



УДК 547.458.27.07

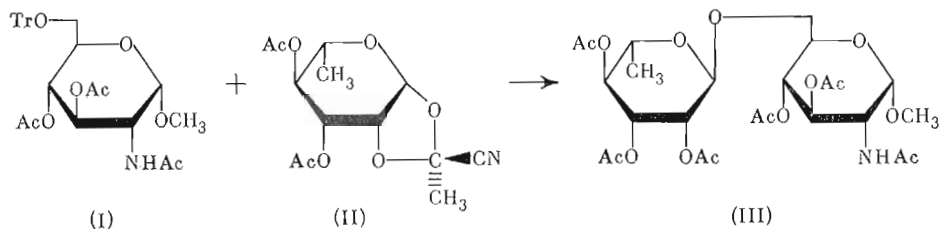
ГЛИКОЗИЛИРОВАНИЕ ПРОИЗВОДНЫХ АМИНОСАХАРОВ  
3,4-ДИ-О-АЦЕТИЛ-1,2-О-[(1-экзо-ЦИАНО)ЭТИЛИДЕН]-  
 $\beta$ -L-РАМНОПИРАНОЗОЙОвчинников М. В., Байрамова Н. Э., Бакиновский Л. В.,  
Кочетков Н. К.

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

Синтезированы тритиловые эфиры ацильных производных метил-2-дезоксид-фталимидо- $\beta$ -D-глюкопиранозиды. Показано, что они с успехом могут быть использованы как гликозилируемые компоненты в олигосахаридном синтезе с 1,2-О-цианоэтилиденновыми производными сахаров. Аналогичный результат получен и при гликозилировании метил-2-ацетиамидо-3,4-ди-О-ацетил-2-дезоксид-6-О-третил- $\alpha$ -D-глюкопиранозиды.

1,2-О-Цианоэтилиденные производные нейтральных сахаров и уроновых кислот — удобные гликозилирующие реагенты в синтезе олигосахаридов [1—3]. Однако до сих пор в этих синтезах в качестве гликозилируемого компонента использовались производные нейтральных сахаров. На примере ряда замещенных тритиловых эфиров 2-амино-2-дезоксид-D-глюкопиранозы мы изучили гликозилирование производных аминсахаров, что представляется важным из-за широкого распространения этого класса моносахаридов в природных олиго- и полисахаридах.

Вначале было исследовано взаимодействие метил-2-ацетиамидо-3,4-ди-О-ацетил-2-дезоксид-6-О-третил- $\alpha$ -D-глюкопиранозиды (I) [4] с 3,4-ди-О-ацетил-1,2-О-[(1-экзо-циано)этилиден]- $\beta$ -L-рамнопиранозой (II) [5].



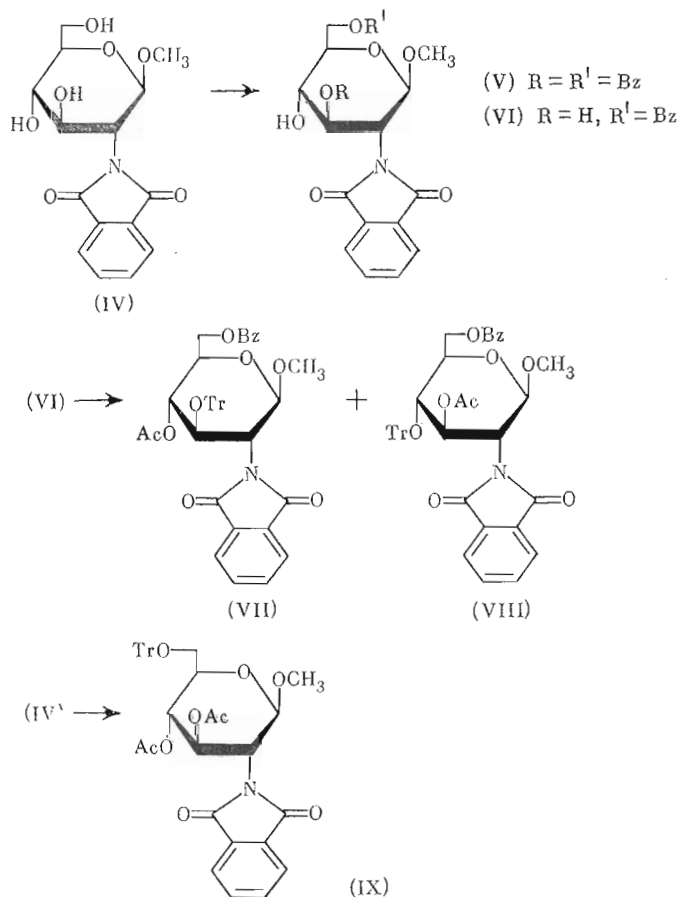
Реакцию проводили в условиях, описанных ранее [2], в хлористом метиле в присутствии 0,1 экв. перхлората трифенилметилия с использованием вакуумной техники. Было замечено, что через 2—3 ч после смешения реагентов ярко-желтая окраска катиона трифенилметилия сильно ослабла и оставалась на некотором постоянном уровне, что, по-видимому, связано с тем, что присутствующая в молекуле ацетиамидная группа, взаимодействуя с катионом трифенилметилия, снижает тем самым его эффективную концентрацию; это, в свою очередь, сказывается на скорости образования дисахаридного производного (III). Действительно, через 20 ч (время, достаточное для завершения реакции в случае нейтральных сахаров) в реакционной смеси присутствовали не вступившие в реакцию (I) и (II) и наблюдалось образование лишь 30—40% (III) (ТСХ). Для полного завершения реакции оказалось необходимым увеличить время реакции до 80 ч. Выход дисахариды (III) составил 85%, хотя в реакционной смеси оставалось еще примерно 5% исходных (I) и (II) (идентифицированы после хроматографического выделения методом ПМР). Увеличение количества соли трифенилметилия в 2 раза не привело к сколько-нибудь заметному ускорению образования (III). Таким образом, по-видимому, увеличение количества перхлората трифенилметилия не приводит

к адекватному увеличению его концентрации в реакционной смеси и, следовательно, к пропорциональному увеличению скорости реакции.

Поскольку длительное время реакции мало удобно в препаративном отношении, а замедление скорости реакции связано скорее всего с основностью атома азота ацетамидной группы, мы предприняли попытку использовать фталоильную защиту аминогруппы, так как основность азота во фталимидном производном должна быть ниже, чем в ацетамидном. С этой целью мы осуществили синтез ряда тритиловых эфиров *D*-глюкозамина, содержащих такую защиту.

Соединение (IV) было получено с выходом 56% из тетраацетата 2-дезоксид-2-фтальмидо-*D*-глюкопиранозы [6]. Последний был переведен в соответствующий ацилгликозилбромид, взаимодействие которого с метанолом привело к производному (V). Его обработкой трифенилхлорметаном в абс. пиридине с последующим ацелированием был получен тритиловый эфир (IX) с выходом 67% (схема 1).

Схема 1

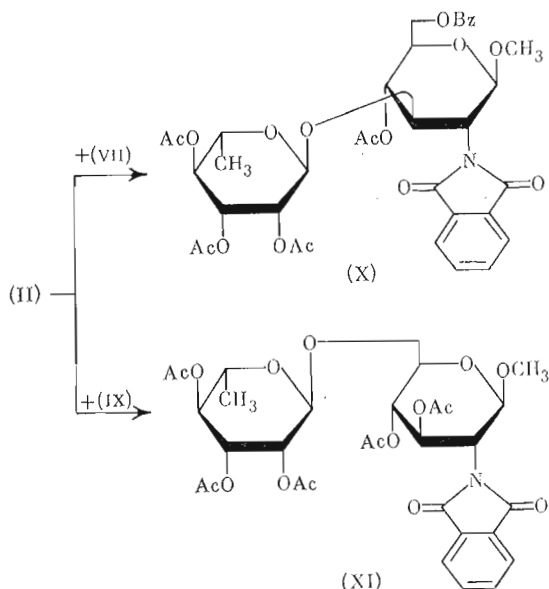


Более сложным оказался синтез вторичных тритиловых эфиров (VII) и (VIII). При обработке гликозида (IV) 1 экв. хлористого бензоила при 5° С в течение 24 ч образуется значительное количество дибензоата (V) наряду с монобензоатом (VI), в смеси также присутствует исходный (IV). Образование дибензоата (V) связано, вероятно, с активацией гидроксильной группы при С-3, находящейся по соседству с фталимидной группой, за счет образования водородной связи, что увеличивает основность кислорода гидроксильной группы и повышает его реакционную способность при бензоилировании. Оптимальным в препаративном отношении оказалось использование примерно двукратного избытка хлористого бензоила. При этом было получено 22% дибензоата (V), 43% монобензоата (VI), воз-

врат исходного триола (IV) составил примерно 15%. Тритилирование диола (VI) перхлоратом трифенилметилия в хлористом метиле в присутствии 2,4,6-коллидина [2] привело к смеси монотритиловых эфиров, ацетилированием которых были получены производные (VII) и (VIII) с выходами 55 и 24% соответственно. Положение в них тритильных групп, а также положение бензоильных групп в соединениях (V) и (VI) доказано методом ПМР с использованием гомоядерного резонанса. Слабополярные сдвиги сигналов Н-6 в случае монобензоата (VI) и Н-6 и Н-3 в случае дибензоата (V) доказывают положение замещения в этих бензоатах. В случае тритилового эфира (VII) сдвиг Н-4 в слабое поле по сравнению с его нахождением в спектре (VI) говорит о присутствии в положении 4 моносахаридного остатка ацетоксильной группы; следовательно, тритильная группа находится при О-3. Аналогично доказана структура производного (VIII). Слабополярный сдвиг Н-3 свидетельствует о том, что при О-3 находится ацетильная группа и, следовательно, при О-4 — тритильная.

Тритиловые эфиры (VII) и (IX) были введены в реакцию гликозидного синтеза с 1,2-О-цианоэтилиденновым производным рамнозы (II) (схема 2).

Схема 2



Реакцию проводили в описанных ранее условиях [2] с использованием вакуумной техники. Образование производных (X) и (XI) не сопровождалось какими-либо осложнениями, выходы этих соединений через 20 ч составили 80 и 88% соответственно.

Строение дисахаридных производных (III), (X) и (XI) подтверждено данными спектров ПМР, в которых присутствовали сигналы всех функциональных групп (см. «Экспериментальную часть»). Спектры  $^{13}\text{C}$ -ЯМР также полностью доказывают строение полученных соединений (см. таблицу).

Аномерная чистота вновь образовавшихся  $\alpha$ -L-рамнопиранозидных связей следует из отсутствия сигналов, отвечающих  $\beta$ -связанным остаткам L-рамнопиранозы [7], а положение замещения вытекает из слабополярных сдвигов сигналов атомов С-6 (67,0 и 67,2 м.д.) в случае (III) и (XI) и С-3 (79,3 м.д.) для производного (X).

Таким образом, тритиловые эфиры производных аминокислот могут быть с успехом использованы при гликозилировании 1,2-О-цианоэтилиденновыми производными сахаров, наиболее целесообразно при этом использовать фталильную группировку для защиты аминокислотной группы.

Данные спектров <sup>13</sup>C-ЯМР дисахаридов (III), (X) и (XI) (δ, м.д.)

Атом	(III)		(X)		(XI) *	
	Rha	GlcN	Rha	GlcN	Rha	GlcN
C-1	97,1	98,1	99,9	99,25	98,2	98,9
C-2	69,8	52,4	69,9	55,3	69,7	54,7
C-3	69,1	69,35 **	68,6	79,3	69,0	70,1
C-4	71,2	69,25 **	71,2	70,8	71,1	70,9
C-5	66,7	71,4	67,8	72,35	66,65	73,4
C-6	17,45	67,0	17,2	63,1	17,4	67,2
CH <sub>3</sub> COO	20,6; 20,8		20,2-21,1		20,3-20,7	
CH <sub>3</sub> CON	23,1		—		—	
OCH <sub>3</sub>	55,4		56,8		56,6	

\* Спектр снят до кристаллизации образца.

\*\* Отнесение может быть обратным.

### Экспериментальная часть

Хлористый метилен промывали конц. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, водой, сушили хлористым кальцием и перегоняли над гидридом кальция. Нитрометан перегоняли над мочевиной при 100 мм рт. ст. и далее над гидридом кальция. 2,4,6-Коллидин и пиридин перегоняли над гидроксидом калия.

Температуры плавления определяли на столике Гофлера, оптическое вращение — на поляриметре Perkin-Elmer 141 при 20±2° С. Спектры ПМР снимали на приборах Tesla BS-467 (60 МГц, ЧССР) и Bruker WM-250 (250 МГц, ФРГ), внутренний стандарт — тетраметилсилан. Спектры <sup>13</sup>C-ЯМР снимали на спектрометре Bruker WM-250 в CDCl<sub>3</sub>. Колонночную хроматографию выполняли на силикагеле L40/100 мкм (ЧССР). Хроматографию в тонком слое проводили на пластинках с силикагелем L5/40 мкм (ЧССР) в системах А (бензол — этилацетат, 9:1) и Б (бензол — эфир, 1:1). Вещества обнаруживали опрыскиванием ~70% H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> с последующим нагреванием при ~150° С. Перхлорат трифенилметилия получен по описанной ранее методике [8], при использовании для синтеза дисахаридов его дополнительно переосаждали абс. эфиром из нитрометана. Растворы упаривали в вакууме при 40° С.

*Метил-2-дезоксид-2-фталимидо-β-D-глюкопиранозид (IV)*. 1,3,4,6-Тетра-О-ацетил-2-дезоксид-2-фталимидо-*D*-глюкопиранозу [6] (3,9 г, 8,2 ммоль) растворяли в 40 мл хлороформа и к раствору прибавляли 20 мл 42% раствора бромистого водорода в ледяной уксусной кислоте, содержащего 5% уксусного ангидрида. Смесь выдерживали 3 ч при 20° С, выливали в воду со льдом, экстрагировали хлороформом (100 мл), экстракт промывали водой, насыщенным раствором NaHCO<sub>3</sub> и водой, органический слой отделяли, упаривали и получали 4 г 3,4,6-три-О-ацетил-2-дезоксид-2-фталимидо-α-*D*-глюкопиранозилбромид, который без дополнительной очистки растворяли в 120 мл смеси метанол — хлороформ (3:1) и оставляли на 2 сут при 20° С. Раствор нейтрализовали твердым NaHCO<sub>3</sub> (до pH 5–6), фильтровали и упаривали. Хроматографией (этилацетат → 15% спирта в этилацетате) выделяли триол (IV), выход 1,5 г (56%), т. пл. 198–199° С (из этилацетата), [α]<sub>D</sub> –10,2° (с 1,5, метанол). Лит. данные [9]: т. пл. 202,5–204° С (из этилацетата с метанолом), [α]<sub>D</sub> –8,62° (метанол).

*Метил-3,4-ди-О-ацетил-2-дезоксид-6-О-тримил-2-фталимидо-β-D-глюкопиранозид (IX)*. Гликозид (IV) (1,46 г, 4,5 ммоль) растворяли в 20 мл пиридина и 5 мл растворителя отгоняли в вакууме водоструйного насоса. К раствору прибавляли 1,68 г (6 ммоль) трифенилхлорметана и оставляли на 48 ч при 20° С. Затем прибавляли 10 мл уксусного ангидрида и оставляли еще на 20 ч при 20° С. Избыток уксусного ангидрида разлагали добавлением спирта, смесь разбавляли 50 мл хлороформа и промывали водой (4×50 мл). Органический слой отделяли, упаривали и хроматографией остатка (бензол → эфир) выделяли тримилый эфир (IX), выход

1,95 г (67%), сироп,  $[\alpha]_D +57,5^\circ$  (с 0,9, хлороформ),  $R_f$  0,42 (А). ПМР ( $\text{CCl}_4$ ),  $\delta$ , м.д.: 1,50 и 1,60 (2 с, 6Н, ОАс), 3,00 (м, 2Н, Н-6,6'), 3,30 (с, 3Н,  $\text{OCH}_3$ ), 4,05 (дд, 1Н,  $J_{2,3}$  10 Гц, Н-2), 4,79 (псевдотриплет, 1Н,  $J_{3,4}=J_{3,2}$  10 Гц, Н-3), 5,10 (д, 1Н,  $J_{1,2}$  8,5 Гц, Н-1), 5,43 (псевдотриплет, 1Н,  $J_{4,5}$  10 Гц, Н-4), 6,83–7,75 (м, 19Н, ароматич.). Найдено, %: С 70,93; Н 5,35; N 2,21.  $\text{C}_{38}\text{H}_{35}\text{NO}_9$ . Вычислено, %: С 70,25; Н 5,43; N 2,16.

*Метил-6-О-бензоил-2-дезоксид-2-фталимидо-β-D-глюкопиранозид (VI)*. Гликозид (IV) (1,7 г, 5,3 ммоль) растворяли в 20 мл смеси пиридин – хлористый метилен (1:1), охлаждали до 0° С и прибавляли 750 мг (5,5 ммоль, 0,62 мл) хлористого бензоила в 5 мл хлористого метилена в течение 30 мин. Смесь оставляли на 24 ч при 5° С, прибавляли еще 490 мг (3,6 ммоль, 0,4 мл) хлористого бензоила и выдерживали еще 24 ч при 5° С. К смеси добавляли 5 мл метанола и через 1 ч упаривали. Хроматографией (бензол → этилацетат) выделяли продукты бензоилирования.

*Метил-3,6,2-бензоил-2-дезоксид-2-фталимидо-β-D-глюкопиранозид (V)*, выход 570 мг (22%), сироп,  $[\alpha]_D +70,5^\circ$  (с 2,0, хлороформ),  $R_f$  0,84 (бензол – этилацетат, 3:2). ПМР ( $\text{CDCl}_3$ ),  $\delta$ , м.д.: 3,47 (с, 3Н,  $\text{OCH}_3$ ), 3,93 (дд, 1Н,  $J_{4,5}$  9,5 Гц, Н-4), 3,98 (м, 1Н, Н-5), 4,45 (дд,  $J_{2,3}$  10,5 Гц, Н-2), 4,72 (дд, 1Н, Н-6), 4,80 (дд, 1Н, Н-6'), 5,42 (д, 1Н,  $J_{1,2}$  8,5 Гц, Н-1), 5,98 (дд, 1Н,  $J_{3,4}$  8 Гц, Н-3), 7,20–8,20 (м, 14Н, ароматич.).

*Монобензоат (VI)*, выход 900 мг (34%), т. пл. 148–150° С (из хлористого метилена с гексаном),  $[\alpha]_D -25,2^\circ$  (с 2,0, хлороформ),  $R_f$  0,44 (бензол – этилацетат, 3:2). ПМР ( $\text{CDCl}_3$ ),  $\delta$ , м.д.: 3,39 (с, 3Н,  $\text{OCH}_3$ ), 3,74 (псевдотриплет, 1Н,  $J_{4,5}$  8,5 Гц, Н-4), 3,87 (м, 1Н, Н-5), 4,14 (дд, 1Н,  $J_{2,3}$  10 Гц, Н-2), 4,46 (дд, 1Н,  $J_{3,4}$  8,5 Гц, Н-3), 4,62 (дд, 1Н, Н-6), 4,90 (дд, 1Н, Н-6'), 5,23 (д, 1Н,  $J_{1,2}$  8,5 Гц, Н-1), 7,40–8,10 (м, 9Н, ароматич.). Найдено, %: С 61,64; Н 5,28; N 2,95.  $\text{C}_{22}\text{H}_{21}\text{NO}_8$ . Вычислено, %: С 61,82; Н 4,95; N 3,28.

*Метил-4-О-ацетил-6-О-бензоил-2-дезоксид-3-О-тригил-2-фталимидо-β-D-глюкопиранозид (VII) и метил-3-О-ацетил-6-О-бензоил-2-дезоксид-4-О-тригил-2-фталимидо-β-D-глюкопиранозид (VIII)*. К раствору монобензоата (VI) (530 мг, 1,3 ммоль) в 10 мл свежеперегнанного хлористого метилена прибавляли 160 мг (1,32 ммоль, 0,17 мл) 2,4,6-коллидина и 450 мг (1,31 ммоль) перхлората трифенилметидия, смесь перемешивали 30 мин при 20° С, прибавляли 0,2 мл пиридина, разбавляли 50 мл хлороформа, промывали водой (2×50 мл), органический слой отделяли и упаривали. Хроматографией выделяли однородную по ТСХ смесь монотригильных эфиров. Выход 780 мг (90%),  $[\alpha]_D +82,5^\circ$  (с 2,27, хлороформ),  $R_f$  0,43 (А). Этот продукт растворяли в 10 мл смеси укусуный ангидрид – пиридин (1:1), добавляли каталитическое количество 4-(диметиламино)-пиридина и выдерживали смесь 48 ч при 20° С. При охлаждении к смеси добавляли 5 мл метанола, через 1 ч разбавляли хлороформом (50 мл), промывали водой (3×50 мл) и органический слой упаривали. Хроматографией (бензол → этилацетат) выделяли смесь производных (VII) и (VIII), выход 865 мг (85%). Найдено, %: С 72,58; Н 5,26; N 2,04.  $\text{C}_{43}\text{H}_{37}\text{NO}_9$ . Вычислено, %: С 72,56; Н 5,24; N 1,97. Повторной хроматографией в той же системе растворителей выделяли индивидуальные изомеры.

*Соединение (VIII)*, выход 215 мг (24%), сироп,  $[\alpha]_D +44,5^\circ$  (с 1,4, хлороформ),  $R_f$  0,53 (А), ПМР ( $\text{CDCl}_3$ ),  $\delta$ , м.д.: 1,05 (с, 3Н, ОАс), 3,34 (с, 3Н,  $\text{OCH}_3$ ), 3,63 (дд, 1Н,  $J_{4,5}$  9,5 Гц, Н-4), 3,92 (дд, 1Н, Н-6), 3,96 (дд, 1Н,  $J_{2,3}$  10 Гц, Н-2), 4,18 (м, 1Н, Н-5), 4,59 (дд, 1Н, Н-6'), 5,39 (д, 1Н,  $J_{1,2}$  8,5 Гц, Н-1), 5,87 (дд, 1Н,  $J_{3,4}$  8,5 Гц, Н-3), 7,0–8,0 (м, 24Н, ароматич.).

*Соединение (VII)*, выход 520 мг (55%), т. пл. 204–206° С (из эфира с гексаном),  $[\alpha]_D +40,5^\circ$  (с 2,0, хлороформ),  $R_f$  0,47 (А). ПМР ( $\text{CDCl}_3$ ),  $\delta$ , м.д.: 1,25 (с, 3Н, ОАс), 3,29 (с, 3Н,  $\text{OCH}_3$ ), 3,62 (м, 1Н, Н-5), 4,25 (дд, 1Н, Н-6), 4,43 (дд, 1Н, Н-6'), 4,45 (дд, 1Н,  $J_{3,4}$  8,0 Гц, Н-3), 4,51 (дд, 1Н,  $J_{2,3}$  10 Гц, Н-2), 4,89 (д, 1Н,  $J_{1,2}$  8 Гц, Н-1), 5,24 (дд, 1Н,  $J_{4,5}$  10 Гц, Н-4), 7,10–8,10 (м, 24 Н, ароматич.).

*Метил-2-ацетамидо-3,4-ди-О-ацетил-6-О-(2,3,4-три-О-ацетил-α-L-рамнопиранозил)-2-дезоксид-α-D-глюкопиранозид (III)*. В один отросток образной ампулы, снабженной вакуумным краном и шлифом для при-

соединения к вакуумной системе, помещали раствор 230 мг (0,5 ммоль) тритилового эфира (I) [4] и 150 мг (0,5 ммоль) 1,2-О-цианоэтилиденового производного рамнозы (II) [5] в 2 мл нитрометана, а в другой — 17 мг (0,05 ммоль) перхлората трифенилметилия [8] в том же растворителе (0,2 мл). Ампулу присоединяли к вакуумной системе ( $4 \cdot 10^{-3}$  мм рт. ст.) и раствор лиофилизировали. Затем в отросток с реагентами перегоняли 2 мл нитрометана\* и лиофилизацию повторяли еще один раз, после чего остаток сушили 2–3 ч при 20° С и 1 ч при 40–50° С. В ампулу перегоняли 1,5 мл хлористого метилена\*, растворы реагентов и катализатора смешивали и оставляли в темноте на 20 ч при 20° С. Реакционный сосуд вскрывали под аргоном и оставляли еще на 60 ч при 20° С. К смеси прибавляли 0,5 мл смеси пиридин — метанол (1 : 1), разбавляли 50 мл хлороформа, промывали водой (2×50 мл), органический слой отделяли и упаривали. Хроматографией (хлороформ → ацетон) выделяли продукт (III), выход 250 мг (85%), сироп,  $[\alpha]_D +22,0^\circ$  (с 3,1, хлороформ). ПМР ( $CDCl_3$ ),  $\delta$ , м.д.: 1,17 (д, 3H,  $J_{6,5}$  6 Гц,  $CH_3$  рамнопиранозы), 1,90–2,06 (4с, 18H, OAc и NAc), 3,37 (с, 3H, OCH<sub>3</sub>), 6,25 (д, 1H,  $J$  10 Гц, NH). Найдено, %: С 50,52; Н 6,40; N 2,52.  $C_{25}H_{37}NO_{15}$ . Вычислено, %: С 50,76; Н 6,30; N 2,37.

*Метил-4-О-ацетил-3-О-(2,3,4-три-О-ацетил- $\alpha$ -L-рамнопиранозил)-6-О-бензоил-2-дезоксид-2-фталимидо- $\beta$ -D-глюкопиранозид (X)*. Реакцию проводили, как при получении дисахарида (III), в течение 20 ч. После хроматографии получили дисахарид (X), выход 296 мг (80%), сироп,  $[\alpha]_D +19,5^\circ$  (с 1,7, хлороформ),  $R_f$  0,5 (А). ПМР ( $CCl_4$ ),  $\delta$ , м.д.: 1,03 (д, 3H,  $J_{6,5}$  6 Гц,  $CH_3$  рамнопиранозы), 1,67 (с, 3H, OAc), 1,86 (с, 3H, OAc), 1,90 (с, 3H, OAc), 2,02 (с, 3H, OAc), 3,33 (с, 3H, OCH<sub>3</sub>), 7,16–8,16 (м, 9H, ароматич.). Найдено, %: С 58,04; Н 5,26; N 1,89.  $C_{36}H_{39}NO_{16}$ . Вычислено, %: С 58,29; Н 5,30; N 1,89.

*Метил-3,4-ди-О-ацетил-6-О-(2,3,4-три-О-ацетил- $\alpha$ -L-рамнопиранозил)-2-дезоксид-2-фталимидо- $\beta$ -D-глюкопиранозид (XI)*. Реакцию проводили, как при получении дисахарида (III), в течение 20 ч. После хроматографии получили дисахарид (XI), выход 235 мг (88%), т. пл. 235° С (из эфира с гексаном),  $[\alpha]_D +0,4^\circ$  (с 1,5, хлороформ),  $R_f$  0,48 (Б). ПМР ( $CDCl_3$ ),  $\delta$ , м.д.: 1,20 (д, 3H,  $J_{6,5}$  6 Гц,  $CH_3$  рамнопиранозы), 1,80–2,10 (4с, 15H, OAc), 3,40 (с, 3H, OCH<sub>3</sub>), 7,6–7,9 (м, 4H, ароматич.). Найдено, %: С 54,63; Н 5,20; N 2,08.  $C_{33}H_{37}NO_{16}$ . Вычислено, %: С 54,78; Н 5,49; N 2,06.

Выражаем благодарность канд. хим. наук А. С. Шашкову за съемку спектров ЯМР и помощь в их интерпретации.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. *Bochkov A. F., Kochetkov N. K.* Carbohydr. Res., 1975, v. 39, p. 355–357.
2. *Betaneli V. I., Ovchinnikov M. V., Backinowsky L. V., Kochetkov N. K.* Carbohydr. Res., 1979, v. 76, p. 252–256.
3. *Betaneli V. I., Litvak M. M., Backinowsky L. V., Kochetkov N. K.* Carbohydr. Res., 1981, v. 94, № 1, p. C1–C4.
4. *Jeanloz R. W. J.* Amer. Chem. Soc., 1952, v. 74, № 18, p. 4597–4599.
5. *Бетанели В. И., Овчинников М. В., Бакинковский Л. В., Кочетков Н. К.* Изв. АН СССР. Сер. хим., 1979, № 12, p. 2751–2758.
6. *Lemicux R. U., Takeda T., Chung B. Y. J.* Amer. Chem. Soc., Symp. Ser., 1976, v. 39, p. 90–115.
7. *Бакинковский Л. В., Балаи Н. Ф., Шашков А. С., Кочетков Н. К.* Биоорг. химия, 1980, т. 6, № 3, с. 464–467.
8. *Dauben H. J., Jr., Honnen L. R., Harmon R. M. J.* Org. Chem., 1960, v. 25, № 8, p. 1442–1445.
9. *Bundle D. R., Josephson S.* Can. J. Chem., 1980, v. 58, № 23, p. 2679–2685.

Поступила в редакцию 25.VIII.1982

#### GLYCOSYLATION OF AMINOSUGAR DERIVATIVES BY 3,4-DI-O-ACETYL-

1,2-O-[(1-*EXO*-CYANO)ETHYLIDENE]- $\beta$ -L-RHAMNOPYRANOSE  
 OVCHINNIKOV M. V., BYRAMOVA N. E., BACKINOWSKY L. V.,  
 KOCHETKOV N. K.

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

Tritylated acyl derivatives of methyl 2-deoxy-2-phthalimido- $\beta$ -D-glucopyranosides are synthesized. They can be successfully glycosylated by 1,2-O-cyanoethylidene sugar derivatives, the same holds true for methyl 2-acetamido-3,4-di-O-acetyl-2-deoxy-6-O-trityl- $\alpha$ -D-glycopyranoside.

\* Дважды перегнан при  $4 \cdot 10^{-3}$  мм рт. ст. над гидридом кальция.