



УДК 547.455.627'233.1.07+543.422.23

СИНТЕЗ МОНО- И ДИМЕТИЛОВЫХ ЭФИРОВ  
МЕТИЛ-2-АЦЕТАМИДО-2-ДЕЗОКСИ-*D*-ГАЛАКТОПИРАНОЗИДОВ  
И ИХ СПЕКТРЫ <sup>13</sup>C-ЯМР

*Дерезицкая В. А., Шапиков А. С., Новикова О. С.,  
Евстигнеев А. Ю.*

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

Описаны синтез моно- и диметилловых эфиров метил-2-ацетида-2-дезоксид-*D*-галактопиранозидов и их спектры <sup>13</sup>C-ЯМР. Установлено, что химический сдвиг сигнала С2 является характеристическим для определения конфигурации гликозидного центра и замещения по С3 *D*-галактозаминидного остатка. Полученные данные могут быть использованы для интерпретации строения олиго- и полисахаридов, содержащих остаток 2-ацетида-2-дезоксид-*D*-галактозы.

В продолжение работ по синтезу метиловых эфиров аминсахаров [1] и анализу их спектров <sup>13</sup>C-ЯМР нами синтезированы моно- и диметилпроизводные метил-2-ацетида-2-дезоксид- $\alpha$ -(I) и  $\beta$ -(II)-*D*-галактопиранозидов и изучены их спектры <sup>13</sup>C-ЯМР.

Метил-2-ацетида-2-дезоксид- $\alpha$ -*D*-галактопиранозид (I) был получен из 2-ацетида-1,3,4,6-тетра-О-ацетил-2-дезоксид-*D*-галактопиранозы в абс.метаноле в присутствии HCl.

Метил-2-ацетида-3,4,6-три-О-ацетил-2-дезоксид- $\beta$ -*D*-галактопиранозид синтезирован оксазолиновым методом [2].

Схемы синтеза метиловых эфиров метил-*N*-ацетил-*D*-галактозаминида аналогичны схемам получения соответствующих производных метил-*N*-ацетил-*D*-глюкозаминида [1]. Условия метилирования, защиты гидроксильных групп введением бензилиденового остатка, тритильной группировки и снятия последних для галактозаминидов (I) и (II) также сходны с описанными ранее для глюкозаминидов [1]. Несколько различаются условия бензилирования для производных  $\alpha$ - и  $\beta$ -метилгалактозаминидов. Так, при бензилировании метил-2-ацетида-4,6-О-бензилиден-2-дезоксид- $\alpha$ -*D*-галактопиранозида (VII) хлористым бензилом в присутствии щелочи при 130–140°С было получено с выходом 88% его 3-О-бензилпроизводное (XII). Бензилирование метил-2-ацетида-4,6-О-бензилиден-2-дезоксид- $\beta$ -*D*-галактопиранозида (III) в аналогичных условиях приводило к образованию с хорошим выходом продукта, обладающего большей хроматографической подвижностью на силикагеле (система А) по сравнению со стандартным образцом, что, по-видимому, связано с протеканием в значительной степени реакции *N*-бензилирования [3]. Применяв в качестве растворителя производного (III) диметилформамид и бензилируя четырехмольным избытком хлористого бензила в присутствии щелочи при комнатной температуре, получили с выходом 86% его 3-О-бензилпроизводное (XIII).

Строение полученных модельных соединений обусловлено методом их синтеза и подтверждено их физическими константами и спектрами ЯМР (табл. 1).

В табл. 2 приведены значения химических сдвигов сигналов  $^{13}\text{C}$  в спектрах ЯМР для метил-2-ацетамидо-2-дезоксид- $\alpha$ - (I) и  $\beta$ - (II)-*D*-галактопиранозидов и их метиловых эфиров.

Из данных табл. 2 и 3 следует:

1) химический сдвиг сигнала С2 является характеристическим для определения конфигурации гликозидного центра и замещения *D*-галактозаминидного остатка: при замещении по С3 химический сдвиг сигнала С2 (растворы в  $\text{D}_2\text{O}$ ) находится в интервале  $49,4 \pm 0,3$  м.д. ( $\alpha$ -серия) и  $51,8 \pm 0,3$  м.д. ( $\beta$ -серия); в незамещенных по С3 —  $50,5 \pm 0,3$  м.д. ( $\alpha$ -серия) и  $53,1 \pm 0,3$  м.д. ( $\beta$ -серия);

2) химический сдвиг сигнала С1 практически не меняется при замещении по С3, С4 и С6;

3)  $\alpha$ -эффекты метилирования гидроксильных групп всегда положительны и равны 9—11 м.д. (сдвиг в слабое поле);

4)  $\beta$ -эффекты при замещении по аксиальной гидроксильной группе невелики и, как правило, положительны (сдвиг в слабое поле); при замещении по экваториальной гидроксильной группе или гидроксильной оксиметильной группы  $\beta$ -эффекты невелики и отрицательны (сдвиг в сильное поле на 1—2 м.д.), если соседний углеродный атом имеет экваториальный заместитель, и положительны (порядка 4 м.д. в сильное поле), если соседний углеродный атом имеет аксиальный заместитель (см.  $\beta$ -эффекты на С4 при метилировании по С3);

5)  $\gamma$ -эффекты невелики и нерегулярны. Закономерно, по-видимому лишь смещение сигнала С6 на  $0,2$ — $0,5$  м.д. в сильное поле при метилировании по С4;

6) эффекты замещения в первом приближении аддитивны; например, химический сдвиг сигнала С2 при переходе от исходного (I) к 3,4-диметильному производному (XXIX) изменяется на  $-0,7$  м.д.; эта же величина получается как алгебраическая сумма  $\beta$ -эффекта при переходе от (I) к (V) ( $-1,1$  м.д.) и  $\gamma$ -эффекта при переходе от (I) к моноэфиру (X) ( $+0,4$  м.д.).

Сопоставляя спектры  $^{13}\text{C}$ -ЯМР моно- и диметиловых эфиров метил- $\alpha$ -*D*-галактопиранозидов [12] и соответствующих эфиров  $\alpha$ -метил-2-ацетамидо-2-дезоксид-*D*-галактопиранозидов (табл. 2), можно видеть, что химические сдвиги сигналов С1, С2 и С3 при переходе к производным аминосакхара меняются на постоянные для всего ряда величины:  $-1,4 \pm 0,1$  м.д. для С1,  $-18,7 \pm 0,3$  м.д. для С2 и  $-1,7 \pm 0,5$  м.д. для С3 (по-видимому, за счет отличия в индуктивном влиянии  $\text{NHAc}$ -группы). Это означает, что по спектрам  $^{13}\text{C}$ -ЯМР метиловых эфиров нейтральных сахаров легко рассчитать спектры соответствующих эфиров 2-ацетамидо-2-дезоксисахаров, используя инкременты, аналогичные приведенным выше. Величины инкрементов можно найти, сопоставляя спектры свободных сахаров или их метилгликозидов с соответствующими свободными ацетамидосахарами или их метилгликозидами.

С другой стороны, имея спектры  $^{13}\text{C}$ -ЯМР серии метиловых эфиров какого-либо гликопиранозидов, трудно рассчитать спектры соответствующих метиловых эфиров его эпимеров. В табл. 4 даны разности химических сдвигов метиловых эфиров двух эпимерных сахаров —  $\alpha$ -метил-2-ацетамидо-2-дезоксид-*D*-глюко- [1] и *D*-галактопиранозидов. Из таблицы видно, что в общем случае нельзя подобрать постоянные инкременты, позволяющие находить химические сдвиги метиловых эфиров *глюко*-ряда, исходя из спектров  $^{13}\text{C}$ -ЯМР соответствующих эфиров *галакто*-ряда, и наоборот. Лишь для С1 и С2 также инкременты довольно постоянны; для остальных атомов углерода они зависят от наличия заместителей при соседних гидроксильных группах.

Физические свойства метил-2-ацетамидо-2-деокси- $\alpha$ - и  $\beta$ -D-галактопиранозидов и их метиловых эфиров

Соединение	Экспериментальные данные		Лит. ссылка	Спектры ПМР ( $\delta$ -шкала, м.д.) **
	$[\alpha]_D^{20}$ , град*	Т. пл., °С (растворитель)		
Метил-2-ацетамидо-2-деокси- $\beta$ -D-галактопиранозид (II)	-11,4 (с 0,84; MeOH)	240-241 (MeOH-EtOAc)	[5]	1,98с (3 H, N-Ac); 3,47с (3 H, OMe); 4,3д (1 H, J <sub>1,2</sub> 8 Гц, 1-Н)
3-О-Ме-(II) (VI)	-1,8 (с 1,12; MeOH)	252-254 (MeOH)		1,96с (3 H, N-Ac); 3,4с; 3,47с (6 H, 2 OMe) 4,35д (1 H, J <sub>1,2</sub> 8 Гц, 1-Н)
4-О-Ме-(II) (XI)	-34,5 (с 0,73; MeOH)	232-234 (MeOH - эфир)		1,88с (3 H, N-Ac); 3,2с; 3,44с (6 H, 2 OMe); 4,15 д (1 H, J <sub>1,2</sub> 8 Гц, 1-Н)
6-О-Ме-(II) (XXI)	-18,6 (с 0,81; MeOH)	207-209 (MeOH - эфир)		1,87с (3 H, N-Ac); 3,33с; 3,52с (6 H, 2 OMe); 4,18д (1 H, J <sub>1,2</sub> 8 Гц, 1-Н)
3,4-дп-О-Ме-(II) (XXX)	-22,5 (с 0,66; MeOH)	243-245 (MeOH - эфир)	[8]	1,96с (3 H, N-Ac); 3,44с; 3,54с (9 H, 3 OMe); 4,32д (1 H, J <sub>1,2</sub> 8 Гц, 1-Н)
4,6-дп-О-Ме-(II) (XXXIV)	-37,4 (с 0,78; MeOH)	235-237 (MeOH - эфир)		1,87с (3 H, N-Ac); 3,27с; 3,31с; 3,43с (9 H, 3 OMe); 4,44д (1 H, J <sub>1,2</sub> 8 Гц, 1-Н)
3,6-дп-О-Ме-(II) (XXXVIII)	-5,5 (с 0,89; MeOH)	202-204 (MeOH - эфир)	[4]	1,85с (3 H, N-Ac); 3,26с; 3,32с; 3,5с (9 H, 3 OMe); 4,2д (1 H, J <sub>1,2</sub> 8 Гц, 1-Н)
Метил-2-ацетамидо-2-деокси- $\alpha$ -D-галактопиранозид (I)	-	216-217 (EtOH-EtOAc)	[4]	2,0с (3 H, N-Ac); 3,27с (3 H, OMe); 4,6д (1 H, J <sub>1,2</sub> 3,5 Гц, 1-Н)
3-О-Ме-(I) (V)	-	190-191 (MeOH - эфир)	[4]	
4-О-Ме-(I) (X)	-	239-241 (MeOH - эфир)	[6]	2,0с (3 H, N-Ac); 3,3с; 3,5с (6 H, 2 OMe); 4,6д (1 H, J <sub>1,2</sub> 3 Гц, 1-Н)
6-О-Ме-(I) (XX)	-	202-204 (MeOH - эфир)	[7]	2,0с (3 H, N-Ac); 3,3с (6 H, 2 OMe); 4,7д (1 H, J <sub>1,2</sub> 4 Гц, 1-Н)
3,4-дп-О-Ме-(I) (XXIX)	-	213-215 (MeOH - эфир)	[8]	2,0с (3 H, N-Ac); 3,3с; 3,4с; 3,5с (9 H, 3 OMe); 4,65д (1 H, J <sub>1,2</sub> 4 Гц, 1-Н)
4,6-дп-О-Ме-(I) (XXXIII)	-	226-228 (MeOH - эфир)	[10]	
3,6-дп-О-Ме-(I) (XXXVII)	-	172-174 (EtOAc - ацетон)	[9]	2,0с (3 H, N-Ac); 3,4с (9 H, 3 OMe); 4,7д (1 H, J <sub>1,2</sub> 3,5 Гц, 1-Н)

\* Углы вращения для ранее описанных веществ  $\alpha$ -серии не измеряли.\*\* Растворитель - CD<sub>3</sub>OD; внутренний стандарт для соединений (I), (II), (VI), (X), (XX), (XXIX), (XXX), (XXXVII) - тетраметилсилан, для соединений (XI), (XXI), (XXXIV), (XXXVIII) - гексаметилдисулфид.

Таблица 2  
Химические сдвиги сигналов C-атомов (δ, м.д.) в спектрах <sup>13</sup>C-ЯМР метил-2-ацетамидо-2-дезоксид-β-(II)-D-галактопиранозидов и их метиловых эфиров

Соединение	Растворитель	Атом углерода *										
		C1	C2	C3	C4	C5	C6	1-OMe	3-OMe	4-OMe	6-OMe	
Метил-2-ацетамидо-2-дезоксид-α-D-галактопиранозид (I)	D <sub>2</sub> O	98,7	50,4	68,4	69,0	71,1	61,6	55,6	—	—	—	—
	CD <sub>3</sub> OD	100,05	51,5	69,9	70,4	72,3	62,8	55,55	—	—	—	—
3-O-Me-(I) (V)	D <sub>2</sub> O	98,6	49,3	77,3	64,95	71,0	61,7	55,65	56,45	—	—	—
	CD <sub>3</sub> OD	100,0	50,2	78,85	65,85	72,1	62,8	55,8	56,75	—	—	—
4-O-Me-(I) (X)	D <sub>2</sub> O	98,6	50,8	68,8	79,45	71,6	61,2	55,6	—	61,7	—	—
	CD <sub>3</sub> OD	100,05	52,1	70,3	80,5	72,6	62,15	55,65	—	62,15	—	—
6-O-Me-(I) (XX)	D <sub>2</sub> O	98,8	50,3	68,2	69,25	69,25	72,2	55,7	—	—	—	58,8
	CD <sub>3</sub> OD	99,9	51,4	69,7	70,4	70,4	73,2	55,6	—	—	—	58,5
3,4-ди-O-Me-(I) (XXXIX)	D <sub>2</sub> O	98,6	49,7	78,2	75,2	71,6	61,3	55,6	57,15	61,1	—	—
	CD <sub>3</sub> OD	100,05	50,8	79,95	75,7	72,6	62,2	55,65	57,1	61,4	—	—
3,6-ди-O-Me-(I) (XXXVII)	D <sub>2</sub> O	98,7	49,15	77,15	65,1	69,1	72,3	55,8	56,45	—	—	58,9
	CD <sub>3</sub> OD	99,9	50,1	78,6	65,9	70,3	73,3	55,55	56,6	—	—	58,75
4,6-ди-O-Me-(I) (XXXIII)	D <sub>2</sub> O	98,8	50,7	68,65	79,6	69,5	71,7	55,7	—	61,7	—	59,3
	CD <sub>3</sub> OD	100,1	52,0	70,1	80,7	70,5	72,55	57,7	—	62,1	—	—
Метил-2-ацетамидо-2-дезоксид-β-D-галактопиранозид (II)	D <sub>2</sub> O	102,95	52,9	71,75	68,5	75,65	61,55	57,5	—	—	—	—
	CD <sub>3</sub> OD	103,9	54,2	73,45	69,7	76,7	62,5	56,9	—	—	—	—
3-O-Me-(II) (VI)	D <sub>2</sub> O	102,95	51,7	80,7	64,35	75,6	61,7	57,6	57,1	—	—	—
	CD <sub>3</sub> OD	104,0	52,65	82,2	65,3	76,6	62,5	56,8	57,2	—	—	—
4-O-Me-(II) (XI)	D <sub>2</sub> O	102,95	53,35	72,2	78,85	75,9	61,2	57,5	—	62,1	—	—
	CD <sub>3</sub> OD	103,95	54,7	74,0	79,8	76,8	61,95	56,9	—	62,15	—	—
6-O-Me-(II) (XXXI)	D <sub>2</sub> O	103,1	52,9	71,7	68,8	74,1	72,3	57,7	—	—	—	59,2
	CD <sub>3</sub> OD	103,9	54,35	73,5	70,0	75,1	73,2	56,9	—	—	—	59,55
3,4-ди-O-Me-(II) (XXX)	D <sub>2</sub> O	103,15	52,1	81,5	74,5	75,85	61,55	57,65	58,0	61,65	—	—
	CD <sub>3</sub> OD	104,0	53,2	83,2	75,0	76,5	61,9	56,9	58,1	61,4	—	—
3,6-ди-O-Me-(II) (XXXVIII)	D <sub>2</sub> O	103,1	51,5	80,55	64,6	73,8	72,3	57,65	57,05	—	—	59,1
	CD <sub>3</sub> OD	104,0	52,6	82,05	65,5	74,8	73,1	56,9	57,3	—	—	59,55
4,6-ди-O-Me-(II) (XXXIV)	D <sub>2</sub> O	103,0	53,3	72,1	79,1	74,05	71,75	57,65	57,3	62,1	—	59,2
	CD <sub>3</sub> OD	103,9	54,6	72,8	79,9	74,7	72,3	56,95	—	61,7	—	59,4

\* Химические сдвиги CO 175,0—175,5 м.д. для растворов в D<sub>2</sub>O и 173,2—173,6 м.д. для растворов в CD<sub>3</sub>OD; химические сдвиги C<sub>1</sub>CO 22,4—23,0 м.д. для растворов в D<sub>2</sub>O и CD<sub>3</sub>OD.

Изменения химических сдвигов сигналов С-атомов ( $\delta$ , м. д.) в спектрах  $^{13}\text{C}$ -ЯМР при введении О-метильных групп в метил-2-ацетиамидо-2-дезоксиг- $\alpha$ -(I) и  $\beta$ -(II)-D-галактопиранозиды и их монометилпроизводные\*

Переход	C1	C2	C3	C4	C5	C6
(I)→3-О-Ме-(I)	-0,1	-1,1	+8,9	-4,05	-0,1	+0,1
(I)→4-О-Ме-(I)	-0,1	+0,4	+0,4	+10,45	+0,5	-0,4
(I)→6-О-Ме-(I)	+0,1	-0,1	-0,2	+0,25	-1,85	+10,6
(I)→3,4-ди-О-Ме-(I)	-0,1	-0,7	+9,8	+6,2	+0,5	-0,3
(I)→3,6-ди-О-Ме-(I)	0	-1,25	+8,75	-3,9	-2,0	+10,7
(I)→4,6-ди-О-Ме-(I)	+0,1	+0,3	+0,25	+10,6	-1,6**	+10,1
3-О-Ме-(I)→3,4-ди-О-Ме-(I)	0	+0,4	+0,5	+10,25	+0,6	-0,4
3-О-Ме-(I)→3,6-ди-О-Ме-(I)	+0,1	-0,15	-0,15	+0,15	-1,9	+10,6
4-О-Ме-(I)→3,4-ди-О-Ме-(I)	0	-1,1	+9,4	-4,25	0	+0,1
4-О-Ме-(I)→4,6-ди-О-Ме-(I)	+0,2	-0,1	-0,15	+0,15	-2,1	+10,5
6-О-Ме-(I)→3,6-ди-О-Ме-(I)	-0,1	-1,15	+8,95	-4,15	-0,15	+0,1
6-О-Ме-(I)→4,6-ди-О-Ме-(I)	0	+0,4	+0,45	+10,35	+0,25	-0,4
(II)→3-О-Ме-(II)	0	-1,2	+8,95	-4,15	-0,05	+0,15
(II)→4-О-Ме-(II)	0	+0,45	+0,45	+10,35	+0,25	-0,35
(II)→6-О-Ме-(II)	+0,15	0	-0,05	+0,3	-1,55	+10,75
(II)→3,4-ди-О-Ме-(II)	+0,2	-0,8	+9,75	+6,0	+0,2	-0,2
(II)→3,6-ди-О-Ме-(II)	+0,15	-1,4	+8,8	-3,9	-1,85	+10,75
(II)→4,6-ди-О-Ме-(II)	+0,05	+0,4	+0,35	+10,6	-1,6**	+10,2
3-О-Ме-(II)→3,4-ди-О-Ме-(II)	+0,2	+0,4	+0,8	+10,15	+0,25	-0,35
3-О-Ме-(II)→3,6-ди-О-Ме-(II)	+0,15	-0,2	-0,15	+0,25	-1,8	+10,6
4-О-Ме-(II)→3,4-ди-О-Ме-(II)	+0,2	-1,25	+9,3	-4,35	-0,05	+0,15
4-О-Ме-(II)→4,6-ди-О-Ме-(II)	+0,05	-0,05	-0,1	+0,25	-1,85	+10,55
6-О-Ме-(II)→3,6-ди-О-Ме-(II)	0	-1,4	+8,85	-4,2	-0,3	0
6-О-Ме-(II)→4,6-ди-О-Ме-(II)	-0,1	+0,4	+0,4	+10,3	-0,05	-0,55

\* Для растворов в  $\text{D}_2\text{O}$ ; значения  $\alpha$ -эффектов подчеркнуты чертой,  $\beta$ -эффектов выделены курсивом,  $\gamma$ -эффектов — жирным шрифтом. \*\*  $\beta$ -эффекты от C4- и C5-атомов.

Таблица 4

Разность химических сдвигов сигналов С-атомов ( $\delta$ , м. д.) в спектрах  $^{13}\text{C}$ -ЯМР соответствующих метиловых эфиров  $\alpha$ -метил-2-ацетиамидо-2-дезоксиг-D-глюко- [I] и D-галактопиранозидов (для растворов в  $\text{D}_2\text{O}$ ) \*

Положение метильных групп	Разность химических сдвигов					
	C1	C2	C3	C4	C5	C6
1	+0,1	-3,85	-3,5	-1,4	-1,1	+0,2
1, 3	-0,1	-3,1	-3,8	-4,65	-1,2	+0,5
1, 4	+0,2	-3,4	-2,45	-0,75	+0,35	+0,1
1, 6	+0,2	-3,7	-3,5	-1,55	-2,45	+1,4
1, 3, 4	0	-3,2	-2,8	-4,2	+0,2	+0,4
1, 3, 6	+0,1	-3,25	-3,85	-4,6	-2,5	+1,5
1, 4, 6	+0,4	-3,7	-2,75	-0,8	-1,75	+1,8

\* (+) — сдвиг сигнала в слабое поле, (—) — в сильное поле.

Установленные закономерности могут быть использованы при изучении спектров  $^{13}\text{C}$ -ЯМР олиго- и полисахаридов, содержащих остатки N-ацетил-D-галактозамина. Например, данные, полученные в этой работе, успешно применялись для исследования структуры специфического полисахарида из *Pseudomonas aeruginosa* серогруппы 0:2 [13].

## Экспериментальная часть

Спектры  $^{13}\text{C}$ -ЯМР снимали на приборе «Bruker WP-60» (ФРГ) с рабочей частотой по углероду 15,08 МГц. В качестве растворителей использовали  $\text{D}_2\text{O}$  (внутренний эталон —  $\text{Me}_2\text{SO}$ ; 39,445 м.д. от  $\text{Me}_3\text{Si}$ ) и  $\text{CD}_3\text{OD}$  (внутренний эталон —  $\text{Me}_3\text{Si}$ ). Съемку спектров проводили при  $80^\circ\text{C}$  для растворов в  $\text{D}_2\text{O}$  или при  $40^\circ\text{C}$  для растворов с  $\text{CD}_3\text{OD}$ . Длина импульса 5,5 мкс ( $\sim 45^\circ$ ), частота повторения импульсов 1,4 с, объем памяти 8/4 К.

Спектры ПМР снимали на приборе «Tesla BS» 497 (100 МГц, СССР), внутренний стандарт — гексаметилдисилоксан. Оптическое вращение измеряли на автоматическом поляриметре «Perkin-Elmer 141» (Швеция).

Физические константы и спектры ПМР производных метил-2-ацетида-2-дезоксид- $\alpha$ - и  $\beta$ -D-галактопиранозидов приведены в табл. 5. Для некоторых промежуточных веществ, не подвергавшихся дополнительной очистке, в табл. 5 приведены только спектры ПМР.

ТСХ проводили на пластинках с незакрепленным слоем силикагеля марки ЛС 5/40 мкм (СССР) в системах: ацетон — хлороформ, 1:1 (А), этилацетат — метанол, 2:1 (Б). Вещества обнаруживали, прокаливая пластинки, опрысканные конц. серной кислотой.  $\text{Al}_2\text{O}_3$  для хроматографии использовали III степени активности.

*Метил-2-ацетида-2-дезоксид- $\alpha$ -D-галактопиранозид (I)*. 2-Ацетида-2-дезоксид-1,3,4,6-тетра-О-ацетил-2-дезоксид- $\alpha,\beta$ -D-галактопиранозид [5] (10 г) растворяли в 315 мл абс.метанола, прибавляли 12 мл перегнанного хлористого ацетида и кипятили 30 мин, контролируя реакцию с помощью ТСХ (системы А и Б); реакционную смесь упаривали несколько раз с толуолом, наносили сухим способом на колонку с  $\text{SiO}_2$  (элюция градиентная: хлороформ  $\rightarrow$  ацетон  $\rightarrow$  этилацетат  $\rightarrow$  этанол) и получали 4 г (67%) соединения (I).

*Метил-2-ацетида-2-дезоксид- $\beta$ -D-галактопиранозид (II)*. Метил-2-ацетида-2-дезоксид-3,4,6-три-О-ацетил-2-дезоксид- $\beta$ -D-галактопиранозид [2] (5 г) дезацетилировали 0,05 н.  $\text{CH}_3\text{ONa}$  (300 мл) 16 ч при  $20^\circ\text{C}$ . Растворитель отгоняли в вакууме, к остатку прибавляли 100 мл  $\text{H}_2\text{O}$ , обрабатывали дауэксом  $50\times 8$  ( $\text{H}^+$ ) при перемешивании, отфильтровывали, промывали водой, воду упаривали в вакууме, остаток кристаллизовали из метанола с этилацетатом и получали 2,8 г (85%) соединения (II).

*Метил-2-ацетида-4,6-О-бензилиден-2-дезоксид- $\beta$ -D-галактопиранозид (III)*. Производное (II) (1,5 г) суспендировали в смеси 30 мл свежеперегнанного бензальдегида и 1,7 г безводного  $\text{ZnCl}_2$  и 16 ч интенсивно перемешивали при  $20^\circ\text{C}$ . Затем реакционную смесь выливали в 500 мл петролейного эфира. Выпавший маслообразный продукт промывали петролейным эфиром, растворяли в 200 мл метанола, обрабатывали дауэксом  $2\times 8$  ( $\text{CO}_3^{2-}$ ) при перемешивании, смолу отфильтровывали, промывали метанолом. Растворитель отгоняли в вакууме до небольшого объема и прибавляли этилацетат. Выпавший белый кристаллический продукт отфильтровывали, промывали эфиром и получали 1,2 г вещества (III). Маточник упаривали, остаток растворяли в метаноле, сухим способом наносили на колонку с  $\text{SiO}_2$  (градиентная элюция: этилацетат  $\rightarrow$  метанол) и дополнительно получали 0,66 г вещества (III). Общий выход 1,86 г (90%).

*Метил-2-ацетида-6-О-третила-2-дезоксид- $\beta$ -D-галактопиранозид (IV)*. Производное (II) (1 г) третилировали по методике [11]. Выход соединения (IV) после деления на колонке с  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (градиентная элюция: хлороформ  $\rightarrow$  метанол) 1,4 г (70%).

*Метил-2-ацетида-3-О-метил-2-дезоксид- $\alpha$ - (V) и  $\beta$ - (VI)-D-галактопиранозиды*. 1а. Метил-2-ацетида-4,6-О-бензилиден-2-дезоксид- $\alpha$ -D-галактопиранозид (VII) [4] (2 г) суспендировали в 100 мл ацетона и метилировали, добавляя по каплям в течение 2–3 ч 10 мл диметилсульфата и 30 мл 30% раствора  $\text{KOH}$  при интенсивном перемешивании при  $55^\circ\text{C}$ , контролируя реакцию ТСХ (система А). Затем реакционную смесь перемешивали

Химические свойства производных метил-2-ацетиламино-2-дезоксид- $\alpha$ - и  $\beta$ -D-галактопиранозидов

Соединение	Экспериментальные данные		Лит. ссылка	Спектр ПМР	растворитель
	$[\alpha]_D^{20}$ , град	Т. пл., °С (растворитель)			
(III)	+3,24 (с 1,08; ДМФА)	250–251 (MeOH – EtOAc)		1,88с (3 H, N–Ac); 3,42с (3 H, OMe); 4,34д (1 H, J <sub>1,2</sub> 8 Гц, 4-Н); 7,26 (5 H, C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> )	CD <sub>3</sub> OD
(IV)	–54,5 (с 1,51; CHCl <sub>3</sub> )	186–188 (MeOH)		2,0с (3 H, N–Ac); 3,48с (3 H, OMe); 4,32д (1 H, J <sub>1,2</sub> 8 Гц, 1-Н); 7,28 (15 H, 3 C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> )	CDCl <sub>3</sub>
(VI)	+149 (с 1; CHCl <sub>3</sub> )	241–243 (MeOH – эфир)	[4]		
(VII)	+172 (с 0,9; CCl <sub>4</sub> )	282–284 (CHCl <sub>3</sub> – петр. эфир)	[4]		
(IX)	+36,6 (с 1,12; ДМФА)	295–297 (с разл.) (MeOH)			
(XII)	–	276–278 (MeOH – ацетон – эфир)			
(XIII)	+73,2 (с 0,79; ДМФА)	284–286 (MeOH – CHCl <sub>3</sub> – петр. эфир)		1,9с (3 H, N–Ac); 3,35с (3 H, OMe); 7,3 (10 H, 2 C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> )	CD <sub>3</sub> OD
(XIV)	+141 (с 0,5; MeOH)	182–184 (MeOH – ацетон – эфир)		1,9с (3 H, N–Ac); 3,3с (3 H, OMe); 4,1д (1 H, J <sub>1,2</sub> 3,5 Гц, 1-Н); 7,3с (5 H, C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> )	CD <sub>3</sub> OD
(XV)	+13,9 (с 1,58; MeOH)	223–225 (MeOH – EtOAc)		1,95с (3 H, N–Ac); 3,46с (3 H, OMe); 7,34с (5 H, C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> )	CD <sub>3</sub> OD
(XVI)	+78,8 (с 1; CHCl <sub>3</sub> )	180–182 (CHCl <sub>3</sub> – петр. эфир)		1,9с (3 H, N–Ac); 3,3с (3 H, OMe); 7,1 (20 H, 4 C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> )	CDCl <sub>3</sub>
(XVII)	+5,9 (с 0,93; CHCl <sub>3</sub> )	179–181 (CHCl <sub>3</sub> – петр. эфир)		1,86с (3 H, N–Ac); 3,45с (3 H, OMe); 7,3 (20 H, 4 C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> )	CDCl <sub>3</sub>
(XVIII)	+78,7 (с 1; CHCl <sub>3</sub> )	176–178 (CHCl <sub>3</sub> – петр. эфир)		1,9с (3 H, N–Ac); 3,24с; 3,4с (6 H, 2 OMe); 7,3 (20 H, 4 C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> )	CDCl <sub>3</sub>
(XIX)	–13,3 (с 0,675; CHCl <sub>3</sub> )	206–207 (CHCl <sub>3</sub> – нитропан)		1,84с (3 H, N–Ac); 3,3с; 3,34с (6 H, 2 OMe); 4,26 (1 H, J <sub>1,2</sub> 8,5 Гц, 1-Н); 7,24 (20 H, 4 C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> )	CDCl <sub>3</sub>
(XXII)	+37 (с 1,5; MeOH)	125–126 (EtOH)	[7]		CDCl <sub>3</sub>
(XXIV)	+20,2 (с 0,87; CHCl <sub>3</sub> )	Аморфное		1,94с (3 H, N–Ac); 3,4с (3 H, OMe); 7,2 (25 H, 5 C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> )	(CD <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> CO + CDCl <sub>3</sub>
(XXV)	–	–		1,9с (3 H, N–Ac); 3,2с (3 H, OMe); 7,2 (10 H, 2 C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> )	CD <sub>3</sub> OD
(XXVI)	+23,4 (с 0,77; MeOH)	215–217 (эфир)		1,86с (3 H, N–Ac); 3,4с (3 H, OMe); 7,25с (10 H, 2 C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> )	CDCl <sub>3</sub>
(XXVII)	+116 (с 1; CHCl <sub>3</sub> )	184–186 (CHCl <sub>3</sub> – петр. эфир)		1,9с (3 H, N–Ac); 3,3с (6 H, 2 OMe); 7,3с (10 H, 2 C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> )	CDCl <sub>3</sub>
(XXVIII)	+31 (с 0,55; CCl <sub>4</sub> )	Аморфное		1,86с (3 H, N–Ac); 3,26с; 3,44с (6 H, 2 OMe); 7,3с (10 H, 2 C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> )	CDCl <sub>3</sub>

Таблица 5 (окончание)

Соединение	Экспериментальные данные		Лит. ссылка	Спектр ПМР	
	$[\alpha]_D^{20}$ , град	Т. пл., °С (растворитель)		б-шкала, м.д.	растворитель
(XXXI)	+70 (с 0,65; CHCl <sub>3</sub> )	222–224 (ацетон – эфир)	[9]	1,9с (3 H, N–Ac); 3,3с; 3,35с; 3,4с (9 H, 3 OMe); 4,6д (1 H, J <sub>1,2</sub> 4 Гц, 1–H); 7,3 (15 H, 3 C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> )	(CD <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> CO
(XXXII)	–27,4 (с 1,07; CHCl <sub>3</sub> )	221–222 (CHCl <sub>3</sub> – эфир)		1,9с (3 H, N–Ac); 3,36с; 3,42с; 3,46с (9 H, 3 OMe); 4,9д (1 H, J <sub>1,2</sub> 8 Гц, 1–H); 7,3 (15 H, 3 C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> )	CDCl <sub>3</sub>
(XXXV)	–	–		1,9с (3 H, N–Ac); 3,2с; 3,3с; 3,5с (9 H, 3 OMe); 4,68д (1 H, J <sub>1,2</sub> 4 Гц, 1–H); 7,3с (5 H, C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> )	CDCl <sub>3</sub>
(XXXVI)	+32,2 (с 1,83; CHCl <sub>3</sub> )	–		1,82с (3 H, N–Ac); 3,3с; 3,36с; 3,48с (9 H, 3 OMe); 4,8д (1 H, J <sub>1,2</sub> 8 Гц, 1–H); 7,2с (5 H, C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> )	CDCl <sub>3</sub>
(XXXIX)	+63,0 (с 0,95; CHCl <sub>3</sub> )	233–235 (ацетон – эфир – пентан)	[9]	1,92с (3 H, N–Ac); 3,33с; 3,45с (6 H, 2 OMe); 4,35д (1 H, J <sub>1,2</sub> 8,5 Гц, 1–H); 7,3 (15 H, 3 C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> )	CD <sub>3</sub> OD
(XL)	–8 (с 0,78; CHCl <sub>3</sub> )	Аморфное		1,88с (3 H, N–Ac); 3,28; 3,4с (6 H, 2 OMe); 4,88д (1 H, J <sub>1,2</sub> 8 Гц, 1–H); 7,26 (20 H, 4 C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> )	CDCl <sub>3</sub>
(XLI)	+1,2 (с 0,83; CHCl <sub>3</sub> )	238–240 (бензол)		2,0с (3 H, N–Ac); 3,3с; 3,4с (6 H, 2 OMe); 7,3с (5 H, C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> )	CDCl <sub>3</sub>
(XLIV)	+4 (с 1,74; MeOH)	Аморфное		1,9с (3 H, N–Ac); 3,38с; 3,4с (6 H, 2 OMe); 7,26 (5 H, C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> )	CD <sub>3</sub> OD
(XLV)	+123,3 (с 0,5; CHCl <sub>3</sub> )	170–172 (CHCl <sub>3</sub> – петр. эфир)		2,0с (3 H, N–Ac); 3,3с; 3,35с; 3,4с (9 H, 3 OMe); 7,3с (5 H, C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> )	CDCl <sub>3</sub>
(XLVI)	+10 (с 1,29; CHCl <sub>3</sub> )	191–192 (бензол)		1,86с (3 H, N–Ac); 3,22с; 3,34с (9 H, 3 OMe); 4,28д (1 H, J <sub>1,2</sub> 8 Гц, 1–H); 7,24 (5 H, C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> )	CD <sub>3</sub> OD



еще 3 ч при 55° С, выливали в ледяную воду, выпавший осадок отфильтровывали, промывали водой, эфиром, петролейным эфиром, сушили в вакууме при 40° С и получали 1,4 г (67%) метил-2-ацетиамидо-3-О-метил-4,6-О-бензилиден-2-дезоксид- $\alpha$ -D-галактопиранозида (VIII).

1б. Бензилиденовое производное (III) (1,2 г) метилировали в условиях, аналогичных описанным для (VII). По окончании реакции выпавший из реакционной смеси осадок отфильтровывали, промывали холодной водой, ацетоном, эфиром и получали 1,5 г вещества. Маточник и промывные воды объединяли, упаривали до небольшого объема, экстрагировали трижды хлороформом, хлороформный слой промывали водой, сушили над  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , упаривали, делили на колонке с  $\text{SiO}_2$  (градиентная элюция: хлороформ  $\rightarrow$  ацетон) и получали 0,3 г продукта. Общий выход метил-2-ацетиамидо-3-О-метил-4,6-О-бензилиден-2-дезоксид- $\beta$ -D-галактопиранозида (IX) 78%.

2. Производное (VIII) (1,4 г) кипятили 5–7 мин в 100 мл 60% уксусной кислоты, контролируя реакцию ТСХ (система А). Реакционную смесь упаривали несколько раз с водой, толуолом, сухой остаток растворяли в метаноле, наносили сухим способом на колонку с  $\text{SiO}_2$  (градиентная элюция: этилацетат  $\rightarrow$  метанол) и получали 0,75 г (72%) соединения (V).

Выход производного (VI), полученного аналогично из производного (IX), 65%.

Найдено, %: С 48,27; Н 7,82.  $\text{C}_{10}\text{H}_{19}\text{NO}_6$ . Вычислено, %: С 48,19; Н 7,68.

Метил-2-ацетиамидо-4-О-метил-2-дезоксид- $\alpha$ - (X) и  $\beta$ - (XI)-D-галактопиранозиды. 1а. Бензилиденовое производное (VII) (2 г) бензилировали в 50 мл хлористого бензила с 6 г порошкообразной КОН при перемешивании в течение 30 мин при 130–140° С в присутствии молекулярных сит (4 Å). После удаления молекулярных сит и охлаждения смесь разбавляли водой, выпавший осадок отфильтровывали, промывали водой, эфиром, сушили в вакууме при 40° С и получали 2,25 г (88%) метил-2-ацетиамидо-3-О-бензил-4,6-О-бензилиден-2-дезоксид- $\alpha$ -D-галактопиранозида (XII).

1б. Бензилиденовое производное (III) (1 г) растворяли в 20 мл сухого диметилформамида и бензилировали 1,5 мл хлористого бензила с 0,95 г порошкообразной КОН при перемешивании в течение 40–50 мин при комнатной температуре в присутствии молекулярных сит (4 Å), контролируя реакцию ТСХ (система А). После удаления молекулярных сит смесь выливали в ледяную воду, выпавший осадок отфильтровывали, промывали водой, эфиром, сушили в вакууме при 40° С и получали 1,1 г (86%) метил-2-ацетиамидо-3-О-бензил-4,6-О-бензилиден-2-дезоксид- $\beta$ -D-галактопиранозида (XIII).

2. Производное (XII) (2,25 г) обрабатывали уксусной кислотой в условиях, аналогичных описанным для (VIII), и получали 1,12 г (64%) метил-2-ацетиамидо-3-О-бензил-2-дезоксид- $\alpha$ -D-галактопиранозида (XIV).

Выход метил-2-ацетиамидо-3-О-бензил-2-дезоксид- $\beta$ -D-галактопиранозида (XV), полученного аналогично из (XIII), 80%.

3. Производное (XIV) (1,12 г) тритилировали по методике [11]. Выход метил-2-ацетиамидо-3-О-бензил-6-О-тримил-2-дезоксид- $\alpha$ -D-галактопиранозида (XVI) 1,87 г (96%).

Выход метил-2-ацетиамидо-3-О-бензил-6-О-тримил-2-дезоксид- $\beta$ -D-галактопиранозида (XVII) после тритилирования производного (XV) и деления на колонке с  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (градиентная элюция: бензол  $\rightarrow$  хлороформ) 90%.

4. Производное (XVI) (1,87 г) растворяли в 50 мл ацетона, добавляли по каплям в течение 2–3 ч 10 мл диметилсульфата и 30 мл 30% КОН, интенсивно перемешивали при 55° С. Затем реакционную смесь перемешивали еще 3 ч при 55° С. После удаления ацетона в вакууме реакционную смесь разбавляли водой и трижды экстрагировали хлороформом, хлороформный слой промывали водой, сушили над  $\text{K}_2\text{CO}_3$ , упаривали, делили на колонке с  $\text{SiO}_2$  (градиентная элюция: хлороформ  $\rightarrow$  ацетон) и получали

1,3 г (68%) метил-2-ацетиамидо-3-О-бензил-4-О-метил-6-О-третил-2-дезоксид- $\alpha$ -D-галактопиранозид (XVIII).

Выход метил-2-ацетиамидо-3-О-бензил-4-О-метил-6-О-третил-2-дезоксид- $\beta$ -D-галактопиранозид (XIX), полученного аналогично из производного (XVII), после дополнительного деления на  $Al_2O_3$  (градиентная элюция: бензол  $\rightarrow$  хлороформ) 75%.

5. Производное (XVIII) (1,3 г) кипятили 3–5 мин в 100 мл 60% уксусной кислоты, разбавляли водой, раствор упаривали несколько раз с толуолом, остаток растворяли в хлороформе и хроматографировали на колонке с  $SiO_2$  (градиентная элюция: хлороформ  $\rightarrow$  ацетон). Полученный детритилированный продукт растворяли в 15 мл метанола, прибавляли 150 мг 10% Pd/C, гидрировали 6 ч, контролируя реакцию ТСХ (системы А, Б), катализатор отфильтровывали, промывали метанолом, упаривали и получали 0,4 г (72%) вещества (X).

Выход производного (XI), полученного аналогично из (XIX), 70%.

Найдено, %: С 48,35; Н 7,94.  $C_{10}H_{16}NO_6$ . Вычислено, %: С 48,19; Н 7,68.

*Метил-2-ацетиамидо-6-О-метил-2-дезоксид- $\alpha$ - (XX) и  $\beta$ - (XXI)-D-галактопиранозиды.* 1а. Метил-2-ацетиамидо-6-О-третил-2-дезоксид- $\alpha$ -D-галактопиранозид (XXII) [7] (2 г) бензилировали в условиях, аналогичных описанным для (VII), и получали 2,66 г (96,5%) метил-2-ацетиамидо-3,4-ди-О-бензил-6-О-третил-2-дезоксид- $\alpha$ -D-галактопиранозид (XXIII).

1б. Производное (IV) (0,7 г) в 10 мл абс. тетрагидрофурана бензилировали 2 ч 1,4 мл хлористого бензила с 0,8 г порошкообразной КОН, перемешивая при 50–55°C и контролируя реакцию ТСХ (система А). Реакционную смесь выливали в воду и трижды экстрагировали хлороформом, хлороформный слой промывали водой, сушили над  $Na_2SO_4$ , упаривали, делили на колонке с  $Al_2O_3$  (градиентная элюция: толуол  $\rightarrow$  хлороформ) и получали 0,78 г (80%) метил-2-ацетиамидо-3,4-ди-О-бензил-6-О-третил-2-дезоксид- $\beta$ -D-галактопиранозид (XXIV).

2. Производное (XXIII) (2,66 г) детритилировали в условиях, аналогичных описанным для (XVIII), и получали 1,4 г (84%) метил-2-ацетиамидо-3,4-ди-О-бензил-2-дезоксид- $\alpha$ -D-галактопиранозид (XXV).

Выход метил-2-ацетиамидо-3,4-ди-О-бензил-2-дезоксид- $\beta$ -D-галактопиранозид (XXVI), полученного аналогично из (XXIV), 79%.

3. Производное (XXV) (1,4 г) метилировали как описано для (VII) и получали 1,4 г (96%) метил-2-ацетиамидо-3,4-ди-О-бензил-6-О-метил-2-дезоксид- $\alpha$ -D-галактопиранозид (XXVII).

Выход метил-2-ацетиамидо-3,4-ди-О-бензил-6-О-метил-2-дезоксид- $\beta$ -D-галактопиранозид (XXVIII) после метилирования производного (XXVI) и деления на колонке с  $SiO_2$  (градиентная элюция: бензол  $\rightarrow$  хлороформ) 85%.

4. Производное (XXVII) (1,4 г) дебензилировали в условиях синтеза (X) и получали 0,63 г (78%) соединения (XX).

Выход производного (XXI) из (XXVIII) 90%.

Найдено, %: С 48,31; Н 7,79.  $C_{10}H_{16}NO_6$ . Вычислено, %: С 48,19; Н 7,68.

*Метил-2-ацетиамидо-3,4-ди-О-метил- $\alpha$ - (XXIX) и  $\beta$ - (XXX)-D-галактопиранозиды.* 1. 6-О-Третилпроизводное (XXII) (2 г) метилировали в условиях, аналогичных описанным для (XVI), и получали 1,46 г (69%) метил-2-ацетиамидо-3,4-ди-О-метил-6-О-третил-2-дезоксид- $\alpha$ -D-галактопиранозид (XXXI).

Выход метил-2-ацетиамидо-3,4-ди-О-метил-6-О-третил-2-дезоксид- $\beta$ -D-галактопиранозид (XXXII) после метилирования производного (IV) и деления на колонке с  $Al_2O_3$  (градиентная элюция: бензол  $\rightarrow$  хлороформ) 82,5%.

2. Производное (XXXI) (1,46 г) детритилировали в условиях, аналогичных описанным для (XVIII), и получали 0,63 г (83%) соединения (XXX).

Выход производного (XXX) из (XXXII) 70%.

*Метил-2-ацетамидо-4,6-ди-О-метил-2-дезоксид- $\alpha$ -(XXXIII) и  $\beta$ -(XXXIV)-D-галактопиранозиды. 1.* 3-О-Бензилпроизводное (XIV) (1,5 г) метилировали в условиях, аналогичных описанным для (XVI), и получали 1,3 г (80%) метил-2-ацетамидо-3-О-бензил-4,6-ди-О-метил-2-дезоксид- $\alpha$ -D-галактопиранозид (XXXV).

Выход метил-2-ацетамидо-3-О-бензил-4,6-ди-О-метил-2-дезоксид- $\beta$ -D-галактопиранозид (XXXVI), полученного также из (XV), 60%.

2. Производное (XXXV) (1,3 г) дебензилировали в условиях синтеза (X) и получали 0,79 г (81%) соединения (XXXIII).

Выход производного (XXXIV), полученного из (XXXVI), 90%.

Найдено, %: С 50,09; Н 8,29. С<sub>11</sub>Н<sub>21</sub>NO<sub>6</sub>. Вычислено, %: С 50,18; Н 8,04.

*Метил-2-ацетамидо-3,6-ди-О-метил-2-дезоксид- $\alpha$ -(XXXVII) и  $\beta$ -(XXXVIII)-D-галактопиранозиды. 1.* 3-О-Метилпроизводное (V) (2 г) тритилировали по методике [11] и получали 3,1 г (77%) метил-2-ацетамидо-3-О-метил-6-О-третил-2-дезоксид- $\alpha$ -D-галактопиранозид (XXXIX).

Аналогично, выход метил-2-ацетамидо-3-О-метил-6-О-третил-2-дезоксид- $\beta$ -D-галактопиранозид (XL) из  $\beta$ -аномера (VI) после деления на колонке с Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (градиентная элюция: хлороформ→ацетон) 86%.

2а. Производное (XXXIX) (3,1 г) бензилировали как описано для (VII) и получали 3,33 г (91%) метил-2-ацетамидо-3-О-метил-4-О-бензил-6-О-третил-2-дезоксид- $\alpha$ -D-галактопиранозид (XLI).

2б. Производное (XL) (1,3 г) бензилировали в условиях, описанных для (IV), и после деления на колонке с Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (градиентная элюция: бензол→хлороформ) получали 1,23 г (79%) метил-2-ацетамидо-3-О-метил-4-О-бензил-6-О-третил-2-дезоксид- $\beta$ -D-галактопиранозид (XLII).

3. Производное (XLI) (3,33 г) детритилировали в условиях, описанных для (XVIII), и получали 1,66 г (86%) метил-2-ацетамидо-3-О-метил-4-О-бензил- $\alpha$ -D-галактопиранозид (XLIII).

Выход метил-2-ацетамидо-3-О-метил-4-О-бензил- $\beta$ -D-галактопиранозид (XLIV) из соответствующего  $\beta$ -аномера (XLII) 77%.

4а. Производное (XLIII) (1,66 г) метилировали в условиях получения (VIII) с выходом 0,78 г (45%) метил-2-ацетамидо-4-О-бензил-3,6-ди-О-метил-2-дезоксид- $\alpha$ -D-галактопиранозид (XLV).

4б. Производное (XLIV) (0,38 г) метилировали в условиях получения (VIII). Затем реакционную смесь разбавляли водой, трижды экстрагировали хлороформом, хлороформный слой промывали водой, сушили над K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, упаривали, делили на колонке с SiO<sub>2</sub> (градиентная элюция: бензол→хлороформ) и получали 0,32 г (80%) метил-2-ацетамидо-4-О-бензил-3,6-ди-О-метил-2-дезоксид- $\beta$ -D-галактопиранозид (XLVI).

5. Производное (XLV) (0,78 г) дебензилировали в условиях синтеза (X) и получали 0,54 г (92%) вещества (XXXVII).

Выход производного (XXXVIII), полученного аналогично из (XLVI), 90%.

Найдено, %: С 50,07; Н 8,46. С<sub>11</sub>Н<sub>21</sub>NO<sub>6</sub>. Вычислено, %: С 50,18; Н 8,04.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Шапков А. С., Евстигнеев А. Ю., Деревицкая В. А. (1978) Биорган. химия, 4, 1495—1505.
2. Jacquinet J.-C., Zurabyan S. E., Khorlin A. Ya. (1974) Carbohydr. Res., 32, 137—143.
3. Jeanloz R. W., Jeanloz D. A. (1969) in: The amino sugars, vol. 1A, pp. 82—83, Acad. Press, N. Y.—London.
4. Stoffin P. J., Jeanloz R. W. (1954) J. Amer. Chem. Soc., 76, 561—562.
5. Tarasievska Z., Jeanloz R. W. (1958) J. Amer. Chem. Soc., 80, 6325.
6. Jeanloz R. W., Stoffin P. J. (1954) J. Amer. Chem. Soc., 76, 5682—5684.
7. Jeanloz R. W., Stoffin P. J. (1958) J. Amer. Chem. Soc., 80, 5690—5692.
8. Jeanloz R. W., Schmid D. M., Stoffin P. J. (1957) J. Amer. Chem. Soc., 79, 2586—2590.
9. Stearns D. K., Naves R. G., Jeanloz R. W. (1961) J. Org. Chem., 26, 901—905.
10. Stoffin P. J., Jeanloz R. W. (1954) J. Amer. Chem. Soc., 76, 563—564.

11. Jeanloz R. W. (1954) *J. Amer. Chem. Soc.*, **74**, 4597—4599.
12. Шашков А. С., Усов А. И., Яроцкий С. В., Рабовский А. Б. (1978) *Биоорганич. химия*, **4**, 1489—1494.
13. Knirel Yu. A., Shashkov A. S., Vinogradov E. V., Dmitriev B. A., Kochetkov N. K., Stanislawski E. S., Mashilova G. M. (1981) *Eur. J. Biochem.*, in press.

Поступила в редакцию  
30.VI.1980

**SYNTHESIS AND  $^{13}\text{C}$  NMR SPECTRA OF MONO- AND DIMETHYL ETHERS  
OF METHYL 2-ACETAMIDO-2-DEOXY-*D*-GALACTOPYRANOSIDES**

**DEREVITSKAYA V. A., SHASHKOV A. S., NOVIKOVA O. S.,  
EVSTIGNEEV A. Yu.**

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

Mono- and dimethyl derivatives of methyl 2-acetamido-2-deoxy- $\alpha$ - and  $\beta$ -*D*-galactopyranosides were synthesized. The  $^{13}\text{C}$  NMR spectra of these compounds were obtained and interpreted. The chemical shift of the C2-signal was shown to be characteristic for determination of the glycosidic centre configuration and of substitution at C3 of *D*-galactopyranosyl residue. The data obtained may be of value for structural analysis of oligo- and polysaccharides containing 2-acetamido-2-deoxy-*D*-galactopyranose residues.

---