



УДК 547.455.65.07

© 1993 Л. Р. Цель, Ю. В. Немальцев

3-С-РАЗВЕТВЛЕННЫЕ САХАРА  
3 \* . ПРЕПАРАТИВНЫЙ СИНТЕЗ МЕТИЛ-ТРИ-О-АЦЕТИЛ-  
3-ДЕЗОКСИ-3-С-КАРБАМОИЛ-3-С-ЦИАНО-  
 $\alpha$ -D-ГЛЮКОПИРАНОЗИДА

Институт органической химии Академии наук Республики Кыргызстан,  
Бишкек

Разработан препаративный метод синтеза и выделения в виде три-О-ацетильного производного метил-3-дезоксиглюкопиранозид-3-С-карбамоил-3-С-циано- $\alpha$ -D-глюкопиранозид циклизацией (2S, 4R)-2-метокси-4-гидрокси-метил-3-оксапентадиала цианацетамидом.

Разветвленные сахара представляют собой удобные и часто используемые синтоны для направленного стереоспецифического синтеза природных полихиральных соединений, таких, как феромоны, редкие аминокислоты, макролидные антибиотики, продукты биотрансформации арахидоновой кислоты [2—4]. Однако разветвленные сахара до сих пор остаются труднодоступными соединениями.

В настоящем сообщении нами приводится препаративный синтез метил-2,4,6-три-О-ацетил-3-дезоксиглюкопиранозид-3-С-карбамоил-3-С-циано- $\alpha$ -D-глюкопиранозид (IIa), используемого в синтезе модифицированных по углеводной части антрациклиновых антибиотиков [5].

Ранее нами была показана [6] возможность синтеза разветвленных сахаров циклизацией диальдегида (I), получаемого периодатным окислением метил- $\alpha$ -D-глюкопиранозид, цианацетамидом в метаноле в присутствии метилата натрия и было установлено, что выходы D-глюко- и D-манно-изомеров ((II) и (III) соответственно) зависят от продолжительности реакции: при выдерживании реакционной смеси в течение 15—18 мин выход D-глюко-изомера (II) составляет 51%, D-манно- (III) — 33%, а в течение 90—100 мин — 54 и 9% соответственно, что объяснялось различной устойчивостью этих соединений в условиях реакции.

С целью разработки препаративного метода синтеза метил-3-дезоксиглюкопиранозид-3-С-карбамоил-3-С-циано- $\alpha$ -D-глюкогексапиранозид (II) нами было изучено влияние продолжительности проведения циклизации диальдегида (I) цианацетамидом в метаноле в присутствии метилата натрия.

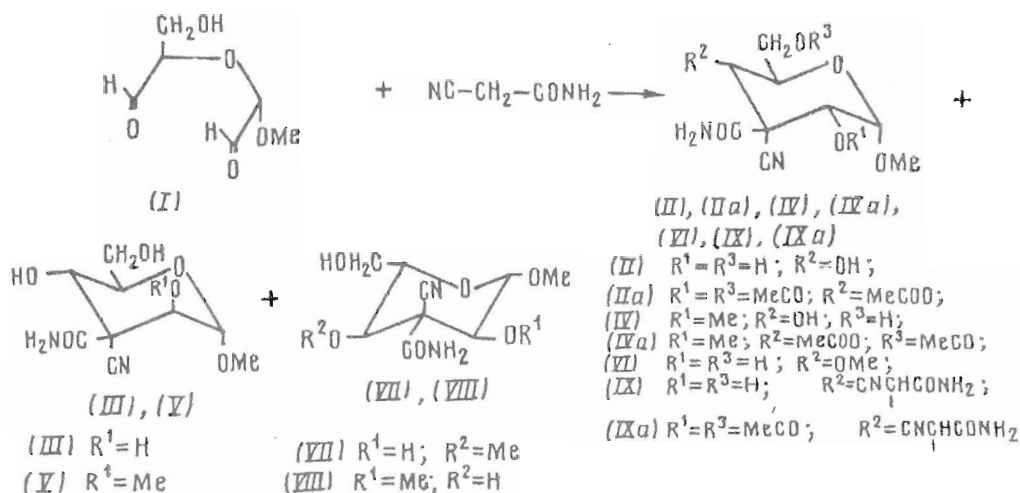
При изучении динамики взаимодействия диальдегида (I) с цианацетамидом в метаноле методом ТСХ («Экспериментальная часть») было установлено, что при выдерживании реакционной смеси при 5° С в течение 72 ч происходит уменьшение содержания соединений (II) и (III) с одновременным накоплением соединений, имеющих более высокую подвижность. Дальнейшее выдерживание приводит к значительной деградации продуктов реакции.

Анализ смеси методом ВЭЖХ показал наличие в смеси кроме изомеров D-глюко (II) (11,4%) и D-манно (III) (13,9%) еще пяти новых соединений с относительными временами удерживания \*\* 1,85 (37,6%) — соединение (IV), 2,67

\* Сообщение 2 см. [1].

\*\* Время удерживания D-глюко-изомера (II) принято за единицу.

(4,6%) — (V), 3,67 (4,4%) — (VI), 4,78 (4,3%) — (VII), 7,93 (4,0%) — (VIII) (схема).



Конфигурация заместителей в полученных соединениях установлена на основании их  $^1H$ - и  $^{13}C$ -ЯМР-спектров. Экваториальное расположение заместителя при C4 для соединений (IVa), (V) — (VIII) подтверждается величиной константы спин-спинового взаимодействия  $J_{H_4, H_5}$ , лежащей в пределах 9,8—10 Гц. Аксиальная ориентация нитрильной группы при C3 для соединений (IVa), (V) — (VIII) определяется по величине констант  $^3J_{H_4-^{13}CN}$ , равных 8—8,5 Гц [1]. Экваториальная ориентация заместителя при C2 для соединений (IVa), (VI) — (VIII) и аксиальная — для соединения (V) определяется по величинам констант  $^3J_{H_2-^{13}CN}$ , соответственно равных 8—8,5 и 2,5 Гц. Аксиальная ориентация заместителя при C1 подтверждается величинами констант  $J_{H_1, H_2}$ , соответственно равных 3,5 Гц для (IVa) и (VI), 1,5 Гц для (V), а экваториальное — для соединений (VII), (VIII) — 8,0—8,5 Гц и согласуется с величинами химических сдвигов атомов углерода при C1 (таблица). Место замещения гидроксильной группы на метоксильную определяется по слабопольному сдвигу сигналов атомов углерода при C2 до 77,9; 81,7 и 81,8 м. д. в соединениях (IVa), (V) и (VIII), а при C4 — до 79,1 и 79,5 м. д. для соединений (VI) и (VII).

С учетом того, что *S*-конфигурация при C1 в диальдегиде (I) в условиях реакции не затрагивается [6], соединениям (IVa) и (VI) следует приписать *D*-глюко-конфигурацию, соединению (V) — *D*-манно- и соединениям (VII), (VIII) — *L*-глюко-конфигурацию.

Итак, длительное выдерживание реакционной смеси в метаноле в присутствии метилата натрия, как ожидалось, приводит не к накоплению в реакционной смеси более устойчивого *D*-глюко-изомера (II), а к превращению соединений (II) и (III) в продукты замещения одной из гидроксильных групп на метоксильную — соединения (IV) — (VIII), причем в смеси преобладают 2-метоксилированные соединения. К аналогичным результатам приводит выдерживание соединения (II) в метаноле в присутствии метилата натрия.

Следует отметить, что в работе [7] при изучении циклизации диальдегида (I) цианацетамидом в метаноле в присутствии метилата натрия зафиксировано образование кроме метил-3-дезоксипиранозидов, имеющих *D*-глюко- и *D*-манно-конфигурацию (соединения (II) и (III)), еще и *L*-глюко-изомера, а в случае (2*R*, 4*R*)-2-метокси-4-гидрокси-3-оксапентадиаль, получаемого периодатным окислением метил-β-*D*-глюкопиранозидов, образование наряду с β-*D*-глюко-изомером и его 4-*O*-метильным производным также и соединения,

Спектры  $^{13}\text{C}$ -ЯМР метил-3-С-карбоксамидо-3-С-цианопиранозидов

$\delta$ , м. д., в скобках —  $^3J$   $^{13}\text{C}$ ,  $^1\text{H}$ , Гц; мультиплетность

Соединение	C1	C2	C3	C4	C5	C6	ОСН <sub>3</sub>	CONH <sub>2</sub>	CN
(IVa) *	95,7	77,9	53,7	67,3	65,75	61,9	55,7 59,1	165,8	116,8 (7,9; т)
(V)	99,5	81,8	54,0	66,2	72,7	63,6	56,1 60,8	170,2	118,7 (8,5 для Н4; 2,5 для Н2; дд)
(VI)	100,5	71,5	58,8	79,1	72,3	62,6	56,7 61,8	171,2	119,7 (8,0; т)
(VII)	105,3	73,2	61,3	79,5	78,4	62,7	58,3 61,9	170,5	118,9 (8,5; т)
(VIII)	105,6	81,7	61,8	70,7	78,9	63,2	58,3	170,3	118,9 (8,5; т)
(IXa) **	96,5	71,1	52,2	40,9	66,6	64,3	55,8	167,7 166,6	117,4 116,6

\* Сигналы СН<sub>2</sub> и СО в СН<sub>3</sub>СО — 20,4; 20,7; 168,3 и 170,5 м. д. соответственно.

\*\* Сигналы СН<sub>3</sub> и СО в СН<sub>3</sub>СО — 20,1; 20,4 и 170,1, 170,9 м. д. соответственно. Сигнал >С—Н — 39,4 м. д.

являющегося продуктом замещения гидроксильной группы при С4 молекулой цианацетамида. Механизм эпимеризации гидроксиметильной группы при циклизации диальдегида (I) цианацетамидом подробно рассмотрен в работе [7].

Итак, для того чтобы избежать образования метоксилированных соединений при циклизации диальдегида (I) цианацетамидом, нами в качестве растворителя была использована вода, а в качестве катализатора — NaOH. При выдерживании реакционной смеси в течение 50—60 мин, по данным ВЭЖХ, *D*-глюко- и *D*-манно-изомеры (II) и (III) образуются в соотношении 10:1. Кроме этих соединений в смеси также зафиксировано соединение (IX), являющееся продуктом замещения гидроксильной группы при С4 цианацетамидом в соединении (II).

Аксиальная ориентация метоксильной группы при С1 в соединении (IXa) определяется по величине химического сдвига атома углерода при С1, равного 96,5 м. д., и согласуется с величиной прямой константы спин-спинового взаимодействия  $^1J_{^{13}C_1, ^1H_1}$ , равной 168 Гц. Экваториальное расположение заместителя при С4 и ацетоксильной группы при С2 подтверждается величинами констант  $^3J_{H_5, H_4}$  и  $^3J_{H_1, H_2}$ , соответственно равных 10,5 и 3,5 Гц. Место замещения гидроксильной группы на остаток цианацетамида вытекает из сильнополюсного сдвига сигнала атома углерода при С4 до 40,9 м. д. С учетом равновесного характера циклизации можно предположить, что при С3 карбамоильный заместитель находится в экваториальном положении.

С целью выделения соединения (II) полученная смесь была подвергнута ацетилированию смесью пиридин — уксусный ангидрид и после соответствующей обработки из смеси ацетатов был выделен кристаллизацией три-*O*-ацетат (IIa) с выходом 68% в расчете на исходный метил- $\alpha$ -*D*-глюкопиранозид.

Таким образом, для получения в препаративных количествах соединения (II) в виде его полного ацетата необходимо проводить циклизацию диальдегида (I) в воде в присутствии NaOH с последующим ацетилированием и кристаллизацией из смеси ацетатов.

### Экспериментальная часть

Спектры  $^1H$ -ЯМР получены на приборах Bruker WM-250 для соединений (IVa), (V) — (VIII) и для (IXa) на приборе Tesla BS-567A; химические сдвиги приведены в  $\delta$ -шкале относительно тетраметилсилана. Спектры  $^{13}C$ -ЯМР (IVa) в DMSO- $d_6$ , соединений (V) — (VIII) в  $C^2H_5O^2H$  снимали на приборе Bruker WM-250 с рабочей частотой 62,89 МГц; (IXa) в пиридине- $d_5$  — на приборе Tesla BS-567A с рабочей частотой 25,14 МГц. Отнесение сигналов в спектрах соединений (IVa), (V) — (VIII), (IXa) выполнено с применением методики селективного гетероядерного резонанса  $^{13}C$ -{ $H$ }. Спектры  $^{13}C$ -ЯМР без развязки от протонов получены с использованием методики «Gated decoupling» на приборах Bruker WM-250 и Tesla BS-567A. Масс-спектры получены на масс-спектрометре Kratos MS-30; в качестве газа-реагента использовали изобутан при давлении 0,2 мм рт. ст.; ионизирующее напряжение 200 В; температура камеры ионизации 100° С; система прямого ввода образцов.

Контроль за ходом реакций и индивидуальностью полученных соединений осуществляли ВЭЖХ на приборе LP (ЧСФР) в изократическом режиме; колонка 3,3×300 мм, сорбент — Separon SGX C18 (5,5 мкм); элюент — вода; объем пробы 10 мкл; рефрактометрический детектор; ТСХ на силуфоле в системах: бензол—ацетон, 1:1 (А), гексан—ацетон, 5:3 (Б). Углы вращения определяли на поляриметре СМ-2V 4.1, температуры плавления — на нагревательном столике Voetius. Упаривание осуществляли в вакууме при температуре бани 35—40° С. Диальдегид (I) синтезирован по известной методике [8].

Динамика взаимодействия диальдегида (I) с цианацетамидом в метаноле была изучена методом ТСХ на силуфоле при соотношении диальдегид — цианацетамид — метилат натрия 1:1:1. Из смеси спустя 20, 40, 80 мин после смешивания

реагентов и далее через 6 ч отбирались пробы и наносились на хроматограмму, проявляли в системе А. В первоначальный момент времени на хроматограмме обнаруживаются соединения (II) и (III), через 20 ч наблюдается появление соединений (IV) — (VIII). При дальнейшем выдерживании реакционной смеси происходит монотонное накопление соединений (IV) — (VIII), содержание которых в смеси достигает максимума через 72 ч.

2- и 4-Монометилловые эфиры метил-3-дезоксигалактозил-3-С-циано-гексопиранозидов. Метод 1. К раствору диальдегида (I), полученного из 1,94 г метил- $\alpha$ -D-глюкопиранозидов, и 900 мг амида циануксусной кислоты в 30 мл абсолютного метанола при охлаждении до 0—5° С и перемешивании прибавляли раствор метилата натрия (0,023 г натрия в 10 мл метанола) в течение 15—20 мин. Смесь выдерживали 72 ч при этой температуре, деионизировали катионитом КУ-2 (H<sup>+</sup>-форма), фильтровали, катионит промывали метанолом, фильтрат и промывную жидкость объединяли, упаривали до 1/4 объема и оставляли на сутки при 5° С. Выпавшие кристаллы соединения (IV) отфильтровывали, маточник упаривали, готовили 20% раствор в воде и разделяли методом ВЭЖХ. Таким способом были выделены соединения (выход, %): (V) — 4,6, (VI) — 4,4, (VII) — 4,3, (VIII) — 4,0.

Метил-2-О-метил-3-дезоксигалактозил-3-С-циано- $\alpha$ -D-глюкопиранозид (IV). Выход 37,6% (ВЭЖХ),  $R_f$  0,33 (система А, трехкратное проявление),  $[\alpha]_D^{20} +118^\circ$  (с 1,44, вода), т. пл. 216—217° С (разл.). Масс-спектр,  $m/z$  (I, %): 261 (MH<sup>+</sup>, 100), 228 ([MH — MeOH]<sup>+</sup>, 43), 317 ([M + C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>]<sup>+</sup>, 7,4).

Метил-2-О-метил-3-дезоксигалактозил-3-С-циано- $\alpha$ -D-маннопиранозид (V). Выход 4,6% (ВЭЖХ).  $R_f$  0,41 (А, трехкратное проявление),  $[\alpha]_D^{20} +25,7^\circ$  (с 2,83, метанол). <sup>1</sup>H-ЯМР (CD<sub>3</sub>OD,  $\delta$ , м. д.): 4,81 (д, H1, <sup>3</sup>J<sub>1,2</sub> 1,5 Гц), 3,9 (д, H2), 4,19 (д, H4, <sup>3</sup>J<sub>4,5</sub> 10 Гц), 3,7—3,89 (м, H5, H6a, H6b), 3,44 (с, OCH<sub>3</sub> при C1), 3,4 (с, OCH<sub>3</sub> при C2). Масс-спектр,  $m/z$  (I, %): 261 (MH<sup>+</sup>, 100), 229 ([MH — MeOH]<sup>+</sup>, 97,3), 317 ([M + C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>]<sup>+</sup>, 38,1).

Метил-4-О-метил-3-дезоксигалактозил-3-С-циано- $\alpha$ -D-глюкопиранозид (VI). Выход 4,4% (ВЭЖХ),  $R_f$  0,36 (А, трехкратное проявление),  $[\alpha]_D^{20} +137,8^\circ$  (с 5,05, метанол). <sup>1</sup>H-ЯМР (CD<sub>3</sub>OD,  $\delta$ , м. д.): 4,71 (д, H1, <sup>3</sup>J<sub>1,2</sub> 3,5 Гц), 3,99 (д, H2), 3,8 (д, H4, <sup>3</sup>J<sub>4,5</sub> 9,8 Гц), 3,77 (м, H5, H6a, H6b), 3,44 (с, OCH<sub>3</sub> при C1), 3,47 (с, OCH<sub>3</sub> при C4). Масс-спектр,  $m/z$  (I, %): 261 (MH<sup>+</sup>, 90,3), 229 ([MH — MeOH]<sup>+</sup>, 100), 317 ([M + C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>]<sup>+</sup>, 29,3).

Метил-4-О-метил-3-дезоксигалактозил-3-С-циано- $\beta$ -L-глюкопиранозид (VII). Выход 4,3% (ВЭЖХ),  $R_f$  0,52 (А, трехкратное проявление),  $[\alpha]_D^{20} +10,8^\circ$  (с 3,88, метанол). <sup>1</sup>H-ЯМР (CD<sub>3</sub>OD,  $\delta$ , м. д.): 4,44 (д, H1, <sup>3</sup>J<sub>1,2</sub> 8,5 Гц), 3,66 (д, H2), 3,82 (д, H4, <sup>3</sup>J<sub>4,5</sub> 10 Гц), 3,58 (дд, H5), 3,86 (дд, <sup>3</sup>J<sub>6a,5</sub> 2,5 Гц, <sup>2</sup>J<sub>6a,6b</sub> 12 Гц), 3,75 (дд, <sup>3</sup>J<sub>6b,5</sub> 4 Гц), 3,54 (с, OCH<sub>3</sub> при C1), 3,46 (с, OCH<sub>3</sub> при C4). Масс-спектр,  $m/z$  (I, %): 261 (MH<sup>+</sup>, 82,5), 229 ([MH — MeOH]<sup>+</sup>, 100), 317 ([M + C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>]<sup>+</sup>, 12,5).

Метил-2-О-метил-3-дезоксигалактозил-3-С-циано- $\beta$ -L-глюкопиранозид (VIII). Выход 4,0% (ВЭЖХ),  $R_f$  0,57 (А, трехкратное проявление),  $[\alpha]_D^{20} +39,5^\circ$  (с 5,26, метанол). <sup>1</sup>H-ЯМР (CD<sub>3</sub>OD,  $\delta$ , м. д.): 4,52 (д, H1, <sup>3</sup>J<sub>1,2</sub> 8 Гц), 3,91 (д, H2), 3,9 (д, <sup>3</sup>J<sub>4,5</sub> 10 Гц), 3,59 (дд, H5), 3,85 (дд, <sup>3</sup>J<sub>6a,5</sub> 2,8 Гц, <sup>2</sup>J<sub>6a,6b</sub> 8,5 Гц), 3,72 (дд, H6b, <sup>3</sup>J<sub>6b,5</sub> 6 Гц), 3,56 (с, OCH<sub>3</sub> при C1), 3,49 (с, OCH<sub>3</sub> при C2). Масс-спектр,  $m/z$  (I, %): 261 (MH<sup>+</sup>, 92,2), 229 ([MH — MeOH]<sup>+</sup>, 100), 317 ([M + C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>]<sup>+</sup>, 20).

Метод 2. К раствору 0,5 г метил-3-дезоксигалактозил-3-О-карбамоил-3-С-циано- $\alpha$ -D-глюкопиранозидов (II) в 20 мл абсолютного метанола при охлаждении до —5° С и перемешивании прибавляли раствор метилата натрия (0,0467 г натрия в 2 мл метанола) в течение 15—20 мин. Смесь выдерживали 72 ч при 0—5° С. Далее смесь обрабатывали как в методе 1.

Метил-2,4,6-три-О-ацетил-3-дезоксигалактозил-3-С-карбамоил-3-С-циано- $\alpha$ -D-глюкопиранозид (IIa). Диальдегид (I), полученный периодатным окислением 19,4 г метил- $\alpha$ -D-глюкопиранозида, растворяли в 300 мл воды, добавляли 9 г цианацетамида, охлаждали до 0—5° С и при перемешивании прибавляли 100 ммоль NaOH (4 г в 100 мл H<sub>2</sub>O) в течение 10 мин. Смесь выдерживали еще 35—40 мин, деионизировали катионитом КУ-2 (H<sup>+</sup>-форма), фильтровали, смолу тщательно промывали H<sub>2</sub>O 4—5 раз по 100 мл. Фильтрат и промывную жидкость объединяли и упаривали до 1/3 объема, выдерживали в течение ночи при 0—5° С. Выпавшие кристаллы соединения (IX) отфильтровывали. Фильтрат упаривали, остаток высушивали упариванием со спиртом 2—3 раза по 100 мл, затем 3—4 раза по 100 мл с этилацетатом, растворяли в 100 мл пиридина, охлаждали и добавляли 100 мл уксусного ангидрида. Смесь выдерживали в течение ночи при 0° С, обрабатывали 100 мл этанола для разрушения избытка ангидрида и концентрировали, прибавляя порциями гептан и толуол. К остатку добавляли 200 мл воды и 20 мл спирта и нагревали до растворения. Раствор выдерживали при 0—5° С в течение ночи, затем двое суток при комнатной температуре. Выпавшие кристаллы соединения (IIa) отфильтровывали и высушивали в эксикаторе над CaCl<sub>2</sub>. Получали метил-2,4,6-три-О-ацетил-3-дезоксигалактозил-3-С-циано- $\alpha$ -D-глюкопиранозид с выходом 68% (17,4 г) в расчете на исходный метил- $\alpha$ -D-глюкогексапиранозид. Физико-химические характеристики соединения приведены в работе [6].

Метил-3,4-дидезокси-3-С-карбамоил-3-С-циано-4-С-[карбамоил(циано)метил]- $\alpha$ -D-глюкопиранозид (IX). Выход 0,5%,  $R_f$  0,1 (хлороформ — метанол, 11 : 2), т. пл. 94—95° С,  $[\alpha]_D^{20} +57,3^\circ$  (с 3,7, DMSO).

Ацетилирование соединений (IV) и (IX). К 100 мг соединения, растворенного в охлажденном пиридине (1 мл), прибавляли уксусный ангидрид (1 мл). Смесь выдерживали в течение ночи при -10° С, обрабатывали этанолом для разрушения избытка ангидрида и концентрировали, прибавляя порциями гептан и толуол.

Соединение (IVa):  $R_f$  0,15 (Б),  $[\alpha]_D^{20} +137,2^\circ$  (с 5, ацетон), т. пл. 149—150° С. <sup>1</sup>H-ЯМР (DMSO-*d*<sub>6</sub>,  $\delta$ , м. д.): 5,00 (д, H1, <sup>3</sup>J<sub>1,2</sub> 3,5 Гц), 3,93 (д, H2), 5,37 (д, H4, <sup>3</sup>J<sub>4,5</sub> 9,9 Гц), 4,14 (дд, H4), 4,08 (дд, H6b, <sup>3</sup>J<sub>5,6b</sub> 2,75 Гц), 4,3 (дд, H6a, <sup>2</sup>J<sub>6a,6b</sub> 12,0 Гц, <sup>3</sup>J<sub>5,6b</sub> 4,5 Гц), 3,48 (с, OCH<sub>3</sub>), 3,52 (с, OCH<sub>3</sub>), 2,11, 2,10 (с, CH<sub>3</sub>CO).

Соединение (IXa):  $R_f$  0,51 (Б),  $[\alpha]_D^{20} +59,5^\circ$  (с 3,8, ацетон), т. пл. 157—158° С. <sup>1</sup>H-ЯМР (пиридин-*d*<sub>5</sub>,  $\delta$ , м. д.): 5,19 (д, H1, <sup>3</sup>J<sub>1,2</sub> 4 Гц), 5,7 (д, H2), 4,06 (д, H4, <sup>3</sup>J<sub>4,5</sub> 10,6 Гц), 4,79 (м, H5, H6a, H6b, H от H—C < при C4), 3,29 (с, OCH<sub>3</sub> при C1), 8,33, 9,00, 9,41, 9,61 (уш. с, CONH<sub>2</sub>), 1,96, 1,92 (с, CH<sub>3</sub>CO).

Авторы выражают благодарность д-ру хим. наук проф. А. С. Шашкову за съемку <sup>1</sup>H- и <sup>13</sup>C-ЯМР-спектров и канд. хим. наук Н. Колотыркиной за съемку масс-спектров.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Садыбакасов Б. К., Немальцев Ю. В., Стручков Ю. Т. // Журн. структур. химии. 1993. В печати.
2. Свиридов А. Ф., Шмырина А. Я., Чижов О. С., Кочетков Н. К. // Биоорганич. химия. 1982. Т. 8. № 3. С. 293—325.
3. Yoshimura I. // Adv. Carbohydr. Chem. and Biochem. 1984. V. 42. P. 69—134.
4. Кочетков Н. К., Свиридов А. Ф., Ермоленко М. С., Яшунский Д. В., Чижов О. С. Углеводы в синтезе природных соединений. М.: Наука, 1984. 288 с.
5. Gonzalez F. S., Berenguel A. V., Mateo F. H., Mendoza P. G. // Carbohydr. Res. 1991. V. 209. P. 131—143.

6. Немальцев Ю. В., Афанасьев В. А., Шашков А. С., Чижов О. С.//Биоорган. химия. 1983. Т. 9. № 5. С. 688—695.
7. Gonzalez F. S., Mateo F. H., Aparicio F. J. L., Baer H. H.//Carbohydr. Res. 1990. V. 207. № 1. P. 81—90.
8. Baer H. H., Fischer H. O. L.//J. Amer. Chem. Soc. 1959. V. 81. № 19. P. 5184—5189.

Поступила в редакцию  
12.V.1992

После доработки  
30.VI.1992

*L. R. Tsel, Y. V. Nemaltsev*

**3-C BRANCHED-CHAIN SUGARS. 3. PREPARATIVE SYNTHESIS  
OF METHYL 3-DEOXY-3-C-CARBAMOYL-3-C-CYANO-  
 $\alpha$ -D-GLUCOPYRANOSIDE**

*Institute of Organic Chemistry, Academy of Sciences, Republic of Kyrgyzstan,  
Bishkek*

Preparative synthesis of methyl 3-deoxy-3-C-carbamoyl-3-C-cyano- $\alpha$ -D-glucopyranoside by cyanacetamide cyclization of 2-S-methoxy-4-R-hydroxymethyl-3-oxapentadiol is described. The product was isolated as tri-O-acetate.