



УДК 547.458.057

СИНТЕЗ (1 → 3)- И (1 → 4)-D-КСИЛАНОВ

Бакиновский Л. В., Нифантьев Н. Э., Шашков А. С.,
Кочетков Н. К.

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

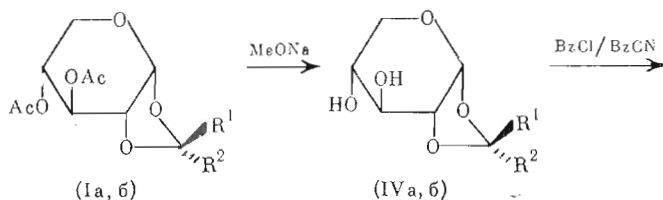
Изучена поликонденсация 4-О-бензоил-3-О-тритил-1,2-О-(1-экзо- и эндо-циано)-этилиден- α -D-ксилопираноз и 3-О-бензоил-4-О-тритил-1,2-О-(1-экзо-циано)этилиден- α -D-ксилопиранозы под действием солей трифенилметилля.

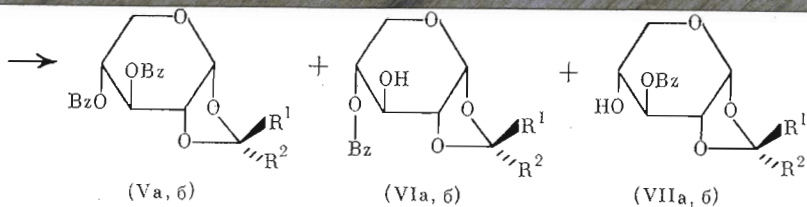
1,2-О-(1-Циано)этилиденные производные гексопираноз и тексурановых кислот были успешно использованы в стереоспецифических синтезах ди- и полисахаридов, содержащих 1,2-транс-гликозидные связи (см. обзор [1]). Для расширения границ применимости метода нами на примере производных D-ксилопиранозы было изучено гликозилирование 1,2-О-(1-циано)этилиденными производными пентопираноз и показано, что указанные соединения являются высокоэффективными 1,2-транс-гликозилирующими агентами, не уступающими аналогичным производным гексопираноз [2]. Однако при изучении конденсаций 3,4-ди-О-ацетил-1,2-О-(1-экзо- и -эндо-циано)этилиден- α -D-ксилопираноз (Ia, б) с полностью ацетилованными 3-О- и 4-О-тритиловыми эфирами метил- β -D-ксилопиранозида (II), (III), которые были проведены для моделирования элементарных актов построения (1→3)- и (1→4)-гликозидных связей в поликонденсациях, нами обнаружено образование заметного количества 1,2-цис-связанных дисахаридов [2, 3].

Представляло несомненный интерес изучить стереохимию поликонденсации моносахаридных мономеров, приводящей к (1→3)- и (1→4)-связанным D-ксиланам. В настоящей работе сообщается об изучении поликонденсации 4-О-бензоил-3-О-тритил-1,2-О-(1-экзо- и -эндо-циано)этилиден- α -D-ксилопираноз (VIIIa, б) и 3-О-бензоил-4-О-тритил-1,2-О-(1-экзо-циано)этилиден- α -D-ксилопиранозы (IX).

Для получения мономеров (VIIIa, б) и (IX) диацетаты (Ia, б) дезацетилированием и, последующим монобензоилированием были превращены в 3-О- и 4-О-бензоильные производные (VIIa, б) и (VIa, б) (схема 1). Каталитическое дезацетилирование соединений (Ia, б) в подобранных нами мягких условиях протекает без образования побочных иминоэфирных производных (о которых сообщалось, например, в работах [4, 5]), что позволяло проводить последующее бензоилирование без предварительного выделения диолов (IVa, б). При монобензоилировании экзо-цианопроизводного (IVa) с помощью бензоилхлорида (или бензоилцианида) образуются соизмеримые количества изомерных монобензоатов (VIa) и (VIIa). Монобензоилирование эндо-цианопроизводного (IVб) бензоилцианидом протекает более региоизбирательно, чем соединения (IVa). В этом случае главным продуктом реакции является 4-О-бензоилированный ацеталь (VIб).

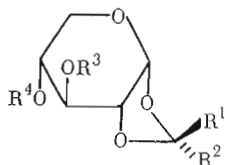
Схема 1





а) $R^1 = \text{CN}$, $R^2 = \text{Me}$; б) $R^1 = \text{Me}$, $R^2 = \text{CN}$.

Тритилированием соединений (VIa, б) и (VIIa) действием перхлората трифенилметилия в присутствии 2,4,6-коллидина, как описано в работе [6], были получены тритиловые эфиры (VIIIa, б) и (IX), которые далее использовали как мономеры для поликонденсации.



(VIIIa) $R^1 = \text{CN}$, $R^2 = \text{Me}$, $R^3 = \text{Tr}$, $R^4 = \text{Bz}$
 (VIIIб) $R^1 = \text{Me}$, $R^2 = \text{CN}$, $R^3 = \text{Tr}$, $R^4 = \text{Bz}$
 (IX) $R^1 = \text{CN}$, $R^2 = \text{Me}$, $R^3 = \text{Bz}$, $R^4 = \text{Tr}$

Строение синтезированных 1,2-O-(1-циано)этилиденовых производных (V)–(IX) подтверждено спектральными методами. В табл. 1 и 2 приведены данные спектров ^1H - и ^{13}C -ЯМР этих соединений. В спектрах ^{13}C -ЯМР производных (V)–(IX) присутствовали помимо прочих сигналы $\text{CH}_3\text{-C-}$, $\text{CH}_3\text{-C-}$ и CN- атомов углерода, что надежно подтверждает наличие в этих соединениях 1,2-O-(1-циано)этилиденовых фрагментов. Положение бензоильных защит в ацеталах (VI)–(IX) следовало из характерного слабополюсного расположения в спектрах ^1H -ЯМР сигнала протона, присоединенного к кольцевому атому углерода, несущему бензоилокси-группу.

Поликонденсацию мономеров (VIIIa, б) и (IX) проводили с использованием вакуумной техники, описанной в работах [2, 6], в хлористом метиле в присутствии 0,1 экв. катализатора.

Предварительное аналитическое изучение катализируемой перхлоратом трифенилметилия поликонденсации мономера (VIIIa), содержащего 3-O-тритильную группу, показало, что через 17 ч реакционная смесь уже не содержит тритилированных полимерных продуктов (при изучении состава реакционной смеси с помощью ТСХ полимерный продукт не окрашивался ярко-желтым цветом, характерным для тритилированных производных)*. Поэтому поликонденсация в препаративном масштабе была остановлена через 17 ч добавлением смеси пиридин – метанол (3 : 1). Из реакционной смеси колоночной хроматографией был выделен ацилированный (1→3)-D-ксилан, в спектре ^{13}C -ЯМР которого не было сигналов в области 114–119 м.д., что свидетельствовало об отсутствии в нем цианосодержащих фрагментов. Дезацилированием синтезированного (1→3)-D-ксилана действием метилата натрия в смеси метанола с хлороформом был получен свободный ксилан (X) (схема 2), который гель-фильтрацией на сефадексе G-25 был далее разделен на фракции (X-1) и (X-2) (табл. 3).

* Образование детритилированных продуктов наблюдалось также в нашей лаборатории и при изучении катализируемой перхлоратом трифенилметилия поликонденсации тритилированных 1,2-O-(1-циано)этилиденовых производных маннозы и глюконовой и псевдоальдобиуроновых кислот [7].

Данные спектров ¹H-ЯМР 1,2-О-(1-циано)этиленовых производных (Va) — (IХ) и цианидов (XVIII) — (XX)
 б, м. д.; J, Гц; CDCl₃

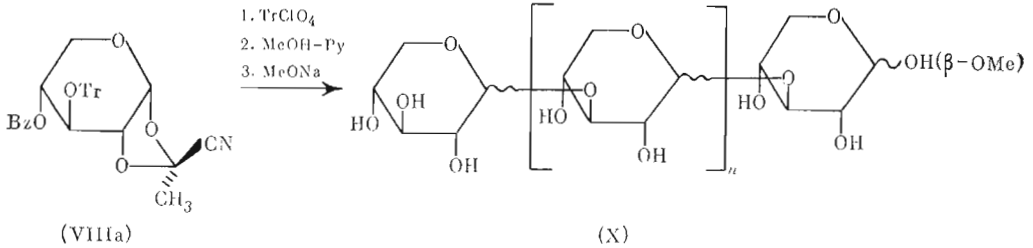
| Соединение | H-1 | H-2 | H-3 | H-4 | H-5a | H-5β | C(CN)/CH ₃ | C _α H _β | О.а.с. | J _{1,2} , J _{2,3} , J _{3,4} | J _{4,5a} | J _{4,5β} | J _{5a,5β} | J _{3,5a} |
|------------|-------------|-------------|-------------|-------------|-------------|------------|-----------------------|-------------------------------|--------|--|-------------------|-------------------|--------------------|-------------------|
| (Va) | 5,55–5,70 * | 4,38 дд | 5,55–5,70 * | 5,20 м | 3,75 дд | 4,15 дд | 1,93 | 7,10–8,10 | | 4,53,0 | 6,5 | 5,5 | 12,0 | |
| (Vб) | 5,63 д | 4,26 дт | 5,84 ддд | 5,21 м | 4,25 ддд | 4,15 ддд | 1,82 | 7,35–8,23 | | 3,03,03,4 | 3,9 | 3,0 | 12,7 | 0,6 |
| (VIa) | 5,69 д | 4,39 ддд | 4,33 т | 4,96 м | 3,83 дд | 4,19 дд | 1,93 | 7,42–8,08 | | 4,22,82,8 | 7,2 | 5,0 | 12,4 | 0,7 |
| (VIб) | 5,56 д | 4,14 т | 4,47 т | 4,95 м | 4,02–4,11 м | | 1,79 | 7,38–8,20 | | 3,44,04,0 | | | | 0,5 |
| (VIIa) | 5,71 д | 4,47 ддд | 5,35 т | | 3,65–4,05 м | | 1,93 | 7,42–8,08 | | 3,93,03,0 | | | | 0,6 |
| (VIIб) | 5,56–5,65 * | 4,22 т | 5,56–5,65 * | 3,83 м | 3,95–4,11 м | | 1,80 | 7,42–8,08 | | 3,33,33,3 | | | | |
| (VIIIa) | 5,48 д | 3,27 м | 4,31 уш.с | 5,03 уш.т | 3,60 дд | 4,14 дд | 1,82 | 7,15–7,95 | | 4,0 | 6,1 | 5,1 | 12,4 | |
| (VIIIб) | 5,43 д | 3,03 м | 4,32 м | 4,97 м | 4,09 ддд | 4,18 дд | 1,52 | 7,25–8,15 | | 2,7 | 2,9 | 2,2 | 13,4 | 1,3 |
| (IX) | 5,55 д | 4,38 ддд | 5,17 т | 4,04 м | 3,44 дд | 3,22 дд | 2,00 | 7,13–7,95 | | 5,03,03,0 | 8,9 | 7,0 | 12,0 | 1,1 |
| (XVIII) 2* | 4,41 д | 4,28 дт | 4,12 т | 4,69 м | 3,63 ** дд | 4,35 ** дд | | 6,93–8,10 | 1,35 | 2,52,53,9 | 2,53 ** | 2,03 ** | 13,1 | 1,4 |
| (XIX) | 4,60 д | 5,10–5,20 * | 5,28 т | 5,10–5,20 * | 3,77 дд | 4,40 дд | | 7,25–8,10 | 2,41 | 6,16,26,2 | 6,3 | 3,9 | 12,6 | |
| (XIX) 2* | 3,76 д | 5,14 т | 5,23 т | 4,93 м | 2,95 дд | 3,88 дд | | 6,95–8,15 | 1,53 | 7,07,07,0 | 7,0 | 4,4 | 12,1 | |
| (XX) 2* | 3,60 д | 5,08 т | 5,02 т | 4,72 м | 2,80 дд | 3,69 дд | | | 1,58 | | | 4,7 | 12,1 | |
| | | | | | | | | | 1,55 | 7,57,57,5 | 8,1 | | | |
| | | | | | | | | | 1,59 | | | | | |
| | | | | | | | | | 1,67 | | | | | |

* М, 2H. ** Спектр получен в C₆D₆. ** Отнесенные сигналы и констант спин-спинового взаимодействия может быть изменено на обратное.

Данные спектров ^{13}C -ЯМР 1,2-О-(1-циано)этиленовых производных (Va) – (IX) и цианидов (XVIII) – (XX)
 δ , м. д.; CDCl_3 *

| Соединение | C-1 | C-2 | C-3 | C-4 | C-5 | CN | $\text{C}(\text{CN})\text{CH}_3$ | $\text{C}(\text{CN})\text{CH}_3$ | C=O | C_6H_5 | COOH | C_6H_5 |
|------------|------|---------|------|---------|------|-------|----------------------------------|----------------------------------|---------------------|------------------------|----------------------|------------------------|
| (Va) | 97,0 | 75,0 | 68,5 | 67,3 | 60,3 | 116,8 | 99,6 | 25,1 | 164,6; 165,3 | 123,5–133,7 | | |
| (Vb) | 97,7 | 76,2 | 68,3 | 66,7 | 62,6 | 117,5 | 100,2 | 26,8 | 164,5; 165,8 | 128,4–133,8 | | |
| (VIa) | 96,6 | 77,5 | 67,2 | 70,4 | 60,2 | 117,2 | 99,6 | 25,4 | 167,2 | 128,6–133,8 | | |
| (VIb) | 97,8 | 79,0 | 67,6 | 70,0 | 62,1 | 118,0 | 99,8 | 26,8 | 166,8 | 128,5–133,6 | | |
| (VIIa) | 97,2 | 75,6 | 72,6 | 66,5 | 62,4 | 116,9 | 99,2 | 25,1 | 165,7 | 128,8–133,7 | | |
| (VIIb) | 97,9 | 76,5 | 70,7 | 65,8 | 64,9 | 117,8 | 99,9 | 26,4 | 165,2 | 128,7–133,9 | | |
| (VIIIa) | 96,5 | 73,9 | 68,6 | 69,1 | 60,5 | 116,7 | 99,4 | 25,1 | 165,0 | 128,0–143,3 | | 89,2 |
| (VIIIb) | 97,0 | 76,0 | 68,0 | 67,9 | 62,7 | 117,5 | 99,9 | 26,5 | 165,5 | 127,8–143,3 | | 89,3 |
| (IX) | 97,0 | 74,3 | 70,3 | 68,4 | 60,6 | 116,9 | 99,1 | 24,5 | 164,4 | 127,5–144,1 | | 87,9 |
| (XVIII) ** | 64,3 | 68,2 | 67,4 | 68,2 | 63,0 | 115,8 | | | 164,7; 168,1 | 128,0–143,7 | 19,9 | 90,5 |
| (XIX) | 65,6 | 67,9 ** | 68,7 | 67,5 ** | 65,3 | 114,4 | | | 168,9; 169,3 | 127,2–133,7 | 20,4 20,6 | |
| (XIX) ** | 65,8 | 68,3 | 69,7 | 68,1 | 65,3 | 114,9 | | | 165,0; 168,4; 169,1 | 127,2–133,7 | 19,0; 19,7 | |
| (XX) ** | 66,5 | 68,6 | 70,4 | 67,5 | 65,6 | 114,9 | | | 168,4; 168,8; 169,2 | | 19,8; 19,95; 20,0 | |

* Отнесение сигналов кольцевых атомов углерода проведено с использованием двойного гетероядерного резонанса. ** Спектр получен в C_6D_6 . ** Отнесение сигналов может быть изменено на обратное.



Результаты полного кислотного гидролиза и анализа методом метилирования показали, что фракции (X-1) и (X-2) представляют собой линейные цепи, образованные (1→3)-связанными остатками ксилопиранозы, среднечисловые степени полимеризации которых составляют ~11 и 3 соответственно.

Для определения конфигураций гликозидных связей в полученном ксилане (X-1) мы использовали спектроскопию ^{13}C -ЯМР. Отнесение сигналов в спектре (рис. 1) было проведено на основании спектральных данных для модельных ксилопиранозидов, приведенных в [8, 9], с использованием принципов интерпретации спектров ксиланов, изложенных в работе [8]. В спектре ^{13}C -ЯМР фракции (X-1) можно достоверно выделить группу сигналов, отвечающих звену (XI) (наиболее интенсивные сигналы спектра), менее интенсивные сигналы фрагментов (XII) и (XIII), характеризующих наличие 1,2-*цис*-гликозидных связей в полимере, и остатков (XIV), находящихся на невосстанавливающих концах полимерных цепей (схема 3 и табл. 4). Кроме того, в спектре присутствовали малоинтенсивные, но четкие сигналы, указывающие на наличие в цепях ксилана (X-1) свободных восстанавливающих концов (XV) ($\delta_{\text{C-1}}$ 97,6 м.д.) и (XVI) ($\delta_{\text{C-1}}$ 93,4 м.д.), а также метил- β -D-ксилопиранозидных остатков (XVII) (δ 104,9; 85,4 и 58,9 м.д.: C-1, C-3 и OCH₃). Наличие в цепях ксилана (X-1) фрагментов (XVII) свидетельствует о том, что в момент остановки реакции с помощью метанола с пиридином полимерный продукт содержал еще некоторое количество группировок, способных вступать в реакцию гликозилирования.

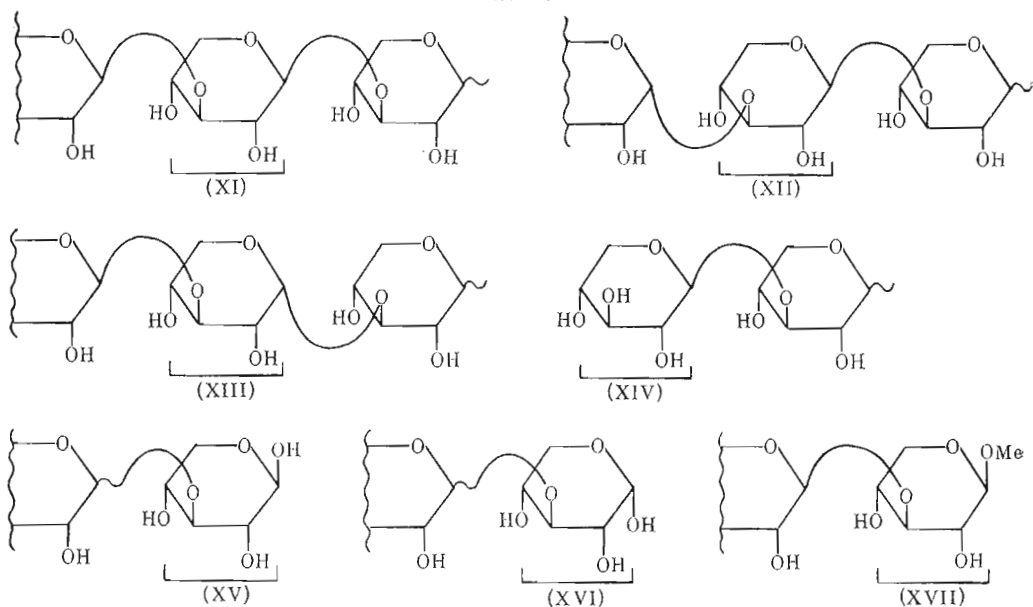
Таблица 3

Фракционирование ксиланов (X), (XXII) и (XXIII) на сефадексе G-25 (колонка 66×1,5 см) и характеристики полученных фракций

| Исходный мономер | Катализатор | Фракция | Интервал элюирования, мл * | Выход, % (мг) | Среднечисловая степень полимеризации ^{2*} | Содержание α -связей, % ^{3*} | $[\alpha]_D^{20}$, град (с 1,0; вода) |
|------------------|--------------------|-----------|----------------------------|---------------|--|--|--|
| (VIIIa) | TrClO ₄ | (X-1) | 45-64 | 60 (110) | 11 | 11 | -18,0 (с 2,0) |
| | | (X-2) | 65-94 | 27 (50) | 3 | Не определяли | -10,7 |
| (VIIIб) | TrBF ₄ | (XXII-1) | 55-74 | 26,5 (32) | 5 ^{3*} | 0 | -38,4 |
| | | (XXII-2) | 75-94 | 30 (36) | Не определяли | 0 | -48,4 |
| (IX) | TrClO ₄ | (XXIII-1) | 42-71 | 31 (44) | 16 | 9 | -78,0 ^{4*} |
| | | (XXIII-2) | 44-68 | 39 (57) | 17 | 26 | -23,6 ^{4*} |
| | | (XXII-3) | 69-88 | 23 (34) | 4 | 25 | -15,8 -4,0 |

* Декстран Т-40, раффиноза и ксилоза элюируются в интервалах 42—50, 67—78 и 73—90 мл соответственно.

^{2*} Определено с помощью анализа методом метилирования. ^{3*} Определено с помощью ^{13}C -ЯМР-спектроскопии. ^{4*} Измерено в 1 М NaOH.



Содержание 1,2-*цис*-гликозидных связей в полимерных цепях фракции (X-1) определено на основании соотношения интегральных интенсивностей сигналов С-1-атомов в β -ксилопиранозидных звеньях (XI), (XII) и (XIV) и в α -ксилопиранозидном фрагменте (XIII) и составляло $\sim 11\%$.

Недавно нами было показано, что природа аниона катализатора может существенно влиять на стереохимию гликозилирования 1,2-О-(1-циано)-этилиденновыми производными сахаров, причем наибольшая стереоизбирательность достигалась при использовании тетрафторбората трифенилметилия [10]. Ранее при использовании этого катализатора для проведения конденсации ацеталя (Iб) с 3-О-третиловым эфиром (II) среди продуктов реакции нами не было обнаружено 1,2-*цис*-связанного ксилобиозида, тогда как выход 1,2-*транс*-связанного метил-2,4-ди-О-ацетил-3-О-(2,3,4-три-О-ацетил- β -D-ксилопиранозил)- β -D-ксилопиранозида составил 95% [10]. Можно было ожидать, что применение тетрафторбората трифенилметилия вместо его перхлората для иницирования поликонденсации, приводящей к (1 \rightarrow 3)-связанному ксилану, будет способствовать увеличению стереоизбирательности гликозилирования.

Поэтому нами была осуществлена поликонденсация мономера (VIIIб), *эндо*-цианоизомера соединения (VIIIа), в присутствии тетрафторбората

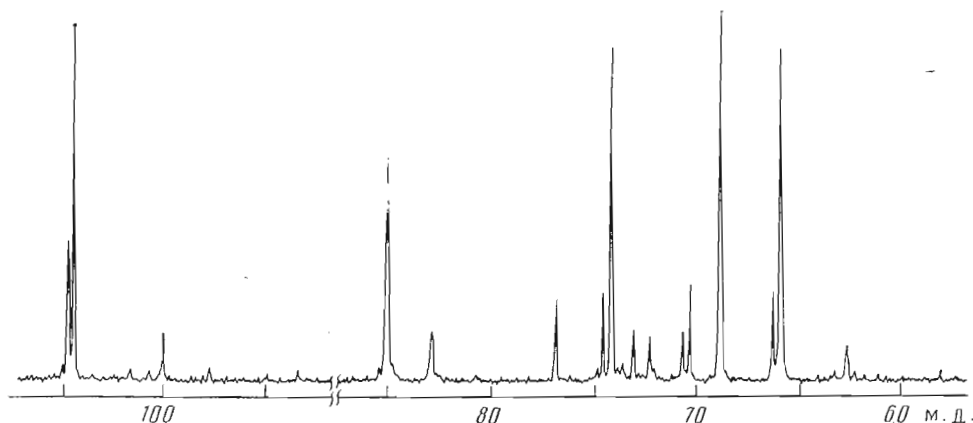


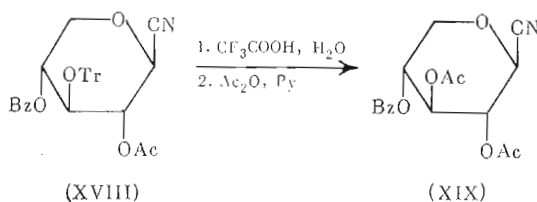
Рис. 1. Спектр ^{13}C -ЯМР фракции (X-1)

Химические сдвиги (δ , м. д.) сигналов атомов углерода структурных фрагментов ксиланов (X) и (XXII)

| Фрагмент | C-1 | C-2 | C-3 | C-4 | C-5 |
|----------|-------|------|------|------|------|
| (XI) | 104,3 | 74,2 | 85,0 | 68,9 | 66,0 |
| (XII) | 104,6 | 73,1 | 82,8 | 70,7 | 66,4 |
| (XIII) | 100,0 | 72,3 | 82,8 | 68,9 | 62,7 |
| (XIV) | 104,6 | 74,6 | 76,9 | 70,4 | 66,4 |

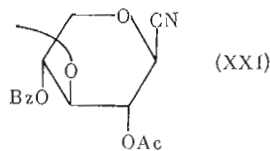
трифенилметилия*. Опыт был проведен в трех ампулах, которые вскрывали через 17, 41 и 65 ч. Для предотвращения образования метил- β -D-ксилопиранозидных остатков (XVII) реакцию в этих опытах останавливали добавлением смеси пиридина с водой в соотношении 3 : 1, а не смеси пиридина с метанолом, как при синтезе ксилана (X). С помощью ТСХ было показано, что во всех реакционных сосудах содержится идентичный набор продуктов, причем среди них находились тритилированные и не содержащие тритильной группы производные сахаров; исходный мономер в реакционных смесях отсутствовал. Колоночной хроматографией из объединенных реакционных смесей была выделена олигомерная фракция продуктов поликонденсации и 2-O-ацетил-4-O-бензоил-3-O-тритил- β -D-ксилопиранозилцианид (XVIII) (выход 16%). Строение цианида (XVIII) следовало из ^{13}C -ЯМР-спектра, а положение тритильной и ацильных групп — из спектра ^1H -ЯМР (см. табл. 1 и 2). На основании данных спектра ^1H -ЯМР тритилового эфира (XVIII) нельзя было сделать вывод о конфигурации C-1-атома, так как значения констант спин-спинового взаимодействия кольцевых вицинальных протонов были нехарактерны для производных D-ксилопиранозы в $^4\text{C}_1$ -конформации. Поэтому для определения конфигурации C-1-атома соединение (XVIII) детритилированием и последующим ацетилированием было превращено в 2,3-ди-O-ацетил-4-O-бензоил- β -D-ксилопиранозилцианид (XIX) (схема 4). Сходство спектров ^1H - и ^{13}C -ЯМР цианида (XIX) и 2,3,4-три-O-ацетил- β -D-ксилопиранозилцианида (XX), описанного в работе [11], свидетельствует о том, что C-1-атом в соединении (XIX), а следовательно, и в тритиловом эфире (XVIII) имеет именно β -конфигурацию (см. табл. 1 и 2).

Схема 4



Олигомерная фракция продуктов поликонденсации мономера (VIIIб) была далее детритилирована, а затем очищена от трифенилметанола колоночной хроматографией. В спектре ^{13}C -ЯМР полученного частично ацилированного образца присутствовал сигнал при 114,7 м. д., относящийся к атому углерода цианогруппы ксилопиранозилцианидного остатка (XXI) на «восстанавливаемом» конце олигомерной цепи, вероятно имеющего, как и цианид (XVIII), 1,2-транс-конфигурацию.

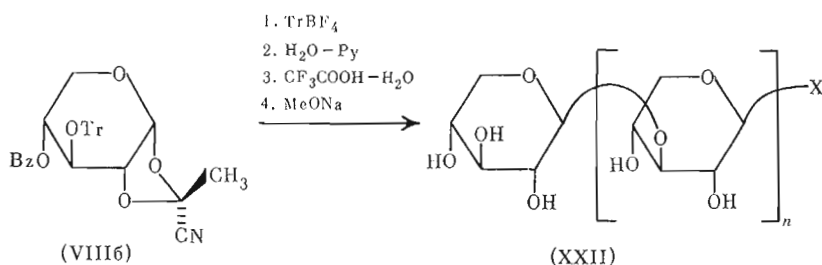
* Как показано ранее на примерах гликозилирования 1,2-O-(1-циано)этилиденными производными сахаров метил-2,3-O-изопропилиден-4-O-тритил- α -L-рамнопиранозиды и 4-O-тритилового эфира (III) [2, 3, 6], конфигурация C-2-атома 1,3-диоксоланового цикла гликозилирующего агента не влияет на стереохимический результат гликозилирования.



Образование цианида (XVIII) и фрагментов типа (XXI), происходящее в результате изомеризации 1,2-О-(1-циано)этилиденных циклов под действием катализатора, по-видимому, одна из главных причин обрыва роста цепи в проведенной нами поликонденсации мономера (VIIIб). Об изомеризации 1,2-О-(1-циано)этилиденных производных в гликозилцианиды, обнаруженной на примере взаимодействия 3,4,6-три-О-ацетил-1,2-О-(1-циано)этилиден- α -D-глюкопиранозы с перхлоратом трифенилметилля, сообщалось ранее в работе [4].

Дезацилированием олигомерного продукта поликонденсации мономера (VIIIб) (схема 5) мы получили ксилан (XXII), который гель-фильтрацией разделили на фракции (XXII-1) и (XXII-2) (их характеристики приведены в табл. 3).

Схема 5



Из спектра ^{13}C -ЯМР фракции (XXII-1) (рис. 2) однозначно следовало, что, как и предполагалось, поликонденсация мономера (VIIIб) в присутствии тетрафторбората трифенилметилля протекала стерео- и региоспецифично и приводила к образованию β -(1 \rightarrow 3)-D-ксилоолигосахаридов. Спектр фракции (XXII-1) содержит две основные группы сигналов, соответствующих β -D-ксилопиранозидным звеньям (XI) и (XIV). Отсутствие сигналов в области δ 82,8 и 62,7 м.д. (С-3- и С-5-атомы фрагмента (XIII)) свидетельствовало об отсутствии 1,2-цис-гликозидных связей и, следовательно, о высокой стереорегулярности полученного продукта.

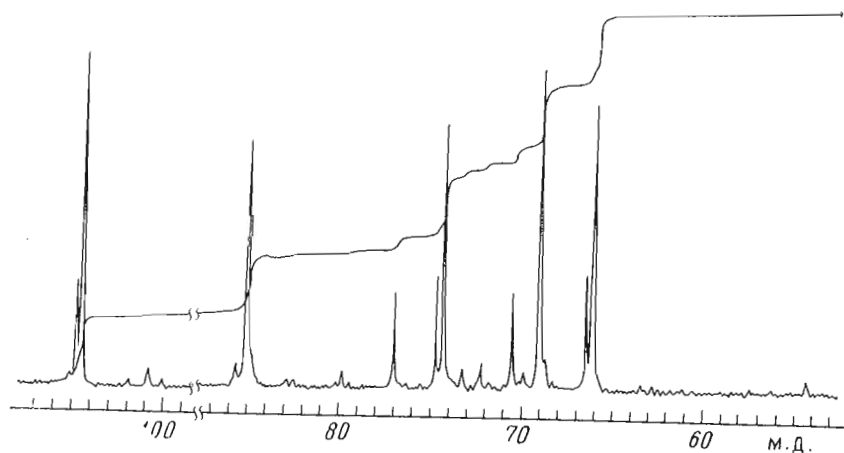


Рис. 2. Спектр ^{13}C -ЯМР фракции (XXII-1)

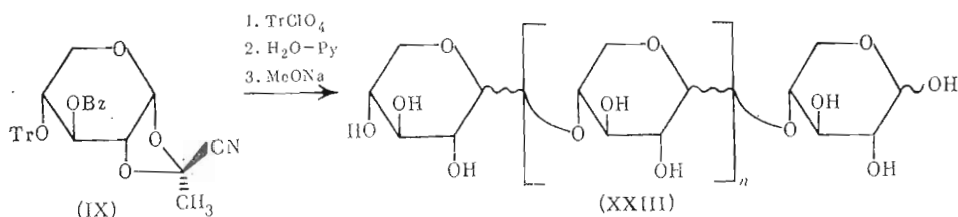
В спектрах ^{13}C -ЯМР обеих фракций олигомера (XXII) отсутствовали сигналы С-1-атомов ксилопиранозных остатков (XV) и (XVI). Это подтверждает предположение о том, что в процессе поликонденсации на «восстанавливающем» конце цепи образуются ксилопиранозилцианидные остатки типа (XXI).

Для получения моделей, необходимых для обнаружения сигналов атомов углерода остатков, находящихся на «восстанавливающем» конце олигомерной цепи, мы провели обработку диацетата (XIX) в условиях, использованных для дезацилирования полимеров. Оказалось, что взаимодействие с метилатом натрия происходит неоднозначно и приводит к образованию смеси минимум четырех продуктов без существенного преобладания какого-либо из них (контроль с помощью ТСХ). Вероятно, дезацилирование продукта поликонденсации мономера (VIIIб) тоже протекает неоднозначно, чем можно объяснить наличие ряда малоинтенсивных и не поддающихся интерпретации сигналов в спектре ^{13}C -ЯМР фракции (XXII-1). Имеющиеся данные не позволяют приписать структуру «восстанавливающему» концу олигомерной цепи, поэтому на схеме 5 он изображен буквой X. Отметим только, что в спектрах ^{13}C -ЯМР фракций (XXII-1) и (XXII-2) присутствует сигнал при 54,3 м.д. (вероятно, сигнал COOCH_3 -атома), а в спектре фракции (XXII-2) удовлетворительно проявляется сигнал при 172,4 м.д., находящийся в области, характерной для сигналов карбонильных атомов углерода сложноэфирных групп. Присутствие в ИК-спектре фракции (XXII-1) полос поглощения при 1740 и 1168 cm^{-1} , находящихся в областях частот валентных колебаний фрагментов $\text{C}=\text{O}$ и $\text{C}(\text{O})-\text{O}-\text{C}$, также может служить указанием на содержание метоксикарбонильных групп.

С помощью ^{13}C -ЯМР-спектроскопии мы оценили среднечисловую степень полимеризации во фракции (XXII-1) с использованием соотношения интегральных интенсивностей сигналов при 85,4 (С-3-атом звена (XI)) и 76,9 м.д. (С-3-атом конечного остатка (XIV)). Такой анализ дает среднечисловую степень полимеризации, равную ~ 5 .

При поликонденсации в присутствии перхлората трифенилметилия мономера (IX), содержащего 4-О-трифилльную группу, как и в случае соединения (VIIIа), оказалось, что реакционная смесь уже не содержала тригилированных производных сахаров (контроль с помощью ТСХ). Поэтому при проведении препаративного эксперимента реакция через 17 ч была остановлена прибавлением смеси пиридина с водой в соотношении 3:1. Интересной особенностью поликонденсации мономера (IX) является образование наряду с растворимой в хлористом метиле полимерной фракции еще и нерастворимой, которая была отделена центрифугированием. Растворимый ацилированный ксилан после дезацилирования под действием метилата натрия в смеси метанола с хлороформом был разделен гель-фильтрацией на фракции (XXIII-2) и (XXIII-3) (см. табл. 3). Дезацилирование нерастворимой фракции синтезированного полимера осуществлялось также с помощью метилата натрия в метаноле, но для постепенного перевода образующегося свободного продукта в раствор вместо хлороформа мы использовали диметилсульфоксид. Таким образом был получен свободный ксилан (XXIII-1) (см. табл. 3 и схему 6).

Схема 6



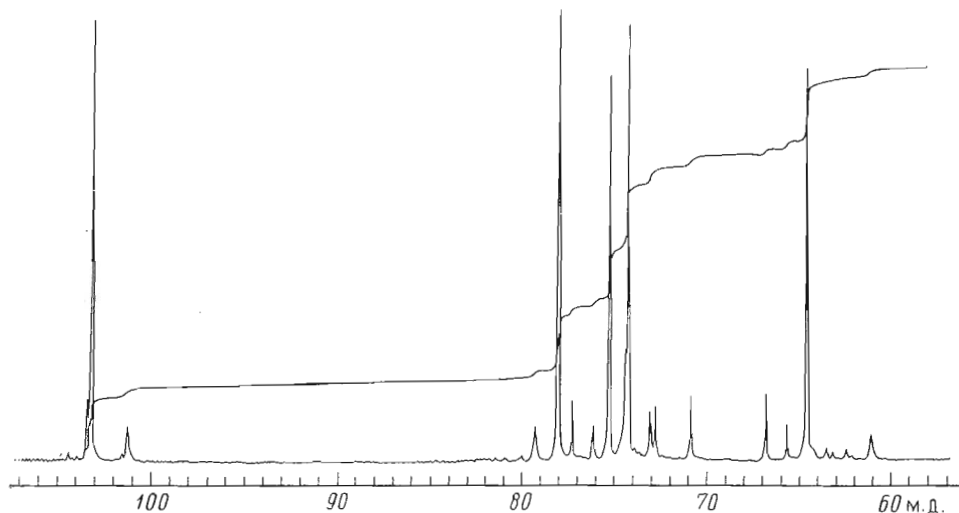


Рис. 3. Спектр ^{13}C -ЯМР фракции (XXIII-1)

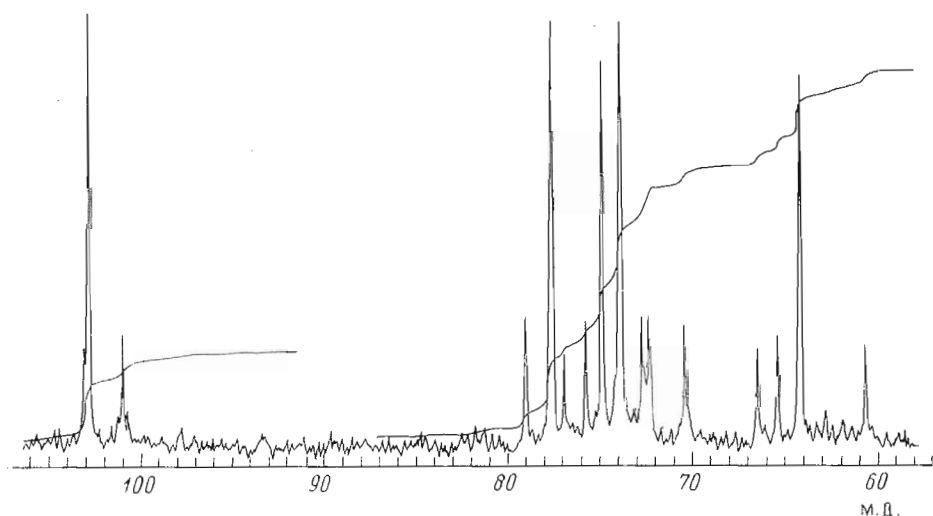


Рис. 4. Спектр ^{13}C -ЯМР фракции (XXIII-2)

Результаты полного кислотного гидролиза и анализа методом метилирования показали, что фракции (XXIII-1)–(XXIII-3) представляют собой линейные цепи, образованные (1→4)-связанными остатками ксилопиранозы, среднечисловые степени полимеризации в которых составляли ~16, 17 и 4 соответственно.

Согласно данным ^{13}C -ЯМР-спектров фракций (XXIII-1) и (XXIII-2) (рис. 3 и 4), поликонденсация мономера (IX), катализируемая перхлоратом трифенилметилия, протекала нестереоспецифично. На основании данных работ [8, 9], в спектрах этих фракций ксилана (XXIII) можно было выделить группу сигналов, относящихся к звену (XXIV) (наиболее интенсивные сигналы спектров), сигналы фрагментов (XXV) и (XXVI), характеризующих наличие 1,2-*цис*-гликозидных связей в полимере, и остатков (XXVII), находящихся на невозстанавливающих концах полисахаридных цепей (см. табл. 5 и схему 7). Кроме того, в спектре полимера растворимой фракции (XXIII-2) присутствовали достоверно проявляющиеся сигналы, указывающие на наличие свободных восстанавливающих остатков типа (XXVIII) ($\delta_{\text{C-1}}$ 97,8 м.д.) и (XXIX) ($\delta_{\text{C-1}}$ 93,3 м.д.). Отличительная особенность спектра фракции (XXIII-1) – отсутствие в нем

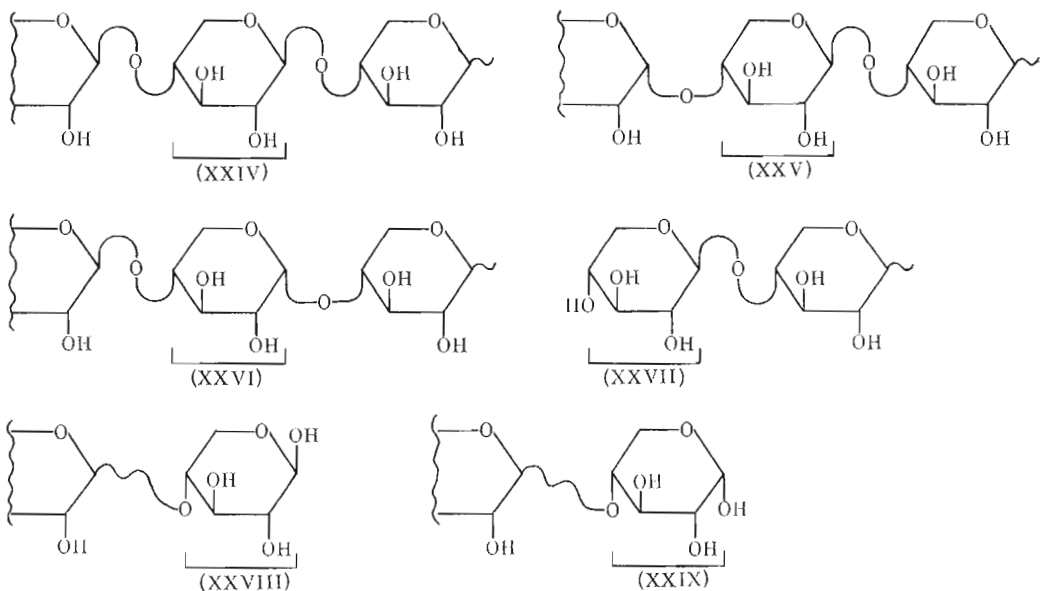
Химические сдвиги (δ , м. д.) сигналов атомов углерода структурных фрагментов ксилана (XXIII)

| Фрагмент | C-1 | C-2 | C-3 | C-4 | C-5 |
|----------|-------|------|------|------|------|
| (XXIV) | 102,3 | 73,9 | 75,0 | 77,7 | 64,3 |
| (XXV) | 103,0 | 74,2 | 75,8 | 78,9 | 65,3 |
| (XXVI) | 100,9 | 72,7 | 72,4 | 77,6 | 60,8 |
| (XXVII) | 103,0 | 74,0 | 76,9 | 70,5 | 66,4 |

аналогичных сигналов, соответствующих C-1-атомам фрагментов (XXVIII) и (XXIX) (ср. рис. 3 и 4).

Это можно объяснить тем, что в нерастворимом ацилированном (1 \rightarrow 4)-связанном ксилане на «восстанавливающем» конце содержались ксилопиранозилцианидные остатки. Таким образом, изображение ксилана (XXIII-1) на схеме 6 в отношении «восстанавливающего» конца его первой фракции условно. Отметим, что в спектре ^{13}C -ЯМР растворимой фракции ацилированного (1 \rightarrow 4)-ксилана отсутствовали сигналы в области, в которой проявляются атомы углерода цианогрупп, поэтому изображение ксилана (XXIII) на схеме 6 правильно отражает строение его фракции 2, в которой на восстанавливающих концах полимерных цепей расположены только (или главным образом) остатки (XXVIII) и (XXIX).

Схема 7



Содержание 1,2-*цис*-гликозидных связей в полимерных цепях, как и в случае ксилана (X), мы определили, используя соотношение интегральных интенсивностей сигналов аномерных атомов углерода β -ксилопиранозидных фрагментов (XXIV), (XXV) и (XXVII) и α -ксилопиранозидного фрагмента (XXVI) в спектрах ^{13}C -ЯМР. Оказалось, что содержание α -связей составляло для фракций (XXIII-1) и (XXIII-2) ~9 и 26% соответственно. Сравнение величин удельного вращения ксиланов (XXIII-1) и (XXIII-2) также указывает на более стереорегулярное строение первой фракции, удельное вращение которой ($-78,0^\circ$) из-за присутствия в полимерных цепях 1,2-*цис*-гликозидных связей все же имеет менее отрицательное значение, чем найденное для природных β -(1 \rightarrow 4)-*D*-ксиланов: от -105 до -116° [12]. Более стереорегулярное строение ксилана (XXIII-1) по сравнению с фракцией (XXIII-2) объясняет, по-видимому, его меньшую растворимость; даже при нагревании и значительном разбавлении

Этот полимер не давал прозрачных водных растворов, поэтому, как и в случае природных β -(1 \rightarrow 4)-*D*-ксиланов, его удельное вращение измерено в 1 М растворе гидроокиси натрия.

Таким образом, стереохимические результаты поликонденсации мономеров (VIIIa, б) и (IX) находятся в соответствии с результатами модельных дисахаридных синтезов, описанных в работах [2, 3, 10]. Как и ожидалось, катализируемая перхлоратом трифенилметилия поликонденсация мономеров (VIIIa) и (IX) сопровождалась образованием 1,2-*цис*-гликозидных связей, а поликонденсация соединения (VIIIб) в присутствии тетрафторбората трифенилметилия протекала стереоспецифично.

Нарушение стереоспецифичности в катализируемой перхлоратом трифенилметилия поликонденсации тритилированных 1,2-О-(1-циано)этилиденовых производных сахаров наблюдалось также и для производных гексоз [13, 14]. Поликонденсацией 4,6-ди-О-ацетил-3-О-тритил-1,2-О-(1-*экзо*-циано)этилиден- α -*D*-гликопиранозы и 4-О-ацетил-6-О-бензоил-3-О-тритил-1,2-О-(1-*экзо*-циано)этилиден- α -*D*-галактопиранозы были получены (1 \rightarrow 3)-связанные *D*-глюкан и *D*-галактан с высоким содержанием α -гликозидных связей [13, 14]. Было высказано предположение, что образование α -гликозидных связей — следствие *транс*-расположения О-тритильной группы по отношению к 1,2-О-(1-циано)этилиденовому фрагменту в исходных мономере. Пример поликонденсации соединения (IX) ясно свидетельствует о том, что могут быть и другие причины нарушения стереоспецифичности. На наш взгляд, они связаны с пониженной реакционной способностью вторичных О-тритильных групп в соединениях (VIIIa) и (IX) и в мономере, использование которых описано в работах [13, 14], и с проявляющимися в этих условиях конкурентным участием перхлорат-аниона как нуклеофила. В пользу последнего предположения свидетельствует стереоспецифический характер поликонденсации мономера (VIIIб) в присутствии тетрафторбората трифенилметилия, нуклеофильность тетрафторборат-аниона которого намного ниже, чем у перхлорат-аниона (ср. [10]). В то же время особенности реакционной способности изученных тритильных эфиров, причины детритилирования и образования гликозилцианидов в ходе поликонденсации остаются пока не выясненными.

Экспериментальная часть

Температуры плавления определяли на столбике Кофлера. Оптические вращения измеряли на поляриметре Perkin — Elmer 141 (США) при $20 \pm 2^\circ \text{C}$. Спектры ^1H - и ^{13}C -ЯМР защищенных производных снимали в дейтерохлороформе или дейтеробензоле с использованием тетраметилсилана в качестве внутреннего стандарта, а спектры ^{13}C -ЯМР свободных сахаров — в D_2O с использованием метанола в качестве внутреннего стандарта (химические сдвиги относительно тетраметилсилана получены в этих случаях по соотношению $\delta_{\text{ТМС}} = \delta_{\text{МЭОН}} + 50,15$ м.д.). Спектры ЯМР получены на приборе Bruker WM-250 (ФРГ) с рабочими частотами 250 и 62,89 м.д. по ^1H и ^{13}C соответственно. При съемке спектров ^1H -ЯМР частично защищенных моносахаридных производных для исключения дополнительного увеличения мультиплетности сигналов атомов водорода за счет спин-спинового взаимодействия с атомами водорода гидроксильных групп растворы образцов в дейтерохлороформе встряхивались в ампулах для ^1H -ЯМР-спектрометров с $\sim 0,1$ мл D_2O ; спектр записывался после полного расслоения получавшейся смеси. ГЖХ-анализ проводили на хроматографе Pye Unicam-105 (Англия) (колонка стеклянная $75 \times 0,5$ см, 5% SE-30 на хроматоне N-AW-DMCS (0,160–0,200 мм), газ-носитель — азот, детектор пламенно-ионизационный) при 150°C . Хроматомаксиметрия выполнена на приборе Varian MAT-111 GNOM (ФРГ) с использованием той же фазы (колонка стальная $100 \times 0,5$ см, газ-носитель — гелий). ИК-спектры снимали на приборе UR-20 (ГДР) в прессовках из бромидка калия.

Нитрометан перегоняли над мочевиной (100 мм рт. ст.), дважды над P_2O_5 и затем над CaH_2 . Хлористый метилен промывали конц. H_2SO_4 водой,

сушили CaCl_2 и перегоняли над CaH_2 . Эфир сушили CaCl_2 и перегоняли над LiAlH_4 . Бензол сушили CaCl_2 и перегоняли над натрием. Диметилсульфоксид сушили КОН и перегоняли над CaH_2 . Хлороформ для дезацелирования ксианов сушили CaCl_2 и перегоняли над CaCO_3 . Для всех опытов использовали свежеперегнаннные растворители.

2,4,6-Коллидин перегоняли над КОН и затем над CaH_2 . Перхлорат и тетрафторборат трифенилметилия получали как предложено в работе [15], для использования в качестве катализаторов дополнительно очищали переосаждением из абсолютного нитрометана абсолютным эфиром в соответствии с [16].

Хроматографию в тонком слое проводили на пластинках с силикагелем L5/40 мкм (ЧССР), вещества обнаруживали опрыскиванием 25% H_2SO_4 и последующим нагреванием при 150°C . Системы растворителей для ТСХ: эфир — бензол, 1:1 (А), эфир — бензол, 1:2 (Б), эфир — бензол, 1:4 (В), хлороформ — метанол, 19:1 (Г), бензол — ацетон, 4:1 (Д), хлороформ — ацетон, 9:1 (Е). Колоночную хроматографию выполняли на силикагеле L40/100 мкм (ЧССР), используя градиентное элюирование от бензола к эфиру (Ж) и от хлороформа к ацетону (З).

Гель-фильтрацию проводили на колонке (66×1,5 см) с сефадексом G-25 в 0,025 М пиридиний-ацетатном буфере (рН 4,5) (скорость элюции 0,8 мл/мин), ионообменную хроматографию — на анализаторе углеводов Technicon SC-II (Ирландия) на колонке (25×0,6 см) с анионитом DA-X4 (Duglum, США) в 0,5 М натрий-боратном буфере (рН 9,0) при 50°C (скорость элюции 1,5 мл/мин). Профиль элюции при гель-фильтрации и ионообменной хроматографии определяли по реакции с орцином и H_2SO_4 .

Растворы упаривали в вакууме при 40°C .

3-О- и 4-О-Бензоил-1,2-О-(1-экзо-циано)этилиден- α -D-ксилопиранозы (VIIa) и (VIa). К раствору 1,37 г (4,8 ммоль) диацетата (Ia) [2] в 21 мл абс. метанола прибавляли 0,7 мл 0,1 М метилата натрия в метаноле и оставляли на 1 ч при 20°C (окончание дезацетилирования контролировали с помощью ТСХ, диол (IVa) имеет R_f 0,25 (Д)). Прибавляли 0,5 мл 1 М уксусной кислоты в метаноле, реакционную смесь упаривали и высушивали в вакууме. К остатку, растворенному в 20 мл хлористого метилена и 2 мл пиридина, при охлаждении до -40°C и перемешивании прибавляли по каплям раствор 0,6 мл (5,2 ммоль) бензоилхлорида в 10 мл хлористого метилена и оставляли на 17 ч при 20°C . Прибавляли 1 мл метанола, через 10 мин разбавляли 100 мл хлороформа и промывали водой (3×50 мл). Органический слой отделяли, упаривали, снова упаривали с 10 мл хлороформа и 5 мл гептана и из остатка колоночной хроматографией (система Ж) выделяли 410 мг (выход 24%) дибензоата (Va), идентичного, по данным спектра ^1H -ЯМР, заведомому образцу [2], и 980 мг смеси монобензоатов (VIa) и (VIIa). Повторной хроматографией полученной смеси соединений (VIa) и (VIIa) с использованием колонки Lobar C (Merck, ФРГ) при элюировании смесью хлороформ — гексан (2:1) выделяли 410 мг производного (VIIa) и 555 мг производного (VIa). (VIa): выход 38%, т. п. 120 – 122°C (эфир — гексан), $[\alpha]_D -54,0^\circ$ (с 1,0, хлороформ), R_f 0,54 (Г). (VIIa): выход 28%, т. пл. 97 – $98,5^\circ\text{C}$ (эфир — гексан), $[\alpha]_D +40,2^\circ$ (с 1,0, хлороформ), R_f 0,59 (Г). Найдено, %: для (VIa) — С 58,93; Н 5,11; N 4,78; для (VIIa) — С 58,58; Н 5,04; N 4,28. $\text{C}_{15}\text{H}_{15}\text{O}_6\text{N}$. Вычислено, %: С 59,00; Н 4,95; N 4,61. Данные спектров ^1H - и ^{13}C -ЯМР соединений (VIa) и (VIIa) приведены в табл. 1 и 2.

3-О- и 4-О-Бензоил-1,2-О-(1-эндо-циано)этилиден- α -D-ксилопиранозы (VIIb) и (VIb). В условиях синтеза соединений (VIa) и (VIIa) 1,82 г (6,35 ммоль) диацетата (Ib) [2] (т. пл. 59 – 61°C (эфир — гексан), $[\alpha]_D +36,0^\circ$ (с 1,0, хлороформ)) в 27,5 мл абс. метанола дезацетилировали действием 1 мл 0,1 М метилата натрия в метаноле. К раствору продукта дезацетилирования (диол (IVb) имеет R_f 0,18 (Д)) в 15 мл хлористого метилена и 3 мл пиридина при 20°C при перемешивании прибавляли по каплям раствор 830 мг (6,35 ммоль) бензоилцианида (Fluka) в 10 мл хлористого метилена и оставляли на 17 ч при 20°C . Реакционную смесь обрабатывали как описано выше и из остатка колоночной хроматографией

(система Ж) выделяли 425 мг дибензоата (Vб), 180 мг 3-О-бензоильного производного (VIIб), 210 мг смеси монобензоатов (VIб) и (VIIб) и 800 мг соединения (VIб). (Vб): сироп, выход 16%, $[\alpha]_D -13,2^\circ$ (с 1,0, хлороформ), R_f 0,63 (Б). Найдено, %: С 64,83; Н 4,60; N 3,23. $C_{22}H_{19}O_7N$. Вычислено, %: С 64,54; Н 4,68; N 3,42. (VIб): выход 37%, т. пл. 120–122°С (эфир – гексан), $[\alpha]_D +14,8^\circ$ (с 1,0, хлороформ), R_f 0,31 (А). (VIIб): выход 9%, т. пл. 102–103°С (эфир – гексан), $[\alpha]_D +46,0^\circ$ (с 1,0, хлороформ), R_f 0,39 (А). Найдено, %: для (VIб) – С 58,83; Н 5,14; N 4,51; для (VIIб) – С 59,23; Н 4,87; N 4,73. $C_{15}H_{15}O_6N$. Вычислено, %: С 59,00; Н 4,95; N 4,61. Данные спектров 1H - и ^{13}C -ЯМР соединений (Vб), (VIб) и (VIIб) приведены в табл. 1 и 2.

4-О-Бензоил-3-О-тригил-1,2-О-(1-экзо-циано)этилиден- α -D-ксилопираноза (VIIIa). К раствору 0,49 г (1,6 ммоль) монобензоата (VIa) и 0,36 мл (2,4 ммоль) 2,4,6-коллидина в 15 мл хлористого метилена при перемешивании прибавляли тремя порциями за 20 мин 550 мг (1,6 ммоль) перхлората трифенилметилия и оставляли на 20 мин. К реакционной смеси прибавляли 0,5 мл смеси метанол – пиридин (1:3), через 5 мин разбавляли 50 мл хлороформа и промывали водой (3×25 мл). Органический слой отделяли, концентрировали и из остатка колоночной хроматографией на силикагеле (система Ж) и двумя последующими колоночными хроматографиями на окиси алюминия (нейтральная, активность по Брокману II), элюируя бензолом, выделяли 830 мг (выход 94%) тритилового эфира (VIIIa); после кристаллизации из 3 мл метанола выход 81%, т. пл. 85–87°С, $[\alpha]_D -24,0^\circ$ (с 1,0, хлороформ), R_f 0,65 (В). Найдено, %: С 74,42; Н 5,38; N 2,81. $C_{34}H_{23}O_6N$. Вычислено, %: С 74,57; Н 5,34; N 2,57.

4-О-Бензоил-3-О-тригил-1,2-О-(1-эндо-циано)этилиден- α -D-ксилопираноза (VIIIб). В условиях синтеза соединения (VIIIa) из 0,61 г (2,0 ммоль) монобензоата (VIб) и 0,69 г (2,0 ммоль) перхлората трифенилметилия в присутствии 0,44 мл (3,0 ммоль) 2,4,6-коллидина в 20 мл хлористого метилена получали 820 мг тритилового эфира (VIIIб), аморфный. Выход 75%, $[\alpha]_D +68,4^\circ$ (с 1,0, хлороформ), R_f 0,71 (В). Найдено, %: С 74,25; Н 5,23; N 2,68. $C_{34}H_{23}O_6N$. Вычислено, %: С 74,57; Н 5,34; N 2,57.

3-О-Бензоил-4-О-тригил-1,2-О-(1-экзо-циано)этилиден- α -D-ксилопираноза (IX). В условиях синтеза соединения (VIIIa) из 760 мг (2,5 ммоль) монобензоата (VIIa) и 0,87 г (2,5 ммоль) перхлората трифенилметилия в присутствии 0,55 мл (3,6 ммоль) 2,4,6-коллидина в 30 мл хлористого метилена получали 1,22 г тритилового эфира (IX), аморфный. Выход 89%, $[\alpha]_D +64,0^\circ$ (с 1,0, хлороформ), R_f 0,65 (В). Найдено, %: С 74,10; Н 5,62; N 2,92. $C_{33}H_{23}O_6N$. Вычислено, %: С 74,57; Н 5,34; N 2,57.

Данные спектров 1H - и ^{13}C -ЯМР тритилированных 1,2-О-(1-циано)этилиденных производных (VIIIa, б) и (IX) приведены в табл. 1 и 2.

Поликонденсацию мономера (VIIIa) осуществляли с использованием вакуумной техники, описанной в работах [2, 6]. Опыт проводили в трех Y-образных ампулах, снабженных краном и шлифами для присоединения к вакуумной системе, в тождественных условиях. В один отросток каждой из ампул помещали раствор 273 мг (0,5 ммоль) производного (VIIIa) в 2 мл абс. бензола, а в другой – раствор 17 мг (0,05 ммоль) перхлората трифенилметилия в 0,2 мл абс. нитрометана и растворы лиофилизovali в вакууме при $4 \cdot 10^{-3}$ мм рт. ст. В отростки с мономером перегоняли по 1,5 мл бензола* и после полного растворения лиофилизovali. Указанную операцию повторяли еще раз и мономер высушивали 2 ч в вакууме при 50°С. В ампулы перегоняли по 2 мл хлористого метилена*, образующиеся растворы смешивали и оставляли в темноте при 20°С на 17 ч. Ампулы заполняли сухим аргоном и к реакционным смесям ярко-желтого цвета прибавляли по 0,5 мл смеси метанол – пиридин, 1:3. Обесцветившиеся

* Растворитель предварительно дважды перегнан над CaH_2 при $4 \cdot 10^{-3}$ мм рт. ст.

растворы разбавляли 40 мл хлороформа, содержимое всех ампул объединяли, промывали водой (2×50 мл), органический слой отделяли, упаривали и снова дважды упаривали со смесью 5 мл хлороформа и 5 мл толуола. Из остатка колоночной хроматографией (система 3) выделяли продукт поликонденсации коричневого цвета, аморфный. Выход 420 мг (количественный), $[\alpha]_D -118^\circ$ (с 2,35, хлороформ), R_f 0,07–0,75 (Е). Полученный продукт (390 мг) растворяли в 12 мл сухого хлороформа, прибавляли 9 мл метанола и 9 мл 0,1 М метилата натрия в метаноле и перемешивали 18 ч при 20°С (примерно через 1 ч реакционная смесь начала мутнеть). Прибавляли 10 мл воды (при этом образовавшийся хлопьевидный осадок полностью растворился), промывали хлороформом (3×20 мл), водный слой отделяли и нейтрализовали катионитом КУ-2 (H⁺). Смолу отфильтровывали и промывали водой (3×5 мл), фильтрат и промывные воды объединяли, упаривали до объема ~3 мл и лиофилизировали. Получили 157 мг (выход 85%) (1→3)-связанного ксилана (X), который гель-фильтрацией разделяли на фракции (X-1) и (X-2) (см. табл. 3).

Кислотный гидролиз ксилана (X). По 1 мг фракций (X-1) и (X-2) ксилана (X) гидролизовали 0,3 М HCl (100°С, 16 ч), гидролизаты упаривали, снова упаривали с водой и анализировали с помощью ионообменной хроматографии. Сравнением с заведомым образцом в обоих гидролизатах идентифицирована только ксилоза.

Метилирование ксилана (X). По 3 мг обеих фракций ксилана (X) метилировали по Хакомори [17], далее подвергали формолизу (85% HCOOH, 100°С, 1 ч), гидролизу (0,3 М HCl, 100°С, 16 ч), восстановлению (NaBH₄, 20°С, 16 ч) и ацетилированию уксусным ангидридом в пиридине (100°С, 1 ч). Методом ГЖХ и ГЖХ-МС сравнением с заведомыми образцами в обоих случаях идентифицированы только ацетаты 2,3,4-три-О-метил- и 2,4-ди-О-метилксилита в соотношении 1:10,2 в случае фракции (X-1) и 1:1,8 в случае фракции (X-2).

Поликонденсация мономера (VIIIб). В описанных выше условиях в трех ампулах проводили поликонденсацию 500 мг (0,92 ммоль) производного (VIIIб) в присутствии 30 мг (0,09 ммоль) тетрафторбората трифенилметилия в 3 мл хлористого метилена. Ампулы вскрывали через 17, 41 и 65 ч и обрабатывали как описано выше (для разложения тетрафторбората трифенилметилия использовали смесь пиридин – вода, 3:1). Реакционные смеси после исследования с помощью ТСХ объединяли и из полученного продукта колоночной хроматографией (градиентная элюция от бензола к ацетону) выделяли 110 мг фракции с R_f 0,7–0,9 (В), содержащей 2-О-ацетил-4-О-бензоил-3-О-третил-β-D-ксилопиранозилцианид (XVIII), загрязненный трифенилметанолом, и фракцию с R_f 0,4–0,8 (Д), содержащую продукты поликонденсации. Дважды последовательными кристаллизациями из хлороформа с гексаном из первой фракции выделено 80 мг цианида (XVIII). Выход 16%, т. пл. 235–238°С (бензол – гексан), $[\alpha]_D -68,4^\circ$ (с 1,0, хлороформ), R_f 0,41 (бензол). Найдено, %: С 74,58; Н 5,25; N 2,44. С₃₄Н₂₉О₆N. Вычислено, %: С 74,57; Н 5,34; N 2,57. Данные спектров ¹H- и ¹³C-ЯМР цианида (XVIII) приведены в табл. 1 и 2.

Выделенный продукт поликонденсации растворяли в 3 мл 90% трифторуксусной кислоты, выдерживали ~1 ч (окончание детритилирования контролировали с помощью ТСХ), прибавляли 20 мл воды и 30 мл хлороформа. Органический слой отделяли, промывали насыщенным раствором NaHCO₃ (2×10 мл) и водой (3×10 мл). Хлороформный раствор отделяли, упаривали и из остатка колоночной хроматографией (система 3) выделяли 160 мг детритилированного продукта, R_f 0,21–0,43 (Е). Полученный частично ацилированный олигомер растворяли в 4 мл сухого хлороформа, прибавляли 6 мл 0,5 М метилата натрия в метаноле и перемешивали 17 ч. Реакционную смесь обрабатывали как описано выше и полученный ксилан (XXII) гель-фильтрацией разделяли на две фракции, характеристики которых приведены в табл. 3.

Превращение трифтороуксусной эфира (XVIII) в диацетат (XIX). 50 мг цианида (XVIII) растворяли в 2 мл 90% трифторуксусной кислоты и оставляли на ~1 ч (контроль реакции с помощью ТСХ, детритилированный про-

дукт имеет R_f 0,22 (Б). Реакционную смесь обрабатывали как описано выше, ацетилировали 0,5 мл уксусного ангидрида в 1,5 мл пиридина и затем колоночной хроматографией (система Ж) выделяли 30 мг диацетата (XIX). Выход количественный, т. пл. 137–138° С (эфир — гексан), $[\alpha]_D^{20}$ —123,0° (с 1,0, хлороформ), R_f 0,45 (Б). Найдено, %: С 59,58; Н 5,29; N 4,20. С₁₇H₁₇O₇N. Вычислено, %: С 59,87; Н 5,02; N 4,12. Данные спектров ¹H- и ¹³C-ЯМР цианида (XIX) приведены в табл. 1 и 2.

Взаимодействие цианида (XIX) с метилатом натрия. 25 мг соединения (XIX) растворяли в 1 мл сухого хлороформа, прибавляли 1,5 мл 0,5 М метилата натрия в метаноле, перемешивали 17 ч при 20° С и обрабатывали как описано выше. Реакционная смесь содержала примерно равные количества продуктов с R_f 0,77; 0,37; 0,33 и 0,00–0,06 (хлороформ — метанол, 4:1). В спектре ¹H-ЯМР реакционной смеси присутствовали сигналы только в области 3,13–4,56 м.д., что свидетельствует об отсутствии ацильных защит в продуктах взаимодействия цианида (XIX) с метилатом натрия. В спектре ¹³C-ЯМР реакционной смеси присутствовала группа интенсивных сигналов с δ 79,8; 77,9; 72,4; 70,1 и 69,9 м.д. и группа сигналов меньшей интенсивности с δ 79,6; 78,0; 77,2; 72,2; 70,5 и 69,8 м.д., а также сигналы с δ 54,1 м.д. (COOCH₃) и 172,5 и 173,8 м.д. (C=O).

Поликонденсация мономера (IX). В описанных выше условиях в двух ампулах осуществляли поликонденсацию 600 мг (1,1 ммоль) мономера (IX) в присутствии 38 мг (0,11 ммоль) перхлората трифенилметилия в 6 мл хлористого метилена (в процессе реакции наблюдается выпадение осадка нерастворимой в хлористом метиле фракции образующегося полимера). Через 17 ч перхлорат трифенилметилия разлагали смесью пиридин — вода (3:1), содержимое ампул разбавляли 70 мл хлороформа (при этом часть продуктов поликонденсации остается нерастворенной), переносили в делительную воронку и промывали водой (3×30 мл). Органический слой, включающий нерастворимый полимерный продукт, отделяли, упаривали, снова упаривали с толуолом (2×5 мл), прибавляли 5 мл бензола, тщательно перемешивали и центрифугировали. Супернатант сливали, к осадку прибавляли 5 мл бензола, тщательно размешивали осадок и центрифугировали. Супернатант сливали, осадок еще 2 раза промывали бензолом, высушивали в вакууме и получали 100 мг (выход 33%) белого порошка, практически нерастворимого в хлороформе, ацетоне, бензоле, пиридине, диметилсульфоксидах и диметилсульфоксиде. Бензольные вытяжки объединяли, упаривали и из остатка колоночной хроматографией (система З) выделяли полимерный продукт, который дезацелировали как описано выше (9 мл 0,5 М метилата натрия в метаноле + 6 мл сухого хлороформа, 17 ч, 20° С, перемешивание) и затем гель-фильтрацией разделяли на две части (фракции 2 и 3 ксилана (XXIII) — см. табл. 3).

Нерастворимую фракцию ацилированного ксилана (XXIII-1) перемешивали со смесью 3 мл 1 М метилата натрия в метаноле и 5 мл абс. диметилсульфоксида. Через 7 сут гелеобразную реакционную смесь разбавляли 5 мл воды (при этом произошло полное растворение), промывали хлороформом (5×50 мл) и упаривали в вакууме. Из остатка гель-фильтрацией выделяли 44,4 мг полимера (XXIII-1). Выход 92%, считая на исходный ацилированный образец.

Кислотный гидролиз ксилана (XXIII). По 1 мг каждой фракции ксилана (XXIII) гидролизовали 0,3 М HCl (100° С, 16 ч). Сравнением с заведомым образцом во всех гидролизатах с помощью ионообменной хроматографии обнаружена только ксилоза.

Метилирование ксилана (XXIII). По 3 мг каждой фракции ксилана (XXIII) обрабатывали как описано для метилирования ксилана (X), но с одним изменением — для восстановления использовали NaB²H₄ (Merck). Методом ГЖХ и ГЖХ-МС сравнением с заведомыми образцами во всех случаях идентифицированы только ацетаты 2,3,4-три-О-метил- и 2,3-ди-О-метил-[1-²H₁]ксилита в соотношениях 1:14,8, 1:15,6 и 1:3,2 для фракций 1–3 соответственно.

ЛИТЕРАТУРА

1. Kochetkov N. K. Sov. Scientific Reviews. Section B. Chemistry Reviews, 1982, v. 4, p. 1-69.
2. Бакиновский Л. В., Нифантьев Н. Э., Бетанели В. И., Стручкова М. И., Кочетков Н. К. Биоорган. химия, 1983, т. 9, № 1, с. 74-86.
3. Бакиновский Л. В., Нифантьев Н. Э., Кочетков Н. К. Биоорган. химия, 1983, т. 9, № 8, с. 1089-1096.
4. Бочков А. Ф., Обручников И. В., Калинин В. М., Кочетков Н. К. Биоорган. химия, 1976, т. 2, № 8, с. 1085-1094.
5. Helferich B., Bettin K. L. Chem. Ber., 1971, B. 104, № 5, S. 1701-1702; № 10, S. 3356.
6. Betaneli V. I., Ovchinnikov M. V., Backinowsky L. V., Kochetkov N. K. Carbohydr. Res., 1979, v. 76, p. 252-256.
7. Лигвак М. М. Подход к синтезу гомо- и гетерополиуронидов. Автореф. дис. ... канд. хим. наук. М.: ИОХ АН СССР, 1984. 24 с.
8. Kováč P., Hirsch J., Shashkov A. S., Usov A. I., Yarotsky S. V. Carbohydr. Res., 1980, v. 85, № 2, p. 177-185.
9. Gorin P. A., Mazurek M. Can. J. Chem., 1976, v. 53, № 5, p. 1212-1223.
10. Бакиновский Л. В., Нифантьев Н. Э., Кочетков Н. К. Биоорган. химия, 1984, т. 10, № 2, с. 226-231.
11. Helferich B., Ost W. Chem. Ber., 1962, B. 95, № 11, S. 2612-2620.
12. Адамс Г. А. В кн.: Методы химии углеводов. М.: Мир, 1967, с. 378-382.
13. Кочетков Н. К., Малышева Н. Н., Климов Е. М. Изв. АН СССР. Сер. хим., 1983, № 5, с. 1170-1177.
14. Кочетков Н. К., Орр А. Я. Изв. АН СССР. Сер. хим., 1983, № 5, с. 1177-1180.
15. Dauben H. J., Jr., Honnen L. R., Harmon K. M. J. Org. Chem., 1960, v. 25, № 8, p. 1442-1445.
16. Kochetkov N. K., Betaneli V. I., Ovchinnikov M. V., Backinowsky L. V. Tetrahedron, 1981, v. 37, Suppl. № 9, p. 149-156.
17. Конрад Г. Е. В кн.: Методы исследования углеводов. М.: Мир, 1975, с. 276-278.

Поступила в редакцию
6.I.1984

SYNTHESIS OF (1-3)- AND (1-4)-D-XYLANS

BACKINOWSKY L. V., NIFANT'EV N. E., SHASHKOV A. S.,
KOCHETKOV N. K.

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

Polycondensation of tritylated 1,2-O-(1-cyano)ethylidene derivatives of *D*-xylopyranose in the presence of triphenylmethylum salts was examined. Triphenylmethylum perchlorate-catalyzed polycondensation of 4-O-benzoyl-3-O-trityl- and 3-O-benzoyl-4-O-trityl-1,2-O-(1-*exo*-cyano)ethylidene- α -*D*-xylopyranoses proceeds nonstereospecifically and affords (1 \rightarrow 3)- and (1 \rightarrow 4)-*D*-xylans with considerable proportion of 1,2-*cis*-linkages and number-average degree of polymerization of 11 and 16. On the contrary, triphenylmethylum tetrafluoroborate-catalyzed polycondensation of 4-O-benzoyl-3-O-trityl-1,2-O-(1-*endo*-cyano)ethylidene- α -*D*-xylopyranose proceeds stereospecifically although degree of polymerization is lower. The ^{13}C NMR spectroscopy was used to quantify the configuration of glycosidic linkages in the synthesized xylans. Synthesis of tritylated 1,2-O-(1-cyano)ethylidene derivatives of *D*-xylopyranose which were used as monomers for the polycondensation is described.