



УДК 547.455'587.51

## ФТОРИДЫ САХАРОВ КАК ГЛИКОЗИЛИРУЮЩИЕ АГЕНТЫ

## IV. СИНТЕЗ ГЛИКОЗИДОВ 4-МЕТИЛУМБЕЛЛИФЕРОНА

Возный Я. В., Каличева И. С., Галоян А. А.

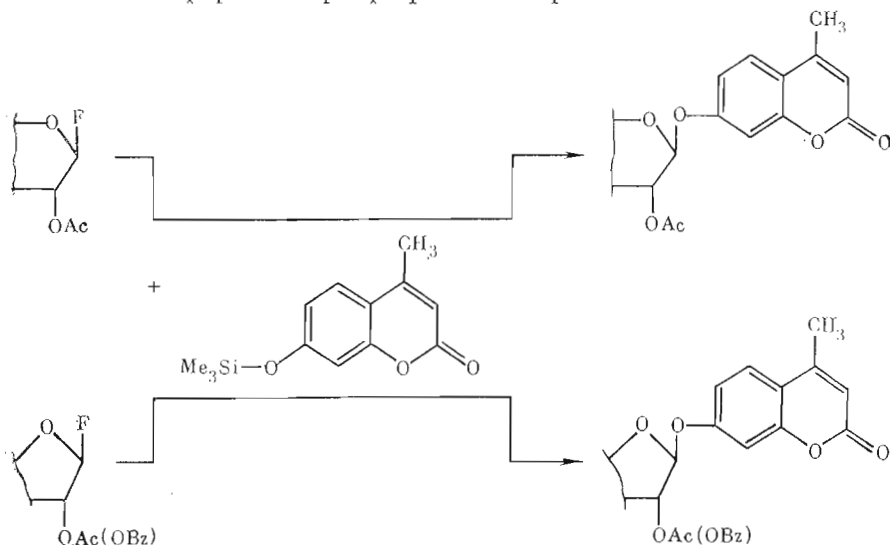
Институт биохимии Академии наук АрмССР, Ереван

Для получения 1,2-*транс*-гликозидов 4-метилумбеллиферона предложено использовать катализируемую эфиром трехфтористого бора конденсацию 1,2-*транс*-гликозилфторидов с 4-метил-7-триметилсилилоксикумарином. С высоким выходом синтезированы производные  $\beta$ -D-глюко-,  $\beta$ -D-галакто-,  $\alpha$ -D-манно-,  $\beta$ -D-ксило-,  $\alpha$ -L-арабино-,  $\alpha$ -L-рамно-,  $\beta$ -L-фукопиранозы,  $\beta$ -D-галакто-,  $\alpha$ -L-арабино-,  $\beta$ -D-глюкофуранозы.

Гликозиды 4-метилумбеллиферона широко используются в качестве чувствительных флуорогенных субстратов для тестирования гликозидаз в биохимии [1], медицине [2] и гистохимии [3]. Их выпуск налажен рядом западных фирм [4]. Проблема состоит в том, что в основе синтеза таких гликозидов лежит, как правило, реакция взаимодействия натриевой соли 4-метилумбеллиферона с ацилгликозилбромидами [5, 6]. Эта реакция имеет существенные ограничения в случае ее применения в области гликозидов пентоз, дезоксисахаров и фураноз, т. е. таких производных углеводов, ацилгликозилгалогениды которых недостаточно стабильны.

Целью настоящей работы явилось создание эффективного способа получения гликозидов 4-метилумбеллиферона, который бы мало зависел от природы углеводного остатка и размера моносахаридного цикла.

Оказалось, что указанным критериям вполне отвечает конденсация 1,2-*транс*-гликозилфторидов с 4-метил-7-триметилсилилоксикумарином при катализе эфиром трехфтористого бора:



Такой подход был недавно применен для гликозилирования первичных или вторичных спиртов, содержащих гидроксильную группу в цикле или в открытой цепи [7, 8].

При использовании эфира трехфтористого бора в количествах, меньших 10% от стехиометрии, время реакции составляет 6 ч и более. Весьма высоки в этом случае требования к содержанию в исходных веществах и

растворителях нуклеофильных примесей, которые дезактивируют катализатор.

Наиболее полно взаимодействие ацилгликозилфторидов с 4-метил-7-триметилсилилоксикумарином было изучено в присутствии стехиометрических количеств эфира трехфтористого бора в среде бензола. Для всех примененных ацилгликозилфторидов реакция протекает с высоким выходом при комнатной температуре в течение 1—2 ч. Этот вариант взаимодействия отличает низкая чувствительность к нуклеофильным примесям в исходных соединениях и достаточная стереоселективность. В случае глюкопиранозы, например, выход побочного  $\alpha$ -аномера составляет 4%.

Неплохой альтернативой указанным модификациям, во всяком случае для некоторых моносахаридов, может служить конденсация в отсутствие растворителя. Взаимодействие 2,3,4,6-тетра-*O*-ацетил- $\alpha$ -*D*-маннопиранозилфторида с 4-метил-7-триметилсилилоксикумарином при 95—100° С заканчивается за 5—10 мин и требует каталитических количеств эфира трехфтористого бора. Выход  $\alpha$ -*D*-маннопиранозида составляет 83%. ТСХ-анализ реакционной смеси в присутствии образца 4-метилумбеллиферил- $\beta$ -*D*-маннопиранозида, специально синтезированного нами по известному способу [9] для целей идентификации, показал наличие лишь следовых количеств  $\beta$ -*D*-маннопиранозида. С другой стороны, в случае глюкопиранозы при общем высоком выходе гликозидов (83%) стереоселективность процесса уменьшается (10% побочного  $\alpha$ -аномера).

Основными приемами выделения целевых продуктов из реакционных смесей явились кристаллизация и колоночная хроматография. Некоторые трудности, однако, возникли вследствие близости хроматографической подвижности 4-метилумбеллиферона, образующегося в небольших количествах при гидролизе триметилсилилового эфира, и его полностью ацилированных гликозилпроизводных. Эти затруднения легко были преодолены добавочным ацелированием или бензоилированием реакционных смесей, переводящим 4-метилумбеллиферон в его ацетат или бензоат, обладающие иной хроматографической подвижностью.

Строение полученных соединений следует из совпадения констант с описанными в литературе. В тех случаях, когда в каталогах фирм не указаны константы, например для арабинофуранозида 4-метилумбеллиферона и его трибензоата, получены удовлетворительные данные элементного анализа. Для впервые полученных производных  $\alpha$ -*L*-рамнопиранозы и  $\beta$ -*D*-глюкофуранозы снимались спектры <sup>13</sup>С-ЯМР, в которых имеется 10 сигналов углеродных атомов, соответствующих агликону, и 6 сигналов, соответствующих моносахаридному остатку, причем присутствие в спектре рамнопиранозида сигнала при 100,19 м. д., а в спектре глюкофуранозида при 107,02 (С-1) и 83,62 м. д. (С-4) подтверждает размер углеродного цикла и конфигурацию гликозидной связи.

Предлагаемый способ позволяет повысить выходы ряда гликозидов 4-метилумбеллиферона по сравнению с описанными в литературе. Так, выход 2,3,4,6-тетра-*O*-ацетил- $\alpha$ -*D*-маннопиранозида возрастает с 37% [10] до 70—83%, 2,3,5,6-тетра-*O*-ацетил- $\beta$ -*D*-галактофуранозида с 10% [9] до 75%, 2,3,4-три-*O*-ацетил- $\beta$ -*D*-ксилопиранозида с 35% [6] до 75%.

Таким образом, взаимодействие 1,2-*транс*-ацилгликозилфторидов с 4-метил-7-триметилсилилоксикумарином может служить удобным способом синтеза гликозидов 4-метилумбеллиферона, одинаково эффективным для получения производных пентоз, 6-дезоксигексоз и фураноз.

### Экспериментальная часть

Синтез и константы исходных гликозилфторидов описаны ранее [11], синтез 2,3,4-три-*O*-ацетил- $\beta$ -*L*-фукопиранозилфторида (т. пл. 121—122° С,  $[\alpha]_D -17,5^\circ$ , хлороформ) осуществлен по этому же методу. По известному методу [9] получен 4-метил-7-триметилсилилоксикумарин и очищен кристаллизацией из гексана. ТСХ проводили на пластинках Siluto! UV 254 (ЧССР), колоночную хроматографию — на сорбенте Silpearl (ЧССР) в изократическом режиме разделения. Удельные вращения измеряли на

автоматическом поляриметре ЕПО-1 (СССР). Эфират трехфтористого бора — отечественного производства. Бензол перегнан над гидридом кальция. Соотношение гликозилфторид — 4-метил-7-триметилсилилоксикумарин — эфират трехфтористого бора при проведении реакции в растворе составляет 1 : 1 : 1, а в расплаве — 1 : 2 : 0,15 моль/моль.

*4-Метилумбеллиферил-2,3,4,6-тетра-О-ацетил-β-D-глюкопиранозид (I)* и *4-метилумбеллиферил-2,3,4,6-тетра-О-ацетил-α-D-глюкопиранозид (II)*. а) К раствору 0,35 г 2,3,4,6-тетра-О-ацетил-β-D-глюкопиранозилфторида и 0,25 г 4-метил-7-триметилсилилоксикумарина в 2 мл абс. бензола прибавляли раствор 0,12 мл эфирата трехфтористого бора в 1 мл бензола при перемешивании. Через 1 ч разбавляли хлороформом, промывали водой, водным NaHCO<sub>3</sub>, снова водой, упаривали, ацетиловали смесью пиридин — уксусный ангидрид. Колоночной хроматографией в системе растворителей бензол — эфир (1 : 1) выделили 0,02 г (4%) соединения (II) (т. пл. 134—135° С, [α]<sub>D</sub> +224° (с 0,4, хлороформ)) и 0,33 г (65%) соединения (I) (т. пл. 144—145° С, [α]<sub>D</sub> —37° (с 0,9, хлороформ)). Лит. данные [9]: т. пл. 143—144° С, [α]<sub>D</sub> —39°.

б) Смесь 1,80 г 2,3,4,6-тетра-О-ацетил-β-D-глюкопиранозилфторида и 2,30 г 4-метил-7-триметилсилилоксикумарина расплавляли при 95—100° С. Прибавляли 0,10 мл эфирата трехфтористого бора, перемешивали и выдерживали 20 мин при той же температуре. Разбавляли хлороформом, промывали 10% Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (трижды), водой, упаривали. После ацетилирования и колоночной хроматографии (условия см. выше) получили 0,27 г (10%) соединения (II) и 1,90 г (73%) соединения (I) (т. пл. 145° С, [α]<sub>D</sub> —37,5° (с 1, хлороформ)).

*4-Метилумбеллиферил-2,3,4,6-тетра-О-ацетил-α-D-маннопиранозид (III)*. а) К раствору 0,35 г 2,3,4,6-тетра-О-ацетил-α-D-маннопиранозилфторида и 0,25 г 4-метил-7-триметилсилилоксикумарина в 2 мл абс. бензола прибавляли раствор 0,12 мл эфирата трехфтористого бора в 1 мл бензола при перемешивании. Через 1 ч разбавляли хлороформом, промывали водой, водным NaHCO<sub>3</sub>, ацетиловали. Кристаллизацией из эфира на холоде выделяли 0,35 г (69%) соединения (III) (т. пл. 162—163° С, [α]<sub>D</sub> +107° (с 1,1, хлороформ)). Лит. данные [10]: т. пл. 161—163° С, [α]<sub>D</sub> +106°.

б) Смесь 0,70 г 2,3,4,6-тетра-О-ацетил-α-D-маннопиранозилфторида и 0,94 г 4-метил-7-триметилсилилоксикумарина нагревали до 95° С. К расплаву прибавляли 0,04 мл эфирата трехфтористого бора и выдерживали при этой температуре 15 мин. После обработки по способу «а» получили 0,84 г (83%) соединения (III).

*4-Метилумбеллиферил-2,3,4,6-тетра-О-ацетил-β-D-галактопиранозид (IV)*. К раствору 0,18 г 2,3,4,6-тетра-О-ацетил-β-D-галактопиранозилфторида и 0,13 г 4-метил-7-триметилсилилоксикумарина в 1 мл абс. бензола прибавляли при перемешивании раствор 0,06 мл эфирата трехфтористого бора в 1 мл бензола. Через 1 ч обрабатывали аналогично соединению (I) с тем отличием, что хроматографическое разделение проводили без предварительного ацетилирования. Получили 0,19 г (73%) соединения (IV), т. пл. 145—147° С, [α]<sub>D</sub> —5,9° (с 1, 2, хлороформ). Лит. данные [5, 12]: т. пл. 141—142° С, [α]<sub>D</sub> —7,9°.

*4-Метилумбеллиферил-2,3,4-три-О-ацетил-β-D-ксилопиранозид (V)*. К раствору 0,28 г 2,3,4-три-О-ацетил-β-D-ксилопиранозилфторида и 0,25 г 4-метил-7-триметилсилилоксикумарина в 2 мл бензола прибавляли при перемешивании раствор 0,12 мл эфирата трехфтористого бора в 1 мл бензола. Через 1 ч обрабатывали как маннопиранозид (III), но кристаллизацию проводили из этанола. Получили 0,33 г (75%) соединения (V), т. пл. 156—157° С, [α]<sub>D</sub> —46,1° (с 1,1 хлороформ). Лит. данные [6]: т. пл. 158° С, [α]<sub>D</sub> —45°.

*4-Метилумбеллиферил-2,3,4-три-О-ацетил-α-L-рамнопиранозид (VI)*. Аналогично соединению (V) из 0,58 г 2,3,4-три-О-ацетил-α-L-рамнопиранозилфторида, 0,50 г 4-метил-7-триметилсилилоксикумарина и 0,25 мл эфирата трехфтористого бора получили 0,64 г (71%) соединения (VI), т. пл. 121—122° С, [α]<sub>D</sub> —112° (с 1,0, хлороформ). Найдено, %: С 58,72; Н 5,38. С<sub>22</sub>H<sub>24</sub>O<sub>10</sub>. Вычислено, %: С 58,93; Н 5,39.

*4-Метилумбеллиферил-2,3,4-три-О-ацетил- $\alpha$ -L-арабинопиранозид (VII)*. К раствору 0,28 г 2,3,4-три-О-ацетил- $\alpha$ -L-арабинопиранозилфторида и 0,25 г 4-метил-7-триметилсилилоксикумарина в 2 мл бензола прибавляли при перемешивании раствор 0,12 мл эфирата трехфтористого бора в 1 мл бензола. Обработывали через 1 ч как описано для соединения (V). Выделили 0,33 г (75%) соединения (VII), т. пл. 115—117° С,  $[\alpha]_D +17,1^\circ$  (с 1,0, хлороформ).

*4-Метилумбеллиферил-2,3,4-три-О-ацетил- $\beta$ -L-фукопиранозид (VIII)*. Аналогично соединению (VII) из 0,58 г 2,3,4-три-О-ацетил- $\beta$ -L-фукопиранозилфторида, 0,50 г 4-метил-7-триметилсилилоксикумарина и 0,25 мл эфирата трехфтористого бора получили 0,48 г соединения (VIII) (кристаллизация из этанола на холоде). Маточный раствор упаривали и хроматографией получили еще 0,16 г соединения (VIII) (суммарный выход 71%), т. пл. 134—135° С,  $[\alpha]_D -52^\circ$  (с 1,0, хлороформ).

*4-Метилумбеллиферил-2,3,5,6-тетра-О-ацетил- $\beta$ -D-галактофуранозид (IX)*. Из 0,35 г 2,3,5,6-тетра-О-ацетил- $\beta$ -D-галактофуранозилфторида, 0,25 г 4-метил-7-триметилсилилоксикумарина и 0,12 мл эфирата трехфтористого бора аналогично соединению (I) (способ «а») получили 0,38 г (75%) соединения (IX),  $[\alpha]_D -80,2^\circ$  (с 1,1, хлороформ). Лит. данные [9]:  $[\alpha]_D -85^\circ$ , сироп.

*4-Метилумбеллиферил-2,3,5-три-О-бензоил- $\alpha$ -L-арабинофуранозид (X)*. Из 0,46 г 2,3,5-три-О-бензоил- $\alpha$ -L-арабинофуранозилфторида, 0,25 г 4-метил-7-триметилсилилоксикумарина и 0,12 мл эфирата трехфтористого бора в 3 мл бензола получили аналогично соединению (I) (способ «а») 0,46 г (75%) соединения (X), но реакционную смесь вместо ацетилирования подвергли бензоилрованию хлористым бензоилом в пиридине и конечный продукт выделяли колоночной хроматографией, используя смесь эфир—бензол, 1 : 10. После кристаллизации из этанола т. пл. 130—131° С,  $[\alpha]_D -72,7^\circ$  (с 1,4, хлороформ). Найдено, %: С 69,44; Н 4,54.  $C_{36}H_{28}O_{10}$ . Вычислено, %: С 69,67, Н 4,55.

*4-Метилумбеллиферил-2,3,5,6-тетра-О-ацетил- $\beta$ -D-глюкофуранозид (XI)*. Аналогично соединению (IV) из 0,25 г 4-метил-7-триметилсилилоксикумарина, 0,35 г 2,3,5,6-тетра-О-ацетил- $\beta$ -D-глюкофуранозилфторида, 0,12 мл эфирата трехфтористого бора в 3 мл бензола получили 0,40 г (79%) сиропообразного (XI),  $[\alpha]_D -125^\circ$  (с 1,0, хлороформ).

*4-Метилумбеллиферил- $\beta$ -D-глюкопиранозид (XII)*. 0,70 г соединения (I) растворили при нагревании в 15 мл абс. метанола, охладили до комнатной температуры и прибавили 5 капель 1 М метилата натрия в метаноле. Через 1 ч нейтрализовали катионитом КРС-2п (СССР), отфильтровали, упарили. После кристаллизации из этанола получили 0,39 г (83%) соединения (XII), т. пл. 211—213° С,  $[\alpha]_D -91,4^\circ$  (с 0,5, вода). Лит. данные [9]: т. пл. 211° С,  $[\alpha]_D -89,5^\circ$ .

*4-Метилумбеллиферил- $\beta$ -D-галактопиранозид (XIII)*. 0,20 г соединения (IV) растворили в 5 мл абс. метанола, прибавили каплю 1 М метилата натрия в метаноле. Выдерживали 0,5 ч при 20° С и затем 1 ч при 5° С. Выпавший осадок отфильтровали, промыли холодной водой, перекристаллизовали из смеси этанол—вода. Выход 0,09 г (67%), т. пл. 267—268° С,  $[\alpha]_D -59^\circ$  (с 0,5, пиридин). Лит. данные [9]: т. пл. 232—233° С,  $[\alpha]_D -61^\circ$ .

*4-Метилумбеллиферил- $\alpha$ -D-маннопиранозид (XIV)*. 0,15 г соединения (III) растворили в 5 мл абс. метанола при нагревании, охладили, прибавили каплю 1 М метилата натрия в метаноле. Через 0,5 ч нейтрализовали катионитом, профильтровали, упарили. После кристаллизации из этанола получили 0,08 г (80%) соединения (XIV), т. пл. 220—223° С,  $[\alpha]_D +187^\circ$  (с 0,76, метанол). Лит. данные [10]: т. пл. 222—225° С,  $[\alpha]_D +178,2^\circ$ .

*4-Метилумбеллиферил- $\beta$ -D-ксилопиранозид (XV)*. 0,15 г соединения (V) растворили в 5 мл абс. метанола, прибавили каплю 1 М метилата натрия в метаноле. Обработали как в случае соединения (XIV), получили 0,08 г (75%) соединения (XV), т. пл. 216—217° С,  $[\alpha]_D -24^\circ$  (с 1,0, пиридин). Лит. данные [5]: т. пл. 212—213° С,  $[\alpha]_D -22,4^\circ$ .

*4-Метилумбеллиферил- $\alpha$ -L-арабинопиранозид (XVI)*. 0,20 г соединения (VII) растворили в 5 мл абс. метанола, прибавили каплю 1 М метила-

та натрия в метаноле. Выдерживали 0,5 ч при 20° С и 1 ч при 5° С. Кристаллический осадок отфильтровали, промыли холодным метанолом, перекристаллизовали из смеси этанол — вода. Выход 0,09 г (63%), т. пл. 213—214° С,  $[\alpha]_D -35,3^\circ$  (*c* 0,5, пиридин). Лит. данные [13] аналогичны.

4-Метилумбеллиферил- $\alpha$ -L-рамнопиранозид (XVII). 0,20 г соединения (VI) растворили при нагревании в 5 мл абс. метанола, охладили до комнатной температуры, прибавили каплю 1 М метилата натрия. Через 0,5 ч нейтрализовали катионитом, отфильтровали, упарили. Перекристаллизацией из этанола получили 0,13 г (90%) соединения (XVII), т. пл. 229—230° С,  $[\alpha]_D -146^\circ$  (*c* 1,1, пиридин). Данные  $^{13}\text{C}$ -ЯМР (м. д. от ТМС, дейтеропиридин): 100,19 (C1); 71,7 (C2); 72,4 (C3); 73,6 (C4); 71,2 (C5); 18,5 (C6); 18,2; 104,3; 112,7; 113,7; 114,8; 126,6; 152,7; 155,5; 160,4; 160,7 — 4-метилумбеллиферил.

4-Метилумбеллиферил- $\beta$ -L-фукопиранозид (XVIII). Аналогично предыдущему примеру из 0,20 г соединения (VIII) получили 0,11 г (77%) соединения (XVIII), после кристаллизации из водного этанола т. пл. 243—245° С,  $[\alpha]_D +122^\circ$  (*c* 0,5, пиридин). Лит. данные [13]: температура плавления не приведена,  $[\alpha]_D +123^\circ$ .

4-Метилумбеллиферил- $\beta$ -D-галактофуранозид (XIX). Аналогично соединению (XVII) из 0,34 г соединения (IX) получили 0,15 г (67%) галактофуранозид (XIX), после кристаллизации из этанола т. пл. 120—121° С,  $[\alpha]_D -176^\circ$  (*c* 0,4, пиридин). Лит. данные [9]: первая т. пл. 127° С, вторая т. пл. 160—162° С,  $[\alpha]_D -180^\circ$  (пиридин).

4-Метилумбеллиферил- $\alpha$ -L-арабинофуранозид (XX). Из 0,27 г соединения (X) аналогично соединению (XVII) получили 0,11 г (82%) соединения (XX), т. пл. 100—101° С (из спирта с эфиром),  $[\alpha]_D -178^\circ$  (*c* 0,5, пиридин). Найдено, %: С 54,88; Н 5,49.  $\text{C}_{15}\text{H}_{16}\text{O}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}$ . Вычислено, %: С 55,21; Н 5,56.

4-Метилумбеллиферил- $\beta$ -D-глюкофуранозид (XXI). Из 0,36 г соединения (XI) действием метилата натрия в метаноле и последующей обработкой катионитом аналогично соединению (XVII) получили 0,17 г (71%) соединения (XXI). Кристаллизовали из смеси эфир — этанол, 2 : 1, т. пл. 104—105° С,  $[\alpha]_D -192^\circ$  (*c* 0,4, пиридин). Данные  $^{13}\text{C}$ -ЯМР (м. д. от ТМС,  $\text{D}_2\text{O}$ ): 107,02 (C1); 81,5 (C2); 76,0 (C3); 83,6 (C4); 70,6 (C5); 67,7 (C6); 18,9; 104,5; 112,0; 115,1; 115,6; 127,5; 154,7; 157,1; 160,2; 165,2 — 4-метилумбеллиферил.

Авторы благодарят д-ра хим. наук А. С. Пашкова (ИОХ АН СССР за анализ и съемку спектров  $^{13}\text{C}$ -ЯМР.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Dey P. M., Del Campillo E. Adv. Enzymol. and Related Areas Mol. Biol., 1984, v. 56, p. 141—249.
2. Woollen J. W., Walker P. G. Clin. chim. acta, 1965, v. 12, № 6, p. 647—658.
3. Gossrau R. Histochemistry, 1983, v. 79, № 1, p. 87—94.
4. Sigma Price List: Biochemical and Organic Compounds for Research and Diagnostic Clinical Reagents, 1985, p. 696—697.
5. Constantzas N., Kocourek J. Coll. Czech. Chem. Commun., 1959, v. 24, № 4, p. 1099—1103.
6. De Bruyne C. K., Loontjens F. G. Naturwissenschaften, 1965, B. 52, N. 24, S. 661.
7. Возный Я. В., Галоян А. А., Чижов О. С. Биоорган. химия, 1985, т. 11, № 2, с. 276—278.
8. Hashimoto S., Hayashi M., Noyori R. Tetrahedron Lett., 1984, v. 25, № 13, p. 1379—1382.
9. Courtin-Duchateau M. C., Veyrieres A. Carbohydr. Res., 1978, v. 65, № 1, p. 23—33.
10. Vervoort A., De Bruyne C. K. Carbohydr. Res., 1970, v. 12, № 2, p. 277—280.
11. Возный Я. В., Каличева И. С., Галоян А. А. Биоорган. химия, 1981, т. 7, № 3, с. 406—409.
12. Strachan R., Wood J., Hirschmann R. J. Org. Chem., 1962, v. 27, № 3, p. 1074—1075.
13. Koch-Light Ltd: Fine Chemicals and Biochemicals Catalogue, 1984, p. 214—216.

Поступила в редакцию  
12.VII.1985.  
После доработки  
3.X.1985.

SUGAR FLUORIDES AS GLYCOSYLATING AGENTS. IV. SYNTHESIS  
OF 4-METHYLUMBELLIFERONE GLYCOSIDES

VOZNY Ya. V., KALICHEVA I. S., GALOYAN A. A.

*Institute of Biochemistry, Academy of Sciences  
of the Armenian SSR, Yerevan*

Condensation of 1,2-*trans*-glycosyl fluorides with 4-methyl-7-trimethylsilyloxy-*coumarin* catalyzed by etherate of boron trifluoride has been suggested for synthesis of 4-methylumbelliferone 1,2-*trans*-glycosides. The derivatives of  $\beta$ -*D*-glucopyranose,  $\beta$ -*D*-galactopyranose,  $\alpha$ -*D*-mannopyranose,  $\beta$ -*D*-xylopyranose,  $\alpha$ -*L*-arabinopyranose,  $\alpha$ -*L*-rhamnopyranose,  $\beta$ -*L*-fucopyranose,  $\beta$ -*D*-galactofuranose,  $\alpha$ -*L*-arabinofuranose and  $\beta$ -*D*-glucofuranose were synthesised in high yields.