



УДК 547.458.07+576.851.49.097.1

СИНТЕЗ БАКТЕРИАЛЬНЫХ АНТИГЕНОВ И ИХ ФРАГМЕНТОВ  
12. СИНТЕЗ И СПЕКТРЫ  $^{13}\text{C}$ -ЯМР ДИ- И ТРИСАХАРИДНЫХ ФРАГМЕНТОВ  
О-АНТИГЕНОВ SALMONELLA СЕРОГРУПП А, В И  $\text{D}_1$  \*

Торгов В. И., Шибанов В. Н., Шашков А. С.,  
Кочетков Н. К.

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

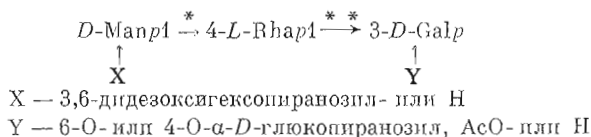
Осуществлен синтез олигосахаридов Rha  $\rho\alpha 1 \rightarrow 3\text{Gal } p$ , Rha  $\rho\beta 1 \rightarrow 3\text{Gal } p$ , Man  $\rho\alpha 1 \rightarrow 4\text{Rha } \rho\alpha 1 \rightarrow 3\text{Gal } p$ , Man  $\rho\alpha 1 \rightarrow 4\text{Rha } \rho\beta 1 \rightarrow 3\text{Gal } p$  — фрагментов основной цепи О-антигенных полисахаридов Salmonella серологических групп А,  $\text{D}_1$  и В (в последнем случае получены производные, соответствующие двум альтернативным структурам полисахаридов, обсуждавшимся в литературе), а также трисахарида Rha  $\rho\alpha 1 \rightarrow 3\text{Gal } \rho 6 \leftarrow 1\alpha\text{Glc } p$  фрагмента О-специфических полисахаридов, обладающих специфичностью факторов 1 и 19. Предложено использовать в синтезе олигосахаридов с 1 $\rightarrow$ 3-гликозилгалактозной связью два новых производных D-галактопиранозы со свободной гидроксильной группой при  $\text{C}_{(3)}$ : 2,4,6-Bzl $_3$ D-Gal  $\rho\beta 1$ -Bzl и 2,4-Bzl $_2$ -6-Bz-D-Gal  $\rho\beta$ -Bzl. Недавно предложенный метод синтеза  $\beta$ -рамнозидов распространен на дисахаридные гликозилирующие агенты. Структура полученных олигосахаридов доказана с использованием методов метилирования, окисления хромовым ангидридом и спектроскопии  $^{13}\text{C}$ -ЯМР.

Основные цепи близкородственных по структуре О-антигенных полисахаридов Salmonella серологических групп А, В, D, E построены из повторяющихся маннозил-рамнозил-галактозных звеньев, причем разные представители О-антигенов содержат различные заместители при остатках маннозы и галактозы, а также различные типы связей между моносахаридными звеньями основной цепи [2]. Биосинтез этих полимеров включает в себя сборку повторяющегося звена основной цепи на полипренилфосфатном акцепторе (в качестве инициатора роста цепи неизменно выступает остаток D-галактозы) и последующую полимеризацию повторяющихся звеньев. Введение заместителей в основную цепь полисахарида может происходить как при сборке повторяющегося звена, так и после завершения полимеризации.

Многообразие структур О-антигенных полисахаридов обусловлено различной специфичностью ферментативных реакций, протекающих на всех этапах биосинтеза. Если сосредоточить свое внимание только на сборке повторяющегося звена, то структуры повторяющихся звеньев всех рас-

\* Сообщение 11 см. [1].

смагриваемых О-антигенных полисахаридов можно разделить на три класса:



Т а б л и ц а 1

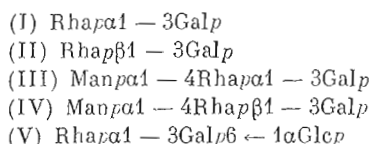
Класс	Конфигурация связи	
	*	**
(a)	$\beta$	$\alpha$
(б)	$\alpha$	$\alpha$
(в)	$\alpha$	$\beta$

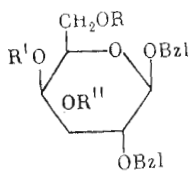
В классе (а) маннозилрамнозная связь имеет  $\beta$ -, а рамнозилгалактозная —  $\alpha$ -конфигурацию. К этому классу относятся повторяющиеся звенья О-антигенных полисахаридов *Salmonella* серологических групп D<sub>2</sub> и E<sub>1</sub>—E<sub>4</sub>. Класс (б), содержащий обе гликозидные связи  $\alpha$ -конфигурации, характерен для полисахаридов серологических групп А и D<sub>1</sub>.

Вопрос о том, встречаются ли в природе О-антигены, относящиеся к классу (в) с  $\beta$ -рамнозилгалактозной связью, остается открытым вследствие противоречивых данных, имеющих в литературе относительно строения О-антигенов серологической группы В. На основании изменения оптического вращения при частичном гидролизе О-антигенов из *S. typhimurium* [3, 4] и *S. bredeney* [5] им была приписана структура, отвечающая классу (в). Однако в более поздней работе Кита и Никаидо [6] на основании оптического вращения пента- и гексасахаридных фрагментов и скорости кислотного гидролиза рамнозидной связи в О-антигене из *S. typhimurium* приписали остатку L-рамнозы в последнем  $\alpha$ -конфигурацию, отвечающую классу (б).

В рамках проводимых в лаборатории химии углеводов ИОХ АН СССР исследований по синтезу фрагментов бактериальных антигенов основное внимание было уделено получению олигосахаридов, отвечающих фрагментам структуры класса (а). Были проведены также синтезы дисахарида (I) — общего элемента структуры (а) и (б) [7, 8]; трисахарида (III) (X=Y=H) [8,9], отвечающего структуре класса (б), и тетрасахарида (X=H, Y=6-O- $\alpha$ -D-глюкопиранозил) [10]. Синтез фрагментов, отвечающих классу (в), не описан. В настоящей работе мы сообщаем о синтезе дисахарида (II) и трисахарида (IV), относящихся к этому классу, а также новых синтезах аналогичных фрагментов (I), (III) класса (б). Можно надеяться, что после превращения этих олигосахаридов в полипре-нилпирофосфатолигосахариды [11] и исследования способности последних служить субстратами для ферментов биосинтеза О-антигенных полисахаридов независимым путем будет решен вопрос о конфигурации остатка рамнозы в полисахаридах *Salmonella* группы В.

Иммунохимическое исследование олигосахаридов (I) — (IV) также представляет значительный интерес как для решения этой проблемы, так и для выяснения значения аномальной конфигурации остатка рамнозы для его взаимодействия с антителами различной специфичности. В связи с этими исследованиями мы провели также синтез трисахарида (V).





- (VI) R = Bzl, R' = R'' = H  
 (VII) R = Bzl, R' = H, R'' = OTos  
 (VIII) R = R' = Bzl, R'' = OTos  
 (IX) R = R' = Bzl, R'' = H  
 (X) R = R'' = H, R' = Bzl  
 (XI) R = Bz, R' = Bzl, R'' = H

Для синтеза олигосахаридов с 1→3-гликозилгалактозной связью ранее были использованы легкодоступные алкилиденовые производные галактозы: 1,2:5,6-ди-О-изопропилиден- $\alpha$ -D-галактофураноза [9, 12] и 1,2-О-изопропилиден-4,6-О-этилиден- $\alpha$ -D-галактопираноза [8, 13]. Такой подход приводит с высоким выходом к целевым олигосахаридам, однако в случае синтеза олигосахаридов, содержащих 3,6-дидезоксисахара, применение алкилиденовых производных нежелательно, так как при удалении этих защитных групп возможно расщепление 3,6-дидезоксигексозидной связи. В связи с этим представляет интерес исследование иных защищенных производных галактозы со свободной гидроксильной группой при C<sub>(3)</sub>. В данной работе мы описываем синтез и гликозилирование двух новых соединений этого типа: бензил-2,4,6-три-О-бензил- $\beta$ -D-галактопиранозид (IX) и бензил-2,4-ди-О-бензил-6-О-бензоил- $\beta$ -D-галактопиранозид (XI).

Избирательное тозиллирование бензил-2,6-ди-О-бензил- $\beta$ -D-галактопиранозид (VI) [14] избытком *n*-толуолсульфохлорида в пиридине привело к кристаллическому 3-О-тозилату (VII) с выходом 60%. Бензилирование последнего бромистым бензолом в присутствии Ag<sub>2</sub>O и молекулярных сит 4 Å дало бензил-2,4,6-три-О-бензил-3-О-тозил- $\beta$ -D-галактопиранозид (VIII) с выходом 70%. После удаления тозильной группы обработкой 1,5 М метилатом натрия в смеси метанол — диоксан [15] выделено сиропообразное тетрабензильное производное (IX) с выходом 88%. Его строение подтверждено метилированием с последующим удалением бензильных групп, восстановлением NaB<sup>2</sup>H<sub>4</sub>, ацетилизацией и идентификацией ацетата [1-<sup>2</sup>H<sub>1</sub>]-3-О-метилдальцитата в качестве единственного продукта методом хромато-масс-спектрометрии [16].

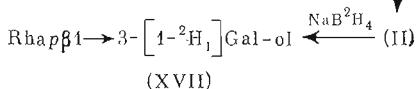
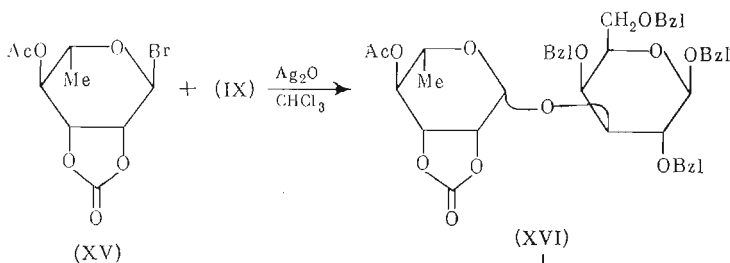
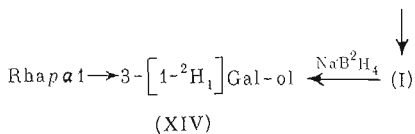
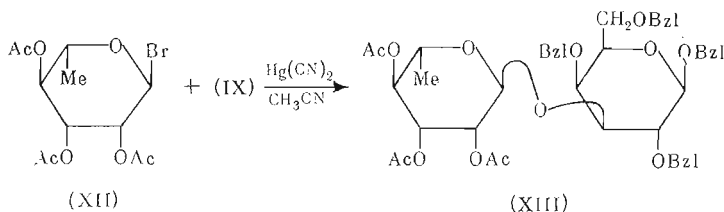
Синтез галактозида (XI) осуществлен избирательным бензоилированием бензил-2,4-ди-О-бензил- $\beta$ -D-галактопиранозид (X) [17] с выходом 80%. Метилирование эфира (XI) подистым метилом в присутствии Ag<sub>2</sub>O с последующим омылением, гидрогенолизом, восстановлением NaB<sup>2</sup>H<sub>4</sub> и ацетилизацией дало в качестве единственного продукта ацетат [1-<sup>2</sup>H<sub>1</sub>]-3-О-метилдальцитата, идентифицированного хромато-масс-спектрометрически.

Для синтеза дисахаридов (I) и (II) было проведено гликозилирование галактозида (IX), в первом случае ацетобромрамнозой (XII), а во втором — 2,3-О-циклокарбонил-4-О-ацетил- $\alpha$ -L-рамнопиранозилбромидом (XV), ранее использованным для синтеза  $\beta$ -рамнозидов [18].

При гликозилировании галактозида (IX) бромидом (XII) в условиях Гельфериха [8] получено с выходом 90% дисахаридное производное (XIII), строение которого подтверждено данными спектра <sup>1</sup>H-ЯМР и элементного анализа. Последующее удаление защитных групп привело к дисахариду (I), который выделен в кристаллическом виде с выходом 65%.

Гликозилированием галактозида (IX) бромидом (XV) в хлороформе в присутствии Ag<sub>2</sub>O и молекулярных сит 4 Å синтезировано дисахаридное производное (XVI) с выходом 80%. Его строение также подтверждено данными спектра <sup>1</sup>H-ЯМР и элементного анализа. ИК-спектр соединения (XVI) характеризуется интенсивной полосой поглощения при 1830 см<sup>-1</sup> (циклокарбонат). После удаления защитных групп свободный дисахарид (II) был получен в кристаллическом виде с выходом 52%.

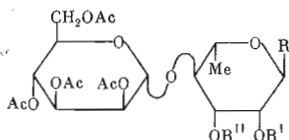
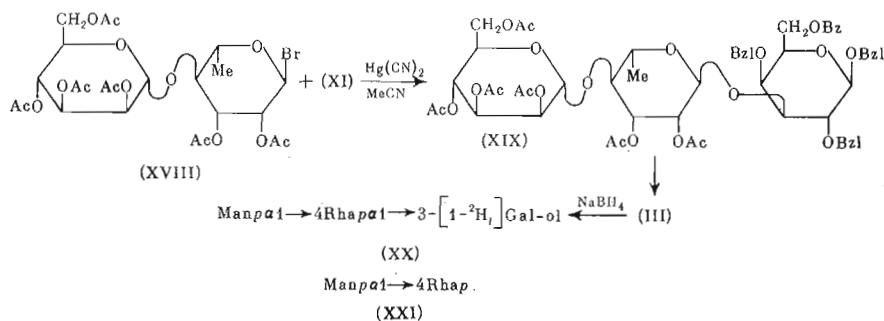
Дисахариды (I) и (II) были гомогенны при ионообменной хроматографии в боратном буфере [19] и различались по времени удерживания.



Рамнозил-[1-<sup>2</sup>H<sub>1</sub>] дульциты (XIV) и (XVII), полученные восстановлением дисахаридов (I) и (II) NaB<sup>2</sup>H<sub>4</sub> в боратном буфере [20], также были гомогенны при ионообменной хроматографии и различались по времени удерживания. Анализ методом метилирования полиолов (XIV) и (XVII) показал наличие ацетатов 2,3,4-три-О-метилрамнозита и 1,2,4,5,6-пента-О-метил-[1-<sup>2</sup>H<sub>1</sub>]дульцита в соотношении 1:1, идентифицированных хромато-масс-спектрометрически. При окислении ацетатов гликозилполиолов (XIV) и (XVII) смесью CrO<sub>3</sub> — AcOH [21] остаток рамнозы в соединении (XVII) окислялся, тогда как в соединении (XIV) был устойчив, что подтверждает присутствие α-рамнозидной связи и β-рамнозидной — в гликозилполиолах (XIV) и (XVII) соответственно.

Данные спектров <sup>13</sup>C-ЯМР-дисахаридов (I) и (II) (табл. 2) также находятся в соответствии с приписываемыми структурами. Спектр α-аномера (I) может быть легко интерпретирован с учетом данных, описанных в работе [22]. В частности, наличие сигналов C3 и C5 — остатка рамнозы с химическими сдвигами 71,3 и 70,35 м. д. соответственно указывает на α-конфигурацию остатка рамнозы, а присутствие сигналов при 81,8 и 78,4 м. д. — на замещение остатка галактопиранозы по C3. В спектре β-аномера (II) сигналы атомов углерода остатка рамнозы могут быть отпеснены на основании его сравнения со спектром метил-β-L-рамнопиранозиды [18]: для β-конфигурации рамнозы характерны сигналы C3 и C5 с химическими сдвигами 73,9 и 73,5 м. д. Отнесение сигналов, относящихся к атомам углерода остатка галактозы в α- и β-форме (соотношение α- и β-аномеров 1:1,5), не представляло труда при сопоставлении со спектром дисахариды (I). Как показывает это сравнение, в случае, когда остаток рамнозы связан с остатком галактопиранозы по C3, наблюдается в отличие от метилрамнопиранозидов [18] существенное различие в химических сдвигах сигнала C1 рамнозы у α- и β-изомеров (103,6 и 97,1 м. д. соответственно). Такое различие может служить дополнительным критерием для приписывания аномерной конфигурации остатка рамнозы в олигосахариды этого типа.

Далее мы изучили применимость производного галактозы (XI) для синтеза трисахаридов (III) и (IV).



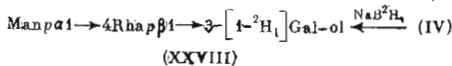
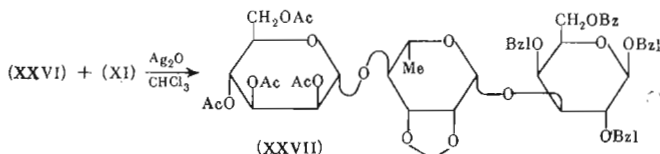
(XXII) R = OMe, R' + R'' = >CMe<sub>2</sub>

(XXIII) R = OMe, R' = R'' = H

(XXIV) R = OMe, R' + R'' = >C=O

(XXV) R = OAc (α- и β-аномеры), R' + R'' = >C=O

(XXVI) R = Br, R' + R'' = >C=O



Гликозилирование галактозида (XI) бромидом дисахарида (XVIII) [9] в условиях Гельфериха [8] с количественным выходом привело к трисахаридному производному (XIX), строение которого подтверждено элементарным анализом и спектром <sup>1</sup>H-ЯМР. После удаления защитных групп получен трисахарид (III) с выходом 80%.

Для синтеза трисахарида (IV) с β-рамнозилгалактозной связью мы использовали подход, аналогичный примененному для синтеза дисахарида (II). В качестве гликозилирующего агента был выбран бромид (XXVI), содержащий 2,3-О-циклокарбонатную группу в остатке рамнопиранозы. Исходным для его получения служило доступное производное (XXII) [23]. После удаления изопропилиденовой защиты с последнего и взаимодействия полученного диола (XXIII) с метилхлоругольным эфиром [24] был выделен кристаллический циклокарбонат (XXIV) с выходом 66%. Строение циклокарбоната (XXIV) подтверждено элементарным анализом и <sup>1</sup>H-ЯМР-спектром. В его ИК-спектре наблюдалась интенсивная полоса поглощения группы циклокарбоната при 1825 см<sup>-1</sup>. Мягкий ацетоллиз [23] метилгликозида (XXIV) приводил с выходом 98% к ацетату (XXV), строение которого подтверждено данными <sup>1</sup>H-ЯМР-, ИК-спектров и элементарного анализа. Бромид (XXVI) получен из ацетата (XXV) обработкой раствором HBr в AcOH и использовался в синтезе без дополнительной очистки. Взаимодействие бромида (XXVI) с галактозидом (XI) в хлоро-

Данные спектров  $^{13}\text{C}$ -ЯМР синтезированных олигосахаридов

Олигосахарид	Остаток моносахарида в олигосахариде	Химические сдвиги сигналов, м.д.					
		C1	C2	C3	C4	C5	C6
(I)	$\alpha$ -L-Rha	103,6	71,3	71,3	73,2	70,35	17,8
	$\beta$ -D-Gal	97,5	72,5	81,8	68,9	76,3	62,1
	$\alpha$ -D-Gal	93,6	70,35	78,4	69,8	71,7	62,3
(II)	$\beta$ -L-Rha	98,1	73,2	73,9	73,2	73,5	17,9
	$\beta$ -D-Gal	97,5	72,3	80,4	66,9	76,1	62,2
	$\alpha$ -D-Gal	93,3	68,1	77,1	67,5	71,6	62,3
(III)	$\alpha$ -D-Man	102,5	71,6	71,6	67,75	74,3	61,9
	$\alpha$ -L-Rha	103,2	71,6	70,2	82,5	69,25	18,1
	$\beta$ -D-Gal	97,5	72,4	81,8	69,7	76,2	61,9
	$\alpha$ -D-Gal	93,5	70,4	78,5	68,9	71,6	61,9
(IV)	$\alpha$ -D-Man	102,7	71,5	71,5	67,8	74,4	62,0
	$\beta$ -L-Rha	98,1	72,4	72,6 *	82,45	72,4 *	18,1
	$\beta$ -D-Gal	97,6	72,2	80,45	66,9	76,1	62,1
	$\alpha$ -D-Gal	93,3	68,1	77,2	67,5	71,5	62,3
(V)	$\alpha$ -L-Rha	103,6	71,3	71,3	73,2	70,35	17,9
	$\alpha$ -D-Glc	99,5	72,5	74,3	70,8	73,1	61,8
	$\beta$ -D-Gal	97,6	72,5	81,7	68,9	75,3	67,6
	$\alpha$ -D-Gal	93,6	70,35	78,4	69,8	70,8	67,7
(XXI)	$\alpha$ -D-Man	102,5	71,5	71,6	67,7	74,1	61,85
	$\alpha$ -L-Rha	91,75	72,2	70,05	82,65	68,95	18,2
	$\beta$ -L-Rha	94,6	72,65	72,8	82,3	72,2	18,2

\* Отнесение может быть обратным.

форме в присутствии  $\text{Ag}_2\text{O}$  и молекулярных сит 4 Å привело с выходом 44% к трисахаридному производному (XXVII), строение которого подтверждено данными  $^1\text{H}$ -ЯМР-, ИК-спектров и элементного анализа. После деблокирования соединения (XXVII) получен трисахарид (IV) с выходом 72%.

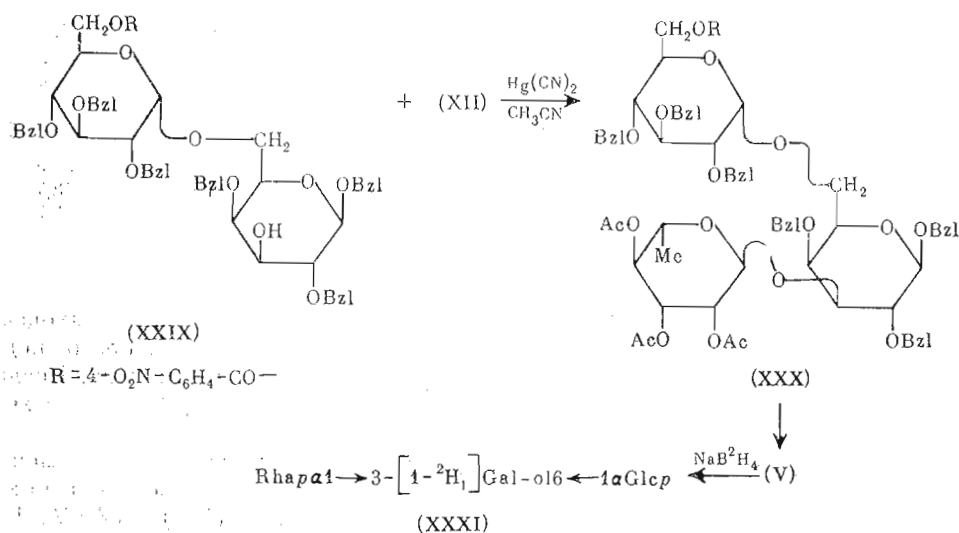
Трисахариды (III) и (IV) были гомогенны и различались по времени удерживания при ионообменной хроматографии. Их восстановление  $\text{NaB}^2\text{H}_4$  в боратном буфере привело к гликозилполиолам (XX) и (XXVIII). Анализ методом метилирования этих веществ (XX) и (XXVIII) показал наличие ацетатов 2,3,4,6-тетра-О-метилманнита, 2,4-ди-О-метилрамнита и 1,2,4,5,6-пента-О-метил-[1- $^2\text{H}_1$ ]дульцита в соотношении 1 : 1 : 1, идентифицированных хромато-масс-спектрометрически. При окислении ацетатов полиолов (XX) и (XXVIII) смесью  $\text{CrO}_3$  -  $\text{AcOH}$  наблюдалось исчезновение остатка рамнозы в ацетате полиола (XXVIII) и сохранение его в ацетате полиола (XX), что указывает на  $\alpha$ - и  $\beta$ -конфигурации рамнозидной связи в полиолах (XX) и (XXVIII) соответственно.

Строение трисахаридов (III) и (IV) подтверждено данными спектров  $^{13}\text{C}$ -ЯМР. Для облегчения их интерпретации был также снят спектр синтезированного ранее [23] дисахарида 4-О- $\alpha$ -D-маннопиранозил-L-рамнопиранозы (XXI). Дисахарид (XXI) существует в растворе в виде смеси аномеров (2 : 1) с преобладанием  $\alpha$ -аномера. В результате этого в спектре  $^{13}\text{C}$ -ЯМР сигналы атомов остатков  $\alpha$ -маннозы и  $\alpha$ - и  $\beta$ -рамнозы заметно различаются по интенсивности, что позволяет провести однозначную интерпретацию спектра, сопоставляя его со спектрами  $\alpha$ -метил-D-маннопиранозида и рамнозы [25], с учетом влияния замещения по C4 на химические сдвиги сигналов C2, C3, C4 и C5 остатка рамнозы (см. обзор [26]).

Сопоставление спектров трисахаридов (III) и (IV) со спектрами дисахаридов (I), (II) и (XXI) позволяет провести независимое и однозначное определение конфигурации гликозидной связи в этих соединениях. Дейст-

Витательно, об  $\alpha$ -конфигурации остатка маннозы в трисахаридах (III) и (IV) свидетельствует хорошее совпадение всех сигналов этого остатка в спектрах соединений (XXI), (III) и (IV). Конфигурация рамнозидной связи в трисахаридах (III) и (IV) следует уже из сопоставления положений сигналов C3 и C5 остатков рамнозы с положением аналогичных сигналов в спектре  $\alpha$ - и  $\beta$ -аномеров в дисахариде (XXI). Сигналы C1 остатка рамнозы в соединениях (III) и (IV) имеют химический сдвиг 103,2 и 98,4 м.д. соответственно, что близко к аналогичным сигналам в спектрах ранее исследованных дисахаридов (I) и (II) и подтверждает в первом случае  $\alpha$ -, а во втором —  $\beta$ -конфигурацию рамнозидной связи.

Далее мы осуществили синтез трисахарида (V), который является фрагментом O-антигенных полисахаридов *Salmonella*, имеющих серологические факторы 1 и/или 19 (серогруппы A, B и E<sub>1</sub>). Для синтеза этого трисахарида в качестве гликозилируемого компонента было использовано дисахаридное производное (XXIX), примененное нами ранее в синтезе тетрасахаридного повторяющегося звена из *S. senftenberg* и его аналогов [10, 27].



Гликозильрованием производного (XXIX) ацетобромрамнозой (XII) в условиях Гельфериха [8] синтезировано трисахаридное производное (XXX) с количественным выходом. Строение последнего подтверждено данными спектра <sup>1</sup>H-ЯМР и элементного анализа. Последующее удаление защитных групп привело к свободному трисахариду (V), который был гомогенен при ионообменной хроматографии с выходом 56%. Гликозилполиол (XXXI), полученный при восстановлении NaB<sup>2</sup>H<sub>4</sub> трисахарида (V), также был хроматографически однородным. Анализ методом метилирования полиола (XXXI) привел к ацетатам 2,3,4,6-тетра-О-метилсорбита, 2,3,4-три-О-метилрамнита и 1,2,4,5-тетра-О-метил[1-<sup>2</sup>H<sub>1</sub>]дульцита в соотношении 1 : 1 : 1; идентифицированных хромато-масс-спектрометрически.

При окислении ацетата полиола (XXXI) смесью CrO<sub>2</sub> — AcOH остатки рамнозы и глюкозы оставались неизменными, что доказывает  $\alpha$ -конфигурацию гликозидных связей.

В спектре <sup>13</sup>C-ЯМР трисахарида (V) (табл. 2) имеются сигналы, отвечающие атомам углерода остатка  $\alpha$ -D-глюкопиранозы (ср. спектр <sup>13</sup>C-ЯМР изомальтозы [28]),  $\alpha$ -L-рамнопиранозы (характерные сигналы C1, C3 и C5) и 3,6-ди-О-замещенного остатка галактопиранозы (смесь  $\alpha$ - и  $\beta$ -аномеров) с характерными сигналами атомов углерода C3 и C6.

## Экспериментальная часть

Температуры плавления определены на столике Кофлера (ГДР) и не исправлены.  $^1\text{H}$ -ЯМР-спектры снимали на приборе «Varian-DA-60-IL» (США) с  $\text{Me}_4\text{Si}$  в качестве внутреннего стандарта. Спектры  $^{13}\text{C}$ -ЯМР снимали на приборе «Bruker WP-60» (ФРГ) при частоте  $^{13}\text{C}$  15,08 МГц. Продолжительность импульса 3 мкс ( $30^\circ$ ), число накоплений  $\sim 10\,000$ , концентрация  $\sim 80$  мг/мл, время повторения импульсов 1,1 с, масштаб 100 Гц/см, 8/4 К. Растворы веществ  $^2\text{H}_2\text{O}$ , внутренний стандарт MeOH (50,15 м.д. от  $\text{Me}_4\text{Si}$ ). Хромато-масс-спектрометрию проводили на приборе «Varian MAT-111» (Gnom) (США). Для ГЖХ использован хроматограф ЛХМ-8-МД (модель 5), колонка (2 м) 3% SE-30, на хроматоне NAW. Растворы упаривали в вакууме при  $40^\circ\text{C}$ . Ионнообменную хроматографию нейтральных углеводов проводили на жидкостном хроматографе 71-100А (ЧССР) на смоле DA $\times$ 4 (Dugum, США) в натрий-боратном буфере на колонке (13 $\times$ 0,5 см) в следующих условиях: pH 7,7; 0,7 М; 20 мл/ч,  $70^\circ\text{C}$  (А); pH 8,54; 0,5 М, 20 мл/ч,  $55^\circ\text{C}$  (Б). ТСХ проводили на пластинках с незакрепленным слоем силикагеля L5/40 $\mu$  (Chemapol, ЧССР), препаративную ТСХ — на пластинках с закрепленным слоем.

Для колоночной хроматографии применяли силикагель L100/160 мкм (Chemapol, ЧССР). Системы растворителей: хлороформ — ацетон, 95 : 5 (А); толуол — этилацетат, 9 : 1 (Б); хлороформ — ацетон, 9 : 1 (В); бензол — этилацетат, 3 : 7 (Г); толуол — этилацетат, 7 : 3 (Д); этилацетат — метанол, 1 : 1 (Е); толуол — этилацетат, 6 : 4 (Ж), бензол — метанол, 7 : 3 (З), толуол — этилацетат, 8 : 2 (К). Ацетонитрил и пиридин перегоняли над  $\text{CaH}_2$ . Удаление бензильных групп осуществляли гидролизом над 10% Pd — С в спирте при  $36^\circ\text{C}$ . Анализ методом метилирования проводили по стандартным методикам [16]. Окисление ацетатов гликозилполиолов осуществляли по методу [21] в следующем варианте: 1 мг полиола ацетиловали 1 мл смеси уксусный ангидрид — пиридин, 1 : 1. Полученный ацетат растворяли в 0,45 мл  $\text{AcOH}$ , добавляли 0,05 мл уксусного ангидрида и 50 мг  $\text{CrO}_3$ , перемешивали 45 мин при  $40^\circ\text{C}$ , охлаждали, добавляли 1 мл воды и 3 мл хлороформа. Органический слой промывали водой (2 $\times$ 3 мл), сушили и упаривали. К остатку добавляли 1 мл 1 М  $\text{HCl}$ , оставляли на 16 ч при  $100^\circ\text{C}$ , упаривали. Полученную смесь моносахаридов и [ $1\text{-}^2\text{H}_1$ ]дальцита превращали в ацетаты полиолов и анализировали методом ГЖХ.

*Бензил-2,6-ди-О-бензил-3-О-тозил- $\beta$ -D-галактопиранозид (VII)*. К раствору 2 г (4,4 ммоль) бензил-2,6-ди-О-бензил- $\beta$ -D-галактопиранозид [14] в 30 мл пиридина при  $-40^\circ\text{C}$  и перемешивании добавляли по каплям раствор 840 мг (4,4 ммоль)  $\text{ToSCl}$  в 10 мл пиридина, оставляли при  $5^\circ\text{C}$  на 48 ч. Так как ТСХ (А) показала значительное количество исходного вещества, добавляли еще 840 мг  $\text{ToSCl}$  в 10 мл пиридина ( $-40^\circ\text{C}$ , перемешивание), выдерживали 12 ч при  $20^\circ\text{C}$ . Пиридин упаривали в вакууме, остаток растворяли в 100 мл хлороформа, промывали водой (2 $\times$ 100 мл), органический слой сушили и упаривали, остаток хроматографировали на колонке (элюент: бензол $\rightarrow$ эфир). Выход соединения (VII) 1,6 г (60%), т.пл.  $120\text{--}121^\circ\text{C}$  (толуол — гексан),  $[\alpha]_D^{20} -9,9^\circ$  (с 0,32; хлороформ),  $R_f$  0,7 (А). Найдено, %: С 67,01; Н 6,10; S 5,30.  $\text{C}_{31}\text{H}_{36}\text{O}_8\text{S}$ . Вычислено, %: С 67,30; Н 5,95; S 5,29.

*Бензил-2,4,6-три-О-бензил-3-О-тозил- $\beta$ -D-галактопиранозид (VIII)*. К раствору 0,8 г (1,35 ммоль) производного (VII) в 5 мл бромистого бензила добавляли 200 мг молекулярных сит 4 Å, перемешивали 1 ч и добавляли 400 мг  $\text{Ag}_2\text{O}$ . Через 4 ч вводили еще 400 мг  $\text{Ag}_2\text{O}$ , через 24 ч — 800 мг  $\text{Ag}_2\text{O}$  и 2 мл бромистого бензила (контроль ТСХ, Б). Через 64 ч реакционную смесь фильтровали через слой силикагеля (50 г), последовательно элюируя вещество в градиенте хлороформ $\rightarrow$ ацетон $\rightarrow$ метанол (по 200 мл), элюат упаривали, остаток хроматографировали на колонке (бензол $\rightarrow$ эфир). Выход производного (VIII) 650 мг (70%), т.пл.  $150\text{--}152^\circ\text{C}$ ,  $[\alpha]_D^{20} -27^\circ$



(с 0,75; хлороформ),  $R_f$  0,6 (система Б). Найдено, %: С 70,75; Н 6,15; S 4,70.  $C_{41}H_{42}O_8S$ . Вычислено, %: С 70,80; Н 6,04; S 4,61.

*Бензил-2,4,6-три-О-бензил-β-D-галактопиранозид (IX)*. Раствор 1 г (1,44 ммоль) тозилата (VIII) в 20 мл 2 М MeONa в метаноле и 10 мл диоксана нагревали при кипении 20 ч, контролируя процесс ТСХ (Б). Раствор упаривали, остаток смешивали с водой (200 мл) и хлороформом (50 мл), переносили в делительную воронку, вещество экстрагировали хлороформом (10×50 мл), органический слой промывали водой (50 мл), сушили и упаривали. Остаток хроматографировали на колонке (бензол → эфир). Выход соединения (IX) 670 мг (88%),  $[\alpha]_D^{20} -25^\circ$  (с 0,65; хлороформ),  $R_f$  0,3 (Б). Найдено, %: С 75,50; Н 6,80.  $C_{34}H_{36}O_6$ . Вычислено, %: С 75,30; Н 6,67.

*Бензил-2,4-ди-О-бензил-β-D-галактопиранозид (XI)*. К раствору 450 мг (1 ммоль) бензил-2,4-ди-О-бензил-β-D-галактопиранозид [17] в 10 мл пиридина при перемешивании и  $-40^\circ$  С добавляли 0,126 мл (1,1 ммоль) хлористого бензоила, перемешивали 1 ч при  $-40^\circ$  С, оставляли на 12 ч при  $20^\circ$  С. Пиридин упаривали, остаток растворяли в хлороформе (50 мл), раствор промывали водой (2×50 мл), сушили и упаривали, остаток хроматографировали (толуол → эфир). Выход соединения (XI) 400 мг (80%), т. пл.  $76-77^\circ$  С (толуол — гептан),  $[\alpha]_D^{20} -34,2^\circ$  (с 2,5; хлороформ),  $R_f$  0,8 (А). Найдено, %: С 73,62; Н 6,11.  $C_{34}H_{34}O_7$ . Вычислено, %: С 73,60; Н 6,10.

*Бензил-2,4,6-три-О-бензил-β-D-галактопиранозид (XIII)*. Раствор 240 мг (0,68 ммоль) ацетобромрамнозы (XII) [29] и 0,01 мл 2,4,6-коллидина в 0,9 мл ацетонитрила при перемешивании прибавляли за 30 мин к раствору 200 мг (0,37 ммоль) бензильного производного (IX) и 100 мг (0,39 ммоль)  $Hg(CN)_2$  в 1 мл ацетонитрила. Раствор разбавляли хлороформом (50 мл), промывали водой (3×50 мл), органический слой сушили и упаривали. Остаток хроматографировали на колонке (бензол → этилацетат). Выход соединения (XIII) 260 мг (90%),  $[\alpha]_D^{20} -50^\circ$  (с 2; хлороформ),  $R_f$  0,6 (К). Найдено, %: С 67,92; Н 6,35.  $C_{46}H_{52}O_{13}$ . Вычислено, %: С 68,10; Н 6,10.  $^1H$ -ЯМР ( $CCl_4$ , δ, м.д.): 7,0 (20 H, ароматические протоны); 2,0 м (9H, 3OAc); 1,3 д (3H,  $J_{5,6}$  4 Гц, C—CH<sub>3</sub>).

*3-О-α-L-Рамнопиранозил-D-галактопираноза (I)*. 260 мг защищенного дисахарида (XIII) обрабатывали 12 ч 20 мл 0,1 М MeONa в метаноле, раствор деионизовали смолой КУ-2 ( $H^+$ -форма) и упаривали. Остаток хроматографировали на колонке (толуол → этилацетат). Полученный сироп [ $R_f$  0,6 (К)] растворяли в 20 мл этанола и гидрировали, контролируя процесс ТСХ (Е). Раствор фильтровали, осадок на фильтре промывали водой (50 мл), объединенные фильтраты упаривали. Выход дисахарида (I) 70 мг (52%), т. пл.  $208-210^\circ$  С (метанол),  $[\alpha]_D^{20} 0^\circ \rightarrow +7,4^\circ$  (с 1,48; вода),  $[\alpha]_D^{20} +8,1^\circ$  (вода) [8], ионообменная хроматография:  $R_f$  50 мин (Б). Восстановление дисахарида (I)  $NaV^2H_4$  в боратном буфере [20] привело к рамнозил-дульциту (XIV); ионообменная хроматография:  $R_f$  42 мин (Б).

*Бензил-2,4,6-три-О-бензил-β-D-галактопиранозид (XVI)*. Раствор 180 мг (0,9 ммоль) 2,3-О-циклокарбонил-4-О-ацетил-β-L-рамнопиранозилбромид (XV) [18] в 0,7 мл сухого хлороформа прибавляли за 20 мин при перемешивании к суспензии 200 мг (0,37 ммоль) галактозида (IX), 300 мг (1,3 ммоль)  $Ag_2O$  и 200 мг молекулярных сит 4 Å в 1,5 мл сухого хлороформа. Раствор перемешивали 1 ч, фильтровали, осадок промывали хлороформом, объединенные фильтраты упаривали.

Остаток хроматографировали на колонке (бензол → этилацетат). Выход соединения (XVI) 200 мг (80%),  $[\alpha]_D^{20} +4^\circ$  (с 2; хлороформ),  $R_f$  0,5 (К). ИК ( $CCl_4$ , ν, см<sup>-1</sup>): 1765 (OAc), 1830 (циклокарбонат).  $^1H$ -ЯМР ( $CCl_4$ , δ, м.д.): 7,0 (20H, ароматические протоны); 2,0 (3H, OAc); 1,2 д (3H,  $J_{5,6}$

6 Гц, C—CH<sub>3</sub>). Найдено, %: С 68,35%; Н 5,95. C<sub>42</sub>H<sub>46</sub>O<sub>12</sub>. Вычислено, %: С 68,40; Н 6,09.

*3-О-β-L-Рамнопиранозил-D-галактопираноза (II)*. Деблокирование 200 мг защищенного дисахарида (XVI) осуществляли аналогично производному (XIII). Выход 52 мг (52%), т.пл. 203—204°С (метанол),  $[\alpha]_D^{20} +100^\circ \rightarrow +111^\circ$  (с 1,72; вода), ионообменная хроматография: R<sub>t</sub> 40 мин (Б). Восстановление соединения (II) NaB<sup>2</sup>H<sub>4</sub>, аналогичное его изомеру (I), привело к полиолу (XVII), ионообменная хроматография: R<sub>t</sub> 36 мин (Б).

*Бензил-2,4-ди-О-бензил-6-О-бензоил-3-О - [2,3-ди-О-ацетил-4-О-(2,3,4,6-тетра-О-ацетил-α-D-маннопиранозил)-α-L-рамнопиранозил] - β-D-галактопиранозид (XIX)*. К раствору 400 мг (0,62 ммоль) 1,2,3-три-О-ацетил-4-О-(2,3,4,6-тетра-О-ацетил-α-D-маннопиранозил)-α-L-рамнопиранозы [23] в 3 мл хлороформа добавляли 1 мл 32% НВг в АсОН, оставляли на 45 мин при 20°С, разбавляли хлороформом (50 мл), промывали ледяной водой (3×50 мл), насыщенным раствором NaHCO<sub>3</sub> (50 мл), водой (2×50 мл), органический слой сушили и упаривали. Полученный бромид (XVIII), R<sub>t</sub> 0,3 (Д), и 0,02 мл 2,4,6-коллидина растворяли в 1,5 мл ацетонитрила и прибавляли за 1 ч при перемешивании к раствору 180 мг (0,31 ммоль) галактозида (XI) и 100 мг (0,39 ммоль) Hg(CN)<sub>2</sub> в 1 мл ацетонитрила. Раствор разбавляли хлороформом (50 мл), промывали водой, насыщенным раствором NaHCO<sub>3</sub>, снова водой (по 50 мл), органический слой сушили и упаривали. Остаток хроматографировали на колонке (толуол→этил-ацетат). Выход соединения (XIX) 340 мг (~100%),  $[\alpha]_D^{20} -28^\circ$  (с 2,5; хлороформ), R<sub>t</sub> 0,5 (Д). Найдено, %: С 62,00; Н 6,04. C<sub>58</sub>H<sub>66</sub>O<sub>22</sub>. Вычислено, %: С 62,30; Н 6,20. <sup>1</sup>H-ЯМР (CCl<sub>4</sub>, δ, м.д.): 8,0—7,0 (20H, ароматические протоны), 2,0 м (18 H, 60 Ac), 1,3 д (3H, J<sub>5,6</sub> 6 Гц, C—CH<sub>3</sub>).

*[3-О-(4-О-α-D-маннопиранозил)-α-L-рамнопиранозил]-D-галактопираноза (III)*. Смесь 340 мг защищенного трисахарида (XIX) и 20 мл 0,1 М MeONa в метаноле выдерживали 12 ч, раствор денонизовали смолой КУ-2 (H<sup>+</sup>-форма), упаривали, сиропообразный остаток промывали пентаном и сушили. Остаток, R<sub>t</sub> 0,6 (З), растворяли в 20 мл спирта и гидрировали, контролируя процесс ТСХ (Е). Раствор фильтровали, осадок на фильтре промывали водой (50 мл), объединенные фильтраты упаривали. Выход трисахарида (III) 120 мг (80%),  $[\alpha]_D^{20} +27^\circ$  (с 1; вода),  $[\alpha]_D^{20} +22^\circ$  (вода) [9],  $[\alpha]_D^{20} +27,2^\circ$  (вода) [8], ионообменная хроматография: R<sub>t</sub> 95 мин (А). Восстановление трисахарида (III) NaB<sup>2</sup>H<sub>4</sub> аналогично предыдущим опытам привело к полиолу (XX), ионообменная хроматография: R<sub>t</sub> 75 мин.

*Метил-2,3-О-циклокарбонил-4-О-(2,3,4,6-тетра-О-ацетил-α-D-маннопиранозил)-α-L-рамнопиранозид (XXIV)*. К раствору 3 г метил-2,3-О-изопропилиден-4-О-(2,3,4,6-тетра-О-ацетил-α-D-маннопиранозил)-α-L-рамнопиранозид (XXII) [23] в 30 мл хлороформа добавляли 5 мл 90% трифторуксусной кислоты, через 5 мин упаривали с толуолом (4×50 мл). Остаток сушили в вакууме, растворяли в 25 мл диоксана, прибавляли 14 мл триэтиламина и при 0°С вводили по каплям при перемешивании раствор 1,3 мл метилхлоругольного эфира в 10 мл бензола, выдерживали 12 ч при 20°С. Раствор разбавляли хлороформом (200 мл), промывали водой (2×200 мл), 0,1 М HCl (200 мл), водой (3×300 мл), органический слой сушили и упаривали, остаток кристаллизовали из этанола. Выход соединения (XXIV) 2,1 г (66%), т.пл. 146—148°С,  $[\alpha]_D^{20} +23^\circ$  (с 1,8; хлороформ). R<sub>t</sub> 0,6 (В, Г). Найдено, %: С 49,25; Н 5,61. C<sub>22</sub>H<sub>30</sub>O<sub>15</sub>. Вычислено, %: С 49,40; Н 5,60. ИК<sup>1</sup> (KBr, ν, см<sup>-1</sup>): 1755 (OAc), 1825 (циклокарбонат). <sup>1</sup>H-ЯМР (C<sup>2</sup>HCl<sub>3</sub>, δ, м.д.): 3,3 с (3H, O—CH<sub>3</sub>), 2,0 м (12H, 4OAc); 1,3 д (3H, J<sub>5,6</sub> 6 Гц, C—CH<sub>3</sub>).

*1-О-Ацетил-2,3-О-циклокарбонил-4-О-(2,3,4,6-тетра-О-ацетил-α-D-маннопиранозил)-L-рамнопираноза (XXV)*. К раствору 1 г соединения (XXIV) в 3 мл уксусного ангидрида добавляли 6 мл 2% H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> в уксусном ангидриде [23] и оставляли на 1,5 ч при 20°С. Раствор выливали на лед,

перемешивали 1 ч, вещество экстрагировали хлороформом (3×50 мл), органический слой промывали 150 мл насыщенного раствора NaHCO<sub>3</sub>, водой (2×150 мл), сушили, упаривали. Выход соединения (XXV) 1 г (98%),  $[\alpha]_D^{20} +9,6^\circ$  (с 3,5; хлороформ),  $R_f$  0,5 (Г). Найдено, %: С 49,06; Н 5,50. C<sub>23</sub>H<sub>30</sub>O<sub>16</sub>. Вычислено, %: С 49,10; Н 5,30. ИК (KBr, ν, см<sup>-1</sup>): 1755 (ОAc), 1825 (циклокарбонат). <sup>1</sup>H-ЯМР (C<sup>3</sup>HCl<sub>3</sub>, δ, м.д.): 2,0 м (15H, 50Ac), 1,3 д (3H, J<sub>5,6</sub> 6 Гц, С—CH<sub>3</sub>).

*Бензил-2,4-ди-О-бензил-6-О-бензоил-3-О-[2,3-О-циклокарбонил-4-О-(2,3,4,6-тетра-О-ацетил-α-D-маннопиранозил)-β-L-рамнопиранозил]-β-D-галактопиранозид (XXVII)*. К раствору 370 мг (0,63 ммоль) соединения (XXV) в 2 мл хлороформа добавляли 0,5 мл 32% HBr в AcOH, через 1 ч разбавляли 50 мл хлороформа, промывали порциями по 50 мл ледяной воды (2 раза), 50 мл насыщенного раствора NaHCO<sub>3</sub>, водой (2×50 мл), органический слой сушили и упаривали. Полученный бромид (XXVI) растворяли в 1,5 мл хлороформа и раствор прибавляли по каплям при перемешивании в течение 10 мин к суспензии 180 мг (0,31 ммоль) галактозида (XI), 150 мг (0,65 ммоль) Ag<sub>2</sub>O и 200 мг молекулярных сит 4 Å в 1 мл хлороформа. Суспензию перемешивали 4 ч, фильтровали, осадок промывали хлороформом (30 мл), объединенные фильтры упаривали. Остаток хроматографировали на колонке (толуол → этилацетат). Выход производного (XXVII) 150 мг (44%),  $[\alpha]_D^{20} +29,5^\circ$  (с 1; хлороформ),  $R_f$  0,5 (Ж). Найдено, %: С 62,40; Н 5,82. C<sub>55</sub>H<sub>66</sub>O<sub>21</sub>. Вычислено, %: С 62,50; Н 5,70. ИК (KBr, ν, см<sup>-1</sup>): 1755 (ОAc), 1820 (циклокарбонат). <sup>1</sup>H-ЯМР (CCl<sub>4</sub>, δ, м.д.): 8,0—7,0 (20H, ароматические протоны), 2,0 м (12H, 40Ac); 1,2 д (3H, J<sub>5,6</sub> 6 Гц, С—CH<sub>3</sub>).

*[3-О-(4-О-α-D-маннопиранозил)-β-L-рамнопиранозил]-D-галактопираноза (IV)*. 150 мг замещенного трисахарида (XXVII) обрабатывали аналогично соединению (XIX). Выход трисахарида (IV) 50 мг (72%),  $[\alpha]_D^{20} +82^\circ$  (с 1; вода), ионообменная хроматография:  $R_t$  58 мин (А). Восстановление трисахарида (IV) NaB<sup>3</sup>H<sub>4</sub> приводит к полиолу (XXVIII), ионообменная хроматография:  $R_t$  40 мин (А).

*Бензил-2,4-ди-О-бензил-3-О-(2,3,4-три-О-ацетил-α-L-рамнопиранозил)-6-О-(2,3,4-три-О-бензил-6-О-п-нитробензоил-α-D-глюкопиранозил)-β-D-галактопиранозид (XXX)*. Раствор 140 мг (0,32 ммоль) ацетобром-рамнозы (XII) и 0,01 мл 2,4,6-коллидина в 0,9 мл ацетонитрила прибавляли за 30 мин при перемешивании к раствору 200 мг (0,2 ммоль) бензил-2,4-ди-О-бензил-6-О-(2,3,4-три-О-бензил-6-О-п-нитробензоил-α-D-глюкопиранозил)-β-D-галактопиранозида (XXIX) и 50 мг (0,2 ммоль) Hg(CN)<sub>2</sub> в 1 мл ацетонитрила. Раствор разбавляли хлороформом (50 мл), промывали водой (3×50 мл), органический слой сушили и упаривали, остаток хроматографировали на колонке (бензол → этилацетат). Выход производного (XXX) 240 мг (~100%),  $[\alpha]_D^{20} +11^\circ$ , (с 1, хлороформ),  $R_f$  0,6 (К). Найдено, %: С 66,80; Н 5,75. C<sub>73</sub>H<sub>77</sub>NO<sub>21</sub>. Вычислено, %: С 66,90; Н 5,88. <sup>1</sup>H-ЯМР (CCl<sub>4</sub>, δ, м.д.): 8,0—7,0 (34H, ароматические протоны), 2,0 (9H, 30Ac), 1,3 д (3H, J<sub>5,6</sub> 6 Гц, С—CH<sub>3</sub>).

*3-О-α-L-рамнопиранозил-(6-О-α-D-глюкопиранозил)-D-галактопираноза (V)*. 240 мг защищенного трисахарида (XXX) обрабатывали аналогично соединению (XIX). Выход трисахарида (V) 50 мг (56%),  $[\alpha]_D^{20} +50,8^\circ$  (с 2; вода), ионообменная хроматография:  $R_t$  37 мин (Б). Восстановление трисахарида (V) NaB<sup>3</sup>H<sub>4</sub> аналогично дисахариду (I) приводит к полиолу (XXXI), ионообменная хроматография:  $R_t$  38 мин (Б).

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Кочетков Н. К., Дмитриев Б. А., Черняк А. Я., Покровский В. И., Теидетник Ю. А. (1979) Бюорган. химия, 5, 217—227.
2. Lüderitz O., Westphal O., Staub A. M., Nikaido H. (1971) in: Microbial Toxins Weinbaum G., Kadis S., Ajl S. J., eds, pp. 145—233, Acad. Press, N. Y.
3. Hellerqvist C. G., Lindberg B., Svensson S., Holme T., Lindberg A. A. (1968) Carbohydr. Res., 8, 43—55; (1969) Carbohydr. Res., 9, 237—241.

4. Hellerqvist C. G., Larm O., Lindberg B., Lindberg A. A. (1971) *Acta chem. scand.*, 25, 744-745.
5. Hellerqvist C. G., Larm O., Lindberg B., Holme T., Lindberg A. A. (1969) *Acta chem. scand.*, 23, 2217-2222.
6. Kita H., Nikaido H. (1973) *J. Bacteriol.*, 113, 672-679.
7. Дмитриев Б. А., Черняк А. Я., Байрамова Н. Э. (1975) *Изв. АН СССР. Сер. хим.*, 145-148.
8. Betaneli V. I., Ovchinnikov M. V., Backinowsky L. V., Kochetkov N. K. (1980) *Carbohydr. Res.*, in press.
9. Кочетков Н. К., Климов Е. М., Торгов В. И. (1976) *Изв. АН СССР. Сер. хим.*, 165-167.
10. Kochetkov N. K., Malysheva N. N., Torgov V. I., Klimov E. M. (1977) *Carbohydr. Res.*, 54, 269-274.
11. Давилов Л. Л., Дружинина Т. Н., Шибасев В. Н., Кочетков Н. К. (1980) *Биоорганическая химия*, 6, 468-470.
12. Кочетков Н. К., Дмитриев Б. А., Черняк А. Я., Байрамова Н. Э. (1974) *Изв. АН СССР. Сер. хим.*, 2331-2334.
13. Кочетков Н. К., Дмитриев Б. А., Николаев А. В., Байрамова Н. Э. (1977) *Изв. АН СССР. Сер. хим.*, 1609-1613.
14. Kochetkov N. K., Torgov V. I., Malysheva N. N., Shashkov A. S., Klimov E. M. (1980) *Tetrahedron*, 36, 1227-1233.
15. Шашков А. С., Усов А. И., Яроцкий С. В., Рабовский А. Б. (1978) *Биоорганическая химия*, 4, 1489-1494.
16. Jansson P. E., Kenne L., Lindgren H., Lindberg B., Lönngron J. (1976) *A Practical Guide to the Methylation Analysis of Carbohydrates*, University of Stockholm, Chemical Communications. pp. 1-75.
17. David S., Johnson C. A., Veurieres A. (1973) *Carbohydr. Res.*, 28, 121-124.
18. Бакиповский И. В., Балан Н. Ф., Шашков А. С., Кочетков Н. К. (1980) *Биоорганическая химия*, 6, 464-467.
19. Деревицкая В. А., Арбатский П. П., Кочетков Н. К. (1975) *Докл. АН СССР*, 223, 1137-1139.
20. Flowers H. M. (1971) *Carbohydr. Res.*, 18, 211-218.
21. Hoffman J., Lindberg B., Svensson S. (1972) *Acta chem. scand.*, 26, 661-666.
22. Кочетков Н. К., Дмитриев Б. А., Николаев А. В., Байрамова Н. Э., Шашков А. С. (1979) *Биоорганическая химия*, 5, 64-75.
23. Bebault G. M., Dutton G. G. S. (1974) *Can. J. Chem.*, 52, 678-680.
24. Bebault G. M., Dutton G. G. S. (1974) *Carbohydr. Res.*, 37, 309-319.
25. Gorin P. A. G., Mazurek M. (1975) *Can. J. Chem.*, 53, 1212-1223.
26. Шашков А. С., Чижов О. С. (1976) *Биоорганическая химия*, 2, 437-494.
27. Кочетков Н. К., Малышева Н. Н., Торгов В. И., Климов Е. М. (1977) *Изв. АН СССР. Сер. хим.*, 654-658.
28. Usi T., Yamaoka N., Matsuda K., Tuzimura K., Sugiyama H., Seto S. (1973) *J. Chem. Soc., Perkin Trans 1*, 2425-2432.
29. Zemplén G., Gerecz A. (1934) *Chem. Ber.*, 2049-2051.

Поступила в редакцию  
28.II.1980

**SYNTHESIS OF BACTERIAL ANTIGENS AND THEIR FRAGMENTS.  
12. SYNTHESIS AND <sup>13</sup>C NMR SPECTRA OF DI- AND TRISACCHARIDE  
FRAGMENTS OF O-ANTIGENS FROM SALMONELLA SEROGROUPS A, B AND D<sub>1</sub>**

**TORGOV V. I., SHIBAEV V. N., SHASHKOV A. S., KOCHETKOV N. K.**

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

The synthesis of oligosaccharides Rhap $\alpha$ 1 $\rightarrow$ 3Galp, Rhap $\beta$ 1 $\rightarrow$ 3Galp, Manp $\alpha$ 1 $\rightarrow$ 4Rhap $\alpha$ 1 $\rightarrow$ 3Galp, Manp $\alpha$ 1 $\rightarrow$ 4Rhap $\beta$ 1 $\rightarrow$ 3Galp has been reported. These compounds are the main-chain fragment of Salmonella O-antigenic polysaccharides belonging to serological groups A, D<sub>1</sub> and B (for group B the derivatives corresponding to two alternative polysaccharide structures discussed in literature we obtained). Trisaccharide Rhap $\alpha$ 1 $\rightarrow$ 3Galp $\beta$ 6 $\rightarrow$ 1 $\alpha$ Glc $\beta$ p, a fragment of O-specific polysaccharides which possess a serological specificity of factors 1 and 19, was also prepared. Two new galactopyranose derivatives with a free hydroxyl group at C<sub>(3)</sub> - 2,4,6-Bzl<sub>3</sub>-D-Galp $\beta$ 1-Bzl and 2,4-Bzl<sub>2</sub>-6-Bz-D-Galp $\beta$ -Bzl - were proposed as starting material for synthesis of oligosaccharides with 1 $\rightarrow$ 3 glycosyl-galactose bond. The scope of recently described method of  $\beta$ -L-rhamnoside synthesis was extended by applying it for disaccharide glycosylating agents. The structure of synthetic oligosaccharides was proved by methylation analysis, CrO<sub>3</sub> - AcOH oxidation and <sup>13</sup>C NMR spectroscopy.