



УДК 547.455:542.953.3

ГЛИКОЗИЛИРОВАНИЕ, АЦИЛИРОВАНИЕ И ТРИТИЛИРОВАНИЕ
МЕТИЛ-1,2-О-ЦИАНЭТИЛИДЕН- α -D-ГЛЮКОПИРАНУРОНАТА.
ПОЛУЧЕНИЕ МОНОМЕРОВ ДЛЯ СИНТЕЗА ГОМО-
И ГЕТЕРОПОЛИУРОНИДОВ

Бетанели В. И., Литвак М. М., Стручкова М. И.,
Бакиновский Л. В., Кочетков Н. К.

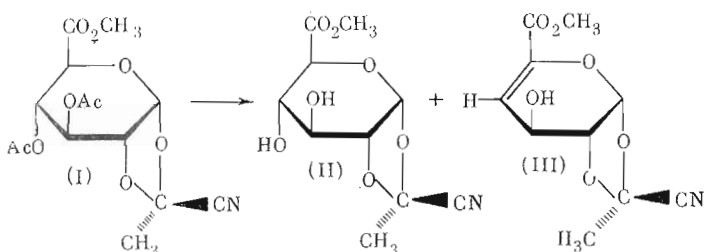
Институт органической химии им. Н. Д. Зелинского Академии наук СССР, Москва

На примере метил-1,2-О-[1-(экзо-циан)этилиден]- α -D-гликопирануроната впервые продемонстрирована возможность гликозилирования 1,2-О-цианэтилиденных производных углеводов. В условиях гликозилирования не затрагивается 1,2-О-цианэтилиденная группировка и стереохимия при С-2 диоксоланового цикла. Получены тритиловые эфиры 1,2-О-цианэтилиденных производных D-глюкуроновой и псевдоальдобиуроновых кислот — мономеры для синтеза гомо- и гетерополиуронидов.

В нашей лаборатории было показано (см., например, [1] и цитируемую там литературу), что гликозилирование тритиловых эфиров углеводов 1,2-О-цианэтилиденными производными различных сахаров, в том числе и уоновых кислот, приводит к стереоспецифическому образованию 1,2-*транс*-гликозидных связей. При синтезе гомо- и гетерополисахаридов, основанном на этой реакции, используются в качестве исходных (мономеров) производные моно- и олигосахаридов, содержащие одновременно гликозилирующую (1,2-О-цианэтилиденную) и гликозилируемую (тритилокси) функции.

Настоящая работа посвящена синтезу мономеров — тритиловых эфиров 1,2-О-цианэтилиденных производных D-глюкуроновой и псевдоальдобиуроновых кислот. Ключевыми стадиями в этих синтезах явились: моноацилирование, монотритилирование и гликозилирование метил-1,2-О-[1-(экзо-циан)этилиден]- α -D-гликопирануроната (II).

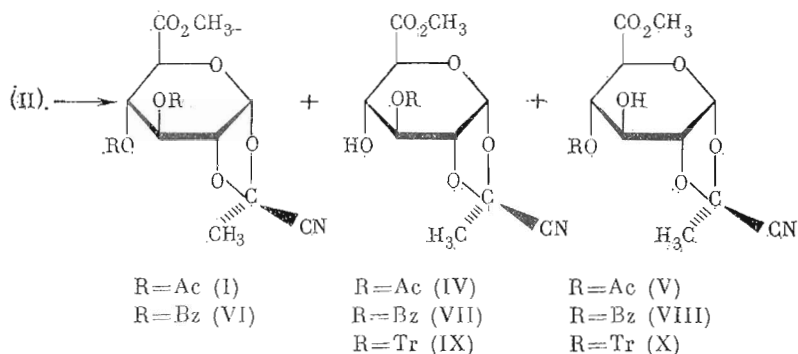
Схема 1



Последний получен (схема 1) деацетилированием описанного ранее [1] 3,4-диацетата (I) метилатом натрия в абсолютном метаноле. Эта реакция сопровождается образованием ненасыщенного производного (III). В найденных оптимальных условиях диол (II) выделен с выходом 66%, тогда как выход (III) не превышал 11%. Строение 1,2-О-цианэтилиденных производных (II) и (III) однозначно следовало из аналитических и спектральных данных; кроме того, ацетилирование диола (II) количественно привело к исходному диацетату (I). В препаративном отношении оказалось более удобным получать диол (II) без выделения индивидуального диацетата (I), исходя из метил-(2,3,4-три-О-ацетил- α -D-гликопиранозилбромид)уроната [1]. Выход целевого продукта (II) при этом составил 34%, считая на бромид.

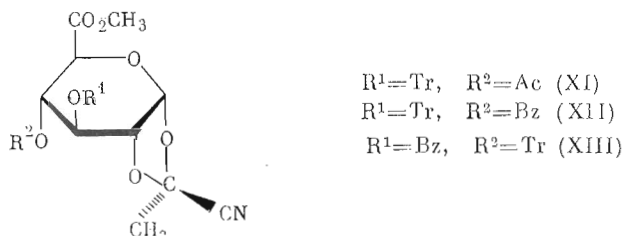
Моноацетилирование диола (II) в пиридине как уксусным ангидридом, так и хлористым ацетилем приводит к смеси изомерных моноацетатов (IV) и (V), а также к диацетату (I) (схема 2).

Схема 2



Некоторое преобладание 4-О-ацетата (V) наблюдалось при действии хлористого ацетила. Бензоилирование диола (II) также приводит к смеси трех продуктов: дибензоату (VI) и монобензоатам (VII) и (VIII) с преобладанием 3-О-бензоата (VII), полученного в кристаллическом виде. Химические сдвиги одного из протонов пиранозного цикла — Н-3 для производных (IV), (VII) и Н-4 для (V), (VIII) — находятся в более слабом поле по сравнению с таковыми для Н-3 и Н-4 в диоле (II), что доказывает строение моноацильных производных.

Тритилирование диола (II) перхлоратом трифенилметилия в присутствии 2,4,6-коллидина [2] приводит к кристаллическому 3-О-замещенному продукту (IX) с выходом 65%. Минорный изомер (X) выделен хроматографией маточного раствора. Высокая избирательность тритилирования свидетельствует о большей реакционной способности 3-ОН-группы диола (II) по сравнению с 4-ОН-группой. Для доказательства строения тритилового эфира (IX) его свели к ацетату (V) путем ацетилирования с последующим детритилированием.



Синтез целевых мономеров (XI)–(XIII) был осуществлен исходя из кристаллических монобензоата (VII) и монотритилового эфира (IX). Ацетилирование и бензоилирование эфира (IX) приводит к соединениям (XI) и (XII) соответственно, а тритилирование бензоата (VII) — к мономеру (XIII). Строение полученных производных подтверждается спектрами 1H - и ^{13}C -ЯМР (табл. 1).

До настоящей работы 1,2-О-дианэтилиденные производные олигосахаридов получали реакцией спирта ацетилированных производных гликозилбромидов с цианидами натрия или калия [3, 4] или серебра [5]. Мы предлагаем новый подход к синтезу этих соединений, основанный на гликозилровании 1,2-О-дианэтилиденных производных моносахаридов, содержащих гидроксильные группы.

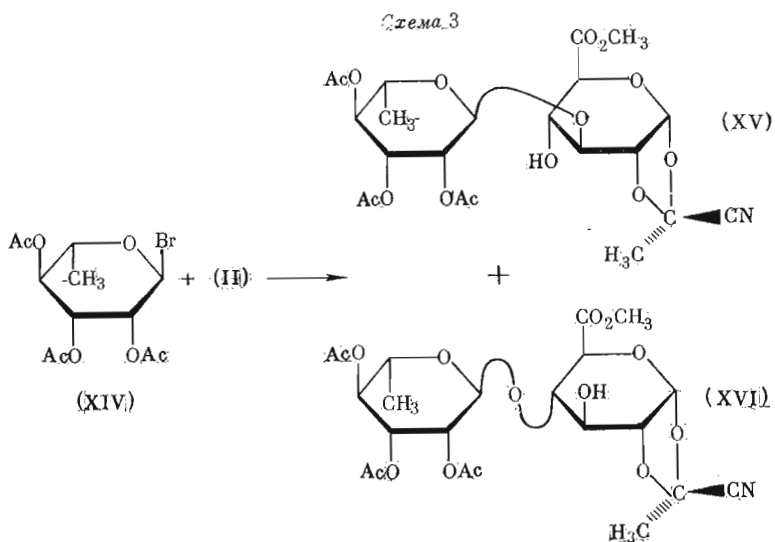
Осуществлено гликозилрование диола (II), а также его моноацильных производных (V) и (VII), ацетобромманнозой (XIV) (схема 3) и ацетобромглюкозой (XVIII) (схема 4) по Гельфериху ($Hg(CN)_2$, ацетонитрил).

Спектры ¹³C-ЯМР производных метил-1,2-О-[1-(экоо-диан)этилен]-α-D-глюкопирануроза (II)

Соединение	C-1	C-2	C-3	C-4	C-5	H ₃ C	C	C-N	H ₃ C	COO	COO	CH ₃	Ph-COO-	-CPh ₃	C ₂ H ₅ -
(I)	96,2	73,8	67,5*	67,6*	68,8	24,3	99,4	116,2	20,2	168,0; 168,5; 169,0	52,5	-	-	-	-
(II)	97,1	78,0	70,9	70,3	73,1	25,3	99,5	117,4	-	170,4	52,9	-	-	-	-
(III)	95,1	79,2	60,2	108,7	141,9	25,9	100,3	116,7	-	162,3	52,9	-	-	-	-
(V)	96,5	76,5	67,3	71,0	69,8	25,0	99,8	116,9	20,8	169,3; 170,7	52,9	-	-	-	-
(VI)	95,7	74,7	67,5*	67,7*	70,9	25,3	100,4	116,7	-	168,5	52,6	164,3; 165,0	-	-	128,6; 130,0; 134,0
(VII)	96,7	75,1	71,3	68,2	72,0	24,7	99,7	116,6	-	169,7	52,7	165,2	-	-	128,7; 128,8; 130,0; 134,0
(VIII)	96,2	76,6	67,4	71,6	70,0	25,1	99,8	116,7	-	169,1	52,4	166,2	-	-	128,7; 129,9; 134,0
(IX)	95,4	76,2	74,0	69,1	69,6	25,3	99,6	116,2	-	170,0	52,5	-	89,6	-	128,1; 128,3; 128,9; 143,1
(X)	95,3	76,7	66,8	72,7	71,3	25,5	100,4	117,2	-	170,0	52,2	-	88,3	-	127,7; 128,1; 129,1; 144,1
(XI)	95,6	75,0	70,5	69,6	68,7	24,9	99,5	116,3	20,7	168,8; 169,1	52,7	-	**	-	128,1; 128,3; 128,9; 143,0
(XII)	94,9	75,3	68,1	69,1	71,5	25,2	99,8	116,4	-	168,8	52,4	164,6	89,8	-	128,3; 128,8; 129,8; 133,4; 142,8
(XIII)	94,9	74,5	67,6	68,5	72,6	25,6	100,6	116,9	-	169,2	52,0	163,7	88,7	-	127,6-129,9; 133,7; 143,8

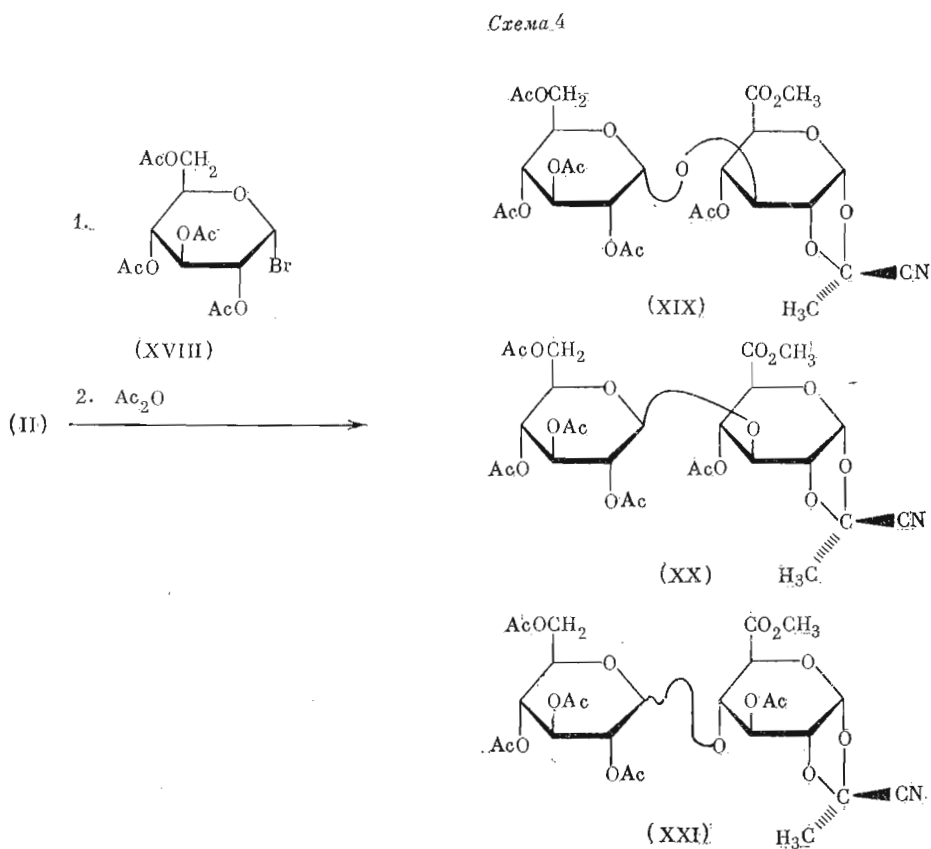
* Отнесение сигналов может быть обратным.

** Сигнал малой интенсивности.



Взаимодействие диола (II) с 1,4 экв. бромида (XIV) приводит к смеси олигосахаридов с общим выходом 95%. Хроматографией этой смеси выделяют индивидуальные (XV) и (XVI) с выходами 39 и 22%, а также (XVII) — продукт бисгликозилирования (14%). Продукт бензоилирования кристаллического дисахарида (XVI) идентичен продукту рамнозилирования монобензоата (VII), что доказывает наличие (1→4)-связи в дисахаридах (XVI). Анализ спектров ¹³C-ЯМР дисахаридов (XV) и (XVI) (табл. 2) с учетом литературных данных [6] подтверждает типы и α-конфигурацию L-рамнопиранозидных связей в этих производных.

Глюкозилирование (схема 4) диола (II) гликозилбромидом (XVIII) в аналогичных условиях с последующим ацелированием приводит к олигосахаридам с общим выходом 60%.



Хроматографией этой смеси выделяют индивидуальные α - и β -(1 \rightarrow 3)-связанные дисахариды (XIX) и (XX), а также хроматографически однородную смесь аномеров (XXI) и продукт бисгликозилирования (XXII) с выходами 9, 29, 18 и 4% соответственно.

Сравнение результатов гликозилирования диола (II) гликозилбромидами (XIV) и (XVIII) показывает, что большая эффективность и стереоспецифичность достигается в случае 1,2-*транс*-бромиды (XIV), как это и можно было ожидать на основании литературных данных [7, 8].

Отсутствие стереоспецифичности при гликозилировании 1,2-*цис*-бромидом (XVIII) в условиях реакции Гельфериха наблюдалось также и при реакциях с моноацильными производными (V) и (VII). Соотношение аномеров (α : β) составило 4:1 для (1 \rightarrow 3)-связанных дисахаридов и 2:3 в случае (1 \rightarrow 4)-дисахаридов (XXIII) и (XXIV) соответственно.

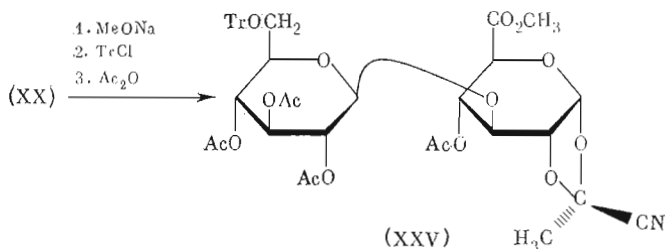
Интересно, что реакция ацетобромглюкозы (XVIII) как с монобензоатом (VII), так и с диолом (II) по Кенигсу — Кнорру (Ag_2O , хлористый метилен, 20 $^\circ\text{C}$, 1 сут) приводит лишь к следовым количествам продуктов гликозилирования, тогда как исходные (VII) и (II) остаются практически без изменения.

Таким образом, показано, что синтез 1,2-О-цианэтилиденовых производных дисахаридов путем гликозилирования гидроксилсодержащих 1,2-О-цианэтилиденовых моносахаридов ацилгликозилбромидами по Гельфериху представляет собой альтернативу известному способу их получения (из соответствующих ацилгликозилбромидов и цианидов металлов) и расширяет возможности получения 1,2-О-цианэтилиденовых производных олигосахаридов. Важно отметить, что в условиях гликозилирования не затрагивается 1,2-О-цианэтилиденная группировка и стереохимия при С-2 диоксоланового цикла.

Синтез дисахаридных мономеров осуществлен исходя из 1,2-О-цианэтилиденовых производных псевдоальдобиноуроновых кислот (XV), (XVI) и (XX) (схемы 5—7).

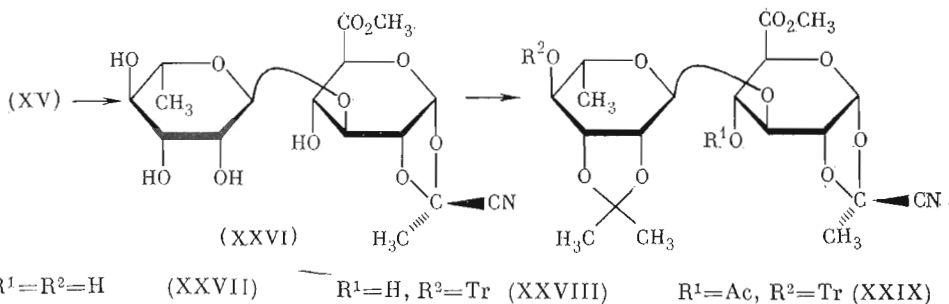
Деацетилирование кристаллического производного (XX), последующее трифенилирование первичной спиртовой группы трифенилхлорметаном в пиридине и ацетилирование привели (схема 5) к мономеру (XXV) с выходом 42%, считая на (XX).

Схема 5



Исходя из (1 \rightarrow 3)-связанного дисахариды (XV) получен кристаллический продукт (XXVI), ацетонирование которого приводит к 2',3'-О-изопро-

Схема 6

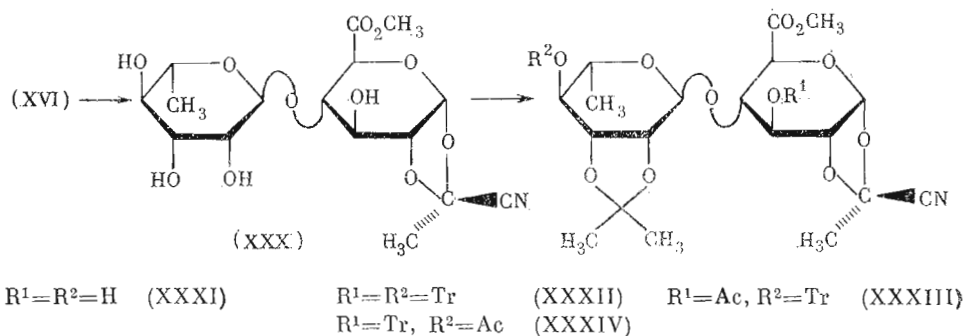


пилиденовому производному (XXVII). Тритилирование последнего по [2] дает только один монотритильный продукт (XXVIII), ацетилирование которого приводит к кристаллическому мономеру (XXIX) (схема 6).

Высокая регносцифичность тритилирования дисахаридного диола (XXVII) говорит о большей реакционной способности 4-ОН-группы в остатке рамнозы по сравнению с 4-ОН-группой в остатке глюкоурановой кислоты.

Повторение тех же операций (дезацетилирование, ацетонирование, тритилирование и ацетилирование) применительно к (1→4)-связанному дисахариду (XVI) привело, однако, к смеси трех тритильных эфиров (XXXII), (XXXIII) и (XXXIV) в соотношении 5:3:2 (схема 7), что говорит о сопоставимой реакционной способности 3-ОН-группы в остатке глюкоурановой кислоты и 4-ОН-группы в остатке рамнозы.

Схема 7



Результаты тритилирования дисахаридных диолов (XXVII) и (XXXI) согласуются с данными по избирательному тритилированию моносахаридного диола (II).

Таким образом, осуществлен синтез тритильных эфиров 1,2-О-цианэтиленовых производных *D*-глюкоурановой и псевдоальдобиноурановых кислот — мономеров для стереоспецифической поликонденсации в гомо- и гетерополиураниды.

Экспериментальная часть

Температуры плавления измеряли на столике Кофлера, углы вращения на поляриметре «Perkin-Elmer 141» (США). Спектры ПМР снимали на приборах «Varian DA-60-IL» (США), «Tesla BS-497» (100 МГц, ЧССР) и «Bruker WM-250» (ФРГ), внутренний стандарт — тетраметилсилан. Спектры ¹³С-ЯМР снимали на приборе «Bruker WP-60» (ФРГ), если не оговорено, в дейтерохлороформе, внутренний стандарт — тетраметилсилан. ИК-спектры сняты на приборе UR-20 (ГДР).

Хроматографию в тонком слое (ТСХ) осуществляли на пластинках с силикагелем L5/40 мкм (ЧССР), зоны обнаруживали опрыскиванием ~70% водной H₂SO₄ с последующим нагреванием при ~150°С. Колоночную хроматографию (КХ) проводили на силикагеле L 40/100 и L 100/160 мкм (ЧССР) с градиентным вымыванием.

Ацетонитрил сушили CaCl₂, перегоняли над CaH₂, затем над CaH₂. Хлористый метилен и хлороформ для деацетилирования: 1 л растворителя промывали последовательно конц. H₂SO₄ (5×150 мл), водой (300 мл), насыщенным водным NaHCO₃ (300 мл), водой (3×300 мл), сушили CaCl₂, перегоняли над CaH₂. Ацетон марки ч. (ГДР), 2,2-диметоксипропан фирмы «Merck» (ФРГ). Пиридин и 2,4,6-триметилпиридин перегоняли над KOH, ксилол — над CaH₂.

Модельные соединения синтезировали по описанным методикам. Метил-1,2,3,4-тетра-О-ацетил-α-*D*-глюкопирануранат [1], спектр ¹³С-ЯМР (CDCl₃), δ, м.д.: 20,2 и 20,5 (CH₃COO), 52,8 (OCH₃), 68,8 (C-4), 68,8 (C-5), 69,0 (C-2), 70,3 (C-3), 88,7 (C-1), 168,4—169,8 (CO). Метил-1,2,3,4-

тетра-О-ацетил-β-D-глюкопирануронат [1], спектр ¹³C-ЯМР (CDCl₃), δ, м. д.: 20,2 и 20,5 (СН₃СОО), 52,8 (ОСН₃), 68,8 (С-4), 70,1 (С-2), 71,7 (С-5), 72,9 (С-3), 91,3 (С-1), 168,4–169,8 (СО). Метил-2,3-О-изопропилиден-4-О-трифенилметил-α-L-рамнопиранозид [2], спектр ПМР (CDCl₃), δ, м. д.: 7,49–7,25 (м, 15H, (С₆Н₅)₃С), 4,61 (с, 1H, Н-1), 4,09–3,99 (м, 2H, Н-2 и Н-3), 3,91 (м, 1H, Н-5), 3,42 (с, 3H, ОСН₃), 3,39 (м, 1H, Н-4), 1,23 и 1,06 (2с, 6H, (СН₃)₂С), 0,98 (д, 3H, J_{6,5} 6,0 Гц, Н₃С рамнопиранозы); спектр ¹³C-ЯМР (CDCl₃), δ, м. д.: 18,9 (С-6), 25,5 и 27,2 (С(СН₃)₂), 55,2 (ОСН₃), 67,7 (С-5), 73,9 (С-4), 74,8 (С-3), 76,4 (С-2), 88,0 (С(С₆Н₅)₃), 98,9 (С-1), 108,5 (С(СН₃)₂), 127,1; 127,7; 129,4 и 144,8 (С(С₆Н₅)₃). Метил-4-О-ацетил-2,3-О-изопропилиден-α-L-рамнопиранозид [9], спектр ПМР (CDCl₃), δ, м. д.: 4,90 (с, 1H, Н-1), 4,86 (м, 1H, Н-4), 4,20–4,10 (м, 2H, Н-2 и Н-3), 3,70 (м, 1H, Н-5), 3,39 (с, 3H, ОСН₃), 2,10 (с, 3H, АсО), 1,56 и 1,35 (2с, 6H, (СН₃)₂С), 1,16 (д, 3H, J_{6,5} 6,0 Гц, Н₃С рамнопиранозы); спектр ¹³C-ЯМР (CDCl₃), δ, м. д.: 17,0 (С-6), 21,0 (СН₃СОО), 26,4 и 27,7 (С(СН₃)₂), 54,9 (ОСН₃), 63,9 (С-5), 74,5 (С-4), 75,9 (С-3), 76,0 (С-2), 98,2 (С-1), 109,8 (С(СН₃)₂), 170,1 (СО).

Цианид ртути (II) препарат фирмы «Merck» (ФРГ); 0,1 М водный раствор его имеет рН 7. Окись серебра и 2,3,4-три-О-ацетил-α-L-рамнопиранозилбромид (XIV) синтезировали как описано в работе [10], 2,3,4,6-тетра-О-ацетил-α-D-глюкопиранозилбромид (XVIII) — как в [11]. Трифенилхлорметан: продажный препарат (23 г) растворили в 100 мл теплого *n*-гептана, содержащего 15 мл хлористого ацетила. Через 4 ч при ~20° С образуются кристаллы, которые отделили и промыли декантацией *n*-гептаном (3×50 мл) и сушили в вакууме. Выход 14 г.

Перхлорат трифенилметилля синтезировали как описано в работе [12]. Раствор упаривали в вакууме при температуре ≤40° С.

Метил-1,2-О-[1-(экзо-циан)этилиден]-α-D-глюкопирануронат (II). а) К раствору 3,1 г (9,0 ммоль) метил-3,4-ди-О-ацетил-1,2-О-[1-(экзо-циан)этилиден]-α-D-глюкопирануроната (I) [4] в 5 мл хлороформа и 45 мл абс. метанола при перемешивании добавили 3 мл 0,25 М метилата натрия в абс. метаноле. Через 45 мин при 20° С добавили 2 мл 0,5 М раствора уксусной кислоты в метаноле и упаривали до сиропа. КХ (от 5 к 25% ацетона в бензоле) выделили продукты с R_f 0,37 (II) и 0,53 (III) (ацетон — бензол, 3 : 7).

Выход сиропообразного диола (II) 1,55 г (66%), [α]_D²⁰ +11,3° (с 2,6; СНCl₃), R_f 0,37 (ацетон — бензол, 3 : 7). ПМР (CDCl₃), δ, м. д.: 5,91 (д, 1H, J_{1,2} 4,5 Гц, Н-1), 4,37 (т, 1H, J_{2,3} ≈ J_{2,1} 4,5 Гц, Н-2), 4,25 (д, 1H, J_{5,4} 7,5 Гц, Н-5), 4,15 (м, 1H, Н-3), 3,97 (м, 1H, Н-4), 3,84 (с, 3H, СООСН₃), 3,13 (м, 1H, ОН), 2,93 (м, 1H, ОН), 1,91 (с, 3H, С-СН₃). Аналитический образец имеет идентичный спектр ПМР, т. пл. 108–108,5° С (из хлороформа), [α]_D²⁰ +12,5° (с 2,5; СНCl₃). Найдено, %: С 45,84; Н 5,12; N 5,78. С₁₀Н₁₃О₇N. Вычислено, %: С 46,23; Н 5,04; N 5,41.

Выход сиропообразного метил-4-дезоксид-1,2-О-[1-(экзо-циан)этилиден]-β-L-трео-гекс-4-енопирануроната (III) 240 мг (11%), [α]_D²⁰ +72,7° (с 2,3; СНCl₃), R_f 0,53 (ацетон — бензол, 3 : 7). ПМР (CDCl₃), δ, м. д.: 6,25 (д, 1H, J_{1,3} 6 Гц, Н-4), 5,80 (д, 1H, J_{1,2} 3,3 Гц, Н-1), 4,50 (м, 2H, Н-2 и Н-3), 3,82 (с, 3H, СООСН₃), 3,52 (м, 1H, 3-ОН), 1,78 (с, 3H, С-СН₃). ИК-спектр в СНCl₃, ν, см⁻¹: 1738 (С=О), 1660 (С=C), 3600 (ОН). Найдено, %: С 49,67; Н 4,53; N 5,48. С₁₀Н₁₁О₆N. Вычислено, %: С 49,79; Н 4,56; N 5,81.

б) Кипятили 41,3 г (0,1 моль) метил-(2,3,4-три-О-ацетил-α-D-глюкопиранозилбромид)уроната [4] и 33 г (2,5 моль) цианида серебра [1] в 500 мл ксилола при энергичном перемешивании в течение 1 ч. Раствор фильтровали, осадок на фильтре промыли хлороформом (3×50 мл) и объединенный органический раствор упарили до сиропа. Последний растворили в 60 мл хлороформа и 250 мл абс. метанола и, охладив до 0–5° С, при перемешивании прилили 30 мл 0,5 М метилата натрия в абс. метаноле. Через 50 мин добавили 40 мл 0,5 М уксусной кислоты в метаноле и через 20 мин упарили до сиропа, который после КХ (от бензола

Вещество	C-1	C-2	C-3	C-4	C-5	C-6'	H ₃ C — $\begin{array}{c} \\ \text{C} \\ \end{array}$ — CN			CH ₃ COO-
	C-1'	C-2'	C-3'	C-4'	C-5'					
(XV)	97,0	75,7	76,4	69,0	72,5	17,5	25,4	99,1	116,7	20,9
	97,4	69,6	69,0	70,9	67,6					
(XVI)	96,6	76,8	68,7	78,3	70,7	17,4	24,9	99,6	117,0	20,6
	99,3	69,7	69,2	70,7	67,7					20,7
Bz-(XVI)	96,5	74,2	69,7	74,5	70,3	17,2	24,8	100,0	116,6	20,7
	99,2	68,8	68,4	70,7	67,9					20,8
(XIX)	96,8	74,4	75,2	68,5	68,5	62,2	25,1	99,6	116,6	20,6
	96,8	69,6	70,3	68,5	69,6					
(XX)	95,9	74,2	75,0	70,0	67,8	61,8	25,1	100,0	116,6	20,6
	100,8	71,1	72,8	68,2	72,4					
β-(XXI)	97,1	73,6	68,4	76,7	69,0	61,3	24,2	99,6	*	20,6
	102,2	71,4	72,7	68,4	72,1					
(XXIII)	96,5	73,9	67,0	72,5	68,2	61,6	24,6	100,0	116,5	20,6
	95,0	69,9	70,7	68,2	70,2					
(XXIV)	97,2	73,9	68,8	76,8	69,2	61,8	24,3	99,8	116,5	20,6
	102,3	71,3	72,7	68,3	72,2					
(XXV)	95,5	74,0	75,3	70,7	68,0	61,8	25,4	100,2	116,6	20,4
	100,6	71,3	73,3	68,4	73,1					20,6
(XXVI) **	97,8	75,6	76,5	68,7	72,9	17,1	24,5	99,8	117,2	—
	100,0	71,2	71,2	72,9	69,7					
(XXVIII)	97,6	75,2	77,2	70,4	71,8	19,0	25,2	98,9	116,7	—
	97,8	77,0	73,9	72,5	68,9					
(XXIX)	96,5	74,4	74,6	69,8	68,9	18,6	25,4	99,7	116,6	20,7
	98,3	76,0	73,2	71,5	68,6					
(XXX) **	96,7	77,0	67,5	77,5	71,4	17,0	24,7	100,3	117,3	—
	102,1	71,4	71,4	72,8	69,8					
(XXXII)	95,1	74,9	71,5	74,9	67,5	19,5	25,4	100,1	116,7	—
	97,5	74,9	74,2	72,4	68,5					
(XXXIII)	96,8	73,8	69,5	74,4	69,9	18,9	24,5	99,6	116,6	20,7
	100,0	75,6	74,4	72,6	69,1					
(XXXIV)	95,2	75,1	72,6	74,9	67,5	16,3	25,4	99,9	116,7	21,0
	97,9	76,1	75,5	74,0	64,6					

* Сигнал малой интенсивности.

** Растворитель — дейтерметанол.

к 20% ацетона в бензоле) давал 9,9 г коричневого сиропообразного диола (II), $[\alpha]_D^{20} +15,3^\circ$ (с 1,2; CHCl₃). После повторной КХ получили слегка желтый диол (II), 9,2 г (34%), $[\alpha]_D^{20} +13,0^\circ$ (с 2,0; CHCl₃).

Метил-3,4-ди-О-ацетил-1,2-О-[1-(экзо-циан)этилиден]-α-D-глюкопирануронат (I). К раствору 45 мг (0,17 ммоль) сиропообразного диола (II) в 0,7 мл пиридина прибавили 0,7 мл уксусного ангидрида и оставили при 20°С на 10 ч. К охлажденной до 0°С реакционной смеси прилили 0,7 мл метанола и через 15 мин разбавили 60 мл смеси хлороформ — гептан, 1 : 2. Органический раствор промыли 30 мл насыщенного водного раствора

псевдоальдобиноуроновых кислот

MeCOC- -COOMe	-OCH ₃	PhCOO-	H ₃ C	$\begin{array}{c} \\ \text{C} \\ \end{array}$	CH ₃	-CPh ₃	C ₆ H ₅ -
170,1; 170,2; 170,4	53,2	-	-	-	-	-	-
169,5; 170,1	53,0	-	-	-	-	-	-
169,0; 170,0	52,9	164,5	-	-	-	-	128,8; 130,1; 134,1
169,6; 170,0; 168,4; 169,2; 170,4; 170,6	53,0	-	-	-	-	-	-
169,4; 169,6; 168,4; 169,3; 170,2; 170,6	52,8	-	-	-	-	-	-
168,4; 169,3; 169,5; 169,6; 170,2; 170,7	52,3	-	-	-	-	-	-
168,8; 169,6; 170,3; 170,8	52,9	164,6	-	-	-	-	128,4; 130,1; 134,2
168,8; 169,3; 169,5; 170,2; 170,8	52,9	164,5	-	-	-	-	128,8; 130,0; 134,0
168,3; 169,0; 169,3; 169,4; 170,3	52,7	-	-	-	-	86,8	127,1; 127,8; 128,8
170,6	52,2	-	-	-	-	-	-
169,7	52,7	-	25,2	108,9	27,0	88,3	127,4; 127,9; 129,2; 144,0
168,5; 169,2	52,7	-	24,8	108,7	27,1	88,0	127,1; 127,7; 129,3; 144,5
170,6	52,2	-	-	-	-	-	-
169,9	52,5	-	25,4	108,5	27,1	87,9	127,2-129,2; 143,0; 144,4
168,9; 169,2	52,8	-	25,3	108,7	27,1	88,1	127,5; 127,8; 129,4
169,5; 170,0	52,6	-	26,4	109,8	27,6	89,5	128,0; 128,2; 128,9

NaHCO₃, водой (4×30 мл), отделили и упарили досуха. Выход диацетата (I) 58 мг (99%), $[\alpha]_D^{20} -8,0^\circ$ (с 2,2; CHCl₃), R_f 0,59 (этилацетат — толуол, 2 : 3). Лит. данные [1].

Ацетилирование диола (II) уксусным ангидридом. К раствору 2,71 г (10,5 ммоль) диола (II) в 12 мл пиридина прилили 1,0 мл (10,6 ммоль) уксусного ангидрида и выдержали при 0–3° С в течение 1 сут. Реакционную смесь упарили (2×30 мл) со смесью толуол — гептан, 1 : 1, остаток подвергли КХ: сначала (бензол → 25% этилацетата в бензоле) выделили диацетат (I) и смесь примерно равных количеств (ТСХ) изомерных мо-

ноацетатов (IV) и (V), далее ацетоном элюировали исходный диол (II), 1,0 г.

Выход диацетата (I) 1,34 г (59%), $[\alpha]_D^{20} -7,9^\circ$ (с 2,1; CHCl_3), R_f 0,59 (этилацетат — толуол, 2 : 3).

Выход смеси (IV) и (V) 0,72 г (36%), R_f 0,42 и 0,46 (этилацетат — толуол, 2 : 3). Найдено, %: С 47,60; Н 5,09; N 4,54. $\text{C}_{12}\text{H}_{15}\text{O}_8\text{N}$. Вычислено, %: С 47,84; Н 4,98; N 4,65.

Ацетилирование диола (II) хлористым ацетилом. К раствору 2,4 г (9,3 ммоль) диола (II) в 14 мл пиридина при -25°C и энергичном перемешивании добавляли по каплям в течение 1 ч раствор 0,75 мл (10,5 ммоль) хлористого ацетила в 8 мл хлороформа (приготовление см. введение в «Экспериментальную часть»). Реакционную смесь оставили при 20°C на 10 ч, упарили в вакууме и выделили (см. выше): 670 мг исходного диола (II), 700 мг (30%) диацетата (I) и 1,3 г (64%) смеси моноацетатов (IV) и (V) в соотношении 1 : 3 (ТСХ). Спектр ПМР (CDCl_3), δ , м. д.: 6,95 (д, $J_{1,2}$ 4,5 Гц, Н-1 изомера (V)), 5,89 (д, $J_{1,2}$ 4,5 Гц, Н-1 изомера (IV)), 5,05 (дд, $J_{4,5}$ 8 Гц, $J_{4,3}$ 2 Гц, Н-4 изомера (V)), 5,20 (м, Н-3 изомера (IV)), 3,75 (с, COOCH_3 изомера (V)), 3,79 (с, COOCH_3 изомера (IV)), 2,07 (с, 3Н, AcO), 1,89 (с, 3Н, C-CH_3).

Рехроматографией смеси изомеров (IV) и (V) выделили индивидуальный метил-4-О-ацетил-1,2-О-[1-(экзо-циан)этилиден]- α -D-глюкопиранурилат (V), сироп, $[\alpha]_D^{20} +6,0^\circ$ (с 1,2; CHCl_3), R_f 0,46 (этилацетат — толуол, 2 : 3). Спектр ПМР (CDCl_3), δ , м. д.: 5,95 (д, 1Н, $J_{1,2}$ 4,5 Гц, Н-1), 5,06 (дд, 1Н, $J_{4,5}$ 8 Гц, $J_{4,3}$ 2 Гц, Н-4), 4,45 (м, 1Н, Н-3), 4,30 (д, $J_{5,4}$ 8 Гц, Н-5), 4,24 (м, Н-2), 3,76 (с, 3Н, COOCH_3), 3,72 (м, 1Н, 3-ОН), 2,08 (с, 3Н, AcO), 1,89 (с, 3Н, C-CH_3).

Бензоилирование диола (II). К раствору 4,16 г (16,1 ммоль) диола (II) в 120 мл хлористого метилена и 2,5 мл (19 ммоль) 2,4,6-триметилпиридина при перемешивании прибавили 2,0 мл (17,3 ммоль) хлористого бензоила и оставили на 2 сут при 20°C . Водный слой отделили, упарили, из остатка после КХ (от бензола к 25% ацетона в бензоле) получили 1,3 г исходного диола (II). Органический слой, не содержащий диола (II) (ТСХ), упарили до сиропа, после КХ (от бензола к 3% эфира в бензоле) получили дибензоат (VI) и смесь изомерных монобензоатов (VII) и (VIII) в соотношении 2 : 1 (ТСХ).

Метил-3,4-ди-О-бензоил-1,2-О-[1-(экзо-циан)этилиден]- α -D-глюкопиранурилат (VI), выход 2,41 г (47%), сироп, $[\alpha]_D^{18} -57,6^\circ$ (с 1,9; CHCl_3), R_f 0,65 (эфир — бензол, 3 : 10). Спектр ПМР (CDCl_3), δ , м. д.: 7,40—7,97 (м, 10Н, BzO), 6,11 (д, 1Н, $J_{1,2}$ 4 Гц, Н-1), 5,71 (т, 1Н, Н-3), 5,55 (дд, 1Н, $J_{4,5}$ 5,5 Гц, $J_{4,3}$ 2,0 Гц, Н-4), 4,58 (д, 1Н, $J_{5,4}$ 5,5 Гц, Н-5), 4,48 (м, 1Н, Н-2), 3,53 (с, 3Н, COOCH_3), 1,90 (с, 3Н, C-CH_3). Найдено, %: С 62,07; Н 4,60; N 2,92. $\text{C}_{24}\text{H}_{21}\text{O}_9\text{N}$. Вычислено, %: С 61,67; Н 4,50; N 2,99.

Смесь монобензоатов (VII) и (VIII), выход 1,77 г (44%), $[\alpha]_D^{20} -5,3^\circ$ (с 2,3; CHCl_3). Найдено, %: С 55,90; Н 4,79; N 3,68. $\text{C}_{17}\text{H}_{17}\text{O}_8\text{N}$. Вычислено, %: С 56,20; Н 4,68; N 3,85.

1,7 г этой смеси растворили в 35 мл абс. эфира, добавили 30 мл гексана и через 1 сут при 20°C получили кристаллы, которые отделили и промыли декантацией 12 мл смеси абс. эфир — гексан, 1 : 3. Выход метил-3-О-бензоил-1,2-О-[1-(экзо-циан)этилиден]- α -D-глюкопиранурилата (VII) 860 мг, призматические палочки с т. пл. $108,5-109,5^\circ\text{C}$, $[\alpha]_D^{20} -13,1^\circ$ (с 2,6; CHCl_3), R_f 0,32 (эфир — бензол, 3 : 10). Спектр ПМР (CDCl_3), δ , м. д.: 7,43—7,97 (м, 5Н, BzO), 6,01 (д, 1Н, $J_{1,2}$ 4,5 Гц, Н-1), 5,50 (т, 1Н, $J_{3,2} \approx J_{3,4}$ 2,5 Гц, Н-3), 4,52—4,20 (м, 4Н, Н-2, Н-4, Н-5 и 4-ОН), 3,67 (с, 3Н, COOCH_3), 1,90 (с, 3Н, C-CH_3).

Метил-4-О-бензоил-1,2-О-[1-(экзо-циан)этилиден]- α -D-глюкопиранурилат (VIII) получен КХ маточного раствора, сироп, $[\alpha]_D^{20} +8,3^\circ$ (с 1,6; CHCl_3), R_f 0,30 (эфир — бензол, 3 : 10). Спектр ПМР (CDCl_3), δ , м. д.: 7,98—7,45 (м, 5Н, BzO), 6,02 (д, 1Н, $J_{1,2}$ 4,0 Гц, Н-1), 5,37 (дд, 1Н, $J_{4,5}$ 2 Гц, $J_{4,3}$ 6,5 Гц, Н-4), 4,50 (д, 1Н, $J_{5,4}$ 6,5 Гц, Н-5), 4,40—3,90 (м, 3Н, Н-2, Н-3 и 3-ОН), 3,72 (с, 3Н, COOCH_3), 1,92 (с, 3Н, C-CH_3).

Триэтирование диола (II). К раствору 2,63 г (10,1 ммоль) диола (II) в 100 мл хлористого метилена и 1,56 мл (11,8 ммоль) 2,4,6-триметилпиридина в течение 30 мин при 20° С и перемешивании порциями присыпали 4,0 г (11,7 ммоль) перхлората трифенилметилия и выдержали 40 мин. Реакционную смесь разбавили 50 мл хлороформа, промыли водой (2×70 мл), органический раствор отделили и упарили досуха. КХ (от бензола к эфиру) привела к 4,5 г смеси изомерных моноэтиловых эфиров (IX) и (X). Эту смесь растворили в 40 мл эфира, добавили 110 мл гексана и оставили при 20° С на 1 сут. Полученные кристаллы отделили и промыли декантацией (2×12 мл) смесью эфир — гексан, 1 : 5. Выход *метил-3-О-трифенилметил-1,2-О-[1-(экто-циан)этилиден]-α-D-глюкопирануроната* (IX) 3,3 г (65%), т. пл. 122—123° С, $[\alpha]_D^{20} -62,4^\circ$ (с 1,3; CHCl₃), R_f 0,43 (эфир — бензол, 1 : 3). Спектр ПМР (CDCl₃), δ, м.д.: 7,34 (м, 15H, (C₆H₅)₃C), 5,93 (д, 1H, $J_{1,2}$ 3,6 Гц, H-1), 4,26—4,10 (м, 3H, H-3, H-4 и H-5), 3,73 (с, 3H, COOCH₃), 3,36 (м, 1H, H-2), 2,66 (м, 1H, HO-4), 1,72 (с, 3H, C-CH₃). Найдено, %: С 69,22; Н 5,39; N 2,87. C₂₉H₂₇O₇N. Вычислено, %: С 69,46; Н 5,39; N 2,79.

Метил-4-О-трифенилметил-1,2-О-1-(экто-циан)этилиден]-α-D-глюкопирануронат (X) получен КХ маточного раствора, $[\alpha]_D^{20} +20,0^\circ$ (с 1,2; CHCl₃). Спектр ПМР (CDCl₃), δ, м.д.: 7,33 (м, 15H, (C₆H₅)₃C), 5,81 (д, 1H, $J_{1,2}$ 4,0 Гц, H-1), 3,54, (с, 3H, COOCH₃), 2,04 (с, 3H, C-CH₃). Найдено, %: 69,09; Н 5,50; N 2,60. C₂₉H₂₇O₇N. Вычислено, %: С 69,46; Н 5,39; N 2,79.

Метил-4-О-ацетил-3-О-трифенилметил-1,2-О-[1-(экто-циан)этилиден]-α-D-глюкопирануронат (XI). К раствору 2,06 г (4,11 ммоль) эфира (IX) в 9 мл пиридина прибавили 3 мл уксусного ангидрида и оставили при 20° С на 20 ч. Реакционную смесь охладили до +3° С, добавили 2 мл метанола и через 30 мин разбавили смесью хлороформ — гексан, 1 : 2 (300 мл), промыли 100 мл насыщенного водного NaHCO₃, водой (4×100 мл). Органический раствор отделили, упарили досуха, остаток упарили со смесью (2×60 мл) толуол — гептан. Остаток растворили в 10 мл эфира, добавили 5 мл гексана и оставили на 15 ч при 20° С и еще на 2 ч при +3° С. Кристаллы отделили и промыли декантацией (2×10 мл) смесью эфир — гексан, 3 : 7. Выход уроната (XI) 2,18 г (98%), т. пл. 144—145° С, $[\alpha]_D -38,7^\circ$ (с 2,0; CHCl₃), R_f 0,35 (эфир — бензол, 1 : 10). Спектр ПМР (CDCl₃), δ, м.д.: 7,36 (м, 15H, (C₆H₅)₃C), 5,85 (д, 1H, $J_{1,2}$ 4,2 Гц, H-1), 5,38 (ддд, $J_{4,2}$ 1,0 Гц, $J_{4,3}$ 1,9 Гц и $J_{4,5}$ 6,5 Гц, 1H, H-4), 4,30—4,12 (м, 2H, H-3 и H-5), 3,74 (с, 3H, COOCH₃), 3,22 (ддд, 1H, $J_{2,1}$ 4,2 Гц, $J_{2,3}$ 2,5 Гц и $J_{2,5}$ 1,0 Гц, H-2), 1,93 (с, 3H, AcO), 1,74 (с, 3H, C-CH₃). Найдено, %: С 68,29; Н 5,41; N 2,59. C₃₁H₂₉O₈N. Вычислено, %: С 68,51; Н 5,34; N 2,58.

Детриэтирование эфира (XI). Раствор 1,0 г (1,8 ммоль) кристаллического (XI) в 6 мл 90%-ной водной трифторуксусной кислоты выдержали при 20° С 20 мин. Реакционную смесь вылили в 70 мл ледяной воды и экстрагировали 100 мл хлороформа. Органический раствор промыли охлажденным до 0° С насыщенным водным раствором NaHCO₃ (50 мл), водой (2×50 мл), отделили, упарили досуха и подвергли КХ (бензол, эфир). Выход моноацетата (V) 360 мг (65%), сироп, $[\alpha]_D^{20} +7,2^\circ$ (с 1,7; CHCl₃), R_f 0,46 (этилацетат — толуол, 2 : 3).

Метил-4-О-бензоил-3-О-трифенилметил-1,2-О-[1-(экто-циан)этилиден]-α-D-глюкопирануронат (XII). К раствору 1,92 г (3,8 ммоль) производного (IX) в 10 мл пиридина прибавили 1,5 мл (13 ммоль) хлористого бензоила и выдержали 1 ч при 20° С. Реакционную смесь разбавили 100 мл бензола, полученный раствор промыли насыщенным водным NaHCO₃ (30 мл), водой (2×50 мл), отделили, концентрировали и подвергли КХ (бензол). Выход эфира (XII) 2,2 г (95%), $[\alpha]_D^{19} +5,1^\circ$ (с 1,4; CHCl₃), R_f 0,53 (этилацетат — толуол, 3 : 40). Спектр ПМР (CDCl₃), δ, м.д.: 7,96—7,35 (м, 2OH, (C-H)₂C и BzO), 6,01 (д, 1H, $J_{1,2}$ 3,8 Гц, H-1), 5,49 (дд, 1H, $J_{4,3}$ 2,0 Гц, $J_{4,5}$ 4,9 Гц, H-4), 4,46 (д, 1H, $J_{5,4}$ 4,9 Гц, H-5), 4,35 (т, 1H, $J_{3,2} \approx J_{3,4}$ 2,0 Гц, H-3), 3,69 (с, 3H, COOCH₃), 3,30 (дд, 1H,

$J_{2,1}$ 3,8 Гц, $J_{2,3}$ 2,0 Гц, Н-2), 1,76 (с, 3Н, С-СН₃). Найдено, %: С 71,48; Н 5,37; N 2,35. С₃₆Н₃₁О₈N. Вычислено, %: С 71,40; Н 5,12; N 2,31.

Метил-3-О-бензоил-4-О-трифенилметил-1,2-О-[1-(экзо-циан)этилиден]- α -D-глюкопирануронат (XIII). К раствору 600 мг (1,65 ммоль) монобензоата (VI) в 10 мл хлористого метилена и 0,27 мл (2,0 ммоль) 2,4,6-триметилпиридина при перемешивании и 20° С порциями присыпали 680 мг (1,98 ммоль) перхлората трифенилметилия. Через 4 ч добавили 0,5 мл абс. метанола, упарили досуха и подвергли КХ (бензол). Выход (XIII) 720 мг (74%), $[\alpha]_D^{19} +47,6^\circ$ (с 1,1; СНCl₃), R_f 0,57 (этилацетат — толуол, 3 : 40). Спектр ПМР (CDCl₃), δ , м.д.: 7,82—7,22 (м, 2ОН, (С₆Н₅)₃С и ВzО), 5,97 (д, 1Н, $J_{1,2}$ 3,7 Гц, Н-1), 5,43 (т, 1Н, $J_{3,2} \approx J_{3,4}$ 2,0 Гц, Н-3), 4,35—4,25 (м, 2Н, Н-2 и Н-4), 3,90 (д, 1Н, $J_{5,4}$ 4,6 Гц, Н-5), 3,38 (с, 3Н, COOCH₃), 2,07 (с, 3Н, С-СН₃). Найдено, %: С 71,28; Н 5,30; N 2,33. С₃₆Н₃₁О₈N. Вычислено, %: С 71,40; Н 5,12; N 2,31.

Глюкозилирование диола (II). Раствор 3,3 г (12,7 ммоль) диола (II), 5,0 г Hg(CN)₂ и 7,4 г (18 ммоль) ацетобромглюкозы (XVIII) в 70 мл ацетонитрила выдерживали 5 ч при 20° С. Реакционную смесь разбавили 350 мл хлороформа, промыли (2×100 мл) насыщенным при 0—3° С водным раствором бромида калия и водой (2×100 мл). Органический раствор отделили и упарили досуха. КХ (от бензола к 20% этилацетата в бензоле) привела к 5,7 г смеси продуктов с $R_{(II)}$ от 1,5 до 2,0 (ацетон — толуол, 2 : 3).

Часть (2,0 г) этой смеси растворили в 10 мл пиридина, добавили 8 мл уксусного ангидрида и выдержали при 20° С 15 ч. Реакционную смесь охладили до 0° С, прилили 5 мл метанола и через 20 мин упарили досуха. КХ (от бензола к 15% эфира в бензоле) с последующей рехроматографией получили продукты глюкозилирования: (XIX) — (XXII).

Метил-4-О-ацетил-3-О-(2,3,4,6-тетра- O -ацетил- α -D-глюкопиранозил)-1,2-О-[1-(экзо-циан)этилиден]- α -D-глюкопирануронат (XIX). Выход 260 мг (9%), $[\alpha]_D^{20} +68,0^\circ$ (с 1,0; СНCl₃), R_f 0,38 (эфир — бензол, 1 : 1). Спектр ПМР (CDCl₃), δ , м.д.: 5,99 (д, 1Н, $J_{1,2}$ 4,4 Гц, Н-1), 5,40 (д, 1Н, $J_{1,2}$ 3,3 Гц, Н-1'), 3,79 (с, 3Н, COOCH₃), 2,08; 2,07; 2,02 и 1,98 (с, 15Н, АсО), 1,90 (с, 3Н, С-СН₃).

Метил-4-О-ацетил-3-О-(2,3,4,6-тетра-О-ацетил- β -D-глюкопиранозил)-1,2-О-[1-(экзо-циан)этилиден]- α -D-глюкопирануронат (XX). Выход 810 мг (29%), $[\alpha]_D^{20} -6,5^\circ$ (с 1,3; СНCl₃), R_f 0,34 (эфир — бензол, 1 : 1). Спектр ПМР (CDCl₃), δ , м.д.: 5,91 (д, 1Н, $J_{1,2}$ 4,0 Гц, Н-1), 3,72 (с, 3Н, COOCH₃), 1,95; 1,98 и 2,04 (3с, 15Н, АсО), 1,88 (с, 3Н, С-СН₃). Кристаллический аналитический образец (XX) имеет: т. пл. 169,5—170,5° С (абс. эфир — гексан), $[\alpha]_D^{20} -7,4^\circ$ (с 1,6; СНCl₃). Найдено, %: С 49,50; Н 4,97; N 2,30. С₂₆Н₃₃О₁₇N. Вычислено, %: С 49,44; Н 5,23; N 2,22.

Метил-3-О-ацетил-4-О-(2,3,4,6-тетра-О-ацетил- α,β -D-глюкопиранозил)-1,2-О-[1-(экзо-циан)этилиден]- α -D-глюкопирануронаты (XXI). Выход 500 мг (18%), $[\alpha]_D^{20} +10,5^\circ$ (с 1,2; СНCl₃), R_f 0,29 (эфир — бензол, 1 : 1). Спектр ПМР (CDCl₃), δ , м.д.: 5,82 (д, 1Н, $J_{1,2}$ 4,3 Гц, Н-1 обоих аномеров), 3,80 (с, 2Н, COOCH₃ β -аномера), 3,77 (с, 1Н, COOCH₃ α -аномера), 2,08; 2,07; 2,01 и 1,99 (4с, 15Н, АсО), 1,92 (с, 3Н, С-СН₃). Найдено, %: С 49,52; Н 5,25; N 2,24. С₂₆Н₃₃О₁₇N. Вычислено, %: С 49,44; Н 5,23; N 2,22.

Метил-3,4-ди-О-(2,3,4,6-тетра-О-ацетил- α,β -D-глюкопиранозил)-1,2-О-[1-(экзо-циан)этилиден]- α -D-глюкопирануронаты (XXII). Выход 150 мг (4%), $[\alpha]_D^{20} +21,1^\circ$ (с 2,5; СНCl₃), R_f 0,23 (эфир — бензол, 1 : 1). Спектр ПМР (CDCl₃), δ , м.д.: 5,82 (д, 1Н, $J_{1,2}$ 4,5 Гц, Н-1), 3,81 (уширенный с, 3Н, COOCH₃), 1,97—2,13 (24Н, АсО), 1,90 (уширенный с, 3Н, С-СН₃). Найдено, %: N 1,70. С₃₆Н₃₁О₂₅N. Вычислено, %: N 1,56.

Глюкозилирование моноацетата (V). Раствор 200 мг (0,66 ммоль) 4-О-ацетата (V), 253 мг (1 ммоль) Hg(CN)₂ и 420 мг (1,02 ммоль) ацетобромглюкозы (XVIII) выдержали 5,5 ч при 20° С в 3 мл ацетонитрила. Реакционную смесь разбавили 75 мл хлороформа, промыли 40 мл воды,

насыщенным при 3° С водным раствором бромида калия (2×40 мл), и водой (2×40 мл). Органический раствор отделили, упарили досуха, остаток подвергли KX (от бензола к 10% ацетона в бензоле), выделяя смесь продуктов с R_f от 0,40 до 0,50 (этилацетат — толуол, 2 : 3). Эту смесь растворили в 2 мл пиридина, добавили 2 мл уксусного ангидрида и выдержали 3 ч при 20° С. Реакционную смесь охладили до 0° С, прибавили 2 мл этанола и через 20 мин упарили до сиропа, KX (от бензола к 7% ацетона в бензоле) которого приводит к 150 мг (36%) смеси аномеров (XIX) и (XX), R_f 0,38 и 0,34 (эфир — бензол, 1 : 1) соответственно. Спектр ПМР (CDCl_3), δ , м.д.: 5,98 (д, 0,8H, $J_{1,2}$ 4,4 Гц, H-1 α -аномера), 5,92 (д, 0,2H, $J_{1,2}$ 4 Гц, H-1 β -аномера), 5,41 (д, 0,8H, $J_{1',2'}$ 3,3 Гц, H-1' α -аномера), 3,80 (с, 2,4H, COOCH_3 α -аномера), 3,77 (с, 0,6H, COOCH_3 β -аномера), 2,08; 2,07; 2,03 и 1,99 (4с, 15H, AcO), 1,90 (с, 3H, C-CH₃). Найдено, %: N 2,21. $\text{C}_{26}\text{H}_{33}\text{O}_{17}$ N. Вычислено, %: N 2,22.

Глюкозилирование монобензоата (VII). Раствор 310 мг (0,85 ммоль) 3-О-бензоата (VII), 322 мг (1,27 ммоль) $\text{Hg}(\text{CN})_2$ и 464 мг (1,12 ммоль) ацетобромглюкозы (XVIII) выдержали в 5 мл ацетонитрила при 20° С 3 ч; затем добавили еще 100 мг (0,39 ммоль) $\text{Hg}(\text{CN})_2$ и 200 мг (0,48 ммоль) бромида (XVIII) и через 2,5 ч реакционную смесь разбавили 150 мл смеси хлороформ — гексан, 1 : 2. Органический раствор промыли водой (70 мл), насыщенным при 5° С водным раствором бромида калия (2×70 мл), водой (3×80 мл), отделили и упарили досуха. KX на силикагеле «Silpearl» для ТСХ (от бензола к 10% эфира в бензоле) привела к смеси аномерных дисахаридов (XXIII) и (XXIV) в соотношении 2 : 3 (ПМР), R_f 0,30—0,32 (эфир — бензол, 2 : 3). Выход 220 мг (37%), $[\alpha]_D^{20} +16,9^\circ$ (с 2,8; CHCl_3). Эту смесь растворили в 2,5 мл абс. эфира и оставили на 1 сут при 20° С. Кристаллы отделили и промыли (2×1 мл) абс. эфиром декантацией. Выход *метил-4-О-(2,3,4,6-тетра-О-ацетил- α -D-глюкопиранозил)-3-О-бензоил-1,2-О-[1-(экзо-циан)этилиден]- α -D-глюкопиранурионата (XXIII)* 65 мг, т. пл. 205,5—206,5° С, $[\alpha]_D^{20} +61,3^\circ$ (с 1,0; CHCl_3), R_f 0,32 (бензол — эфир, 3 : 2). Спектр ПМР (CDCl_3), δ , м.д.: 8,0—7,5 (м, 5H, VzO), 6,13 (д, 1H, $J_{1,2}$ 4,7 Гц, H-1), 5,71 (д, 1H, $J_{1',2'}$ 3,8 Гц, H-1'), 3,75 (с, 3H, COOCH_3), 2,14; 2,07; 2,05 и 2,03 (4с, 12H, AcO), 2,02 (с, 3H, C-CH₃). Найдено, %: 53,76; H 5,01; N 2,05. $\text{C}_{31}\text{H}_{33}\text{O}_{17}$ N. Вычислено, %: C 53,68; H 5,05; N 2,02.

Маточный раствор упарили досуха, остаток повторно подвергли KX (см. выше). Выход *метил-4-О-(2,3,4,6-тетра-О-ацетил- β -D-глюкопиранозил)-3-О-бензоил-1,2-О-[1-(экзо-циан)этилиден]- α -D-глюкопиранурионата (XXIV)* 100 мг, сироп, $[\alpha]_D^{20} -13,2^\circ$ (с 2,0; CHCl_3), R_f 0,30 (эфир — бензол, 2 : 3). Спектр ПМР (CDCl_3), δ , м.д.: 8,0—7,5 (м, 5H, VzO), 5,99 (д, 1H, $J_{1,2}$ 4,8 Гц, H-1), 4,81 (д, 1H, $J_{1',2'}$ 8,0 Гц, H-1'). 3,81 (с, 3H, COOCH_3), 2,06; 2,04; 2,05 и 2,02 (4с, 12H, AcO), 1,97 (с, 3H, C-CH₃). Найдено, %: C 53,49; H 5,11; N 2,11. $\text{C}_{31}\text{H}_{33}\text{O}_{17}$ N. Вычислено, %: C 53,68; H 5,05; N 2,02.

Метил-4-О-ацетил-3-О-(2,3,4-три-О-ацетил-6-О-трифенилметил- β -D-глюкопиранозил)-1,2-О-[1-(экзо-циан)этилиден]- α -D-глюкопиранурионат (XXV). Раствор 1,93 г (7,45 ммоль) диола (II), 3,3 г (13 ммоль) $\text{Hg}(\text{CN})_2$ и 4,52 г (11 ммоль) ацетобромглюкозы (XVIII) в 40 мл ацетонитрила выдержали 5 ч при 20° С. Реакционную смесь разбавили 250 мл хлороформа, промыли водой (100 мл), насыщенным при 0—3° С водным раствором бромида калия (3×100 мл) и водой (2×130 мл). Органический раствор отделили, упарили досуха, остаток растворили в 10 мл пиридина, добавили 7 мл уксусного ангидрида и оставили на 15 ч при 20° С. К охлажденной до 0° С реакционной смеси прибавили 5 мл этанола и спустя 15 мин разбавили 300 мл смеси гексан — хлороформ, 2 : 1. Органический раствор промыли водой (3×150 мл), отделили, упарили досуха, остаток подвергли KX (от бензола к 25% эфира в бензоле). Выделено 1,9 г смеси продуктов с R_f от 0,32 до 0,36 (бензол — эфир, 1 : 1). Эту смесь растворили в 20 мл абс. эфира, добавили 10 мл гексана и оставили на 1 сут при 20° С. Кристаллы отделили и промыли декантацией (2×3 мл) смеси

эфир — гексан, 2 : 1. Выход пентаацетата (XX) 640 мг (14%), т. пл. 170° С, $[\alpha]_D^{20} -7,3^\circ$ (с 2,9; CHCl_3).

К суспензии 530 мг (0,84 ммоль) пентаацетата (XX) в 25 мл абс. метанола при перемешивании прибавили 0,35 мг 0,5 М метилата натрия в абс. метаноле и выдержали 1 ч при 20° С. В реакционную смесь ввели 0,5 мл раствора уксусной кислоты в метаноле (0,15 мл абс. уксусной кислоты в 5 мл метанола) и упарили досуха. Остаток упарили с 10 мл пиридина, растворили в 10 мл пиридина, прибавили 820 мг (2,9 ммоль) трифенилхлорметана и оставили на 70 ч при 20° С. Реакционную смесь охладили до 0° С, прилили 5 мл уксусного ангидрида и оставили на 15 ч при 20° С. К охлажденной до -3° С смеси добавили 5 мл этанола и через 30 мин разбавили 300 мл смеси хлороформ — гексан, 1 : 2. Органический раствор промыли водой (3×150 мл), отделили и упарили до сиропа. КХ (от бензола к 15% эфира в бензоле) привела к производному (XXV), 300 мг (42%), $[\alpha]_D^{20} +13,0^\circ$ (с 1,4; CHCl_3), R_f 0,54 (эфир — бензол, 1 : 2). Спектр ПМР (CDCl_3), δ , м.д.: 7,30 (м, 1H, $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{C}$), 6,05 (д, 1H, $J_{1,2}$ 3,8 Гц, H-1), 3,61 (с, 3H, COOCH_3), 2,06; 2,01; 1,96 и 1,69 (с, 12H, AcO), 1,89 (с, 3H, C- CH_3). Найдено, %: С 61,39; Н 5,72; N 1,62. $\text{C}_{43}\text{H}_{45}\text{O}_{17}\text{N}$. Вычислено, %: С 60,92; Н 5,31; N 1,65.

Рамнозилирование диола (II). К раствору 780 мг (3 ммоль) диола (II) в 6 мл ацетонитрила и 760 мг (3 ммоль) $\text{Hg}(\text{CN})_2$ при перемешивании и 20° С в течение 1 ч прибавили раствор 1,5 г (4,2 ммоль) ацетобромрамнозы (XIV) в 7 мл ацетонитрила, содержащего 0,03 мл 2,4,6-триметилпиридина. Реакционную смесь разбавили 140 мл хлороформа и промыли 100 мл воды, насыщенным при 3° С водным раствором бромидкалия (2×100 мл), водой (2×100 мл). Органический раствор отделили и упарили досуха. Остаток подвергли КХ (от бензола к 10% ацетона в бензоле) и после рехроматографии получили продукты гликозилирования (XV) — (XVII).

Метил-3,4-ди-О-(2,3,4-три-О-ацетил- α -L-рамнопиранозил) - 1,2 - О - [1-(экзо-циан)этилиден]- α -D-глюкопиранурионат (XVII). Выход 350 мг (14%), $[\alpha]_D^{20} -39,6^\circ$ (с 1,8; CHCl_3), R_f 0,48 (ацетон — бензол, 1 : 4). Спектр ПМР (CDCl_3), δ , м.д.: 5,99 (д, 1H, $J_{1,2}$ 4,0 Гц, H-1), 3,88 (с, 3H, COOCH_3), 2,16; 2,06 и 1,98 (3с, 21H, AcO и C- CH_3), 1,22 и 1,26 (2д, 6H, $J_{6',5'}$ 5,0 Гц, H_2O рамнопираноз); спектр ^{13}C -ЯМР (CDCl_3), δ , м.д.: 17,2 и 17,4 (C-6' и C-6''), 20,6 и 20,8 (CH_3COO), 24,9 (C- CH_3), 53,1 (OCH₃), 67,7 (C-5' и C-5''), 68,7 (C-3' и C-3''), 69,6 и 69,8 (C-2' и C-2''), 70,5 и 70,7 (C-4' и C-4''), 70,9 (C-5), 73,0; 73,6 (C-3 и C-4), 75,1 (C-2), 96,3 (C-1), 98,0 (C-1'), 99,6 (C-1''), 100,4 (C- CH_3), 116,7 (CN), 169,3; 169,9 и 170,1 (CO). Найдено, %: С 51,48; Н 5,83; N 1,90. $\text{C}_{34}\text{H}_{45}\text{O}_{21}\text{N}$. Вычислено, %: С 50,81; Н 5,64; N 1,74.

Метил-3-О-(2,3,4-три-О-ацетил- α -L-рамнопиранозил)-1,2-О - [1-(экзо-циан)этилиден]- α -D-глюкопиранурионат (XV). Выход 615 мг (39%), $[\alpha]_D^{20} -36,6^\circ$ (с 1,1; CHCl_3), R_f 0,41 (ацетон — бензол, 1 : 4). Спектр ПМР (CDCl_3), δ , м.д.: 5,88 (д, 1H, $J_{1,2}$ 4,0 Гц, H-1), 3,82 (с, 3H, COOCH_3), 2,12; 2,00 и 1,94 (3с, 9H, AcO), 1,86 (с, 3H, C- CH_3), 1,20 (д, 3H, $J_{6',5'}$ 6,0 Гц, H_2C рамнопиранозы). Найдено, %: С 50,01; Н 5,62; N 2,77. $\text{C}_{22}\text{H}_{29}\text{O}_{14}\text{N}$. Вычислено, %: С 49,72; Н 5,50; N 2,63.

Хроматографически однородную смесь изомеров — продуктов монорамнозилирования {выход 675 мг (42%), $[\alpha]_D^{20} -6,9^\circ$ (с 1,4; CHCl_3), R_f 0,35 (ацетон — бензол, 1 : 4). Найдено, %: С 49,59; Н 5,82; N 2,83. $\text{C}_{22}\text{H}_{29}\text{O}_{14}\text{N}$. Вычислено, %: С 49,72; Н 5,50; N 2,63} растворили в 10 мл абс. эфира и оставили при комнатной температуре на 2 сут. Кристаллы отделили и промыли (абс. эфиром 2×1,5 мл) декантацией. Выход *метил-4-О-(2,3,4-три-О-ацетил- α -L-рамнопиранозил)-1,2-О-[1-(экзо-циан)этилиден] - α -D-глюкопиранурионата (XVI)* 360 мг (22%), т. пл. 173—174° С, $[\alpha]_D^{20} -32,3^\circ$ (с 1,2; CHCl_3), R_f 0,35 (ацетон — бензол, 1 : 4). Спектр ПМР (CDCl_3), δ , м.д.: 5,90 (д, 1H, $J_{1,2}$ 4,0 Гц, H-1), 3,78 (с, 3H, COOCH_3), 2,12; 2,03 и 1,95 (3с, 9H, AcO), 1,90 (с, 3H, C- CH_3), 1,20 (д, 3H, $J_{6',5'}$ 6,0 Гц, H_2C рамнопи-

ранозы). Найдено, %: N 2,65. $C_{22}H_{29}O_{14}N$. Вычислено, %: N 2,63. Маточный раствор упарили досуха, $[\alpha]_D^{20} +8,4^\circ$ (с 1,0; $CHCl_3$), R_f 0,35 (ацетон — бензол, 1 : 4).

Метил-4-О-(2,3,4-три-О-ацетил- α -L-рамнопиранозил)-3-О-бензоил-1,2-О-[1-(экзо-циан)этилиден]- α -D-глюкопирануранат. К раствору 150 мг (0,28 ммоль) кристаллического дисахарида (XVI) в 2 мл пиридина добавили 0,07 мл хлористого бензоила и оставили при 20° С на 15 ч. К охлажденной до 0° С реакционной смеси прибавили 1 мл абс. метанола, через 30 мин разбавили 90 мл смеси гептан — хлороформ, 2 : 1, и промыли водой (3×50 мл). Органический раствор отделили, упарили досуха, остаток растворили в 10 мл абс. эфира, добавили 20 мл гексана и оставили на 3 ч при 20° С. Кристаллы отделили и промыли (3×2 мл) смесью эфир — гексан, 1 : 1. Выход 3-О-бензоата (XVI) 140 мг (79%), т. пл. 193—194° С, $[\alpha]_D^{20} -57,4^\circ$ (с 1,4; $CHCl_3$), R_f 0,40 (эфир — бензол, 3 : 5). Спектр ПМР ($CDCl_3$), δ , м.д.: 7,53—8,01 (м, 5H, BzO), 6,03 (д, 1H, $J_{1,2}$ 4,5 Гц, H-1), 5,65 (т, 1H, $J_{3,2} \approx J_{3,4}$ 2 Гц, H-3), 5,00 (с, 1H, H-1'), 3,73 (с, 3H, $COOCH_3$), 2,14; 2,08 и 2,00 (3с, 12H, AcO и C- CH_3), 1,25 (д, 3H, $J_{6',5'}$ 6,0 Гц, H_3C рамнопиранозы). Найдено, %: C 55,27; H 5,44; N 2,27. $C_{29}H_{33}O_{15}N$. Вычислено, %: C 54,80; H 5,24; N 2,20.

Метил-3-О- α -L-рамнопиранозил-1,2-О-[1-(экзо-циан)этилиден]- α -D-глюкопирануранат (XXVI). Триацетат (XV) (1,50 г, 2,8 ммоль) растворили в 2 мл хлороформа и 10 мл абс. метанола, прибавили 0,4 мл 0,5 М раствора метилата натрия в абс. метаноле и через 20 мин добавили 0,5 мл ~0,5 М уксусной кислоты в метаноле и упарили досуха. Остаток подвергли КХ (от 25 к 50% ацетона в бензоле). Выход аморфного (XXVI) 660 мг, $[\alpha]_D^{20} -54,3^\circ$ (с 1,5; абс. MeOH). Этот аморфный образец дисахарида растворили в 2 мл этанола, добавили последовательно 30 мл эфира и 2 мл ацетона и оставили при 0° С на 1 сут. Кристаллы отделили и промыли 4 мл абс. эфира декантацией. Выход кристаллического образца (XXVI) 400 мг (35%), т. пл. 108—110° С, $[\alpha]_D^{20} -60,8^\circ$ (с 1,1; абс. MeOH).

Метил-3-О-(2,3-О-изопропилиден- α -L-рамнопиранозил)-1,2-О-[1-(экзо-циан)этилиден]- α -D-глюкопирануранат (XXVII). К раствору 400 мг (0,99 ммоль) дисахарида (XXVI) в 7 мл ацетона и 10 мл 2,2-диметоксипропана прибавили 50 мг *n*-толуолсульфокислоты и выдержали 20 мин при 20° С. К реакционной смеси добавили 0,1 мл 2,4,6-триметилпиридина, упарили до сиропа, который подвергли КХ (от бензола к 10% ацетона в бензоле). Выход диола (XXVII) 430 мг (98%), $[\alpha]_D^{20} -24,4^\circ$ (с 1,7; $CHCl_3$), R_f 0,62 (бензол — ацетон, 5 : 3). Спектр ПМР ($CDCl_3$), δ , м.д.: 5,89 (д, 1H, $J_{1,2}$ 4,8 Гц, H-1), 5,20 (с, 1H, H-1'), 4,40—3,39 (м, 10 H, H-2—H-5, H-2'—H-5' и HO), 3,83 (с, 3H, $COOCH_3$), 1,91 (с, 3H, C- CH_3), 1,52 и 1,37 (2с, 6H, $(CH_3)_2C$), 1,29 (д, 3H, $J_{6',5'}$ 6,2 Гц, H_3C рамнопиранозы).

Метил-3-О-(2,3-О-изопропилиден-4-О-трифенилметил- α -L-рамнопиранозил)-1,2-О-[1-(экзо-циан)этилиден]- α -D-глюкопирануранат (XXVIII). К раствору 430 мг (0,97 ммоль) диола (XXVII) в 30 мл хлористого метилена и 0,25 мл (1,9 ммоль) 2,4,6-триметилпиридина небольшими порциями в течение 3 ч присыпали 473 мг (1,38 ммоль) перхлората трифенилметиллия. При этом практически не остается (ТСХ) исходного диола (XXVII). Реакционную смесь разбавили 70 мл хлороформа, промыли 70 мл охлажденного насыщенного водного раствора $NaHCO_3$, водой (2×50 мл), органический раствор отделили, упарили досуха, остаток подвергли КХ (от бензола к 5% ацетона в бензоле). Выход дисахарида (XXVIII) 450 мг (68%), $[\alpha]_D^{20} -58,7^\circ$ (с 2,2; $CHCl_3$), R_f 0,28 (бензол — эфир, 5 : 1). Спектр ПМР ($CDCl_3$), δ , м.д.: 7,32 (м, 15H, $C(C_6H_5)_3$), 5,88 (д, 1H, $J_{1,2}$ 4,5 Гц, H-1), 4,85 (д, 1H, $J_{1',2'}$ 2 Гц, H-1'), 4,50—3,50 (м, 9H, H-2—H-5, H-2'—H-5' и HO), 3,77 (с, 3H, $COOCH_3$), 1,87 (с, 3H, C- CH_3), 1,30 и 1,04 (2с, 6H, $(CH_3)_2C$), 1,05 (д, 3H, $J_{6',5'}$ 6,1 Гц, H_3C рамнопиранозы).

Метил-4-О-ацетил-3-О-(2,3-О-изопропилиден-4-О-трифенилметил- α -L-рамнопиранозил)-1,2-О-[1-(экзо-циан)этилиден]- α -D-глюкопирануранат

(XXIX). К раствору 450 мг (0,66 ммоль) дисахарида (XXVIII) в 2 мл пиридина добавили 0,6 мл уксусного ангидрида и выдержали 15 ч при 3° С. К реакционной смеси прибавили 1 мл метанола, через 30 мин разбавили 150 мл смеси хлороформ — гептан, 1 : 2, промыли водой (3×100 мл), органический раствор отделили, упарили досуха, остаток высушили в вакууме. Выход аморфного производного (XXIX) 455 мг (95%), $[\alpha]_D^{20}$ —67,9° (с 2,2; CHCl_3), R_f 0,46 (эфир — бензол, 1 : 5). Спектр ПМР (CDCl_3), δ , м.д.: 7,25–7,46 (м, 15H, $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{C}$), 5,98 (д, 1H, $J_{1,2}$ 4,5 Гц, Н-1), 5,42 (ддд, 1H, $J_{4,3}$ 2,3 Гц, $J_{4,5}$ 7,5 Гц, $J_{4,2}$ 1 Гц, Н-4), 4,97 (д, 1H, $J_{1',2'}$ 1,5 Гц, Н-1'), 4,45 (т, 1H, $J_{2,1}$ 4,5 Гц, $J_{2,3}$ 2,5 Гц, Н-2), 4,30 (д, 1H, $J_{5,4}$ 7,5 Гц, Н-5), 4,25 (т, 1H, $J_{3,2}$ 2,5 Гц, $J_{3,4}$ 2,3 Гц, Н-3), 4,05 (квинтет, 1H, $J_{5',6'}$ 6,5 Гц, $J_{5',4'}$ 5,8 Гц, Н-5'), 4,0–3,9 (м, 2H, Н-2' и Н-3'), 3,76 (с, 3H, COOCH_3), 3,45 (дд, 1H, $J_{4',3'}$ 3,5 Гц, $J_{4',5'}$ 5,8 Гц, Н-4'), 2,10 (с, 3H, AcO), 1,90 (с, 3H, C-CH_3), 1,23 и 1,03 (2с, 6H, $(\text{CH}_3)_2\text{C}$), 1,0 (д, 3H, $J_{6',5'}$ 6,5 Гц, H_3C рамнопиранозы).

Аморфное соединение (440 мг) растворили в 5 мл абс. эфира, добавили 30 мл гексана и оставили на 3 ч при 0° С. Кристаллы отделили и промыли 5 мл смеси эфир — гексан (1 : 1) декантацией. Выход кристаллического образца мономера (XXIX) 370 мг (80%), т.пл. 163–164° С, $[\alpha]_D^{20}$ —76,2° (с 1,2; CHCl_3), R_f 0,46 (эфир — бензол, 1 : 5).

Метил-4-О- α -L-рамнопиранозил-1,2-О-[1-(экзо-циан)этилиден]- α -D-глюкопирануранат (XXX). Исходя из 900 мг (1,69 ммоль) кристаллического триацетата (XVI) получили производное (XXX), как описано для синтеза дисахарида (XXVI). Выход дисахарида (XXX) 530 мг (77%), $[\alpha]_D^{20}$ —31,3° (с 2,5; абс. MeOH), R_f 0,53 (ацетон — бензол, 5 : 1).

Метил-4-О-(2,3-О-изопропилиден- α -L-рамнопиранозил)-1,2-О-[1-(экзо-циан)этилиден]- α -D-глюкопирануранат (XXXI) получили, исходя из 530 мг (1,31 ммоль) производного (XXX), как описано для синтеза дисахарида (XXVII). Выход ацетонида (XXXI) 500 мг (86%), $[\alpha]_D^{20}$ —10,5° (с 2,2; CHCl_3). Спектр ПМР (CDCl_3), δ , м.д.: 5,92 (д, 1H, $J_{1,2}$ 4,7 Гц, Н-1), 5,12 (с, 1H, Н-1'), 3,83 (с, 3H, COOCH_3), 1,90 (с, 3H, C-CH_3), 1,52 и 1,37 (2с, 6H, $(\text{CH}_3)_2\text{C}$), 1,30 (д, 3H, $J_{6',5'}$ 5,3 Гц, H_3C рамнопиранозы).

Тритилирование диола (XXXI) осуществили, исходя из 500 мг (1,12 ммоль) его, как описано для тритилирования диола (XXVII); при этом образуется смесь изомерных монотритильных производных (XXXI) и его дитритильное производное.

Метил-4-О-(2,3-О-изопропилиден-4-О-трифенилметил- α -L-рамнопиранозил)-1,2-О-[1-(экзо-циан)этилиден]- α -D-глюкопирануранат (XXXII), выход 410 мг (39%), $[\alpha]_D^{20}$ —72,8° (с 2,0; CHCl_3), R_f 0,69 (ацетон — бензол, 1 : 4). Спектр ПМР (CDCl_3), δ , м.д.: 7,40–7,26 (м, 30H, $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{C}$), 6,04 (д, 1H, $J_{1,2}$ 3,9 Гц, Н-1), 4,74 (с, 1H, Н-1), 4,60–4,40 (м, 3H), 3,81–3,76 (м, 2H), 3,74 (с, 3H, COOCH_3), 3,52–3,44 (м, 2H), 3,16 (м, 1H, Н-2), 1,72 (с, 3H, C-CH_3), 1,21 и 0,96 (2с, 6H, $(\text{H}_3\text{C})_2\text{C}$), 0,86 (д, 3H, $J_{6',5'}$ 6,0 Гц, H_3C рамнопиранозы).

Смесь изомерных монотритильных эфиров (340 мг, R_f 0,38–0,45, ацетон — бензол, 1 : 4) растворили в 3 мл пиридина, добавили 2 мл уксусного ангидрида и оставили на 7 ч при 20° С. К охлажденной до 0° С реакционной смеси добавили 3 мл метанола, через 30 мин разбавили 120 мл смеси хлороформ — гептан, 1 : 2, промыли водой (3×50 мл). Органический раствор отделили, упарили досуха, остаток подвергли КХ (от бензола к 10% эфира в бензоле), выделяя мономеры (XXXIII) и (XXXIV).

Метил-3-О-ацетил-4-О-(2,3-О-изопропилиден-4-О-трифенилметил- α -L-рамнопиранозил)-1,2-О-[1-(экзо-циан)этилиден]- α -D-глюкопирануранат (XXXIII), выход 210 мг (26%), $[\alpha]_D^{20}$ —56,8° (с 1,5; CHCl_3), R_f 0,43 (эфир — бензол, 1 : 5). Спектр ПМР (CDCl_3), δ , м.д.: 7,47–7,28 (м, 15H, $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{C}$), 5,89 (д, 1H, $J_{1,2}$ 4,9 Гц, Н-1), 5,52 (т, 1H, $J_{3,2} \approx J_{3,4}$ 2,5 Гц, Н-3), 4,83 (д, 1H, $J_{1',2'}$ 1,8 Гц, Н-1'), 4,43 (ддд, 1H, $J_{2,1}$ 4,9 Гц, $J_{2,3}$ 3,0 Гц и $J_{2,4}$ 1,0 Гц, Н-2), 4,30 (д, 1H, $J_{5,4}$ 8,3 Гц, Н-5), 4,10 (ддд, 1H, $J_{4,2}$ 1,0 Гц, $J_{4,3}$ 2,5 Гц и $J_{4,5}$ 8,3 Гц, Н-4), 4,05 (м, 1H, Н-5'), 3,96; 3,86 и 3,51 (3 м, каждый

1H, H-2', H-3 и H-4'), 3,81 (с, 3H, COOCH₃), 2,09 (с, 3H, AcO), 1,86 (с, 3H, C-CH₃), 1,23 и 1,03 (2 с, 6H, (CH₃)₂C), 1,00 (д, 3H, J_{6',5'} 6,5 Гц, H₃C рамнопиранозы).

Метил-4-О-(4-О-ацетил-2,3-О-изопропилиден-α-L-рамнопиранозил) - 3-О-трифенилметил-1,2-О-[1-(экзо-циан)этилиден]-α-D - глюкопирануронат (XXXIV), выход 140 мг (17%), $[\alpha]_D^{20} -26,1^\circ$ (с 2,1; CHCl₃), R_f 0,37 эфир - бензол, 1:5). Спектр ПМР (CDCl₃), δ, м.д.: 7,45-7,28 (м, 15H, (C₆H₅)₃C), 6,02 (д, 1H, J_{1,2} 3,9 Гц, H-1) 4,95 (с, 1H, H-1') 4,76 (м, 1H, H-4'), 4,45-3,95 и 3,62-3,30 (2 м, 5H и 2H, H-2-H-5, H-2', H-3', H-5'), 3,73 (с, 3H, COOCH₃), 2,09 (с, 3H, AcO), 1,75 (с, 3H, C-CH₃), 1,53 и 1,30 (2 с, 6H, (CH₃)₂C), 0,80 (д, 3H, J_{6',5'} 6,0 Гц, H₃C рамнопиранозы).

ЛИТЕРАТУРА

1. Литвак М. М., Бетанели В. И., Бакиновский Л. В., Кочетков Н. К. Биорган. химия, 1982, т. 8, № 8, с. 1133-1142.
2. Betaneli V. I., Ovchinnikov M. V., Backinowsky L. V., Kochetkov N. K. Carbohydr. Res., 1979, v. 76, p. 252-256.
3. Бетанели В. И., Овчинников М. В., Бакиновский Л. В., Кочетков Н. К. Изв. АН СССР. Сер. хим., 1979, № 12, с. 2751-2758.
4. Kochetkov N. K., Betaneli V. I., Ovchinnikov M. V., Backinowsky L. V. Tetrahedron, 1981, v. 37, Supplement № 9, p. 149-156.
5. Обручников И. В., Кочетков Н. К. Изв. АН СССР. Сер. хим., 1977, № 11, с. 2571-2573.
6. Backinowsky L. V., Balan N. F., Shashkov A. S., Kochetkov N. K. Carbohydr. Res., 1980, v. 84, № 2, p. 225-235.
7. Wulff G., Röhle G. Angew. Chem., 1974, B. 86, № 5, S. 173-187.
8. Paulsen H. Angew. Chem., 1982, B. 94, № 3, S. 184-201.
9. Bebault G. M., Dutton G. G. S. Can. J. Chem., 1972, v. 50, № 20, p. 3373-3378.
10. Betaneli V. I., Ovchinnikov M. V., Backinowsky L. V., Kochetkov N. K. Carbohydr. Res., 1980, v. 84, № 2, p. 211-224.
11. Лемье Р. У. В кн.: Методы химии углеводов. М.: Мир, 1967, с. 123-125.
12. Dauben H. J., Jr., Honnen L. R., Harmon K. M. J. Org. Chem., 1960, v. 25, № 8, p. 1442-1445.

Поступила в редакцию
16.VII.1982

GLYCOSYLATION, ACYLATION, AND TRITYLATION OF METHYL 1,2-O-CYANOETHYLIDENE-α-D-GLUCOPYRANURONATE. PREPARATION OF MONOMERS FOR THE SYNTHESIS OF HOMO- AND HETEROPOLYURONIDES

BETANELI V. I., LITVAK M. M., STRUCHKOVA M. I.,
BACKINOWSKY L. V., KOCHETKOV N. K.

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

Possibility of glycosylation of 1,2-O-cyanoethylidene derivatives is demonstrated for the first time with methyl 1,2-O-[1-(*exo*-cyano)ethylidene]-α-D-glucopyranuronate as a model compound. 1,2-O-Cyanoethylidene group as well as stereochemistry at C-2 of the dioxolane cycle are shown not to be affected under glycosylation. Trityl ethers of 1,2-O-cyanoethylidene derivatives of D-glucuronic acid and pseudoaldobiouronic acids are prepared, which are the monomers for the synthesis of homo- and heteropolyuronides.