1 : 2 : 1).

Применение синтезированных в настоящей работе соединений в биохимических исследованиях будет описано отдельно.

Работа частично поддерживалась грантом НПО «Биоген».

### Экспериментальная часть

Упаривание всех растворов осуществляли в вакууме при температуре не выше 40° С. ТСХ проводили на пластинках (5 × 2,5 см) с силикагелем (Silica Gel 60, Merck, ФРГ) в системах: хлороформ — метанол — вода, 60 : 25 : 4 (А) и хлороформ — метанол — 0,5 М водный  $NH_4OAc$ , 10 : 10 : 3 (Б), обнаруживая фосфорные эфиры с помощью реактива [10] с последующим прокаливанием, а непредельные соединения — парампидода. Спектры  $^1H$ -ЯМР снимали на приборе Bruker WM-250 (ФРГ) с рабочей частотой 250 МГц, химические сдвиги (δ) приведены в миллионных долях, КССВ — в герцах. УФ-спектры снимали на спектрофотометре UV-VIS (ГДР). Анионообменную хроматографию проводили на колонках (0,8 × 8 см) с DEAE-целлюлозой DE-52 ( $OAc^-$ , Whatman, Англия). Общий фосфат ( $P_{общ}$ ) и кислотолабильный фосфат ( $P_{кл}$ ) определяли как указано в работе [11], морапренол — по методике, описанной в работе [12].

2-Ацетамидо-2,6-дидезокси-3,4-ди-O-ацетил-α-D-глюкопиранозилфосфат (Va). К раствору 34 мг (103 мкмоль) 2-ацетамидо-2,6-дидезокси-1,3,4-

три-О-ацетил-*D*-глюкопиранозы [смесь  $\alpha$ - и  $\beta$ -аномеров в соотношении 5 : 1; спектр  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ): 6,09 (д,  $J_{\text{NH},2}$  9,08;  $\beta$ - $\text{NH-Ac}$ ), 6,06 (д,  $J_{1,2}$  3,7,  $\alpha$ -H-1), 5,80 (д,  $J_{\text{NH},2}$  9,2,  $\alpha$ - $\text{NH-Ac}$ ), 5,63 (д,  $J_{1,2}$  9,0,  $\beta$ -H-1), 5,16 (дд,  $J_{3,2}$  11,  $J_{3,4}$  9,5,  $\alpha$ -H-3), 5,07 (дд,  $J_{3,2}$  11,  $J_{3,4}$  9,5,  $\beta$ -H-3), 4,87 (дд,  $J_{4,3}$  9,5,  $J_{4,5}$  10,  $\alpha$ -H-4), 4,82 (дд,  $J_{4,3}$  9,5,  $J_{4,5}$  9,8,  $\beta$ -H-4), 4,40 (ддд,  $J_{2,1}$  3,7,  $J_{2,\text{NH}}$  9,2,  $J_{2,3}$  11,  $\alpha$ -H-2), 4,23 (ддд,  $J_{2,1} = J_{2,\text{NH}}$  9,0,  $J_{2,3}$  11,  $\beta$ -H-2), 3,86 (дк,  $J_{5,4}$  10,  $J_{5,6}$  6,0,  $\alpha$ -H-5), 3,64 (дк,  $J_{5,4}$  9,8,  $J_{5,6}$  6,2,  $\beta$ -H-5), 2,15—1,90 (м,  $\text{NH-Ac}$  и  $\text{O-Ac}$ ), 1,20 (д,  $J_{6,5}$  6,2,  $\beta$ -H-6), 1,15 (д,  $J_{6,5}$  6,0  $\alpha$ -H-6)] в 0,15 мл DMF добавляли 11 мг (120 мкмоль)  $\text{N}_2\text{H}_4 \cdot \text{CH}_3\text{COOH}$ . Смесь перемешивали 40 мин при 50° С (до полного растворения гидразинацетата). Раствор охлаждали, добавляли 40 мл бензола и наносили на колонку (1,5 × 25 см) с силикагелем. Элюцию проводили линейным градиентом бензол — этилацетат (по 200 мл). Фракции, содержащие 2-ацетамидо-2,6-дидезокси-3,4-ди-О-ацетил-*D*-глюкопиранозу (IIIa), объединяли, упаривали досуха, остаток лиофилизировали из бензола. Выход 25 мг (87 мкмоль, 85 %).

К раствору 12,5 мг (43,4 мкмоль) соединения (IIIa) в 0,2 мл THF при —70° С прибавляли 40 мкл 1,5 М раствора бутиллития в гексане и через 5 мин 27 мг (50 мкмоль) тетрабензилпирофосфата. Смесь выдерживали 10 мин при —70° С и 2 ч при 20° С. К смеси прибавляли 1 мл THF, после отделения осадка дибензилфосфата лития центрифугированием (6,5 × 10<sup>3</sup> об/мин) добавляли 20 мг палладия на угле и проводили гидрогенолиз в течение 4 ч при 37° С. Добавляли 50 мкл триэтиламина до pH 8,0, отделяли катализатор, раствор упаривали досуха, остаток растворяли в бензоле и лиофильно высушивали. Выход соединения (Va) (триэтиламмониевая соль) 34,0 мкмоль (78 %). Спектр  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ — $\text{CD}_3\text{OD}$ , 2 : 1): 5,21 (дд, 1H,  $J_{1,\text{P}}$  7,0  $J_{1,2}$  3,5, H-1), 5,02 (дд, 1H,  $J_{3,2}$  11,  $J_{3,4}$  10, H-3), 4,60 (дд, 1H,  $J_{4,3} = J_{4,5}$  10, H-4), 4,08 (ддд,  $J_{2,3}$  11,  $J_{2,1}$  3,5,  $J_{2,\text{P}}$  2,7, H-2), 3,95 (дк, 1H,  $J_{5,4}$  10,  $J_{5,6}$  6,2, H-5), 1,82 (с, 3H,  $\text{NH-Ac}$ ), 1,78 и 1,72 (с, 3H,  $\text{O-Ac}$ ), 0,95 (д, 3H,  $J_{6,5}$  6,2, H-6).

2-Ацетамидо-2,6-дидезокси-3,4-ди-О-ацетил- $\alpha$ -*D*-галактопиранозилфосфат (Vb). Защищенный  $\alpha$ -фосфат *N*-ацетилфукозамина получали аналогично соединению (Va) из 33 мг (100 мкмоль) 2-ацетамидо-2,6-дидезокси-1,3,4-три-О-ацетил-*D*-галактопиранозы [смесь  $\alpha$ - и  $\beta$ -аномеров в соотношении 1 : 1; спектр  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ): 6,17 (д,  $J_{1,2}$  3,5,  $\alpha$ -H-1), 5,90 (д,  $J_{\text{NH},2}$  9,2,  $\alpha$ - $\text{NH-Ac}$ ), 5,83 (д,  $J_{\text{NH},2}$  9,5,  $\beta$ - $\text{NH-Ac}$ ), 5,66 (д,  $J_{1,2}$  8,5,  $\beta$ -H-1), 5,26—5,16 (м,  $\alpha$ - и  $\beta$ -H-4, -H-3), 4,68 (ддд,  $J_{2,1}$  3,5,  $J_{2,\text{NH}}$  9,2,  $J_{2,3}$  10,5,  $\alpha$ -H-2), 4,53 (ддд,  $J_{2,1}$  8,5,  $J_{2,\text{NH}}$  9,5,  $J_{2,3}$  10,5,  $\beta$ -H-2), 4,14 (дк,  $J_{5,4}$  7,0  $J_{5,6}$  6,0,  $\alpha$ -H-5), 4,02 (дк,  $J_{5,4} = J_{5,6}$  6,5,  $\beta$ -H-5), 2,17—1,92 (м,  $\text{NH-Ac}$  и  $\text{O-Ac}$ ), 1,21 (д,  $J_{6,5}$  6,5,  $\beta$ -H-6), 1,14 (д,  $J_{6,5}$  6,0,  $\alpha$ -H-6)]. Промежуточный продукт — 2-ацетамидо-2,6-дидезокси-3,4-ди-О-ацетил-*D*-галактопираноза (IIIb) был выделен в количестве 18,1 мг (62,8 мкмоль, 62,8 %) и далее введен в реакцию с 75 мкмоль бутиллития (50 мкл 1,5 М раствора в гексане) и 40,5 мг (70 мкмоль) тетрабензилпирофосфата. Выход соединения (Vb) (триэтиламмониевая соль) 28,0 мкмоль (45 %). Спектр  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ): 6,90 (д, 1H,  $J_{\text{NH},2}$  9,5,  $\text{NH-Ac}$ ), 5,54 (дд, 1H,  $J_{1,\text{P}}$  7,0,  $J_{1,2}$  3,3, H-1), 5,24 (дд, 1H,  $J_{4,5}$  6,5,  $J_{4,3}$  3,3, H-4), 5,21 (дд, 1H,  $J_{3,2}$  9,7,  $J_{3,4}$  3,3, H-3), 4,58 (м, 1H,  $J_{2,3}$  9,7,  $J_{2,\text{NH}}$  9,5,  $J_{2,1}$  3,3, H-2), 4,41 (дд, 1H,  $J_{5,6} = J_{5,4}$  6,5, H-5), 2,18 (с, 3H,  $\text{NH-Ac}$ ), 2,0 и 1,98 (с, 3H,  $\text{O-Ac}$ ), 1,10 (д, 3H,  $J_{6,5}$  6,5, H-6).

*P*<sup>1</sup>-Морапренил, *P*<sup>2</sup>-2-ацетамидо-2,6-дидезокси- $\alpha$ -*D*-глюкопиранозилпирофосфат (VIa). К 6,0 мкмоль лиофильно высушенного морапренилфосфата прибавляли 5 мг (30,8 мкмоль) *N,N'*-карбонилдимидазола в 0,2 мл THF. Через 2 ч при 20° С к раствору прибавляли 30 мкл метанола и через 15 мин упаривали досуха. К остатку прибавляли 12,5 мкмоль защищенного  $\alpha$ -фосфата *N*-ацетилкиновозамина (Va) (триэтиламмониевая соль) в 0,11 мл смеси THF—DMSO (1 : 1) и раствор выдерживали 18 ч при 37° С. Далее к раствору добавляли 0,8 мл бензола, 0,2 мл абс. MeOH и 0,1 мл 1 М раствора  $\text{CH}_3\text{ONa}$  в MeOH и выдерживали 45 мин при 20° С. Затем раствор обрабатывали избытком дауэкса 50 W × 8 ( $\text{PuH}^+$ ), через 1 ч смолу отделяли, раствор упаривали досуха, от остатка отгоняли толуол (2 мл), растворяли в смеси хлороформ — метанол, 2 : 1 (10 мл) и наносили на колонку с DEAE-целлюлозой. Колонку промывали 30 мл той же смеси,

30 мл метанола и элюировали линейным градиентом концентрации ацетата аммония в метаноле (0 → 100 мМ, по 80 мл, 30 мл/ч), собирая фракции объемом 4,8 мл. Фракции, содержащие соединение (VIa) (концентрация ацетата аммония 50—70 мМ), объединяли, упаривали метанол при 20° С, остаток растворяли в 1 мл верхней фазы равновесной смеси *n*-бутанол — вода (1 : 1) и промывали нижней фазой (4 × 0,5 мл). Органический слой упаривали досуха и к остатку прибавляли по 0,2 мл верхней и нижней фазы равновесной системы гептан — метанол. Верхнюю фазу отделяли, а нижнюю промывали верхней фазой (5 × 0,2 мл) и упаривали досуха, остаток растворяли в 2 мл 30 мМ ацетата аммония в метаноле. Выход соединения (VIa) 2,7 мкмоль (45%),  $R_f$  (A) 0,30,  $R_{кл}$  — морапренол = 2,01 : 1 (теор. 2 : 1).

*P*<sup>1</sup>-Морапренил, *P*<sup>2</sup>-(2-ацетамидо-2,6-дидезокси- $\alpha$ -D-галактопиранозил)пирофосфат (VIb) получали аналогично соединению (VIa) реакцией морапренилфосфоимидазолида (из 6,0 мкмоль морапренилфосфата) и 12,0 мкмоль 2-ацетамидо-2,6-дидезокси-3,4-ди-O-ацетил- $\alpha$ -D-галактопиранозилфосфата (Vб, триэтиламмониевая соль). Выход соединения (VIb) 2,4 мкмоль (40%),  $R_f$  0,30 (A),  $R_{кл}$  — морапренол = 1,98 : 1 (теор. 2 : 1).

Уридин-5'-(2-ацетамидо-2,6-дидезокси- $\alpha$ -D-глюкопиранозил)пирофосфат (VIIa). К раствору 10 мкмоль бис(три-*n*-октиламмониевой) соли уридин-5'-фосфата в 0,12 мл смеси DMF — диоксан (2 : 1) добавляли 4,1 мкл (20,4 мкмоль) дифенилхлорфосфата и 8,4 мкл (28 мкмоль) трибутиламина. Через 3 ч при 20° С реакционную смесь упаривали в вакууме масляного насоса и добавляли 0,5 мл абс. эфира. Через 3 ч при 4° С выпавший осадок отделяли центрифугированием, высушивали в вакууме масляного насоса и растворяли в 0,25 мл смеси DMF — пиридин (1 : 1). К раствору добавляли 11,5 мкмоль защищенного  $\alpha$ -фосфата *N*-ацетил-D-хинозозамина (Va). Реакционную смесь выдерживали 18 ч при 37° С, добавляли 25 мкл 20% раствора NH<sub>4</sub>OH в воде. Через 5 мин при 20° С реакционную смесь упаривали досуха, прибавляли 15 мл метанола и наносили на колонку с DEAE-целлюлозой. Колонку промывали 30 мл метанола и элюировали раствором ацетата аммония в метаноле (линейный градиент 0 → 0,38 М, по 80 мл, 50 мл/ч). Во фракциях (4,7 мл) определяли  $R_{кл}$ ,  $R_{общ}$  и  $A_{262}$ . Фракции, содержащие соединение (VIIa), объединяли, упаривали досуха и удаляли ацетат аммония упариванием в вакууме масляного насоса при 40° С. Остаток растворяли в 2 мл метанола. Выход пирофосфата (VIIa) 2,64 мкмоль (26,4%),  $R_f$  0,22 (B), уридин —  $R_{общ}$  —  $R_{кл}$  = 0,95 : 2,06 : 1 (теор. 1 : 2 : 1). УФ-спектр (MeOH) :  $\lambda_{max}$  262 нм.

Уридин-5'-(2-ацетамидо-2,6-дидезокси- $\alpha$ -D-галактопиранозил)пирофосфат (VIIб) получали аналогично соединению (VIIa) дифенилпирофосфатным методом из 10 мкмоль уридин-5'-фосфата (бис(три-*n*-октиламмониевая) соль) и 15 мкмоль 2-ацетамидо-2,6-дидезокси-3,4-ди-O-ацетил- $\alpha$ -D-галактопиранозилфосфата (Vб, триэтиламмониевая соль). Выход пирофосфата (VIIб) 2,84 мкмоль (28,4%),  $R_f$  0,22 (B), уридин —  $R_{общ}$  —  $R_{кл}$  = 1,1 : 1,85 : 1 (теор. 1 : 2 : 1). УФ-спектр (MeOH) :  $\lambda_{max}$  262 нм.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Стрешинская Г. М., Дружинина Т. Н., Наумова И. Б., Шибеев В. Н. // Тез. докл. II Всесоюз. конф. «Результаты и перспективы научных исследований микробных полисахаридов». Л.: Ленинградский хим.-фарм. ин-т, 1984. С. 21—22.
2. Дружинина Т. Н., Гошадзе М. Ш., Стрешинская Г. М., Шибеев В. Н. // Биоорг. химия. 1988. Т. 14. № 12. С. 1690—1694.
3. Liav A., Hildersheim J., Zehavi U., Sharon N. // Carbohydr. Res. 1974. V. 33. № 2. P. 217—227.
4. Данилов Л. Л., Мальцев С. Д., Шибеев В. Н. // Биоорг. химия. 1986. Т. 12. № 7. С. 934—939.
5. Excoffier G., Garnare D., Utile J. P. // Carbohydr. Res. 1975. V. 39. № 2. P. 368—373.
6. Inage M., Chaki H., Kusumoto S., Shiba T. // Chem. Lett. 1982. № 8. P. 1281—1284.
7. Уткина Н. С., Данилов Л. Л., Шибеев В. Н. // Биоорг. химия. 1986. Т. 12. № 10. С. 1372—1378.
8. Уткина Н. С., Данилов Л. Л., Шибеев В. Н. // Биоорг. химия. 1986. Т. 12. № 11. С. 1570—1572.
9. Michelson A. M. // Biochim. et biophys. acta. 1964. V. 91. № 1. P. 1—13.

10. Vaskovsky V. E., Kostetsky E. V., Vasendin I. M. // J. Chromatogr. 1975. V. 114. № 1. P. 129—141.
11. Данилов Л. Л., Уткина И. С., Шибает В. Н. // Биоорган. химия. 1980. Т. 6. № 5. С. 780—782.
12. Danilov L. L., Maltsev S. D., Shibaev V. N., Kochetkov N. K. // Carbohydr. Res. 1981. V. 88. № 2. P. 203—211.

Поступила в редакцию  
17.VIII.1990

S. D. MALTSEV, L. L. DANILOV, V. N. SHIBAEV

**SYNTHESIS OF POLYPRENYL DIPHOSPHATE SUGARS AND URIDINE  
DIPHOSPHATE SUGARS — DERIVATIVES OF N-ACETYL-D-QUINOVOSAMINE  
AND N-ACETYL-D-FUCOSAMINE**

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

2-Acetamido-2,6-dideoxy-3,4-di-O-acetyl- $\alpha$ -D-glucose and -galactose phosphates were synthesized from the corresponding Li-alkoxides and tetrabenzyl diphosphate followed by hydrogenolysis. The acetylated phosphates were converted into moraprenyl diphosphate sugars by the reaction with moraprenyl phosphoroimidazolidate followed by O-deacylation, and into uridine diphosphate sugars through interaction with uridine-5'-diphenyldiphosphate followed by O-deacetylation.