



УДК 547.455.627'261.057

ПРЕПАРАТИВНЫЙ СИНТЕЗ МЕТИЛОВЫХ ЭФИРОВ
МЕТИЛ- β -D-ГАЛАКТОПИРАНОЗИДА

Евтушенко Е. В., Шисова Е. Ю., Оводов Ю. С.

*Тихоокеанский институт биоорганической химии ДВНЦ
Академии наук СССР, Владивосток*

Осуществлен синтез метиловых эфиров метил- β -D-галактопиранозидов, основанный на частичном метилировании метил- β -D-галактопиранозидов диметилсульфатом в щелочной среде с последующим разделением метиловых эфиров и их ацетатов при помощи препаративной жидкостной колоночной хроматографии и препаративной газожидкостной хроматографии.

Частичное метилирование метилгликозидов является наиболее простым путем получения метиловых эфиров моносахаридов [1]. Синтез метиловых эфиров D-галактозы на основе частичного метилирования метил- α -D-галактопиранозидов и препаративной ГЖХ был описан ранее [2], но выходы индивидуальных метиловых эфиров были невелики.

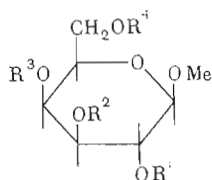
В настоящей работе осуществлен синтез всех 15 метиловых эфиров метил- β -D-галактопиранозидов (I) на основе частичного метилирования галактозида (I) и жидкостной хроматографии смесей метиловых эфиров и их ацетатов.

Хроматографические свойства метиловых эфиров галактозида (I) приведены в табл. 1. На основе этих данных был выбран их способ разделения.

При частичном метилировании галактозида (I) диметилсульфатом в присутствии водной щелочи и последующем распределении метиловых эфиров между хлороформом и водой была получена органическая фаза (фракция А), содержащая тетра-, три- и ди-О-метиловые эфиры, и водная фаза (фракция В), содержащая ди-, моно-О-метиловые эфиры и исходный галактозид (I). Препаративная жидкостная хроматография на колонке с силикагелем смеси метиловых эфиров, содержащихся во фракции А, дала с хорошим выходом 2,3,4,6-тетра- (XVI), 3,4,6- (XV) и 2,3,4-три- (XII), 2,6- (VIII) и 3,4-диметиловый (IX) эфиры в один прием. Неразделенную смесь 2,3,6- (XIII) и 2,4,6-триметилового (XIV) эфиров ацетилировали и в виде ацетатов разделили жидкостной колоночной хроматографией на силикагеле. Смесь 2,3- (VI), 2,4- (VII), 3,6- (X) и 4,6-диметилового (XI) эфиров также ацетилировали и подвергали жидкостной колоночной хроматографии на силикагеле. При этом были получены ацетаты 2,4- (XXII) и 3,6-диметилового (XXV) эфиров в индивидуальном состоянии и смесь ацетатов 2,3- (XXI) и 4,6-диметилового (XXVI) эфиров. Последняя смесь была разделена препаративной ГЖХ.

Жидкостная хроматография на силикагеле фракции В обеспечила разделение ди- и моно-О-метиловых эфиров. Суммарную смесь моно-О-метиловых эфиров ацетилировали и хроматографировали на колонке с силикагелем. С хорошим выходом были получены индивидуальные ацетаты 2- (XVII) и 3-метилового (XVIII) эфиров, а также смесь ацетатов 4- (XIX) и 6-метилового (XX) эфиров. Эта смесь была дезацетилирована и разделена на колонке с силикагелем. Степень хроматографического извлечения для жидкостной хроматографии была свыше 90%, для препаративной ГЖХ — >55%.

Для идентификации метиловых эфиров галактозида (I) использовали ^{13}C -ЯМР-спектроскопию (табл. 2). Отнесение сигналов в спектрах моно-



- | | |
|--------------------------------|-----------------------------------|
| (I) $R^1=R^2=R^3=R^4=H$ | (XVI) $R^1=R^2=R^3=R^4=Me$ |
| (II) $R^1=Me, R^2=R^3=R^4=H$ | (XVII) $R^1=Me, R^2=R^3=R^4=Ac$ |
| (III) $R^1=R^3=R^4=H, R^2=Me$ | (XVIII) $R^1=R^3=R^4=Ac, R^2=Me$ |
| (IV) $R^1=R^2=R^4=H, R^3=Me$ | (XIX) $R^1=R^2=R^4=Ac, R^3=Me$ |
| (V) $R^1=R^2=R^3=H, R^4=Me$ | (XX) $R^1=R^2=R^3=Ac, R^4=Me$ |
| (VI) $R^1=R^2=Me, R^3=R^4=H$ | (XXI) $R^1=R^2=Me, R^3=R^4=Ac$ |
| (VII) $R^1=R^3=Me, R^2=R^4=H$ | (XXII) $R^1=R^3=Me, R^2=R^4=Ac$ |
| (VIII) $R^1=R^4=Me, R^2=R^3=H$ | (XXIII) $R^1=R^4=Me, R^2=R^3=Ac$ |
| (IX) $R^2=R^3=Me, R^1=R^4=H$ | (XXIV) $R^1=R^4=Ac, R^2=R^3=Me$ |
| (X) $R^2=R^4=Me, R^1=R^3=H$ | (XXV) $R^1=R^3=Ac, R^2=R^4=Me$ |
| (XI) $R^3=R^4=Me, R^1=R^2=H$ | (XXVI) $R^1=R^2=Ac, R^3=R^4=Me$ |
| (XII) $R^1=R^2=R^3=Me, R^4=H$ | (XXVII) $R^1=R^2=R^3=Me, R^4=Ac$ |
| (XIII) $R^1=R^2=R^4=Me, R^3=H$ | (XXVIII) $R^1=R^2=R^4=Me, R^3=Ac$ |
| (XIV) $R^1=R^3=R^4=Me, R^2=H$ | (XXIX) $R^1=R^3=R^4=Me, R^2=Ac$ |
| (XV) $R^2=R^3=R^4=Me, R^1=H$ | (XXX) $R^1=Ac, R^2=R^3=R^4=Me$ |

Таблица 7

Хроматографические характеристики метиловых эфиров
метил-β-D-галактопиранозида

Соединение	Положения метильных групп в Galβ1Me	R_f	R_f^*	R_T^{**}	
				а	б
I	-	0,05	0,50	2,22	2,46
II	2	0,13	0,54	1,00	1,00
III	3	0,10	0,31	1,49	1,44
IV	4	0,10	0,41	1,85	2,46
V	6	0,12	0,41	1,00	1,12
VI	2, 3	0,27	0,36	0,47	0,34
VII	2, 4	0,27	0,50	0,71	0,77
VIII	2, 6	0,30	0,43	0,47	0,46
IX	3, 4	0,22	0,24	1,12	1,44
X	3, 6	0,28	0,31	0,65	0,60
XI	4, 6	0,26	0,43	0,65	0,82
XII	2, 3, 4	0,39	0,34	0,30	0,26
XIII	2, 3, 6	0,48	0,34	0,20	0,15
XIV	2, 4, 6	0,48	0,54	0,28	0,26
XV	3, 4, 6	0,44	0,34	0,40	0,46
XVI	2, 3, 4, 6	0,61	0,24	0,10	0,08

* Значения приведены для соответствующих ацетатов метиловых эфиров.

** Времени удерживания ацетатов метиловых эфиров галактозида (I) относительно ацетата 2-О-метилового эфира (XVII): а — 14,7 мин, колонка 1,5% НПГС на хроматоне N-AW-HMDS (0,125—0,160 мм); б — 12,9 мин, колонка 2% QF-1 на хроматоне N-AW-HMDS (0,125—0,160 мм).

О-метиловых эфиров проводилось сопоставлением их со спектром исходного соединения (I), описанным ранее [3], в спектрах диметиловых эфиров — сравнением со спектрами монометиловых эфиров, а в спектрах триметиловых эфиров — сравнением со спектрами диметиловых эфиров с учетом закономерностей, установленных ранее [4].

Экспериментальная часть

Температуры плавления измеряли на приборе Boethius. Удельное вращение определяли на автоматическом поляриметре Perkin — Elmer M141. В качестве растворителя для моно-О-метиловых эфиров использовали воду, в остальных случаях — хлороформ. Спектры ¹³C-ЯМР получали на спектрометре Bruker IX-90E. Химические сдвиги приведены в миллионных долях и измерены относительно CH₃OH (δ_{CH₃} = 49,6 м. д.). Растворителем служил D₂O. ТСХ выполняли на силикагеле L 5—40 мкм

Химические сдвиги ^{13}C -ЯМР метил- β -D-галактопиранозида и его метиловых эфиров

Положения метильных групп в Gal β Me	Химические сдвиги ^{13}C , δ , м. д.											
	C1	C2	C3	C4	C5	C6	1-OMe	2-OMe	3-OMe	4-OMe	6-OMe	
-	104,5	71,4	73,5	69,4	75,8	61,7	57,8					
2	104,5	81,4	73,3	69,5	75,7	61,6	57,7	60,8				
3	104,6	70,5	82,7	64,9	75,7	61,8	57,8		56,9			
4	104,4	71,7	73,9	79,7	76,0	62,1	57,8			61,3		
6	104,5	71,4	73,4	69,7	74,0	72,3	57,9				59,2	
2, 3	104,3	80,2	82,3	65,0	75,5	61,7	57,7	60,7	56,8			
2, 4	104,4	81,7	73,7	79,9	75,9	62,1	57,7	61,0		61,2		
2, 6	104,4	81,2	73,0	69,8	73,9	72,3	57,8	60,9			59,2	
3, 4	104,5	70,8	83,5	75,2	75,9	61,6	57,8		57,8	61,3		
3, 6	104,6	70,4	82,6	65,3	74,0	72,4	57,9		56,9		59,2	
4, 6	104,5	71,8	74,1	80,1	73,9	71,8	57,9			62,1	59,2	
2, 3, 4	104,1	80,6	83,1	75,4	75,7	61,6	57,7	60,8	57,7	61,2		
2, 3, 6	104,3	80,1	82,2	65,3	73,7	72,2	57,8	60,7	56,7		59,2	
2, 4, 6	104,4	81,6	73,9	80,1	73,6	71,7	57,8	61,0		62,1	59,2	
3, 4, 6	104,4	70,7	83,3	75,5	74,0	71,8	57,9		57,9	61,6	59,2	

(Сhemarol). Для метиловых эфиров использовали систему хлороформ – метанол (9:1), для ацетатов метиловых эфиров – этилацетат – гексан (1:1). Для колоночной хроматографии применяли силикагель L 100–160 мкм (Сhemarol). Скорость элюирования составляла 0,5 мл/мин через 1 см² поперечного сечения колонки. Аналитическую ГЖХ проводили на приборе «Цвет-106», снабженном пламени-ионизационным детектором и двойными колонками (200×0,3 см). В качестве жидкой фазы использовали 1,5% НПГС и 2% QF-1 на хроматоне N-AW-HMDS (0,125–0,160 мм) (Сhemarol). Скорость потока аргона 60 мл/мин. Температура термостата для колонки с НПГС 190°С и для колонки с QF-1 170°С. Для препаративной ГЖХ использовали прибор ПАХВ-0,7 (СРБ ИОХ, Москва), снабженный катарометром и стеклянной колонкой (200×1,4 см). В качестве жидкой фазы использовали 10% НПГС на хроматоне N-AW-HMDS (0,20–0,25 мм) (Сhemarol). Скорость потока геля 400 мл/мин. Температура колонки 190°С, испарителя 300°С, коллектора 120°С. Приемниками служили стеклянные ампулы (80×5 мм) без охлаждения.

Ацетилирование. Метиловые эфиры ацетилировали уксусным ангидридом в пиридине. Соотношение между метиловым эфиром, уксусным ангидридом и пиридином в эквивалентах было 1:2,5:4. Смесь оставляли при 20°С на 10 ч, затем разбавляли 10-кратным объемом холодной воды и через 20 мин дважды экстрагировали равным объемом хлороформа. Объединенный хлороформный экстракт промывали 2 н. раствором HCl, насыщенным раствором бикарбоната натрия, сушили над Na₂SO₄ и упаривали.

Деацетилирование. К раствору ацетата метилового эфира галактозида (I) в абсолютном метаноле (на 1 г 10 мл) при 20°С добавляли 0,4 н. раствор метилата натрия из расчета на 1 экв. ацетата 0,03 экв. метилата натрия. Смесь выдерживали 5 мин при 60°С (контроль – методом ТСХ). Раствор охлаждали, деионизовали катионитом КУ-2 (H⁺), отфильтровывали и упаривали.

Метил- β -D-галактопиранозид (I) [5]. Раствор 90 г ацетобромгалактозы [6] в 900 мл абсолютного метанола выдерживали 1 сут при 20°С, нейтрализовали смолой АВ-17 (ОН⁻), упаривали под вакуумом, остаток перекристаллизовывали из 400 мл этанола. Выход 27,8 г (65%), т. пл. 175–176°С, $[\alpha]_D^{20}$ –0,91° (с 0,9; вода). Лит. данные: т. пл. 175°С, $[\alpha]_D^{20}$ –0,5° (вода) [7].

Частичное метилирование галактозида (I). 30 г (0,15 моль) галактозида (I) растворяли в минимальном количестве воды и добавляли в течение 2 ч при перемешивании на магнитной мешалке 75 мл (0,79 моль) диметилсульфата и 125 мл (1,25 моль) 30% NaOH. Раствор нагревали 0,5 ч на водяной бане, охлаждали, нейтрализовали щелочь H₂SO₄, экстрагировали хлороформом. При этом получали органическую фазу (фрак-

ция А) и водную (фракция В). Водную часть деионизовали смолами АВ-17 (ОН⁻) и КУ-2 (Н⁺). После упаривания выход фракции А 21,5 г, фракция В — 12,1 г.

Разделение фракции А. На колонку (40×3 см) с силикагелем нанесли 21 г фракции А. Элюирование проводили ступенчатым градиентом растворителей по 0,5 л каждого: гексан, 30% хлороформа в гексане, хлороформ, 2, 5 и 10% метанола в хлороформе. Получили *метил-2,3,4,6-тетра-О-метил-β-D-галактопиранозид (XVI)*. Выход 3,1 г (14,8%), т.пл. 44–45° С (из гексана), $[\alpha]_D^{20} -25,8^\circ$ (с 1,1; хлороформ). Лит. данные: т.пл. 48–49° С, $[\alpha]_D^{20} -24,4^\circ$ (метанол) [8].

Метил-3,4,6-три-О-метил-β-D-галактопиранозид (XV). Выход 0,83 г (4,0%), сироп, $[\alpha]_D^{20} -9,7^\circ$ (с 1,6; хлороформ). Лит. данные: сироп, $[\alpha]_D^{20} -10,4^\circ$ (метанол) [9]. *Ацетат 3,4,6-триметилового эфира (XXX)*: т.пл. 95–97° С (из гексана), $[\alpha]_D^{20} -27,1^\circ$ (с 0,4; хлороформ).

Метил-2,3,4-три-О-метил-β-D-галактопиранозид (XII). Выход 0,45 г (2,1%), т.пл. 70–72° С (из смеси гексан — этилацетат, 10:1), $[\alpha]_D^{20} -23,1^\circ$ (с 1,1; хлороформ). *Ацетат 2,3,4-триметилового эфира (XXVII)*: сироп, $[\alpha]_D^{20} -17,1^\circ$ (с 1,0; хлороформ).

Метил-2,6-ди-О-метил-β-D-галактопиранозид (VIII). Выход 0,50 г (2,4%), т.пл. 67–68° С (из смеси гексан — этилацетат, 1:1). $[\alpha]_D^{20} -27,8^\circ$ (с 1,1; хлороформ). Лит. данные: т.пл. 67–69° С, $[\alpha]_D^{20} -27^\circ$ (хлороформ) [8]. *Ацетат 2,6-диметилового эфира (XXIII)*: сироп, $[\alpha]_D^{20} -1,6^\circ$ (с 1,4; хлороформ).

Метил-3,4-ди-О-метил-β-D-галактопиранозид (IX). Выход 0,18 г (0,9%), т.пл. 100–101° С (из смеси гексан — этилацетат, 1:1), $[\alpha]_D^{20} -6,6^\circ$ (с 1,3; хлороформ). Лит. данные: т.пл. 102–103° С, $[\alpha]_D^{20} -9,4^\circ$ (хлороформ) [8]. *Ацетат 3,4-диметилового эфира (XXIV)*: т.пл. 143–144° С (из смеси этилацетат — гексан, 1:2), $[\alpha]_D^{20} -3,9^\circ$ (с 0,7; хлороформ).

Выход смеси 2,4,6- (XIV) и 2,3,6-триметилового (XIII) эфиров 5,6 г (26,7%), смеси 2,3- (VI), 2,4- (VII), 3,6- (X) и 4,6-диметилового (XI) эфиров — 3,3 г (15,7%).

Разделение фракции В. На колонку (40×3 см) с силикагелем нанесли 9,7 г фракции В. Элюирование проводили ступенчатым градиентом растворителей по 0,6 л каждого: хлороформ, 2, 5, 10 и 20% метанола в хлороформе. Получили 0,88 г (9,1%) эфира (VIII), 0,1 г (1,0%) эфира (IX), 5,2 г (53,6%) смеси диметиловых эфиров и 2,5 г (25,8%) смеси монометиловых эфиров.

Разделение триметиловых эфиров. Смесь три-О-метиловых эфиров (XIV) и (XIII) ацетилировали и 7,9 г смеси ацетатов наносили на колонку (40×3 см) с силикагелем. Элюировали ступенчатым градиентом растворителей по 0,7 л каждого: 10, 15, 20 и 25% этилацетата в гексане. Получили *ацетат 2,3,6-триметилового эфира (XXVIII)*. Выход 5,0 г (63,3%), т.пл. 85–87° С (из гексана), $[\alpha]_D^{20} -15,7^\circ$ (с 0,8; хлороформ). После дезацетилирования получен *метил-2,3,6-три-О-метил-β-D-галактопиранозид (XIII)*: сироп, $[\alpha]_D^{20} -17,0^\circ$ (с 1,7; хлороформ). Лит. данные: сироп, $[\alpha]_D^{20} -16^\circ$ (хлороформ) [10].

Ацетат 2,4,6-триметилового эфира (XXIX). Выход 0,42 г (5,3%), т.пл. 54–55° С (из гексана), $[\alpha]_D^{20} -8,8^\circ$ (с 0,8; хлороформ). После дезацетилирования получен *метил-2,4,6-три-О-метил-β-D-галактопиранозид (XIV)*: т.пл. 110–112° С (из смеси гексан — эфир, 1:1), $[\alpha]_D^{20} -38,8^\circ$ (с 1,0; хлороформ). Лит. данные: т.пл. 111–112° С, $[\alpha]_D^{20} -40,9^\circ$ (хлороформ) [8].

Разделение диметиловых эфиров. Смесь диметиловых эфиров ацетилировали и 2,2 г смеси ацетатов наносили на колонку (30×2 см) с силикагелем L (60–100 мкм). Элюировали ступенчатым градиентом растворителей по 0,4 л каждого: 10, 15, 20 и 25% этилацетата в гексане. По-

лучили *ацетат 2,4-диметилового эфира (XXII)*. Выход 0,3 г (13,6%), сироп, $[\alpha]_D^{20} -14,7^\circ$ (с 0,9; хлороформ). После деацетилирования получен *метил-2,4-ди-О-метил-β-D-галактопиранозид (VII)*: т. пл. 167–168° С (из смеси гексан–этилацетат, 1:1), $[\alpha]_D^{20} -20,2^\circ$ (с 0,8; хлороформ). Лит. данные: т. пл. 165–166° С, $[\alpha]_D^{20} 0^\circ$ (вода) [8].

Ацетат 3,6-диметилового эфира (XXV). Выход 0,22 г (10%), сироп, $[\alpha]_D^{20} +7,6^\circ$ (с 0,9; хлороформ). После деацетилирования получен *метил-3,6-ди-О-метил-β-D-галактопиранозид (X)*: сироп, $[\alpha]_D^{20} -7,5^\circ$ (с 1,0; хлороформ). Лит. данные: сироп, $[\alpha]_D^{20} -10,6^\circ$ (ацетон) [7].

Выход смеси ацетатов (XXI) и (XXVI) 1,4 г (63,7%). Смесь ацетатов (XXI) и (XXVI) разделяли препаративной ГЖХ при нагрузке на колонку 300 мг смеси в виде 50% раствора в хлороформе. Получен *ацетат 2,3-диметилового эфира (XXI)*. Выход 118 мг (39,3%), сироп, $[\alpha]_D^{20} -9,3^\circ$ (с 1,4; хлороформ). Лит. данные: т. пл. 31–35° С, $[\alpha]_D^{27} -7^\circ$ (хлороформ) [10]. После деацетилирования получен *метил-2,3-ди-О-метил-β-D-галактопиранозид (VI)*: сироп, $[\alpha]_D^{20} -11,7^\circ$ (с 1,1; хлороформ). Лит. данные: сироп, $[\alpha]_D^{20} -11^\circ$ (хлороформ) [10].

Ацетат 4,6-диметилового эфира (XXVI). Выход 50 мг (16,7%), сироп, $[\alpha]_D^{20} -18,2^\circ$ (с 1,3; хлороформ). После деацетилирования получен *метил-4,6-ди-О-метил-β-D-галактопиранозид (XI)*: т. пл. 141–142° С (из смеси гексан–этилацетат, 1:1), $[\alpha]_D^{20} -33,5^\circ$ (с 0,9; хлороформ). Лит. данные: т. пл. 140° С, $[\alpha]_D^{20} -41,5^\circ$ (хлороформ) [8]; т. пл. 139–140° С, $[\alpha]_D^{20} -38,9^\circ$ (вода) [11].

Разделение монометиловых эфиров. Смесь моно-О-метиловых эфиров, полученную при разделении фракции В, ацетилювали и 5,9 г ацетатов наносили на колонку (40×3 см) с силикагелем. Элюировали ступенчатым градиентом растворителей по 0,6 л каждого: 10, 15, 20, 25 и 30% этилацетата в гексане. Получили *ацетат 2-метилового эфира (XVII)*. Выход 0,9 г (15,3%), т. пл. 103–104° С (из смеси гексан–этилацетат, 2:1), $[\alpha]_D^{20} -8,7^\circ$ (с 1,0; хлороформ). После деацетилирования получен *метил-2-О-метил-β-D-галактопиранозид (II)*: т. пл. 129–130° С (из этилацетата), $[\alpha]_D^{20} +1,6^\circ$ (с 1,5; вода). Лит. данные: т. пл. 131–132° С, $[\alpha]_D^{20} +1,7^\circ$ (вода) [8].

Ацетат 3-метилового эфира (XVIII). Выход 1,1 г (17,0%), т. пл. 128–129° С (из смеси гексан–этилацетат, 2:1), $[\alpha]_D^{20} +6,0^\circ$ (с 0,8; хлороформ). После деацетилирования получен *метил-3-О-метил-β-D-галактопиранозид (III)*: сироп, $[\alpha]_D^{20} +30,7^\circ$ (с 1,4; вода). Лит. данные: сироп, $[\alpha]_D^{20} +31,9^\circ$ (вода) [8]; т. пл. 210–212° С, $[\alpha]_D^{20} +32,6^\circ$ (вода) [7].

Выход смеси ацетатов (XIX) и (XX) 2,4 г (40,7%). Эту смесь деацетилювали и наносили на колонку (30×2 см) с силикагелем (60–100 мкм) и элюировали следующим градиентом растворителей по 0,4 л каждого: хлороформ, 2, 5, 10 и 20% метанола в хлороформе. Нагрузка на колонку составляла 1,2 г. Получили *метил-4-О-метил-β-D-галактопиранозид (IV)*. Выход 0,2 г (16,7%), т. пл. 176–177° С (из этилацетата), $[\alpha]_D^{20} +0,2^\circ$ (с 1,3; вода). Лит. данные: т. пл. 175–176° С, $[\alpha]_D^{20} -39,9^\circ$ (этанол) [11]. *Ацетат 4-метилового эфира (XIX)*: т. пл. 84–86° С (из смеси гексан–этилацетат, 2:1), $[\alpha]_D^{20} -22,4^\circ$ (с 0,7; хлороформ).

Метил-6-О-метил-β-D-галактопиранозид (V). Выход 0,9 г (75%), т. пл. 112–113° С (из этилацетата), $[\alpha]_D^{20} -4,3^\circ$ (с 1,6; вода).

Ацетат-6-метилового эфира (XX): сироп, $[\alpha]_D^{20} -11,4^\circ$ (с 0,7; хлороформ).

ЛИТЕРАТУРА

1. Евтушенко Е. В., Оводов Ю. С. Химия природ. соедин., 1985, № 2, с. 178–181.
2. Fournet B., Dhalluin J.-M., Leroy Y., Montreuil J., Mayer H. J. Chromatogr., 1978, v. 153, № 1, p. 91–99.
3. Gorin P. A. J. Mazurek M. Can. J. Chem. 1975, v. 53, № 8, p. 1212–1223.
4. Шашиков А. С., Чижов О. С. Биоорган. химия, 1976, т. 2, № 4, с. 437–497.
5. Hönig H., Weidmann H. Synthesis, 1975, № 12, p. 804.
6. Bárczai-Martos M., Kőrösy F. Nature, 1950, v. 165, № 4192, p. 369.
7. Усов А. И., Яроцкий С. В. Биоорган. химия, 1977, т. 3, № 6, с. 746–751.
8. Staněk J., Černý M., Kocourek J., Pacák J. The Monosaccharides. Prague, 1963, p. 300–318.
9. Kitagawa I., Imakura Y., Hayashi T., Yosioka I. Chem. Pharm. Bull., 1975, v. 23, № 7, p. 1520–1531.
10. Williams N. R., Jeanloz R. W. J. Org. Chem., 1964, v. 29, № 11, p. 3434–3436.
11. Gros E. G., Mastronardi I. O. Carbohydr. Res., 1969, v. 10, № 2, p. 318–321.

Поступила в редакцию
23.XII.1985
После доработки
3.III.1986

PREPARATIVE SYNTHESIS OF METHYL- β -D-GALACTOPYRANOSIDE METHYL ETHERS

EVTUSHENKO E. V., PLISOVA E. Yu., OVODOV Yu. S.

*Pacific Institute of Bioorganic Chemistry, Far East Scientific
Centre, Academy of Sciences of the USSR, Vladivostok*

The synthesis of methyl ethers of methyl β -D-galactopyranoside, based on partial methylation of methyl β -D-galactopyranoside with dimethyl sulfate in alkaline medium followed by separation of the methyl ethers and their acetates with the aid of preparative column liquid chromatography and preparative gas-liquid chromatography, has been performed.