



УДК 547.455.6.07

**СИНТЕЗ НЕКОТОРЫХ ПРОИЗВОДНЫХ
2,4-ДИДЕЗОКСИ-2,4-ДИ-С-МЕТИЛ-D-ГЛЮКОПИРАНОЗЫ****Свиридов А. Ф., Шмырина А. Я., Чижев О. С.,
Шашков А. С., Кочетков Н. Ю.***Институт органической химии им. Н. Д. Зелинского
Академии наук СССР, Москва*

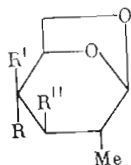
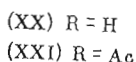
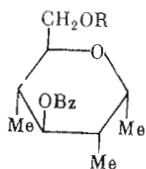
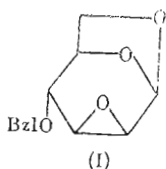
Исходя из 1,6-ангидро-2-дезоксид-2-С-метил-4-О-бензил-β-D-глюкопиранозиды осуществлен синтез некоторых производных 2,4-дидезокси-2,4-ди-С-метил-D-глюкопиранозы — синтонов в синтезе фрагментов 14-членных макролидных антибиотиков.

С-Алкилпроизводные сахаров в последние годы приобретают все большее значение в связи с тем, что некоторые из них могут служить синтонами в стереоселективных синтезах важных природных соединений. Первой существенной проблемой в использовании сахаров для синтеза этих фрагментов является регио- и стереоспецифическое введение С-метильных групп в нужное положение моносахаридов [1]. В предыдущем сообщении [2] на примере реакции 1,6:2,3-диангидро-4-О-бензил-β-D-маннопиранозид (I) с диметилмагнием было показано, что метильная группа легко вводится в положение С₂, при этом с выходом 74% образуется 1,6-ангидро-2-дезоксид-2-С-метил-4-О-бензил-β-D-глюкопиранозид (II). В настоящем сообщении приведены данные по стереоселективному введению метильной группы по С_(α) соединения (II) как с D-, так и с L-конфигурацией. В этом случае 2,4-дидезокси-2,4-ди-С-метилпроизводные с общей D-глюко- и D-галактоконфигурацией могли бы послужить важными промежуточными продуктами в синтезах 14-членных макролидных антибиотиков [1].

Так как попытка ввести метильную группу в положение С₄ взаимодействием метилентрифенилфосфорана с 1,6-ангидро-2-дезоксид-2-С-метил-3-О-ацетил-β-D-ксилопиранозид-4-улозой (III) сопровождалась перегруппировкой [2], а реакция металлоорганических реагентов (Me₂Mg, MeLi, Me₂Cd, Me₂CuLi, MeCu·BF₃*) с 1,6:3,4-диангидро-2-дезоксид-2-С-метил-β-D-галактопиранозидом (IV) [4] не привела к нужным соединениям, был выбран другой путь синтеза.

С этой целью производное улозы (III) действием метилмагнийиодида переводили в 1,6-ангидро-2-дезоксид-2-С-метил-4-метил-β-D-галактопирано-

* Взаимодействие этого реагента, полученного из CuI, MeLi и BF₃·OEt₂ [3] с эпоксидом (IV) приводит к 1,6-ангидро-2,4-дидезокси-2-С-метил-4-под-β-D-глюкопиранозиду (V). Остальные металлоорганические соединения с эпоксидом (IV) в стандартных условиях не взаимодействуют.



- (II) R=OBzl; R'=H; R''=OH
 (III) R, R'=O; R''=OAc («ванна»)
 (IV) R=H; R', R''=O
 (V) R=I; R'=H; R''=OH
 (VI) R=Me; R'=R''=OH («кресло»)
 (VII) R=Me; R' + R''=OBPhO
 (VIII) R=Me; R' + R''=OCMe₂O
 (IX) R=Me; R'=OH; R''=OBz
 (X) R, R'=Me, Cl; R''=OBz
 (XI) R, R'=ClCH₂, Cl; R''=OBz
 (XII) R, R'=ClCH₂, Cl; R''=OMe
 (XV) R, R'=OH₂; R''=OMe
 (XVI) R=OBzl; R'=H; R''=OMe
 (XVII) R=OH; R'=H; R''=OMe
 (XVIII) R, R'=O; R''=OMe
 (XIX) R=Me; R'=H; R''=OBz
 (XXII) R=Me; R'=H; R''=OMe
 (XXIII) R=Me; R'=H; R''=OH
 (XXIV) R=H; R'=Me; R''=OMe

зид (VI), дезоксигенированием которого можно было получить нужные вещества с *D*-глюко- и *D*-галактоконфигурациями. Строение диола (VI) следовало из его ПМР- и ¹³C-ЯМР-спектров и химических превращений. Дублет при 1,1 м.д. (3H), как и в исходном соединении (III), можно отнести к метильной группе при C2. Отсутствие заметных изменений в положении и характере расщепления сигналов 6-Н_{андро} и 6-Н_{кзо} (3,60 и 4,08 м.д.), 1-Н (5,28 м.д.) и 2-Н (2,11 м.д.) указывает на сохранение 1,6-ангидроцикла и относительной конфигурации C1—C3. Сдвиг сигналов 5-Н и 3-Н в сильное поле показывает, что реакция проходила без перегруппировки (ср. [2]) по углеродному атому C4, причем превращение сигнала 3-Н из дублета с *J*_{2,3} 8,2 Гц (конформация ванны) для соединения (III) [2] в синглет говорит о том, что соединение (VI) принимает в растворе конформацию кресла. Для двух оставшихся сигналов синглет (3H) при 1,38 м.д. принадлежит метильной группе при C4, а уширенный синглет (2H) при 3,79 м.д. — протонам двух вновь образованных гидроксильных групп при C3 и C4. В спектре ¹³C-ЯМР диола (VI) наблюдается сигнал в сильном поле при 27,0 м.д., принадлежащий метильной группе при четвертичном углеродном атоме C4, а сигнал C4 смещается в сильное поле с 205,0 м.д. для улозы (III) до 68,8 м.д. для гликоля (VI).

На *L*-конфигурацию гидроксильной группы при C4 указывает способность гликоля (VI) образовывать фенолборонат (VII) и изопропилиденное производное (VIII), строение которых следовало из их ПМР- и ¹³C-ЯМР-спектров.

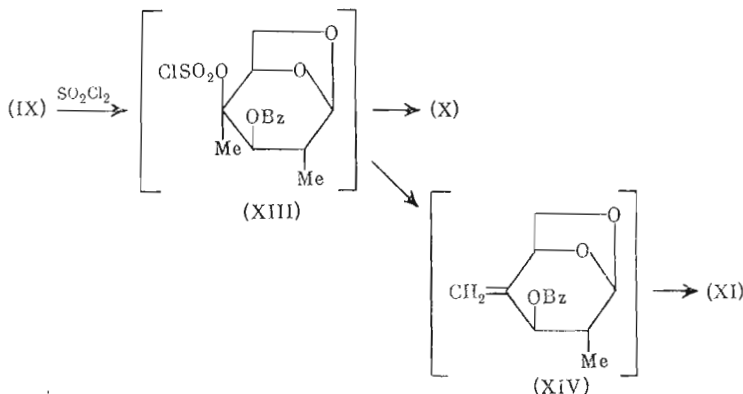
При бензоилировании соединения (VI) в условиях, когда третичные спирты не вступают в реакцию [5], с выходом 90% образуется 1,6-ангидро-2-дезоксипро-2,4-ди-*C*-метил-3-*O*-бензоил-β-*D*-галактопиранозид (IX). Строение этого соединения следует из его ПМР-, ¹³C-ЯМР- и ИК-спектров. О положении бензоатной группы в соединении (IX) говорит сдвиг сигнала 3-Н в спектре ПМР на 0,59 м.д. в слабое поле по сравнению со спектром диола (VI).

Следующим этапом превращения монобензоата (IX) является его дезоксигенирование. Однако дезоксигенирование третичных спиртов представляет собой трудную задачу, особенно для полифункциональных соединений, которыми являются сахара. Данная проблема носит принципиальный характер, так как ее решение позволило бы наиболее просто решить вопрос о регио- и стереоселективном введении алкильных групп в сахара,

поскольку необходимые для этой цели кетосахара достаточно доступны, а течение реакции последних с металлоорганическими реагентами в большинстве случаев можно предсказать и даже направить в сторону образования пужного изомера.

Одним из общих методов дезоксигенирования третичных спиртов, вероятно, может стать замещение гидроксильной группы на атом галогена с последующим гидрогенолизом. В данном случае мы исследовали один из возможных вариантов этого пути.

После обработки полученного монобензоата (IX) хлористым сульфурилом в пиридине [6] были получены моно- (X) * и дихлорпроизводные (XI) * в соотношении 1 : 2. В масс-спектре соединения (X) имеются пики молекулярных ионов с m/e 296 (1,4%) и 298 (0,46%), а также пик с m/e 261 (7,1%) ($M^+ - Cl$). В масс-спектре дихлорпроизводного (XI) наблюдаются пики молекулярных ионов с m/e 330 (5,0%), 332 (3,3%), 334 (0,5%), а также пики с m/e 295 (36,6%), 297 (42,2%) ($M^+ - Cl$) и 260 (2,3%) ($M^+ - 2Cl$). Соотношение интенсивностей молекулярных пиков показывает, что производные (X) и (XI) содержат один и два атома хлора соответственно. Синглет метильной группы при C4 в спектре ПМР продукта (X) сместился на 0,36 м.д. в сильное поле по сравнению со спектром монобензоата (IX), что говорит о замещении HO-группы при C4 на атом хлора. Это подтверждается и небольшим отрицательным сдвигом (-2,9 м.д.) сигнала этой группы в спектре ^{13}C -ЯМР; кроме того, сигнал самого C4 также сдвинут в сильное поле на 1,3 м.д. в соединении (X) по сравнению с сигналом этого атома в соединении (IX). Положение второго атома хлора в дихлорпроизводном (XI) определялось из анализа его спектра ПМР, в котором трехпротонный синглет метильной группы при C4 отсутствовал, но имелся двухпротонный синглет (3,39 м.д.), отвечающий метиленовым протонам $ClCH_2$ -группы [7]. В спектре ^{13}C -ЯМР этого соединения вместо сигнала второй метильной группы при C4 [27 м.д. в соединении (VI)] имелся сигнал при 48,9 м.д., отвечающий атому углерода $ClCH_2$ -группы. Можно предположить, что при взаимодействии третичного спирта (IX) с хлористым сульфурилом в пиридине сначала образуется сульфохлорид (XIII) [8], после чего происходит нуклеофильное замещение хлорсульфатной группы на атом хлора с получением 1,6-ангидро-2,4-дидезокси-2,4-ди-С-метил-4-хлор-3-О-бензоил-β-D-гексопиранозиды (X):



В условиях реакции также легко может происходить элиминирование с образованием непредельного соединения (XIV) [9], которое далее легко хлорируется [10] с образованием 1,6-ангидро-2,4-дидезокси-2-С-метил-4-

* Конфигурация заместителей в соединениях (X) и (XI) при C4 не определялась.

хлор-4-хлорметил-3-О-бензоил- β -*D*-гексопиранозида (XI). Например, при взаимодействии метиленового производного (XV), полученного через последовательность реакций (II) \rightarrow (XVI) \rightarrow (XVII) \rightarrow (XVIII) \rightarrow (XV) (см. «Экспериментальную часть»), с хлористым сульфурилом в тех же условиях с высоким выходом (90%) образуется 1,6-ангидро-2,4-дидезокси-2-С-метил-4-хлор-4-хлорметил-3-О-метил- β -*D*-гексопиранозид (XII).

Как монохлорпроизводное (X), так и дихлорпроизводное (XI) при гидрогенолизе над никелем Ренея в метаноле образуют один и тот же продукт (XIX). В спектре ^{13}C -ЯМР этого соединения имеется сигнал при 18,3 м.д., отвечающий углеродному атому метильной группы при С4, а сигнал самого С4 сместился в сильное поле (39,3 м.д.) по сравнению с моно- (66,9 м.д.) и ди- (69,0 м.д.) хлорпроизводными (X) и (XI) соответственно. В спектре ПМР соединения (XIX) в высоком поле имеются два трехпротонных дублета, отвечающих двум метильным группам при С2 и С4 (1,18 и 1,32 м.д., $J_{\text{СН}_2, 2-\text{H}} = J_{\text{СН}_2, 4-\text{H}} = 7$ Гц), и в области 1,91 м.д. — мультиплет (2H), отвечающий 2-Н и 4-Н.

Для определения конфигурации С4 соединение (XIX) подвергалось метанолизу 0,1 н. HCl. Главным продуктом реакции является выделенный с выходом 68% α -метилглюкозид (XX) ($J_{1,2} = 3$ Гц). В спектре ПМР этого соединения сигналы 2-Н и 4-Н совпали, а сигнал 3-Н из синглета при 4,60 м.д. в соединении (XIX) превратился в триплет при 5,08 м.д. с большими и одинаковыми константами взаимодействия с 2-Н и 4-Н ($J_{3,4} = J_{3,2} = 10$ Гц). Столь большая величина константы J говорит о том, что все три протона 2-Н, 3-Н и 4-Н являются аксиальными, а это возможно лишь при *D*-конфигурации С4. Следовательно, соединение (XX) является метил-2,4-дидезокси-2,4-ди-С-метил-3-О-бензоил- β -*D*-глюкопиранозидом, а соединение (XIX) — 1,6-ангидро-2,4-дидезокси-2,4-ди-С-метил-3-О-бензоил- β -*D*-глюкопиранозидом.

Таким образом, описанная выше последовательность реакций позволила ввести в молекулу гексозы вторую метильную группу при С4 с *D*-конфигурацией.

С целью получения аналогичного соединения с *D*-галактоконфигурацией были проведены опыты по использованию метиленового производного (XV) (синтез (XV) см. в «Экспериментальной части»), в котором гидроксильная группа при С3 прочно защищена, что исключает возможность перегруппировки (ср. [2]).

При гидрировании 1,6-ангидро-1,4-дидезокси-2-С-метил-4-С-метилен-3-О-метил- β -*D*-ксилогексопиранозида (XV) над скелетным никелем образуется соединение (XXII). Структура его была надежно установлена встречным синтезом из соединения (XIX) путем последовательного дебензоилирования и метилирования по методу Пурди [11] полученного 1,6-ангидро-2,4-дидезокси-2,4-ди-С-метил- β -*D*-глюкопиранозида (XXIII). Это соединение образуется также при гидрогенолизе дихлорида (XII) (см. «Экспериментальную часть»). Однако при каталитическом гидрировании метиленового соединения (XV) над 10% Pd/C, по данным ГЖХ, кроме 1,6-ангидро-2,4-дидезокси-2,4-ди-С-метил-3-О-метил- β -*D*-глюкопиранозида (XXII) (84%) с выходом 16% образуется второй продукт (XXIV), характер фрагментации которого под действием электронного удара совпал с таковым для соединения (XXII). Это дает основание предположить, что полученное соединение (XXIV) является эписмером соединения (XXII) по 4-С и имеет *D*-галактоконфигурацию. Эти результаты дают надежду на успешное решение второй поставленной задачи — создание препаративного метода получения 2,4-дидезокси-2,4-ди-С-метилгексозы с *D*-галактоконфигурацией.

Экспериментальная часть

ГЖХ выполнена на хроматографе ЛХМ-8-МД, колонка высотой 3 м с 3% ПНПГС на хроматоне N-AW, при программировании температуры 120—250°С, 2°/мин. ИК-спектры снимали на приборе UR-20 (ГДР) в CCl_4 , масс-спектры — на масс-спектрометре «Varian MAT CH-6» (США). Хроматомасс-спектрометрию выполняли на приборе «Varian MAT-111 GNOM» (США), колонка длиной 2 м, 3% SE-30 на хромосорбе W; спектры ПМР — на приборе BS 497 «Tesla» (ЧССР) с рабочей частотой по ядрам ^1H 100 МГц, спектры ^{13}C -ЯМР — на приборе «Bruker WP-60» (ФРГ) с рабочей частотой по ядрам ^{13}C 15,08 МГц при тотальном подавлении спин-спинового взаимодействия углерода с протонами или в условиях селективного двойного резонанса, когда отнесение линий в протонном спектре не вызывало сомнений. Колоночную хроматографию проводили на силикагеле L 100/250 мкм (ЧССР).

1,6-Ангидро-2,4-дидезокси-2-С-метил-4-идо-β-D-глюкопиранозид (V). К суспензии 1,2 г (6 ммоль) CuI в 10 мл сухого тетрагидрофурана при -30°C и перемешивании в токе аргона прибавляли 5,5 мл 1,1 М раствора MeLi в эфире (6 ммоль). Смесь перемешивали 5 мин, охлаждали до -70°C и прибавляли 0,75 г (6 ммоль) эфирата трехфтористого бора, а затем 0,43 г (3 ммоль) соединения (II) в 5 мл сухого тетрагидрофурана. Смесь нагревали медленно до -30°C и перемешивали 5 ч при этой температуре, добавляли по каплям 5 мл метанола, затем 50 мл хлороформа, промывали водой, сушили Na_2SO_4 , растворитель упаривали. После хроматографирования выделяли 0,17 г (40%) исходного вещества (V). Выход вещества (V) 0,27 г (33%), т. пл. 114—115°С (из хлороформа — гексана), $[\alpha]_D^{18} -94,4^\circ$ (с 3,0; хлороформ). Найдено, %: С 33,4; Н 3,8. $\text{C}_7\text{H}_{11}\text{O}_4$. Вычислено, %: С 33,0; Н 4,1. ПМР (CDCl_3 , δ, м.д.): 5,38 шир. с (1H, 1-H), 1,95 кв (1H, 2-H), $J_{\text{CH}_3, 2-\text{H}}$ 8 Гц), 4,02 шир. с (1H, 3-H), 4,11—4,23 м (2H, 4-H, 6- $\text{H}_{\text{экзо}}$), 4,77 д (1H, 5-H, $J_{5, 6\text{экзо}}$ 5,5 Гц), 3,60 дд (1H, 6- $\text{H}_{\text{эндо}}$, $J_{6\text{эндо}}$, $J_{6\text{экзо}}$ 7,5 Гц), 1,36 д (3H, $\text{CH}_3\text{-C2}$), 3,27 шир. с (1H, OH). ^{13}C -ЯМР (CDCl_3 , δ, м.д.): 104,9 (C1), 42,7 (C2), 76,1 (C3), 27,7 (C4), 79,3 (C5), 68,2 (C6), 17,8 ($\text{CH}_3\text{-C2}$). Масс-спектр, m/e (%): 172 (3,0), 169 (10,0), 156 (4,2), 154 (5,1), 127 (46,0), 97 (69,0), 95 (20,3), 77 (17,3), 79 (30,0), 81 (27,0), 71 (33,0), 69 (100,0).

1,6-Ангидро-2-дезокси-2,4-ди-С-метил-β-D-галактопиранозид (VI). К раствору 1,20 г (6 ммоль) кетона (III) в 50 мл абс. эфира медленно по каплям прибавляли 100 мл 0,21 М метилмагнийиодида (21 ммоль) в абс. эфире. Реакционную смесь перемешивали при 20°С в токе аргона до полного исчезновения исходного вещества (контроль с помощью ГЖХ, около 1 ч), обрабатывали раствором NH_4Cl в водном аммиаке при pH 8—9, эфирный слой отделяли, а водный экстрагировали эфиром (5 раз по 100 мл). Эфирные растворы объединяли, сушили сульфатом натрия и упаривали, остаток хроматографировали. Выход 0,97 (94%), $[\alpha]_D^{21} +26,0^\circ$ (с 2,8; хлороформ). Найдено, %: С 55,1; Н 8,2. $\text{C}_8\text{H}_{14}\text{O}_4$. Вычислено, %: С 55,2; Н 8,0. ПМР (CDCl_3 , δ, м.д.): 5,28 шир. с (1H, 1-H), 2,11 м (1H, 2-H), 3,31 шир. с (1H, 3-H), 4,08 д (1H, 5-H, $J_{5, 6\text{экзо}}$ 6 Гц), 3,61 дд (1H, 6- $\text{H}_{\text{экзо}}$, $J_{6\text{экзо}}$, $J_{6\text{эндо}}$ 7,5 Гц), 4,26 д (1H, 6- $\text{H}_{\text{эндо}}$), 1,10 д (3H, $\text{CH}_3\text{-C2}$, $J_{\text{CH}_3, 2-\text{H}}$ 8 Гц), 1,38 с (3H, $\text{CH}_3\text{-C4}$), OH, 3,79 шир. с (2H, OH). ^{13}C -ЯМР (CD_3OD , δ, м.д.): 105,3 (C1), 43,5 (C2), 77,0 (C3), 68,8 (C4), 80,1 (C5), 64,5 (C6), 16,5 ($\text{CH}_3\text{-C2}$), 27,0 ($\text{CH}_3\text{-C4}$). Масс-спектр, m/e (%): 174 (1,5, M^+), 131 (31,1), 113 (37,8), 103 (7,6), 96 (6,1), 95 (7,8), 91 (8,4), 88 (27,7), 85 (28,8), 78 (40,0), 71 (62,2), 70 (75,6), 55 (88,8), 43 (100,0).

1,6-Ангидро-2-дезокси-2,4-ди-С-метил-3,4-О-фенилборонат-β-D-галактопиранозид (VII). К раствору 0,87 г (5 ммоль) соединения (VI) в 20 мл кипящего бензола прибавили 0,63 г (5,2 ммоль) фенилборной кислоты, после упаривания остаток кристаллизовали из гексана. Выход 1,03 г (80%), т. пл. 118—119°С (из гексана), $[\alpha]_D^{18} +22,1^\circ$ (с 2,6, бензол), $[\alpha]_D^{18} -0,9^\circ$ (с 2,8; хлороформ). Найдено, %: С 63,0; Н 5,9. $\text{C}_{14}\text{H}_{17}\text{O}_5\text{B}$.

Вычислено, %: С 63,3; Н 6,2. ПМР (CDCl_3 , δ , м.д.): 5,25 шир.с (1Н, 1-Н), 2,35 кв (1Н, 2-Н, $J_{\text{СН}_3, 2-\text{H}}$ 8 Гц), 3,83—3,96 м (2Н, 3-Н, 6- $\text{H}_{\text{эпидо}}$), 4,20 дд (1Н, 5-Н, $J_{5,6\text{эпкзо}}$ 5,5 Гц, $J_{5,6\text{эпдо}}$ 1 Гц), 3,58 дд (1Н, 6- $\text{H}_{\text{эпкзо}}$, $J_{6\text{эпдо}, 6\text{эпкзо}}$ 8 Гц), 10,5 д (3Н, $\text{СН}_3\text{-C2}$), 1,62 с (3Н, $\text{СН}_3\text{-C4}$), 7,33—8,32 м (5Н, Ph). ^{13}C -ЯМР (CDCl_3 , δ , м.д.): 103,8 (C1), 40,2 (C2), 84,5 (C3), 78,2 (C4), 77,7 (C5), 64,3 (C6), 16,4 ($\text{СН}_3\text{-C2}$), 26,3 ($\text{СН}_3\text{-C4}$), 127,9; 131,9; 135,1 (Ph-B).

Масс-спектр, m/e (%): 260 (11,2, M^+), 217 (93,7), 216 (18,7), 199 (8,7), 187 (26,2), 186 (5,4), 172 (30,0), 171 (6,0), 161 (53,7), 160 (100,0), 159 (20,0), 144 (28,7), 143 (5,7), 131 (51,2), 118 (27,4), 117 (5,5), 105 (98,3), 104 (40,5) 100 (90,0), 73 (96,8), 71 (91,5), 43 (97,4).

1,6-Ангидро-2-дезоксиде-2,4-ди-С-метил-3,4-О-изопропилиден- β -D-галактопиранозид (VIII). Раствор 0,87 г (5 ммоль) диола (VI) в 10 мл абс. ацетона, содержащего 1% H_2SO_4 , перемешивали 10 ч при 20°С, нейтрализовали насыщенным водным раствором аммиака, растворитель упаривали, остаток хроматографировали. Выход 0,97 г (86%). $[\alpha]_D^{22} -27,3^\circ$ (с 0,9; хлороформ). Найдено, %: С 61,5; Н 8,7. $\text{C}_{11}\text{H}_{18}\text{O}_4$. Вычислено, %: С 61,7; Н 8,4. ПМР (CDCl_3 , δ , м.д.): 5,19 с (1Н, 1-Н), 2,16 кв (1Н, 2-Н, $J_{\text{СН}_3, 2-\text{H}}$ 7,5 Гц), 3,61 с (1Н, 3-Н), 4,00 д (1Н, 5-Н, $J_{5,6\text{эпкзо}}$ 6 Гц), 3,43—3,73 дд (1Н, 6- $\text{H}_{\text{эпкзо}}$, $J_{6\text{эпдо}, 6\text{эпкзо}}$ 7,5 Гц), 4,22 д (1Н, 6- $\text{H}_{\text{эпдо}}$), 1,07 д (3Н, $\text{СН}_3\text{-C2}$), 1,36 с (3Н, СН_3 изопропилидена), 1,52 с (6Н, $\text{СН}_3\text{-C4}$, СН_3 изопропилидена).

1,6-Ангидро-2-дезоксиде-2,4-ди-С-метил-3-О-бензоил- β -D-галактопиранозид (IX). К раствору 1,64 г (9,4 ммоль) диола (VI) в 10 мл абс. пиридина прибавляли при -40°C в течение 30 мин раствор 1,3 мл (12 ммоль) хлористого бензоила в 5 мл абс. пиридина, реакционную смесь нагревали до -20°C в течение 2 ч и оставляли при этой температуре на 10 ч, после чего температуру медленно поднимали до 20°С, добавляли 50 мл хлороформа и 50 мл воды, органический слой отделяли, промывали водой, высушивали сульфатом натрия, растворитель упаривали, остаток хроматографировали. Выход 2,34 г (90%). $[\alpha]_D^{21} -51,0^\circ$ (с 5,6; хлороформ). Найдено, %: С 64,6; Н 6,6. $\text{C}_{15}\text{H}_{18}\text{O}_5$. Вычислено, %: С 64,7; Н 6,5. ПМР (CDCl_3 , δ , м.д.): 5,27 шир.с (1Н, 1-Н), 2,15 кв (1Н, 2-Н, $J_{\text{СН}_3, 2-\text{H}}$ 7 Гц), 4,81 с (1Н, 3-Н), 4,08 д (1Н, 5-Н, $J_{5,6\text{эпкзо}}$ 5 Гц), 3,66 дд (1Н, 6- $\text{H}_{\text{эпкзо}}$, $J_{6\text{эпдо}, 6\text{эпкзо}}$ 7 Гц), 4,44 д (1Н, 6- $\text{H}_{\text{эпдо}}$), 1,17 д (3Н, $\text{СН}_3\text{-C2}$), 1,54 с (3Н, $\text{СН}_3\text{-C4}$), 2,69 шир.с (1Н, OH), 7,31—8,13 м (5Н, Ph). ^{13}C -ЯМР (CDCl_3 , δ , м.д.): 103,9 (C1), 41,0 (C2), 78,2; 78,7 (C3, C5), 68,2 (C4), 64,1 (C6), 15,7 ($\text{СН}_3\text{-C2}$), 27,8 ($\text{СН}_3\text{-C4}$), 128,6; 129,8; 130,3; 133,3 (PhCO), 166,8 (PhCO). ИК (ν , см^{-1}): 1710 (CO).

1,6-Ангидро-2,4-дидезокси-2,4-ди-С-метил-4-хлор-3-О-бензоил- β -D-гексопиранозид (X) и 1,6-ангидро-2,4-дидезокси-2-С-метил-4-хлор-3-О-бензоил- β -D-гексопиранозид (XI). К охлажденному до 5°С раствору 4,00 г (14,3 ммоль) монобензоата (IX) в 30 мл абс. пиридина и 100 мл абс. хлороформа при энергичном перемешивании прибавляли 7 мл хлористого сульфурила и нагревали до 20°С. Реакционную смесь перемешивали 2 ч до полного исчезновения исходного вещества, после чего выливали на лед. Органический слой отделяли, промывали водой, сушили сульфатом натрия, остаток хроматографировали. Выход соединения (X) 1,15 г (27%), т. пл. 136—137°С (из гексана), $[\alpha]_D^{21} -139,2^\circ$ (с 2,4; хлороформ), R_f 0,8 (хлороформ — ацетон, 9:1). Найдено, %: С 60,2; Н 5,8. $\text{C}_{15}\text{H}_{17}\text{ClO}_4$. Вычислено, %: С 60,8; Н 5,7. ПМР (C_6H_6 , δ , м.д.): 5,15 с (1Н, 1-Н), 1,72 кв (1Н, 2-Н, $J_{\text{СН}_3, 2-\text{H}}$ 7 Гц), 5,26 с (1Н, 3-Н), ~4,4 м (2Н, 5-Н, 6- $\text{H}_{\text{эпдо}}$), ~3,8 м (1Н, 6- $\text{H}_{\text{эпкзо}}$), 1,17 д (3Н, $\text{СН}_3\text{-C2}$), 1,18 с (3Н, $\text{СН}_3\text{-C4}$). ПМР (CDCl_3 , δ , м.д.): 5,27 (1-Н), 2,05 (2-Н), 5,41 (3-Н), 4,31—4,49 (5-Н, 6- $\text{H}_{\text{эпдо}}$), 3,75—4,01 (6- $\text{H}_{\text{эпкзо}}$), 1,41 ($\text{СН}_3\text{-C2}$), 1,60 ($\text{СН}_3\text{-C4}$). 7,31—8,15 (Ph). ^{13}C -ЯМР (CDCl_3 , δ , м.д.): 104,0 (C1), 40,4 (C2), 76,9 (C3), 66,9 (C4), 80,2 (C5), 64,6 (C6), 16,3 ($\text{СН}_3\text{-C2}$), 24,9 ($\text{СН}_3\text{-C4}$), 128,9; 129,6; 130,0; 133,6 (PhCO), 165,2 (PhCO). ИК (ν , см^{-1}): 1710 (CO).

Масс-спектр, m/e (%): 298 (0,46, M^+), 296 (1,4, M^+), 261 (7,1), 259 (3,8), 250 (5,1), 193 (15,2), 176 (3,5), 175 (3,5), 174 (9,5), 162 (5,3), 148 (13,6), 146 (33,3), 129 (10,7), 111 (15,7), 106 (36,5), 105 (100,0), 93 (16,1), 77 (95,4).

Выход соединения (XI) 2,57 г (54%), т. пл. 91–92° С (из гексана), $[\alpha]_D^{21} -271,2^\circ$ (с 2,1; хлороформ), R_f 0,9 (хлороформ – ацетон, 9:1). Найдено, %: С 54,2; Н 4,5. $C_{15}H_{16}Cl_2O_4$. Вычислено, %: С 54,4; Н 4,8. ПМР (C_6H_6 , δ , м.д.): 5,13 с (1 Н, 1-Н), 1,73 кв (1 Н, 2-Н, $J_{CH_3, 2-H}$ 7 Гц), 6,02 с (1 Н, 3-Н), 4,27 д (1 Н, 5-Н, $J_{5,6 \text{ экзо}}$ 5 Гц), 3,39 с (2 Н, $ClCH_2-C_4$), 3,45 м (1 Н, 6-Н_{экзо}), 3,94 д (1 Н, 6-Н_{эндо}, $J_{6 \text{ эндо}, 6 \text{ экзо}}$ 8 Гц), 1,14 д (3 Н, CH_3-C_2). ПМР ($CDCl_3$, δ , м.д.): 5,23 (1-Н), 1,98 (2-Н), 5,34 (3-Н), 4,61 (5-Н), 3,79 (6-Н_{экзо}), 3,84 ($ClCH_2-C_4$), 4,32 (6-Н_{эндо}), 1,34 (CH_3-C_2), 7,26–8,05 (Ph). ^{13}C -ЯМР ($CDCl_3$, δ , м.д.): 104,1 (C1), 40,5 (C2), 75,5 (C3), 69,0 (C4), 77,6 (C5), 64,8 (C6), 16,1 (CH_3-C_2), 48,9 ($ClCH_2-C_4$), 128,8; 129,6; 130,0; 133,6 (PhCO), 164,9 (PhCO), ИК (ν , cm^{-1}): 710 (CO).

Масс-спектр, m/e (%): 334 (0,5, M^+), 332 (3,3), 330 (5,0, M^+), 297 (12,2), 295 (36,6), 260 (2,3), 223 (10,0), 211 (10,0), 210 (7,7), 209 (13,3), 193 (55,5), 182 (25,5), 180 (33,3), 163 (18,8), 162 (27,7), 127 (30,0), 106 (98,0), 105 (100,0), 104 (38,8), 79 (38,8), 77 (95,0).

1,6-Ангидро-2,4-дидезокси-2,4-ди-С-метил-3-О - бензоил- β -D-глюкопиранозид (XIX). а) Соединение (X) (0,30 г, 1 ммоль) подвергли гидрогенолизу в метаноле при небольшом избыточном давлении водорода над никелем Ренея при 20° С до полного исчезновения исходного вещества (контроль с помощью ГЖХ), катализатор отделяли, промывали на фильтре хлороформом, фильтрат упаривали. Выход 0,25 г (95%), т. пл. 71–72° С (из гептана), $[\alpha]_D^{20} -73,9^\circ$ (с 1,2; хлороформ). Найдено, %: С 68,3; Н 6,2. $C_{15}H_{18}O_4$. Вычислено, %: С 68,7; Н 6,9. ПМР (CCl_4 , δ , м.д.): 5,18 с (1 Н, 1-Н), 1,85 кв (1 Н, 2-Н, $J_{CH_3, 2-H}$ 7 Гц), 4,60 с (1 Н, 3-Н), 1,95 кв (1 Н, 4-Н, $J_{CH_3, 4-H}$ 7 Гц), 4,11 д (1 Н, 5-Н, $J_{5,6 \text{ экзо}}$ 5,5 Гц), 3,73 дд (1 Н, 6-Н_{экзо}, $J_{6 \text{ эндо}, 5 \text{ экзо}}$ 6,5 Гц), 4,19 д (1 Н, 6-Н_{эндо}), 1,18 д (3 Н, CH_3-C_2), 1,32 д (3 Н, CH_3-C_4), 7,27–8,05 м (5 Н, Ph). ^{13}C -ЯМР (CCl_4 , δ , м.д.): 103,5 (C1), 39,3; 38,2 (C2, C4), 75,9 (C3, C5), 67,5 (C6), 16,0 (CH_3-C_2), 18,3 (CH_3-C_4), 128,2; 129,6; 131,0; 132,3 (PhCO), 164,7 (PhCO).

Гидрогенолизом соединения (XI) в аналогичных условиях также синтезировано производное (XIX) с выходом 94%.

б) Соединение (X) (0,30 г, 1 ммоль) подвергали гидрогенолизу в метаноле при небольшом избыточном давлении водорода над 10% Pd/C при 40° С до полного исчезновения исходного вещества, катализатор отфильтровывали, осадок промывали хлороформом, фильтрат упаривали. Выход 0,24 г (90%). Вещества, полученные по методам а и б, идентичны при сравнении их физико-химических свойств.

Гидрогенолизом соединения (XI) в аналогичных условиях также синтезировано производное (XIX) с выходом 92%.

Метил-2,4-дидезокси-2,4-ди-С-метил-3-О - бензоил- α -D-глюкопиранозид (XX). Нагревали 0,26 г (1 ммоль) вещества (XIX) в 10 мл 0,1 н. метанольной HCl 4 ч при 105° С, нейтрализовали насыщенным водным раствором аммиака, осадок отделяли, фильтрат упаривали, остаток хроматографировали. Выход 0,20 г (68%). $[\alpha]_D^{19} +120,8^\circ$ (с 1,8; хлороформ). Найдено, %: С 65,2; Н 7,7. $C_{16}H_{22}O_5$. Вычислено, %: С 65,3; Н 7,5. ПМР (CCl_4 , δ , м.д.): 4,62 д (1 Н, 1-Н, $J_{1,2}$ 3 Гц), 1,95 м (2 Н, 2-Н, 4-Н), 5,08 с (1 Н, 3-Н, $J_{3,2}=J_{3,4}$ 10 Гц), 3,53–3,71 м (3 Н, 5-Н, 6-Н_{экзо}, 6-Н_{эндо}), 0,89; 0,91 2 д (6 Н, CH_3-C_2 , CH_3-C_4 , $J_{CH_3, 2-H}$ 7 Гц, $J_{CH_3, 4-H}$ 7 Гц), 3,41 с (3 Н, OCH₃), 2,49 шир. с (1 Н, OH), 7,34–8,09 м (5 Н, Ph). ^{13}C -ЯМР ($CDCl_3$, δ , м.д.): 102,3 (C1), 40,8 (C2), 76,6 (C3), 37,3 (C4), 73,5 (C5), 63,1 (C6), 12,9 (CH_3-C_2 , CH_3-C_4), 55,1 (OCH₃), 128,5; 129,8; 130,3; 133,1 (PhCO), 166,6 (PhCO).

Метил-2,4-дидезокси-2,4-ди-С-метил-3-О-бензоил-6-О-ацетил- α -D-глюкопиранозид (XXI). К 0,20 г (7 ммоль) соединения (XX) прибавляли 0,5 мл абс. пиридина и 0,5 мл As_2O_3 , оставляли при 20° С на 10 ч. Непрореагировавший As_2O_3 разлагали метанолом, растворители упаривали в вакууме, остаток хроматографировали. Выход 0,23 г (95%), $[\alpha]_D^{19} +134,1^\circ$ (с 1,0; хлороформ). Найдено, %: С 64,1; Н 7,3. $C_{18}H_{24}O_6$. Вычислено, %: С 64,3; Н 7,1. ПМР ($CDCl_3$, δ , м.д.): 4,71 д (1Н, 1-Н, $J_{1,2}$ 3,5 Гц), 1,68–2,22 м (2Н, 2-Н, 4-Н), 5,18 т (1Н, 3-Н, $J_{3,2}=J_{3,4}$ 10,5 Гц), 3,77 м (1Н, 5-Н), 4,24–4,36 м (2Н, 6-Н_{эндо}, 6-Н_{экзо}), 0,91, 0,94 2д (6Н, CH_3-C2 , CH_3-C4 , $J_{CH_3, 2-Н}$ 7 Гц, $J_{CH_3, 4-Н}$ 7 Гц), 2,14 с (3Н, $OCOCH_3$), 3,38 с (3Н, OCH_3), 7,22–8,19 м (5Н, Ph). ^{13}C -ЯМР ($CDCl_3$, δ , м.д.): 102,2 (C1), 40,7 (C2), 76,4 (C3), 37,7 (C4), 71,1 (C5), 64,6 (C6), 12,9 (CH_3-C2 , CH_3-C4), 20,9 (CH_3CO), 55,1 (OCH_3), 128,5; 129,8; 130,2; 133,1 ($PhCO$), 166,7 ($PhCO$), 171,0 (CH_3CO).

1,6-Ангидро-2-дезокси-2-С-метил-3-О-метил-4-О-бензил- β -D-глюкопиранозид (XVI). К раствору 2,50 г (10 ммоль) соединения (II) в 4 мл ДМФА прибавляли при перемешивании 4,56 г (2 мл, 32 ммоль) иодистого метила, а затем 2,32 г (10 ммоль) Ag_2O и выдерживали 12 ч. Реакционную смесь обрабатывали 20 мл хлороформа, осадок отделяли, фильтрат упаривали. Выход 0,24 г (91%), $[\alpha]_D^{19} -31,3^\circ$ (с 4,6; хлороформ). Найдено, %: С 68,7; Н 7,2. $C_{15}H_{20}O_4$. Вычислено, %: С 68,2; Н 7,6. ПМР ($CDCl_3$, δ , м.д.): 5,24 с (1Н, 1-Н), 1,86 шир. кв (1Н, 2-Н, $J_{CH_3, 2-Н}$ 7,5 Гц), 3,09 квинтет (1Н, 3-Н, $J_{3,1}=J_{3,2}=J_{3,4}=J_{3,5} \sim 1,5$ Гц), 3,32 шир. с (1Н, 4-Н), 4,51 д (1Н, 5-Н, $J_{5,6экзо}$ 6 Гц, $J_{5,6эндо}$ 1 Гц), 3,57 дд (1Н, 6-Н_{экзо}, $J_{6эндо, 6экзо}$ 7 Гц), 3,94 дд (1Н, 6-Н_{эндо}), 1,07 д (3Н, CH_3-C2), 3,31 с (3Н, OCH_3), 4,61 с (2Н, CH_2Ph), $\sim 7,35$ м (5Н, CH_2Ph). ^{13}C -ЯМР ($CDCl_3$, δ , м.д.): 101,6 (C1), 34,8 (C2), 79,2 (C3), 75,5 (C4), 71,3 (C5), 62,4 (C6), 13,8 (CH_3-C2), 54,9 (OCH_3), 68,7 (CH_2Ph), 125,3; 125,4; 126,2; 136,3 ($PhCH_2$).

1,6-Ангидро-2-дезокси-2-С-метил-3-О-метил- β -D-глюкопиранозид (XVII). Раствор 1,30 г (7,5 ммоль) соединения (XVI) в 30 мл метанола гидрировали над никелем Ренея при небольшом избыточном давлении водорода до полного удаления бензильной группы (контроль с помощью ТСХ) при 20° С, катализатор отделяли, промывали хлороформом, фильтрат упаривали, остаток хроматографировали. Выход 0,79 г (92%), т.пл. 73,5–75,0° С (из хлороформа – гексана), $[\alpha]_D^{19} -50,3^\circ$ (с 1,1; хлороформ). Найдено, %: С 55,6; Н 8,4. $C_8H_{11}O_4$. Вычислено, %: С 55,2; Н 8,0. ПМР ($CDCl_3$, δ , м.д.): 5,26 шир. с (1Н, 1-Н), 1,90 шир. кв (1Н, 2-Н, $J_{CH_3, 2-Н}$ 7,5 Гц), 3,05 квинтет (1Н, 3-Н, $J_{3,1}=J_{3,2}=J_{3,4}=J_{3,5} \sim 1,5$ Гц), 3,66 шир. с (1Н, 4-Н), 4,44 д (1Н, 5-Н, $J_{5,6экзо}$ 5,5 Гц, $J_{5,6эндо}$ 1,5 Гц), 3,72 дд (1Н, 6-Н_{экзо}, $J_{6эндо, 6экзо}$ 7 Гц), 4,10 дд (1Н, 6-Н_{эндо}), 1,12 д (3Н, CH_3-C2), 2,94 шир. с (1Н, OH), 3,28 с (3Н, OCH_3). ^{13}C -ЯМР ($CDCl_3$, δ , м.д.): 101,9 (C1), 34,8 (C2), 81,1 (C3), 68,0 (C4), 74,1 (C5), 62,3 (C6), 14,3 (CH_3-C2), 55,0 (OCH_3).

1,6-Ангидро-2-дезокси-2-С-метил-3-О-метил- β -D-ксилопираноз-3-улоза (XVIII). Тщательно высушенный над P_2O_5 в вакууме CrO_3 (12,00 г, 12 ммоль) прибавляли к непрерывно перемешиваемому раствору 9,49 г (12 ммоль) абс. пиридина в 150 мл абс. CH_2Cl_2 . Смесь перемешивали в атмосфере аргона без доступа влаги 15 мин при 20° С, затем прибавляли 1,74 г (10 ммоль) соединения (XVII) в 10 мл абс. CH_2Cl_2 и перемешивали еще 15 мин. Раствор декантировали с осадка, упаривали в вакууме. Остаток экстрагировали эфиром (5 раз по 20 мл). Объединенные эфирные растворы сушили сульфатом натрия и упаривали, остаток возгоняли при 25° С/3 мм рт. ст. Выход 1,38 г (80%), т.пл. 57–58° С, $[\alpha]_D^{19} +11,1^\circ$ (с 2,6; хлороформ). Найдено, %: С 56,0; Н 7,2. $C_8H_{12}O_4$. Вычислено, %: С 55,8; Н 6,9. ПМР ($CDCl_3$, δ , м.д.): 5,31 с (1Н, 1-Н), 1,80 м (1Н, 2-Н, $J_{CH_3, 2-Н}$ 7 Гц, $J_{2,3}$ 8 Гц), 3,60 д (1Н, 3-Н), 4,60 дд (1Н, 5-Н, $J_{5,6экзо}$ 5,5 Гц,

$J_{5,6,7,8,9,10}$ 1 Гц), 3,65 дд (1H, 6-H_{эксз}, $J_{6,7,8,9,10}$ 7 Гц), 3,90 дд (1H, 6-H_{эндо}), 1,26 д (3H, CH₃-C2), 3,47 с (3H, OCH₃). ¹³C-ЯМР (CDCl₃, δ, м.д.): 103,8 (C1), 39,8 (C2), 82,8 (C3), 205,0 (C4), 76,4 (C5), 65,3 (C6), 14,0 (CH₃-C2), 50,7 (OCH₃).

1,6-Ангидро-2,4-дидезокси-2-С-метил-3-О-метил-4-метил-β-D-глюкопиранозид (XV). К перемешиваемой суспензии 3,58 г (10 ммоль) Ph₃PCH₃Br в абс. толуоле добавляли по каплям 15 мл 0,66 М раствора бутиллития в гексане и перемешивали 30 мин при 20°С. Затем поднимали температуру до 95°С и прибавляли раствор 0,5 г (3 ммоль) соединения (XVIII) в 10 мл абс. толуола в течение 5 мин. Смесь перемешивали 10 мин при 95°С, нагревание прекращали и перемешивали еще 15 мин, добавляли по каплям абс. ацетон до исчезновения желтой окраски избытка метилентрифенилфосфорана. Через 15 мин суспензию фильтровали через целит, осадок промывали бензолом и фильтрат упаривали в вакууме, остаток хроматографировали. Выход 0,35 г (71%), $[\alpha]_D^{22} -44,7^\circ$ (с 4,6; хлороформ). Найдено, %: С 62,9; Н 8,0. C₉H₁₄O₅. Вычислено, %: С 63,4; Н 8,2. ПМР (CCl₄, δ, м.д.): 5,07 шир.с (1H, 1-H), 2,01 кв (1H, 2-H, $J_{CH_2, 2-H}$ 8 Гц), 3,22 шир. с (1H, 3-H), 4,50 д (1H, 5-H, $J_{5,6,7,8,9,10}$ 5 Гц), 3,59 дд (1H, 6-H_{эксз}, $J_{6,7,8,9,10}$ 7 Гц), 3,89 д (1H, 6-H_{эндо}), 0,89 д (3H, CH₃-C2), 3,14 с (3H, OCH₃), 4,92 д (1H, CH₂-C4, $J_{2,4}$ 1 Гц), 5,12 д (1H, CH₂-C4). ¹³C-ЯМР (CDCl₃, δ, м.д.): 103,9 (C1), 42,2 (C2), 83,2 (C3), 139,8 (C4), 77,1 (C5), 67,5 (C6), 14,7 (CH₃-C2), 56,2 (OCH₃), 117,3 (CH₂-C4).

1,6-Ангидро-2,4-дидезокси-2,4-ди-С-метил-3-О-метил-β-D-глюкопиранозид (XXII). а) Раствор 0,17 г (1 ммоль) соединения (XV) в 10 мл метанола гидрировали над никелем Ренея при небольшом избыточном давлении водорода и 20°С до полного исчезновения исходного вещества (контроль с помощью ГЖХ). Катализатор отфильтровывали, промывали хлороформом, фильтрат упаривали, остаток хроматографировали. Выход 0,16 г (92%), $[\alpha]_D^{19} -63,2^\circ$ (с 5,6; хлороформ). Найдено, %: С 62,3; Н 9,7. C₉H₁₆O₅. Вычислено, %: С 62,7; Н 9,5. ПМР (CDCl₃, δ, м.д.): 5,21 шир.с (1H, 1-H), 1,87 м (2H, 2-H, 4-H), 2,80 квинтет (1H, 3-H, $J_{3,1}=J_{3,2}=J_{3,4}=J_{3,5} \sim 1,5$ Гц), 4,18 д (1H, 5-H, $J_{5,6,7,8,9,10}$ 5,5 Гц), 3,67 дд (1H, 6-H_{эксз}, $J_{6,7,8,9,10}$ 6,5 Гц), 4,06 дд (1H, 6-H_{эндо}, $J_{6,7,8,9,10}$ 1 Гц), 1,07 д (3H, CH₃-C2, $J_{CH_3, 2-H}$ 8 Гц), 1,22 д (3H, CH₃-C4, $J_{CH_3, 4-H}$ 8 Гц), 3,27 с (3H, OCH₃). ¹³C-ЯМР (CDCl₃, δ, м.д.): 104,2 (C1), 37,2 (C2), C4, 84,5 (C3), 76,6 (C5), 67,6 (C6), 16,2 (CH₃-C2), 19,0 (CH₃-C4), 56,9 (OCH₃).

Масс-спектр, m/e (%): 172 (5,0, M⁺), 142 (3,7), 141 (6,2), 140 (10,6), 126 (17,5), 112 (23,1), 111 (63,2), 105 (20,6), 104 (60,1), 103 (100,0), 95 (58,3), 85 (51,4), 83 (41,8), 72 (84,2), 71 (87,8), 45 (62,5).

б) Гидрирование 0,17 г (1 ммоль) соединения (XV) над 10% Pd/C велось описанным выше способом при 40°С. Выход смеси соединений (XXII) и (XXIV) 0,164 г (94%) в соотношении 5,3:1 соответственно (по данным ГЖХ).

Масс-спектр соединения (XXIV), m/e (%): 172 (5,2, M⁺), 142 (2,6), 141 (4,2), 140 (6,6), 126 (16,1), 112 (20,2), 111 (46,1), 105 (25,0), 104 (41,4), 103 (100,0), 95 (49,1), 85 (56,3), 83 (58,2), 72 (89,4), 71 (91,3), 45 (81,4).

1,6-Ангидро-2,4-дидезокси-2,4-ди-С-метил-β-D-глюкопиранозид (XXIII). К раствору 0,10 г (0,4 ммоль) соединения (XIX) в 7 мл абс. метанола прибавляли 4 мл 1 н. метанольного метилата натрия в метаноле и выдерживали 24 ч при 20°С, обрабатывали твердой CO₂, выливали в воду, вещество экстрагировали хлороформом (5 раз по 10 мл), объединенный экстракт промывали водой, сушили сульфатом натрия, растворитель упаривали, остаток хроматографировали. Выход 0,05 г (71%), $[\alpha]_D^{18} -54,2^\circ$ (с 1,1; хлороформ). Найдено, %: С 61,2; Н 9,2. C₈H₁₄O₅. Вычислено, %: С 61,0; Н 9,0. ПМР (CDCl₃, δ, м.д.): 5,31 шир.с (1H, 1-H), 1,85 кв (2H, 2-H, 4-H, $J_{CH_2, 2-H}=J_{CH_2, 4-H}$ 7,5 Гц), 3,34 шир.с (1H, 3-H), 4,24 д (1H, 5-H, $J_{5,6,7,8,9,10}$ 5 Гц), 3,69 дд (1H, 6-H_{эксз}, $J_{6,7,8,9,10}$ 7 Гц), 4,15 д (1H, 6-H_{эндо}), 1,08 д (3H,

CH₃-C2), 1,21 д (3H, CH₃-C4), 2,55 шир.с (1H, OH). ¹³C-ЯМР (CDCl₃, δ, м.д.): 104,8 (C1), 40,75; 42,7 (C2, C4), 75,1 (C3), 77,2 (C5), 68,2 (C6), 16,4 (CH₃-C2), 18,6 (CH₃-C4).

Метилирование соединения (XXIII). Перемешивали 0,05 г (0,3 ммоль) соединения (XXIII) в 2 мл иодистого метила с 0,5 г Ag₂O в течение 24 ч при 20° С, обрабатывали хлороформом, осадок отфильтровали, растворитель упарили. Выход 0,04 г (74%). Полученный продукт идентичен по всем физико-химическим характеристикам соединению (XXII), полученному ранее при гидрировании метиленового производного (XV) над никелем Реция.

1,6-Ангидро-2,4-дидезокси-2-С-метил-4-хлор-4-хлорметил-3-О-метил-β-D-гексапиранозид (XII). К охлажденному до 5° С раствору 0,50 г (3 ммоль) вещества (XV) в 4 мл пиридина и 25 мл CHCl₃ при энергичном перемешивании прибавляли 1 мл хлористого сульфурила и перемешивали 30 мин при 5° С до полного исчезновения исходного вещества (контроль с помощью ТСХ), выливали на лед, органический слой отделяли, промывали водой, сушили сульфатом натрия, растворитель упарили. Выход 0,63 г (90%), [α]_D²¹ -102,2° (с 1,4; хлороформ). Найдено, %: С 44,3; Н 5,4. С₉H₁₄Cl₂O₅. Вычислено, %: С 44,8; Н 5,8. ПМР (CDCl₃, δ, м.д.): 5,32 шир.с (1H, 1-H), 1,97 м (1H, 2-H), 3,38 д (1H, 3-H), 4,47 д (1H, 5-H, J_{5,6экзо} 6 Гц), 3,65 дд (1H, 6-H_{экзо}, J_{6экзо, 6эндо} 8 Гц), 4,10 д (1H, 6-H_{эндо}), 1,24 д (3H, CH₃-C2, J_{CH₃, 2-H} 7,5 Гц), 3,25 с (3H, OCH₃), 3,88 с (2H, ClCH₂-C4). ¹³C-ЯМР (CCl₄, δ, м.д.): 103,7 (C1), 36,6 (C2), 84,3 (C3), 69,7 (C4), 77,4 (C5), 64,0 (C6), 16,8 (CH₃-C2), 49,2 (ClCH₂-C4), 57,6 (OCH₃).

При гидрировании соединения (XII) над Ni/Re в метаноле при комнатной температуре получено соединение (XXII). Выход 0,45 г (93%).

ЛИТЕРАТУРА

1. Hanessian S., Rancourt G. (1977) *Pure and Appl. Chem.*, **49**, 1201—1214.
2. Шмырина А. Я., Пашков А. С., Свиридов А. Ф., Чижев О. С., Кочетков Н. К. (1977) *Биоорган. химия*, **3**, 1349—1353.
3. Maruyama K., Yamamoto Y. (1970) *J. Amer. Chem. Soc.*, **99**, 8068—8070.
4. Пашков А. С., Шмырина А. Я., Свиридов А. Ф., Арифходжаев Х. А., Чижев О. С. (1977) *Биоорган. химия*, **3**, 1503—1511.
5. Williams J. M., Richardson A. C. (1967) *Tetrahedron*, **23**, 1369—1378.
6. Bragg R. D., Jones J. K. M., Turner J. C. (1959) *Can. J. Chem.*, **37**, 1412—1416.
7. Ионин Б. И., Ершов Б. А. (1967) ЯМР-спектроскопия в органической химии, с. 212, «Химия», Л.
8. Buncl E. (1970) *Chem. Revs.*, **70**, 323—337.
9. Lomas J. S., Sagatys D. S., Dudois J. E. (1974) *Tetrahedron Lett.*, 599—602.
10. Mooradian A., Cloke J. B. (1946) *J. Amer. Chem. Soc.*, **68**, 785—789.
11. Purdie T., Irvine J. C. (1904) *J. Chem. Soc.*, **85**, 1048—1070.

Поступила в редакцию
12.II.1980

SYNTHESIS OF SOME DERIVATIVES OF 2,4-DIDEOXY-2,4-DI-C-METHYL-D-GLUCOPYRANOSE

SVIRIDOV A. F., SHMYRINA A. Ya., CHIZHOV O. S., SHASHKOV A. S.,
KOCHETKOV N. K.

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

Starting from 1,6-anhydro-2-deoxy-2-C-methyl-4-O-benzoyl-β-D-glucopyranose some derivatives of 2,4-dideoxy-2,4-di-C-methyl-D-glucopyranose are synthesized, the intermediates in the synthesis of the 14-membered macrolide antibiotics.