



УДК 547.458.07:576.851.49

СИНТЕЗ АНАЛОГОВ ФРАГМЕНТОВ ПОВТОРЯЮЩЕГОСЯ ЗВЕНА  
О-АНТИГЕННОГО ПОЛИСАХАРИДА БАКТЕРИЙ *SALMONELLA*  
РАМНОПИРАНОЗИЛ-( $\alpha$  1 $\rightarrow$ 3)-ГЛЮКОЗЫ И МАННОПИРАНОЗИЛ-  
( $\alpha$  1 $\rightarrow$ 4)-РАМНОПИРАНОЗИЛ-( $\alpha$  1 $\rightarrow$ 3)-ГЛЮКОЗЫ\*

Торгов В. И., Еудашова О. В., Шибав В. Н.,  
Кочетков Н. Г.

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

Осуществлен синтез дисахарида  $Rha\alpha 1 \rightarrow 3Glc$  и трисахарида  $Man\alpha 1 \rightarrow 4Rha\alpha 1 \rightarrow 3Glc$ , аналогов фрагментов повторяющегося звена полисахаридов бактерий *Salmonella*, в которых остаток галактозы заменен на остаток глюкозы. В синтезе использованы новые защищенные производные глюкозы: 1,2-О-(*R* и *S*)-этилиден-4,6-О-изопропилиден- $\alpha$ -*D*-глюкопираноза и 1,2-О-(*R* и *S*)-этилиден-4,6-О-бензилиден- $\alpha$ -*D*-глюкопираноза, получаемые в одну стадию из 1,2-О-(*R* и *S*)-этилиден- $\alpha$ -*D*-глюкопиранозы. Лучшие результаты получены при применении 4,6-О-бензилиденового производного. Защитные группы с олигосахаридных производных удалены мягким ацетоллизом и дезацетилированием. Структура олигосахаридов подтверждена спектрами  $^{13}C$ -ЯМР.

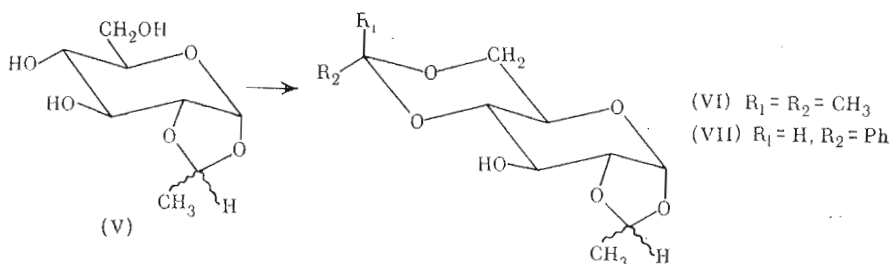
В рамках программы исследования О-антигенных полисахаридов бактерий *Salmonella* в нашей лаборатории проводится изучение специфичности ферментов их биосинтеза. До настоящего времени основное внимание было уделено [2] исследованию специфичности этих ферментов к структуре нуклеозиддифосфатсахаров — доноров гликозильных остатков при биосинтезе. Их специфичность по отношению к структуре акцепторов углеводных остатков пока практически не изучена. Такое исследование требует синтеза полипренилпирофосфатмоно- и олигосахаридов — аналогов природных субстратов реакции, содержащих модифицированные остатки моносахаридов, и в первую очередь получения соответствующих олигосахаридов. Цель настоящей работы — синтез аналогов ди- и трисахаридного фрагмента повторяющегося звена О-специфических полисахаридов бактерий *Salmonella*, в которых остаток *D*-галактозы заменен на остаток *D*-глюкозы:  $Rha\alpha 1 \rightarrow 3Glc$  (I) и  $Man\alpha 1 \rightarrow 4Rha\alpha 1 \rightarrow 3Glc$  (II).

Олигосахарид (I) является аналогом дисахарида, общего для полисахаридов биогенетических классов (а) и (б) по предложенной нами классификации [3], а олигосахарид (II) — аналог трисахарида, отвечающего структуре повторяющихся звеньев основной цепи биогенетического класса (б). В первых опытах для синтеза олигосахаридов (I) и (II) в качестве агликона была выбрана 1,2:5,6-ди-О-изопропилиден- $\alpha$ -*D*-глюкофураноза (III). При взаимодействии производного (III) с 2,3-ди-О-ацетил-4-О-(2,3,4,6 - тетра-О - ацетил- $\alpha$ -*D*-маннопиранозил)- $\alpha$ -*L*-рамнопиранозилбромидом (IV) в условиях реакции Гельфериха был выделен с небольшим выходом продукт трисахаридной природы, который при гидролизе давал глюкозу, маннозу и рамнозу. После удаления защитных групп и последующего анализа с помощью хроматографии на бумаге было выяснено, что этот продукт не индивидуален, а является смесью двух олигосахаридов (по-видимому, с 1 $\rightarrow$ 3- и 1 $\rightarrow$ 6-рамнозилглюкозными связями).

Поскольку гликозилирование соединения (III) не привело нас к целевому продукту (II), мы решили исследовать применение других доступных производных *D*-глюкопиранозы с единственной свободной гидроксильной

\* Сообщение 15 серии «Синтез бактериальных антигенов и их фрагментов» (сообщение 14 см. [1]).

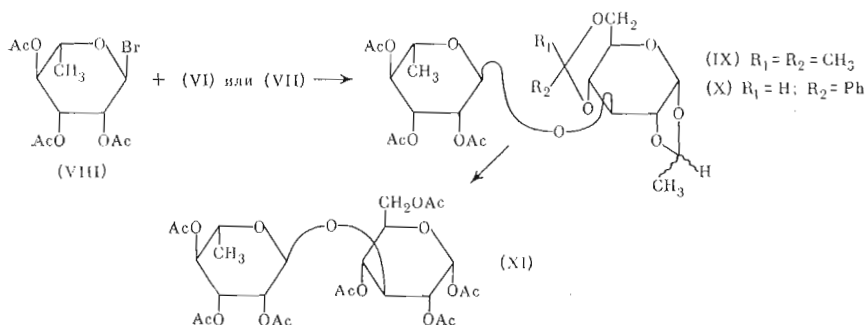
группой при С3. В качестве исходного соединения была выбрана 1,2-О-(*R* и *S*)-этилиден- $\alpha$ -*D*-глюкопираноза (V) [4].



Ацетонирование производного (V) метилизопропениловым эфиром в диметилформамиде в присутствии *n*-толуолсульфокислоты [5] в условиях, описанных для получения 4,6-О-изопропилиденовых производных пираноз, дало 1,2-О-(*R* и *S*)-этилиден-4,6-О-изопропилиден- $\alpha$ -*D*-глюкопиранозу (VI) лишь с 10% выходом. Заменяв диметилформамид на ацетон, нам удалось получить соединение (VI) с 84% выходом. Его строение было подтверждено спектром ПМР, в котором присутствовали сигналы протонов трех С-метильных групп и характерный квартет С-Н-этилиденовой группы с константой взаимодействия 5 Гц, а также методом метилирования с ГЖХ-масс-спектрометрической идентификацией ацетата 3-О-метилсорбита.

Взаимодействие производного (V) с бромистым бензилиденем в пиридине [6] привело к 1,2-О-(*R* и *S*)-этилиден-4,6-О-бензилиден- $\alpha$ -*D*-глюкопиранозу (VII) с низким выходом. Применение диэтилацетата бензальдегида [7] в диоксане в присутствии *n*-толуолсульфокислоты позволило получить соединение (VII) с 68% выходом. Его строение было подтверждено анализом методом метилирования, а также данными спектра ПМР, в котором имелись сигналы протонов этилиденовой и бензилиденовой групп.

В стандартизованных условиях реакции Гельфериха [8] были проведены опыты по гликозилрованию этилиденовых производных (VI) и (VII) 2,3,4-три-О-ацетил- $\alpha$ -*L*-рамнопиранозилбромидом (VIII).

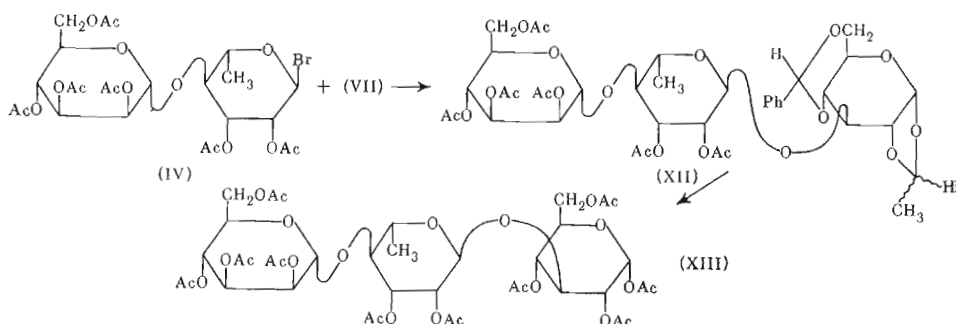


Взаимодействие соединений (VI) и (VIII) привело к дисахаридному производному (IX) с 28% выходом, а из соединений (VII) и (VIII) было получено производное (X) с 69% выходом. Строение дисахаридов (IX) и (X) подтверждено данными ПМР. Так, в спектре дисахарида (IX) присутствовали сигналы протонов трех ацетильных, четырех С-метильных групп и характерный квартет С-Н-этилиденовой группы с *J* 5 Гц, а в спектре дисахарида (X) — сигналы протонов бензилиденовой, этилиденовой, трех ацетильных и С-метильной группы рамнозы. Мягким ацетоллизом [8] производные (IX) и (X) были переведены в ацетат дисахарида (XI), строение которого подтверждено спектром ПМР, в котором присутствовали сигналы семи О-ацетильных и одной С-метильной групп. Деацетилирование производного (XI) 0,01 М метилатом натрия в метаноле [8] привело с 70% выходом к дисахариду (I), удельное вращение которого и подвижность при хроматографии на бумаге совпали с описанными в литературе [9].

Данные спектров <sup>13</sup>C-ЯМР синтезированных олигосахаридов

Олигосахарид	Остаток моносахарида в олигосахариде	Химические сдвиги сигналов, м. д.					
		C1	C2	C3	C4	C5	C6
(I)	Rha $\alpha$	102,4	71,5	71,5	73,3	69,4	17,7
	Glc $\alpha$	93,5	71,5	81,1	70,1	72,8	62,0
	Glc $\beta$	96,7	76,0	83,6	70,1	77,2	62,05
(XIV)	Man $\alpha$	102,5	71,5	71,6	67,7	74,1	61,85
	Rha $\alpha$	91,75	72,2	70,05	82,65	68,95	18,2
	Rha $\beta$	94,6	72,65	72,8	82,3	72,2	18,2
(II)	Man $\alpha$	102,6	71,5	71,65	67,75	74,3	61,9
	Rha $\alpha$	102,05	71,5	70,3	82,5	69,0	17,9
	Glc $\alpha$	99,4	71,5	81,1	69,3	72,7	61,9
	Glc $\beta$	96,9	75,9	83,6	69,3	77,1	61,9

Поскольку наилучший результат был получен при гликозилировании бензилиденового производного (VII), это соединение было использовано в синтезе трисахарида (II). Взаимодействие бромида (IV) с соединением (VII) по Гельферику, как в работе [8], дало трисахаридное производное (XII) с 85% выходом.



Его строение подтверждено спектром ПМР, в котором присутствовали сигналы протонов бензилиденовой, этилиденовой, шести ацетильных и С-метильной группы рамнозы. Удаление алкилиденовых защит в условиях мягкого ацетоллиза [8] привело к ацетату трисахарида (XIII). Строение декаацетата (XIII) подтверждено спектром ПМР, содержащим сигналы 10 ацетильных групп и С-метильной группы рамнозы. При мягком деацетилировании (XIII) был получен свободный трисахарид (II).

По данным хроматографии на бумаге, трисахарид (II) был индивидуален и при гидролизе дал только глюкозу, рамнозу и маннозу в соотношении 1 : 1 : 1. Кроме того, строение трисахарида (II) однозначно следовало из сравнения его спектра <sup>13</sup>C-ЯМР и спектра дисахарида (I) (таблица). В спектре дисахарида (I) в низкочастотной области присутствовали три сигнала с химическим сдвигом 102,4; 96,7 и 93,5 м.д., отвечающих сигналам С1-атомов остатка  $\alpha$ -L-рамнопиранозы и  $\alpha, \beta$ -аномеров D-глюкопиранозы. Наличие в спектре сигналов, соответствующих остатку  $\alpha$ -L-рамнопиранозы, однозначно следовало из сравнения со спектром  $\alpha$ -метил-L-рамнопиранозида [10]. Отнесение сигналов 3-О-замещенного остатка  $\alpha$ - и  $\beta$ -D-глюкопиранозы в спектре дисахарида (I) проводили сравнением со спектрами 3-О-метил- $\alpha$ - и - $\beta$ -D-глюкопираноз [10].

Наличие сигналов с химическим сдвигом 81,1 м.д. ( $\alpha$ -аномер) и 83,6 м.д. ( $\beta$ -аномер) указывает на замещение остатка глюкопиранозы по С3.

Расшифровка спектра трисахарида (II) проводилась с учетом данных спектров дисахарида (I) и 4-О- $\alpha$ -D-маннопиранозил-L-рамнопиранозы (XIV). При сравнении спектров соединений (II) и (XIV) однозначно идентифицируются сигналы 4-О-замещенной  $\alpha$ -L-рамнопиранозы и  $\alpha$ -D-маннопиранозы. При сравнении спектров соединений (I) и (II) иденти-

фиксируются сигналы 3-О-замещенной *D*-глюкопиранозы. Таким образом, строение олигосахаридов (I) и (II) однозначно подтверждено данными  $^{13}\text{C}$ -ЯМР.

Предполагаемое развитие этой работы состоит в превращении олигосахаридов (I) и (II) в соответствующие полипренилпирофосфатолигосахариды и исследовании их способности выступать в качестве субстрата в реакциях, катализируемых маннозилтрансферазой и полимеразой О-антигена.

Авторы выражают глубокую признательность А. С. Шашкову за съемку и интерпретацию спектров  $^{13}\text{C}$ -ЯМР.

### Экспериментальная часть

Температуры плавления (не исправлены) измеряли на столике Кофлера. ПМР-спектры снимали на приборе «Varian DA-60-IL» с  $\text{Me}_4\text{Si}$  в качестве внутреннего стандарта, спектры  $^{13}\text{C}$ -ЯМР — на приборе «Bruker WP-60» (ФРГ) с рабочей частотой по углероду 15,08 МГц, длина импульса 3 мкс ( $30^\circ$ ), время повторения импульса 1,1 с равно времени сбора данных, масштаб 100 Гц/см, объем памяти 8/4 К, растворы веществ в  $\text{D}_2\text{O}$ , внутренний стандарт —  $\text{MeOH}$ . Все химические сдвиги приведены в  $\delta$ -шкале. ГЖХ-масс-спектрометрия была осуществлена на приборе «Varian MAT-111, Gnom» (США). Оптическое вращение измеряли на поляриметре «Perkin-Elmer 141» (Швеция). ГЖХ проведена на хроматографе ЛХМ-8-МД (5 модель) на 5% SE-30 на Chromaton NAW. Растворы упаривали в вакууме при  $40^\circ\text{C}$ . ТСХ проводили на пластинках с незакрепленным слоем силикагеля LSL 5/40 мкм (Chemapol), колоночную хроматографию — на силикагеле L 100/250 мкм (Chemapol). Для хроматографии на бумаге использовали FN-11 (ГДР). Анализ методом метилирования проводился по стандартным методикам [11].

Системы растворителей для хроматографии: хлороформ — ацетон, 9:1 (А); бензол — этилацетат, 8:2 (Б), бензол — этилацетат, 6:4 (В), бензол — эфир, 3:7 (Г), хлороформ — ацетон, 1:1 (Д), этилацетат — метанол, 1:1 (Е), бутанол — пиридин — вода, 6:4:3 (Ж), бутанол — уксусная кислота — вода, 12:3:5 (И).

Ацетонитрил перегоняли над  $\text{CaH}_2$ .

Элементный анализ синтезированных соединений (V) — (VII), (IX) — (XIII) удовлетворительно совпадал с вычисленным.

*1,2-O-(R и S)-Этилиден- $\alpha$ -D-глюкопираноза (V)*. 1,2-О-(*R* и *S*)-Этилиден-3,4,6-три-О-ацетил- $\alpha$ -*D*-глюкопиранозу [4] (8,8 г) растворяли в 30 мл абс.  $\text{CH}_3\text{OH}$ , добавляли 1 мл 2 н.  $\text{CH}_3\text{ONa}$  в  $\text{CH}_3\text{OH}$ , оставляли на 12 ч. Раствор деацетилировали смолой КУ-2 ( $\text{H}^+$ ), фильтровали, упаривали, остаток хроматографировали на колонке в градиенте бензол — этилацетат, получили 5,2 г (90%) этилиденового производного (V). Т. пл.  $82\text{--}84^\circ\text{C}$  (ацетон),  $[\alpha]_D^{20} +49^\circ$  (с 1,  $\text{CH}_3\text{OH}$ ),  $R_f$  0,2 (Д).

*1,2-O-(R и S)-Этилиден-4,6-О-изопропилиден- $\alpha$ -D-глюкопираноза (VI)*. К раствору 1,5 г (7 ммоль) производного (V) в 5 мл сухого ацетона при  $0^\circ\text{C}$  добавляли 1 г (14 ммоль) метилизопропенилового эфира, 20 мг толуолсульфокислоты ( $\text{ToS OH}\cdot\text{H}_2\text{O}$ ) и оставляли при перемешивании реакцию смесь на 16 ч при  $20^\circ\text{C}$ . Добавляли 20 мг  $\text{NaHCO}_3$ , перемешивали 2 ч, фильтровали и упаривали. Остаток хроматографировали на колонке в градиенте бензол — этилацетат. Получили 1,5 г (84%) соединения (VI),  $[\alpha]_D^{20} +75^\circ$  (с 1, хлороформ),  $R_f$  0,23 (Б), ПМР ( $\text{CCl}_4$ ): 5,33 (д, 1H,  $J_{1,2}$  5 Гц, H-1), 5,33 [кв., 0,33 H,  $J$  5 Гц,  $\text{CH}_2\text{CH}$  (R)], 5,04 [кв., 0,67 H,  $J$  5 Гц;  $\text{CH}_2\text{CH}$  (S)], 1,38—1,48 (9H,  $\text{CH}_2\text{CH}$  и  $\text{CH}_2\text{CCH}_3$ ).

*1,2-O-(R и S)-Этилиден-4,6-О-бензилиден- $\alpha$ -D-глюкопираноза (VII)*. К раствору 200 мг (1 ммоль) соединения (V) в 2 мл диоксана добавляли 900 мг (5 ммоль) диэтилацетата бензальдегида и 15 мг  $\text{ToS OH}\cdot\text{H}_2\text{O}$ , выдерживали 2 ч при  $20^\circ\text{C}$ , добавляли 40 мг  $\text{NaHCO}_3$  и перемешивали 2 ч. Реакционную смесь фильтровали, упаривали. Хроматографией остатка на

колонке в градиенте бензол — этилацетат получили 200 мг (68%) соединения (VII).  $R_f$  0,38 (*S*-изомер) и 0,3 (*R*-изомер) (Б), т. пл. 105—107° С (бензол — гептан), ПМР *S*-изомера (CDCl<sub>3</sub>): 7,3 (5H, ароматические протоны), 5,41 (с, 1H, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>CH), 5,35 (д, 1H,  $J_{1,2}$  5 Гц, H-1), 5,03 [кв., 1H,  $J$  5 Гц, CH<sub>3</sub>CH (*S*)]; 1,3 (д, 3H,  $J$  5 Гц, CH<sub>3</sub>CH).

1,2-*O*-(*R* и *S*)-Этилиден-4,6-*O*-изопропилиден-3-*O*-(2,3,4-три-*O*-ацетил- $\alpha$ -*L*-рамнопиранозил)- $\alpha$ -*D*-глюкопираноза (IX). К раствору 80 мг (0,39 ммоль) изопропилиденового производного (VI) и 88 мг Hg(CN)<sub>2</sub> (0,39 ммоль) в 2 мл CH<sub>3</sub>CN при перемешивании прибавляли по каплям в течение 1 ч раствор 225 мг (0,57 ммоль) бромиды (VIII) в 2 мл CH<sub>3</sub>CN. Реакционную смесь разбавляли 50 мл CHCl<sub>3</sub>, промывали водой (3×50 мл), органический слой отделяли, сушили, упаривали. Хроматографией остатка на колонке в градиенте бензол — этилацетат получили 50 мг (28%) дисахарида (IX).  $[\alpha]_D^{20}$  -18° (с 3, хлороформ),  $R_f$  0,52 (Б), ПМР (CCl<sub>4</sub>): 2,2—1,8 (9H, OAc), 1,7—1,0 (12H, CH<sub>3</sub> рамнозы и CH<sub>3</sub>CH, CH<sub>3</sub>CCH<sub>3</sub>).

1,2-*O*-(*R* и *S*)-Этилиден-4,6-*O*-бензилиден-3-*O*-(2,3,4-три-*O*-ацетил- $\alpha$ -*L*-рамнопиранозил)- $\alpha$ -*D*-глюкопираноза (X). К раствору 250 мг (0,85 ммоль) бензилиденового производного (VII), 198 мг (0,85 ммоль) Hg(CN)<sub>2</sub> в 2 мл CH<sub>3</sub>CN при перемешивании в течение 1 ч прибавляли по каплям раствор 515 мг (1,3 ммоль) бромиды (VIII) в 2 мл CH<sub>3</sub>CN. Реакционную смесь обрабатывали, как описано в предыдущем опыте, и получили 360 мг (69%) дисахарида (X).  $[\alpha]_D^{20}$  -40° (с 1, CHCl<sub>3</sub>),  $R_f$  0,49 и 0,55 (Б), ПМР (CCl<sub>4</sub>): 7,25 (5H, ароматические протоны), 2,1—1,8 (9H, OAc), 1,5—1,2 (6H, CH<sub>3</sub> рамнозы и CH<sub>3</sub>CH).

1,2,4,6-Тетра-*O*-ацетил-3-*O*-(2,3,4-три-*O*-ацетил- $\alpha$ -*L*-рамнопиранозил)- $\alpha$ -*D*-глюкопираноза (XI). А. 180 мг дисахарида (IX) растворяли в смеси 0,6 мл CHCl<sub>3</sub> и 0,3 мл спирта, добавляли 1,2 мл 90% CF<sub>3</sub>COOH. Раствор выдерживали 10 мин при 20° С, упаривали с толуолом (3×20 мл). Остаток растворяли в 1,2 мл As<sub>2</sub>O, прибавляли 0,3 мл раствора H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> в AcOH (0,4 мл H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> в 25 мл AcOH), оставляли на 72 ч при 20° С. К реакционной смеси добавляли 0,6 мл H<sub>2</sub>O, выдерживали 30 мин при 80° С, упаривали со смесью толуол — гептан — этанол (5 : 1 : 1, 3×40 мл). К остатку добавляли 1,2 мл As<sub>2</sub>O и оставляли на 1 ч при 20° С, разбавляли 6 мл H<sub>2</sub>O, встряхивали 1 ч. Реакционную смесь экстрагировали CHCl<sub>3</sub> (2×25 мл), органический слой промывали водой (2×50 мл), насыщенным раствором NaHCO<sub>3</sub> (2×50 мл), водой (2×50 мл), сушили, упаривали. Хроматографией остатка на колонке получили 100 мг (48%) ацетата (XI),  $[\alpha]_D^{20}$  +11,7° (с 1, хлороформ),  $R_f$  0,45 (Г), ПМР (CCl<sub>4</sub>): 2,2—1,8 (21H, OAc), 1,3 (д, 3H,  $J_{5,6}$  4,5 Гц, CH<sub>3</sub> рамнозы).

Б. 200 мг дисахарида (X) обрабатывали аналогично А и получали 100 мг (48%) ацетата (XI).  $[\alpha]_D^{20}$  +12° (с 1, хлороформ),  $R_f$  0,45 (Г), ПМР (CCl<sub>4</sub>): 2,2—1,8 (21H, OAc), 1,3 (д, 3H,  $J_{5,6}$  4,5 Гц, CH<sub>3</sub> рамнозы).

3-*O*- $\alpha$ -*L*-Рамнопиранозил-*D*-глюкопираноза (I). 100 мг ацетата (XI) растворяли в 10 мл абс. CH<sub>3</sub>OH, добавляли 0,05 мл 2 н. CH<sub>3</sub>ONa в CH<sub>3</sub>OH, оставляли на 1 ч при 20° С, деацетизовали КУ-2 (H<sup>+</sup>), фильтровали и упаривали. Получили 31 мг (70%) дисахарида (I).  $[\alpha]_D^{20}$  +3° (с 1, H<sub>2</sub>O),  $R_f$  0,66 (Е),  $R_{Glc}$  1,08 (БХ, Ж), 0,9 (БХ, И), спектр <sup>13</sup>C-ЯМР в таблице. (Лит. данные [9]:  $[\alpha]_D^{20}$  +4° (H<sub>2</sub>O),  $R_{Glc}$  0,92 (БХ, И).) Гидролиз 1 н. HCl (100° С, 16 ч) дал рамнозу и глюкозу в соотношении 1 : 1, идентифицированные ГЖХ в виде ацетатов полиолов.

1,2-*O*-(*R* и *S*)-Этилиден-4,6-*O*-бензилиден-3-*O*-[2,3-ди-*O*-ацетил-4-*O*-(2,3,4,6-тетра-*O*-ацетил- $\alpha$ -*D*-маннопиранозил)- $\alpha$ -*L*-рамнопиранозил]- $\alpha$ -*D*-глюкопираноза (XII). К раствору 280 мг (0,95 ммоль) бензилиденового производного (VII), 218 мг (0,95 ммоль) Hg(CN)<sub>2</sub> в 2 мл CH<sub>3</sub>CN добавляли по каплям при перемешивании в течение 1 ч раствор 1,26 г (1,9 ммоль) бромиды (IV) [12] в 2 мл CH<sub>3</sub>CN. Далее обрабатывали как при получении дисахарида (IX). Хроматографией остатка на колонке в градиенте бензол — эфир получили 704 мг (85%) трисахарида (XII).  $[\alpha]_D^{20}$  +11,5° (с 1, хлороформ),  $R_f$  0,48 (Г),  $R_f$  0,25 (Б), ПМР (CCl<sub>4</sub>): 7,26 (5H, ароматические протоны); 2,2—1,8 (18H, OAc), 1,4 (6H, CH<sub>3</sub> рамнозы и CH<sub>3</sub>CH).

1,2,4,6 - Тетра-О-ацетил-3-О-[2,3-ди-О-ацетил-4-О-(2,3,4,6-тетра-О-ацетил- $\alpha$ -D-маннопиранозил)- $\alpha$ -L-рамнопиранозил]- $\alpha$ -D-глюкопиранозу (XIII) получали ацетолизом 700 мг трисахарида (XII), как соединение (XI). Выход 420 мг (52%),  $[\alpha]_D^{20} +30^\circ$  (с 1, хлороформ),  $R_f$  0,48 (Г), ПМР (CCl<sub>4</sub>): 2,2-1,8 (3H, OAc), 1,3 (д, 3H, J<sub>5,6</sub> 4 Гц, С1<sub>3</sub> рамнозы).

3 - О-(4-О- $\alpha$ -D-Маннопиранозил- $\alpha$ -L-рамнопиранозил)-D-глюкопиранозу (II) получали омылением 420 мг ацетата (XIII), как дисахарид (I). Выход 109 мг (49%),  $[\alpha]_D^{20} +22^\circ$  (с 2,25, H<sub>2</sub>O),  $R_{61c}$  0,78 (БХ, Ж). Спектр <sup>13</sup>C-ЯМР в таблице. Гидролиз 1 н. HCl (100°С, 16 ч) дал глюкозу, рамнозу и маннозу в соотношении 1:1:1 (идентифицированы в виде ацетатов полиолов).

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Николаев А. В., Шашков А. С., Дмитриев Б. А., Кочетков Н. К. Биоорган. химия, 1981, т. 7, № 6, с. 914-919.
2. Shibaev V. N. Pure and Appl. Chem., 1978, v. 50, № 11-12, p. 1421-1436.
3. Торгов В. И., Шибяев В. Н., Шашков А. С., Кочетков Н. К. Биоорган. химия, 1980, т. 6, № 2, с. 1860-1871.
4. Dick W. E., Weisleder D., Hodge J. E. Carbohydr. Res., 1978, v. 23, № 2, p. 229-235.
5. Copeland C., Stick R. V. Austral. J. Chem., 1978, v. 31, № 6, p. 1371-1374.
6. Garegg P. J., Swahn C.-G. Acta chem. scand., 1972, v. 26, № 10, p. 3895-3901.
7. Романович А. Ю., Свиридов А. Ф., Яроцкий С. В. Изв. АН СССР. Сер. хим., 1977, № 9, 2160-2161.
8. Betaneli V. I., Ovchinnikov M. V., Backinovsky L. V., Kochetkov N. K. Carbohydr. Res., 1980, v. 84, № 2, p. 211-224.
9. Imperato F. J. Org. Chem., 1976, v. 41, № 21, p. 3478-3479.
10. Шашков А. С., Чижов О. С. Биоорган. химия, 1976, т. 2, № 4, с. 437-497.
11. Jansson P. E., Kenne L., Lindgren H., Lindberg B., Lönngren S. A practical guide to the methylation analysis of carbohydrates. University of Stockholm, Chemical Comm., 1976, v. 8, p. 1-75.
12. Кочетков Н. К., Климов Е. М., Торгов В. И. Изв. АН СССР. Сер. хим., 1976, № 1, с. 165-167.

Поступила в редакцию  
8.VII.1981

#### THE SYNTHESIS OF ANALOGS OF SALMONELLA O-ANTIGENIC POLYSACCHARIDE REPEATING UNIT FRAGMENTS: RHAMNOPYRANOSYL-( $\alpha$ 1-3)-GLUCOSE AND MANNOPYRANOSYL-( $\alpha$ 1-4)-RHAMNOPYRANOSYL-( $\alpha$ 1-3)-GLUCOSE

TORGOV V. I., KUDASHOVA O. V., SHIBAEV V. N., KOCHETKOV N. K.

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

Disaccharide Rha $\alpha$ 1 $\rightarrow$ 3Gal and trisaccharide Man $\alpha$ 1 $\rightarrow$ 4 Rha $\alpha$ 1 $\rightarrow$ 3Glc, which are the analogs of fragments of Salmonella O-antigenic polysaccharide repeating unit, have been synthesized. In the synthesis, use was made of new protected derivatives of glucopyranose - 1,2-O-(R and S)-ethylidene-4,6-O-isopropylidene- $\alpha$ -D-glucopyranose and 1,2-O-(R and S)-ethylidene-4,6-O-benzylidene- $\alpha$ -D-glucopyranose, obtained in one step from 1,2-O-(R and S)-ethylidene- $\alpha$ -D-glucopyranose. Best results were achieved through glucosylation of the 4,6-O-benzylidene derivative. Mild acetolysis of the oligosaccharide derivatives followed by deacetylation gave rise to free oligosaccharides. Their structure was confirmed by <sup>13</sup>C NMR.