



УДК 547.458.22.057.542.953

ГЛИКОЗИЛИРОВАНИЕ 1,2-О-ЦИАНОАЛКИЛИДЕНОВЫМИ ПРОИЗВОДНЫМИ ГАЛАКТОПИРАНОЗЫ 3- И 6-ТРИТИЛОВЫХ ЭФИРОВ ГАЛАКТОПИРАНОЗИДА. СИНТЕЗ ПРОИЗВОДНЫХ МЕТИЛ-(1 → 3)- И МЕТИЛ-(1 → 6)-*D*-ГАЛАКТОПИРАНОЗИЛ-β-*D*-ГАЛАКТОПИРАНОЗИДОВ

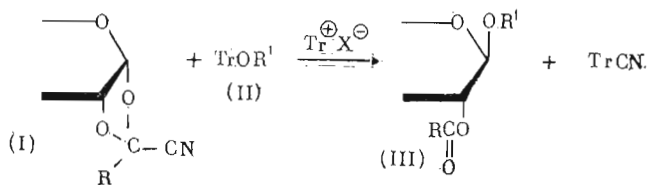
Бетанели В. И., Кряжевских И. А., Отт А. Я., Кочетков Н. Ю.

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

Катализируемое перхлоратом трифенилметиллия гликозилирование триацетата метил-6-О-тритил-β-*D*-галактопиранозида с помощью 1,2-О-цианоэтилиден- и бензилиден-α-*D*-галактопиранозы, а также пара-бром- и пара-метоксибензилиденаналогов последней (в виде 3,4,6-три-О-ацетилпроизводных) протекает эффективно и стереоспецифично приводит к производным β-*D*-Galp-(1→6)-β-*D*-Galp-OMe с выходами 73, 87, 98 и 97% соответственно. Аналогичная реакция с триацетатом метил-3-О-тритил-β-*D*-галактопиранозида также эффективна, однако во всех четырех случаях приводит к смеси производных аномерных дисахаридов: β-*D*-Galp-(1→3)-β-*D*-Galp-OMe и α-*D*-Galp-(1→3)-β-*D*-Galp-OMe. Суммарные выходы аномеров и соотношения (β:α) составили 72 (2,2:1), 79 (3,9:1), 71 (2,5:1) и 95 (8,2:1) соответственно. Стереоселективность — образование 1,2-*транс*-гликозида — возрастает при переходе от электроноакцепторной к электронодонорной заместителю в пара-положении фенильного ядра цианобензилиденового производного. Наиболее эффективным и стереоселективным гликозилирующим агентом в изученном ряду является 3,4,6-три-О-ацетил-1,2-О-(α-циано)пара-метоксибензилиден-α-*D*-галактопираноза.

Тритилцианоэтилиденная конденсация является достаточно общим способом создания О-гликозидной связи в химическом синтезе стереорегулярных гомо- и гетерополисахаридов [1]. Сущность реакции гликозилирования (схема 1) состоит во взаимодействии 1,2-О-цианоалкилиденового производного сахара типа (I) с тритиловым эфиром (II) в присутствии катализатора — соли трифенилметиллия

Схема 1

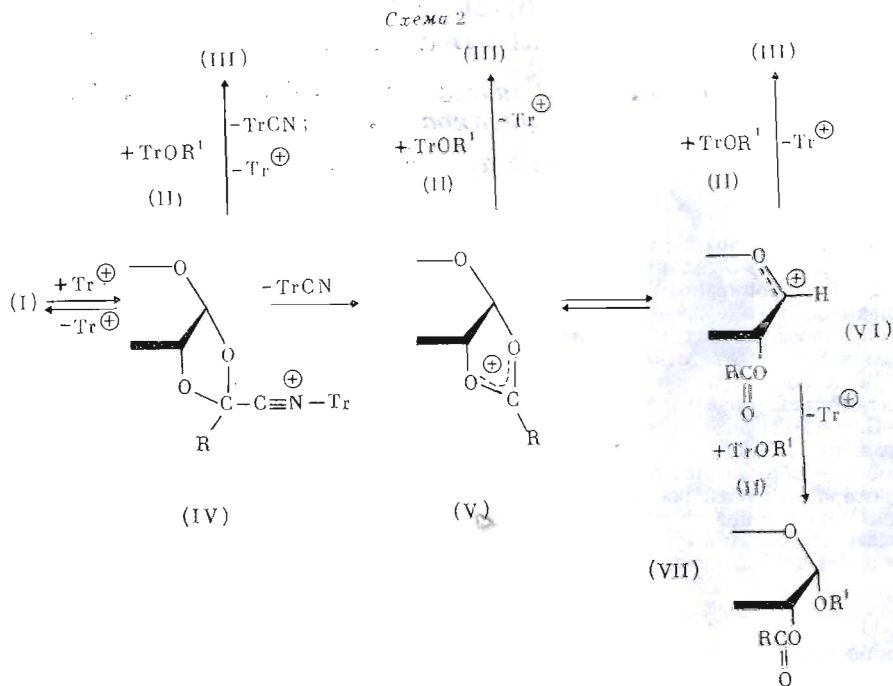


R = Me, Ph; X = ClO₄, BF₄; R¹ — производное сахара.

Этот метод синтеза гликозидов характеризуется высокой стереоселективностью — как правило, образуются 1,2-*транс*-гликозиды [1] типа (III). В некоторых случаях, однако, получались нестереорегулярные олиго- и полисахариды, порой при практически полной стереоселективности реакции — стереоспецифичности — степень полимеризации продуктов была крайне низка [1]. Выяснение границ применимости этой синтетически важной реакции как с точки зрения эффективности, так и в особенности стереоселективности ее представляет собой актуальную задачу.

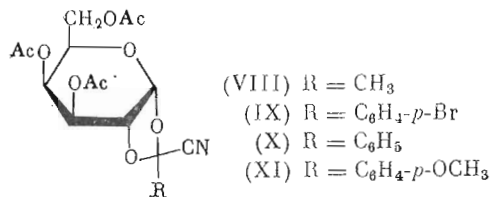
Схема образования гликозидов, по-видимому, состоит в следующем. Под действием катализатора исходное цианоалкилиденное производное

(I) превращается в катионы типа (IV) и (V) с закрепленной конфигурацией гликозидного центра (схема 2). Атака тритилового эфира (II) этими катионами возможна лишь через необратимое 1,2-*транс*-раскрытие диоксоланового цикла [1, 2], стереоспецифически приводящее к гликозиду типа (III). Образование же 1,2-*цис*-гликозидов типа (VII) происходит вследствие реакции тритилового эфира (II) с гликозилкатионом (VI), для которого нет явно предпочтительного направления атаки [1, 3]. Следовательно, увеличивая долю катионов типа (V) и (IV) и тем самым уменьшая количество гликозилкатиона (VI), можно повышать стереоселективность реакции гликозилирования.



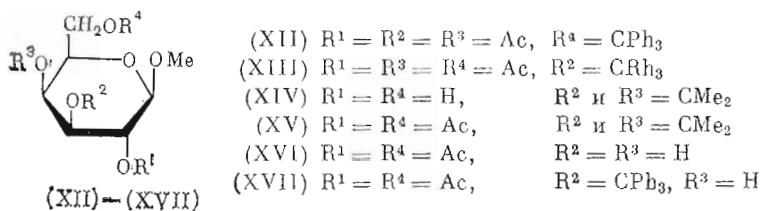
Одним из способов такого рода регуляции, на наш взгляд, является вариация природы радикала R (схемы 1 и 2) в цианоалкилиденных производных типа (I). Очевидно, электронодонорные радикалы **должны** способствовать стабилизации катионов типа (IV) и (V), в то время как электроноакцепторные будут их дестабилизировать. С другой стороны, природа радикала R не должна оказывать заметного влияния на **реакционную** способность гликозилкатиона (VI). Кроме того, в результате стабилизации катиона типа (V) равновесие между (V) и (VI) должно смещаться (схема 2) в сторону образования бициклического (V). Таким образом, электронодонорные заместители в исходных цианоалкилиденных производных (I) должны способствовать образованию 1,2-*транс*-гликозидов типа (III) при прочих равных условиях.

В настоящем сообщении приведены первые результаты такого рода исследования. В качестве гликозилирующих агентов (I) мы использовали 1,2-О-(α -циано)бензилиденные производные (IX)–(XI), синтезированные недавно [4], а также известное 1,2-О-(1-циано)этилиденное [5] производное (VIII). Тритиловыми эфирами (II) были изомеры: известный [6] метил-2,3,4-три-О-ацетил-6-О-третил- β -D-галактопиранозид (XII) и метил-2,4,6-три-О-ацетил-3-О-третил- β -D-галактопиранозид (XIII).



(VIII)–(XI)

Вторичный тритиловый эфир (XIII) синтезировали следующим образом. Ацетилированием уксусным ангидридом в пиридине известного [6] ацетонового производного (XIV) получили диацетат (XV), деизопропилиденирование которого трифторуксусной кислотой [7] привело к кристаллическому 3,4-диолю (XVI). Тритилирование [8] диола (XVI) перхлоратом трифенилметилля [9] в хлористом метиле в присутствии 2,4,6-коллидина с выходом 84% дало 3-тритиловый эфир (XVII). Производное (XVII) можно получать из диацетата 3,4-изопропилиденового производного (XV) без выделения диола (XVI) в кристаллическом виде. Выход тритилового эфира, синтезированного таким путем, составил 86%, считая на две стадии. Ацетилированием 3-тритилового эфира (XVII) уксусным ангидридом в пиридине в присутствии каталитических количеств 4-(диметиламино)пиридина [10] получен триацетат (XIII).

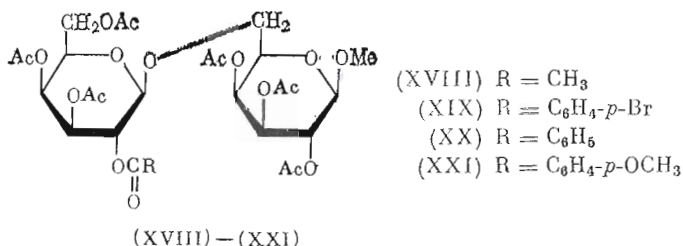


(XII)–(XVII)

Все новые вещества (XIII), (XV)–(XVII) получены с высокими выходами и охарактеризованы в кристаллическом виде; строение их следовало из аналитических и спектральных данных (см. «Экспериментальную часть»).

Далее мы изучили гликозилирование ацеталами (VIII)–(XI) тритиловых эфиров (XII) и (XIII). Все опыты были проведены в стандартизованных условиях (см. «Экспериментальную часть»). В реакцию вводили небольшой (до 10%) избыток тритилового эфира в присутствии 10% катализатора (Tr⁺ClO₄⁻) и через 17 ч при ~20°С ее останавливали водным пиридином [11]. Продукты реакции исследовали методами ТСХ, ¹H- и ¹³C-ЯМР после колоночной хроматографии (табл. 1–3).

Гликозилирование первичного тритилового эфира (XII) протекает эффективно и стереоспецифично (табл. 1) приводит к производным β-(1→6)-связанного дисахарида (XVIII)–(XXI), а стереохимический результат гликозилирования не зависит от природы заместителя R в ряду изученных ацеталей (VIII)–(XI).



(XVIII)–(XXI)

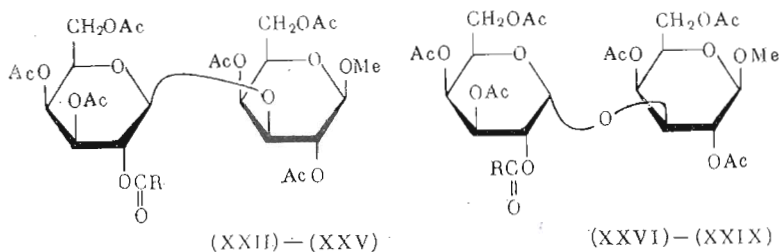
Такой результат можно объяснить тем, что реакция гликозилирования первичного тритилового эфира (XII) во всех четырех случаях (см. схему 2) протекает через бидциклические интермедиаты типа (IV) и (V). Иными словами, образование 1,2-*транс*-гликозидов (XVIII)–(XXI) проис-

Выходы и соотношения продуктов гликозилирования тритиловых эфиров (XII) и (XIII) ацеталами (VIII) — (XI)

Опыт	Ацеталь	Тритиловый эфир	Дисахарид (ы)				Побочные продукты, шифр; выход, %; ТСХ, R _f (Г)
			Шифр	Выход, %	Соотношение, β : α	ТСХ, R _f (Г)	
1	VIII	XII	XVIII	73	≥ 49 : 1	0,40	(XXX); 22; 0,26
2	IX	XII	XIX	98	≥ 49 : 1	0,52	(XXXI); 3; 0,39
3	X	XII	XX	87	≥ 49 : 1	0,49	(XXXII); 2; 0,38
4	XI	XII	XXI	97	≥ 49 : 1	0,41	(XXXIII); 3; 0,38
5	VIII	XIII	XXII*	72	2,2 : 1	0,18	(XXX); 20; 0,26
			+ XXVI			0,34	
6	IX	XIII	XXIII	71	2,5 : 1	0,33	(XXXIV); 8; 0,39 (XXXVII); 16; 0,60
			+ XXVII			0,47	
7	X	XIII	XXIV	79	3,9 : 1	0,29	(XXXV); 9; 0,38 (XXXVIII); 11; 0,57
			+ XXVIII			0,46	
8	XI	XIII	XXV	95	8,2 : 1	0,26	(XXXVI); 2; 0,36 (XXXIX); 4; 0,53
			+ XXIX			0,40	

* Аналитический образец (XXII) пмсл: т. пл. 205—206° С (этилацетат — гексан), $[\alpha]_D^{24}$ —5,02° (с 1,9). Найдено, %: С 49,88; Н 5,92. C₂₂H₃₈O₁₈. Вычислено, %: С 49,85; Н 5,85.

ходит много раньше, чем установится равновесие между ацилоксином (V) и гликозилкатионом (VI), что связано с природой тритилового эфира. Более того, можно полагать, что β-дисахариды (XVIII) — (XXI) образуются путем реакции первичного тритилового эфира (XII) с бициклическим катионом (IV), как это было постулировано нами ранее [2], тогда как образованием ацилоксиона (V) и тем более гликозилкатиона (VI) можно пренебречь. Обращает на себя внимание несколько большая эффективность гликозилирования цианобензилиденовыми ацеталами (IX) — (XI) в сравнении с цианоэтилиденовым (VIII).



(XXII) и (XXVI) R = CH₃, (XXIII) и (XXVII) R = C₆H₄-p-Br
(XXIV) и (XXVIII) R = C₆H₅, (XXV) и (XXIX) R = C₆H₄-p-OCH₃

Гликозилирование вторичного тритилового эфира (XIII) протекает также эффективно, однако во всех четырех случаях образуются (см. табл. 1) производные пары аномерных (1→3)-связанных дисахаридов (XXII) — (XXIX). В этом случае прослеживается явная зависимость как выходов дисахаридов, так и соотношения аномеров от природы заместителя R в гликозилирующем ацетале. Примечательно увеличение выхода, а также стереоселективности гликозилирования — образование 1,2-транс-

Спектры ¹H-ЯМР (CDCl₃, δ, м.д.) дисахаридных производных (XVIII) - (XXIX) *

Сигл.	Изофр	Олеатар	H-1	H-2	H-3	H-4	H-5	H-6A	H-6B	-OMe	-C ₆ H ₄ p-X	-OAc	
1	(XVIII)	β-D-Galp-OMe	4,32д (7,5)	5,10дд (11,0)	4,92дд (3,4)	5,29м	3,80-3,85м	3,77дд (11,0) J _{6A,5} 5,0	3,67дд J _{6B,5} 6,9	3,44с	-	1,88с; 1,89с 1,97с×2 1,98с 2,07с; 2,08с	
		β-D-Galp	4,48д (8,25)	5,09дд (11,0)	4,91дд (3,4)	5,29м	3,85т J _{5,4} 1,25	4,40дд (11,75) J _{6A,5} 7,0	4,04дд J _{6B,5} 7,0	-	-	-	-
2	(XIX)	β-D-Galp-OMe	4,21д (8,0)	5,08дд (10,5)	4,90дд (4,0)	5,29д	3,78т	3,84дд (10,5) J _{6A,5} 3,75	3,65дд J _{6B,5} 6,75	3,18с	-	-	1,87с 1,92с 2,00с 2,03с 2,40с 2,17с
		β-D-Galp	4,64д (8,25)	5,40дд	5,16дд (3,75)	5,40д	3,95т	4,18дд (11,0) J _{6A,5} 6,75	4,42дд J _{6B,5} 6,75	-	-	X=Br 7,55д (2H) 7,80д (2H)	-
3	(XX)	β-D-Galp-OMe	4,18д (8,25)	5,05дд (10,5)	4,88дд (3,5)	5,28д	3,77м	3,83дд (10,3) J _{6A,5} 3,8	3,64дд J _{6B,5} 7,5	3,12с	-	-	1,85с 1,90с 1,98с 2,02с 2,07с 2,15с
		β-D-Galp	4,65д (7,5)	5,40дд	5,16дд (3,5) J _{2,3} 11,0	5,39д	3,95т (6,2)	4,40-4,47м J _{6B,5} 6,2	-	-	-	X=H 7,33-7,58м (3H) 7,94д (2H)	-
4	(XXI)	β-D-Galp-OMe	4,19д (8,25)	5,06дд (10,5)	4,89дд (4,0)	5,28д	3,78т	3,83м (10,5) J _{6A,5} 6,0	3,65дд J _{6B,5} 7,0	3,17с	-	-	1,86с 1,90с 1,98с 2,02с 2,08с 2,13с
		β-D-Galp	4,64д (7,5)	5,39м	5,15дд J _{2,3} 10,5	5,39м	3,94т (6,6)	4,08-4,18м J _{6B,5} 6,6	-	-	-	X=OMe 6,85д (2H) 7,88д (2H)	-

Опыт	Шифр	Остаток	H-1	H-2	H-3	H-4	H-5	H-6A	H-6B	-OMe	-C ₆ H ₄ -p-X	-OAc	
5	(XXII)	β -D-Galp-OMe	4,23д (8,0)	5,40дд (10,0)	3,78дд (3,6)	5,31д	3,80м	4,09дд (11,3) <i>J</i> _{6A,5} 5,4	4,01дд <i>J</i> _{6B,5} 6,8	3,41с		1,88с 1,94с 1,97с 1,99с 2,02с 2,04с 2,08с	
		β -D-Galp	4,50д (7,75)	5,00дд (10,5)	4,85дд (3,5)	5,27д	3,80м	4,09дд <i>J</i> _{6A,5} 5,4	4,01дд <i>J</i> _{6B,5} 6,8				
	(XXVI)	β -D-Galp-OMe	4,30д (8,35)	5,24дд (10,5)	3,87дд (3,0)	5,34д	3,81г	4,17дд (11,75) <i>J</i> _{6A,5} 7,0	4,40дд <i>J</i> _{6B,5} 7,0	3,49с			1,92с 2,04с } (9H) 2,05с } 2,14с } (9H) 2,15с }
		α -D-Galp	5,23д	5,25дд (10,0) <i>J</i> _{2,1} 3,5	5,10м	5,43дд (1,35) <i>J</i> _{4,3} 3,5	4,25г	4,16дд (11,0) <i>J</i> _{6A,5} 7,0	4,01дд <i>J</i> _{6B,5} 6,25				
			β -D-Galp-OMe	4,22д (8,25)	5,08дд (10,75)	3,82дд (3,25)	5,42д	3,78г	4,20дд (12,0) <i>J</i> _{6A,5} 6,0	4,14дд <i>J</i> _{6B,5} 7,0	3,40с		1,88с 2,05×3 2,12с 2,18с
6	(XXIII)	β -D-Galp	4,70д (8,25)	5,34дд (11,25)	5,45дд (4,0)	5,38д	3,93г	4,14дд (12,0) <i>J</i> _{6A,5} 7,0	4,04дд <i>J</i> _{6B,5} 7,75		X=Br 7,60д (2H) 7,80д (2H)		
		β -D-Galp-OMe	4,30д (8,0)	5,22дд (10,5)	3,89дд (3,2)	5,29-5,37м	3,78удд <i>J</i> _{5,4} 1,0	3,50с	4,14дд (11,0) <i>J</i> _{6A,5} 7,0	4,02дд <i>J</i> _{6B,5} 7,0			1,89с 2,01с 2,08с×2 2,17с 2,18с
	β -D-Galp	5,38-5,46 м (3,2)		5,29-5,37м	5,50дд (1,25) <i>J</i> _{4,3} 3,2	4,27-4,34м		4,23дд (11,0) <i>J</i> _{6A,5} 6,5	4,07дд <i>J</i> _{6B,5} 6,75		X=Br 7,60д (2H) 7,90д (2H)		

Опыт	Шифр	Остаток	И-1	И-2	И-3	И-4	И-5	И-6А	И-6В	-ОМе	-C ₆ H ₄ -7-X	-ОAc	
7	(XXIV)	β -D-Galp-OMe	4,19д (8,0)	5,06дд (10,0)	3,79дд (3,5)	5,44уд	3,72-3,85м	3,91-4,23м (11,7)	4,23м	3,36с	X=H 7,37-7,63м (3H) 7,93д (2H)	1,83с; 2,01с 2,02с 2,03с 2,09с; 2,12с	
		β -D-Galp	4,70д (8,0)	5,35дд (11,0)	5,13дд (3,5)	5,34-5,37м	3,91-4,23м						
	(XXVIII)	β -D-Galp-OMe	4,32д (8,0)	5,24дд (10,75)	3,91дд (3,5)	5,36дд	3,79дд <i>J</i> _{3,4} 1,25	4,14дд (11,5) <i>J</i> _{6A,5} 6,5	4,03дд <i>J</i> _{6B,5} 7,0	3,51с		X=H 7,42-7,64м (3H) 8,02д (2H)	1,92с 2,02с 2,10с×2 2,18с 2,19с
		α -D-Galp	5,44д (3,35)	5,44-5,49м	5,31-5,39м	5,53дд (1,3) <i>J</i> _{4,3} 3,2	4,34ддд	4,25дд (11,25) <i>J</i> _{6A,5} 6,9	4,09дд <i>J</i> _{6B,5} 6,0	3,40с			
		β -D-Galp-OMe	4,23д (7,25)	5,10дд (10,5)	3,82дд (3,9)	5,44д	3,79г (5,5)	4,14-4,21м (5,5)	3,90-3,97м <i>J</i> _{6B,5} 5,5				1,86с 2,07с×3 2,11с 2,17с
8	(XXV)	β -D-Galp	6,71д (8,5)	5,36дд (10,5)	5,15дд (3,75)	5,38д (1,0)		3,97-4,14м		3,85с	X=OMe 6,90д (2H) 7,90д (2H)		
		β -D-Galp-OMe	4,30д (7,75)	5,22дд (10,5)	3,89дд (3,5)	5,35д	3,78г	4,12дд (11,9) <i>J</i> _{6A,5} 7,5	4,01дд <i>J</i> _{6B,5} 7,5	3,49с		1,99с 2,00с 2,03с 2,07с 2,15с 2,17с	
	α -D-Galp	5,44д (3,5)	5,40дд	5,31дд <i>J</i> _{3,2} 11,0	5,50дд (1,0) <i>J</i> _{4,3} 3,15	4,31г	4,22дд (11,0) <i>J</i> _{6A,5} 6,75	4,06дд <i>J</i> _{6B,5} 6,0	3,84с		X=OMe 6,92д (2H) 7,99д (2H)		

* Наблюдаемая мультиплетность сигналов: с — синглет, д — дублет, дд — дублет дублетов, ддд — дублет дублетов дублетов, т — триплет, м — мультиплет; у — уширенный сигнал данной мультиплетности; ×2 и ×3 — сигнал соответственно двойной и тройной интенсивности; в скобках приведены лишь константы спин-спинового взаимодействия (*J*_{i, i+1}), все КССВ даны в Гц.

Опыт	Производное	$\frac{\text{C-1}}{\text{C-1'}}$	$\frac{\text{C-2}}{\text{C-2'}}$	$\frac{\text{C-3}}{\text{C-3'}}$	$\frac{\text{C-4}}{\text{C-4'}}$	$\frac{\text{C-5}}{\text{C-5'}}$
1	XVIII	$\frac{101,9}{101,0}$	$\frac{68,5}{68,7}$	$\frac{70,9 *}{70,6 *}$	$\frac{67,5}{66,7}$	$\frac{72,1}{70,7 *}$
2	XIX	$\frac{101,6}{100,8}$	$\frac{68,7}{69,5}$	$\frac{70,7}{70,5}$	$\frac{67,7}{66,9}$	$\frac{72,3}{70,7}$
3	XX	$\frac{101,7}{101,1}$	$\frac{68,8}{69,2}$	$\frac{70,8 *}{70,7 *}$	$\frac{67,8}{66,9}$	$\frac{72,5}{70,7 *}$
4	XXI	$\frac{101,8}{101,3}$	$\frac{68,9}{68,9}$	$\frac{70,9 *}{70,8 *}$	$\frac{67,9}{67,1}$	$\frac{72,6}{70,8 *}$
5	XXII	$\frac{101,7}{101,0}$	$\frac{70,7}{68,6}$	$\frac{75,8}{70,7}$	$\frac{68,9}{66,7}$	$\frac{71,25 *}{70,7 *}$
	XXVI	$\frac{102,3}{93,3}$	$\frac{69,4}{67,3 *}$	$\frac{72,8}{66,5}$	$\frac{65,0}{67,8 *}$	$\frac{70,8}{66,8 *}$
6	XXIII	$\frac{101,8}{101,1}$	$\frac{70,3}{69,8}$	$\frac{77,1}{70,6}$	$\frac{68,8}{66,9}$	$\frac{71,4}{70,9}$
	XXVII	$\frac{102,3}{93,6}$	$\frac{69,8}{68,1}$	$\frac{73,4}{67,25}$	$\frac{65,2}{68,1}$	$\frac{71,05}{67,4}$
7	XXIV	$\frac{101,8}{101,3}$	$\frac{70,1}{68,7}$	$\frac{77,5}{70,9}$	$\frac{69,4}{66,9}$	$\frac{71,4 *}{70,7 *}$
	XXVIII	$\frac{102,4}{93,4}$	$\frac{69,8}{67,7 *}$	$\frac{73,2}{67,2}$	$\frac{65,05}{68,2}$	$\frac{71,1}{67,5 *}$
8	XXV	$\frac{101,8}{101,4}$	$\frac{70,1}{69,1}$	$\frac{77,5}{70,8}$	$\frac{68,7}{66,9}$	$\frac{71,4}{70,9}$
	XXIX	$\frac{102,9}{93,75}$	$\frac{69,8}{67,5}$	$\frac{73,4}{67,2}$	$\frac{65,1}{68,2}$	$\frac{71,1}{67,5}$

* Отнесение сигналов для данного производного может быть иным.

** Малая интенсивность сигнала из-за слабого накопления.

гликозидов (XXII)–(XXV) – при переходе от электроноакцепторного к электронодонорному заместителю в пара-положении фенильного ядра 1,2-О-цианобензилиденового производного (табл. 1). Бромцианобензилиденовое производное (IX) дает результаты, сходные с цианозтилиденовым ацеталем (VIII). Наиболее эффективным и стереоселективным гликози-

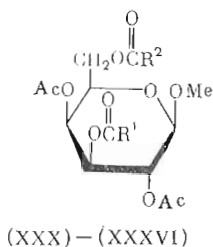
харидных производных (XVIII) – (XXIX)

$\frac{C-6}{C-6'}$	C=O		OCH ₃	C ₆ H ₄ -p-X	CH ₃ CO
	Ацетаты	Бензоат			
$\frac{66,9}{61,1}$	169,0; 169,1; 169,8; 169,9; 170,0; 170,3; 170,5	–	56,8	–	20,3; 2,04
$\frac{67,4}{61,0}$	169,1; 169,6; 169,7; 169,9; 170,0	164,0	56,3	X=Br 128,0; 128,3; 128,6; 131,0; 131,6	20,2; 20,4; 20,5
$\frac{67,6}{61,1}$	169,3; 169,8; 170,1; 170,2	164,9	56,5	X=H 128,4; 129,2; 129,6; 133,3	20,4; 20,5
$\frac{67,8}{61,2}$	169,4; 169,9; 170,0; 170,1; 170,2; 170,3	164,7	56,5 55,4	X=OMe 113,7; 121,5; 131,8; 163,7	20,4; 20,5
$\frac{62,1}{60,9}$	169,0; 169,1; 169,8; 169,9; 170,0; 170,3; 170,5	–	56,8	–	20,5; 20,6; 20,7; 20,9
$\frac{61,5}{61,5}$	170,2; 169,9	–	56,9	–	20,6; 20,7
$\frac{62,4}{60,9}$	168,7; 170,0; 170,2; 170,3; 170,5; 170,6	164,1	56,6	X=Br 128,2; 128,9; 131,3; 131,9	20,5; 20,7
$\frac{61,6}{61,6}$	169,1; 169,8; 170,3; 170,7	165,0	56,6	X=Br 128,0; 129,3; 131,6; 132,0	19,9; 20,5; 20,6
$\frac{62,5}{60,9}$	168,8; 170,0; 170,2; 170,3; 170,4; 170,6	164,7	56,5	X=H 128,5; 128,7; 129,8; 133,4	20,2; 20,5; 20,7
$\frac{61,7}{61,7}$	169,8; 170,1	**	56,6	X=H 128,6; 129,2; 130,1; 133,4	20,6; 20,8
$\frac{62,5}{61,0}$	170,0; 170,2; 170,4	164,4	56,5; 55,5	X=OMe 113,8; 121,6; 131,9; 163,7	20,4; 20,5; 20,7
$\frac{61,7}{61,7}$	169,8–170,4	**	56,7 55,6;	X=OMe 113,9; ** 132,2; 163,8	20,6

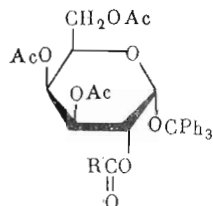
лирующим агентом в изученном ряду является метоксибензилиденовое производное (XI).

Кроме главных продуктов – производных дисахаридов – в реакционных смесях были обнаружены относительно небольшие количества побочных продуктов (табл. 1), происходящих как из гликозилируемого, так и из

гликозилирующего компонентов. Это триацетаты метил-3-О- и -6-О-ацил-β-D-галактопиранозиды (XXX)–(XXXVI) и тритил-2-О-ароил-3,4,6-три-О-ацетил-α-D-галактопиранозиды (XXXVII)–(XXXIX).



- (XXX) $R^1 = R^2 = \text{CH}_3$
 (XXXI) $R^1 = \text{CH}_3, R^2 = \text{C}_6\text{H}_4\text{-}p\text{-Br}$
 (XXXII) $R^1 = \text{CH}_3, R^2 = \text{C}_6\text{H}_5$
 (XXXIII) $R^1 = \text{CH}_3, R^2 = \text{C}_6\text{H}_4\text{-}p\text{-OCH}_3$
 (XXXIV) $R^1 = \text{C}_6\text{H}_4\text{-}p\text{-Br}, R^2 = \text{CH}_3$
 (XXXV) $R^1 = \text{C}_6\text{H}_5, R^2 = \text{CH}_3$
 (XXXVI) $R^1 = \text{C}_6\text{H}_4\text{-}p\text{-OCH}_3, R^2 = \text{CH}_3$



- (XXXVII) $R = \text{C}_6\text{H}_4\text{-}p\text{-Br}$
 (XXXVIII) $R = \text{C}_6\text{H}_5$
 (XXXIX) $R = \text{C}_6\text{H}_4\text{-}p\text{-OCH}_3$

Необходимо отметить, что при гликозилировании первичного тритилового эфира (XII) тритилгликозиды не обнаружены. Во всех случаях гликозилирования выход побочных продуктов повышается с понижением выхода производных дисахаридов. Строение побочных продуктов было установлено на основании хроматографических и спектральных данных (см. «Экспериментальную часть»).

Положение ацильной группы в производных (XXX)–(XXXVI) следует, например, из характерного смещения в слабое поле сигналов протонов при атоме углерода, связанного с ацилированным кислородным атомом, в сравнении с аналогичными сигналами для неацилированного по данному атому кислорода производным. Модельными соединениями для идентификации служили тетраацетат метил-β-D-галактопиранозид, с одной стороны, и соответствующий триацетат его — с другой.

Тритилгликозиды (XXXVII)–(XXXIX) давали характерное ярко-желтое окрашивание при проявлении на ТСХ, что подтверждает наличие Tr–O-связи в молекуле. Кроме того, строение их однозначно следовало из спектров ЯМР, а модельными соединениями были соответствующие триацетаты 1-О-ацетил-2-О-ароил-α-D-галактопираноз [4].

Таким образом, обнаружено, что природа радикала при С-2 диоксоланового цикла в 1,2-О-цианоалкилиденном производном оказывает влияние на эффективность и стереоселективность гликозилирования вторичного тритилового эфира. Электронодонорный заместитель способствует увеличению как выхода смеси аномерных дисахаридов, так и доли 1,2-транс-аномера в ней. Гликозилирование первичного тритилового эфира, напротив, протекает эффективно и стереоспецифично независимо от природы радикала в гликозилирующем компоненте. Эффективность гликозилирования цианобензилиденными производными больше, чем цианоэтилиденными. В заключение отметим, что чрезвычайно важно дальнейшее расширение ряда заместителей R в цианоалкилиденных производных типа (I) и изучение их гликозилирующей способности.

Экспериментальная часть

Оптическое вращение измерили на поляриметре DIP-360 (Jasco, Япония) в хлороформе. Температуры плавления без поправок определены на столике Ксфлера. Спектры ЯМР сняты при ~30°C в дейтерохлороформе на приборах Bruker WM-250 и AM-300 с рабочей частотой 250 и 300 МГц по ¹H и 62,89 и 75 МГц по ¹³C (внутренний стандарт — тетраметилсилан,

δ-шкала). Отнесение ключевых сигналов в спектрах ¹H-ЯМР выполнено при помощи селективного гомоядерного резонанса, в спектрах ¹³C-ЯМР — методом селективного гетероядерного резонанса.

Хроматографию в тонком слое (ТСХ) осуществляли на пластинках с закрепленным слоем силикагеля 60 F₂₅₄ (Merck, ФРГ) в системах растворителей: хлороформ — метанол, 19 : 1 (А), бензол — этилацетат, 3 : 1 (Б), 1 : 1 (В), 3 : 2 (Г) и 17 : 3 (Д). Зоны обнаруживали (в случае необходимости в УФ-свете) опрыскиванием ~10% H₂SO₄ в этаноле с последующим нагреванием при ~150°С до обугливания. Колоночную хроматографию (КХ) проводили на силикагеле L 100/160 ммк (Chemapol, ЧССР) с градиентным вымыванием.

Хлористый метилен промыли последовательно: конц. H₂SO₄, водой, насыщенным водным NaHCO₃, водой, сушили CaCl₂, перегнали над CaCl₂, затем над CaH₂. Нитрометан перегнан при пониженном давлении над мочевиной, далее над CaH₂. Эфир, пиридин и 2,4,6-коллин сушили КОН, перегнали над КОН, затем над CaH₂. Бензол перегнан над CaH₂.

Трифторуксусная кислота 99,2% (СССР). 4-(Диметиламино)пиридин — препарат фирмы Merck (ФРГ). Перхлорат трифенилметилия синтезирован как описано ранее [9], для гликозидных синтезов дополнительно очищен как в работе [2].

Органические растворы перед упариванием в вакууме при ≤40°С сушили фильтрованием через вату.

Метил-2,3,4-три-О-ацетил-6-О-тритил-β-D-галактопиранозид (XII) синтезирован как описано в работе [6], в гликозидных синтезах использовали кристаллический образец (XII), R_f 0,51 (Д), т. пл. 142°С (эфир — гексан), [α]_D²⁷ -51,0° (с 1,6); лит. данные [12]: т. пл. 143–145°С (этанол), [α]_D²⁵ -52,7° (с 1,6; хлороформ).

Метил-2,6-ди-О-ацетил-3,4-О-изопропилиден-β-D-галактопиранозид (XV). Ацетилировали 5,1 г (21,7 ммоль) метил-3,4-О-изопропилиден-β-D-галактопиранозид (XIV) [6] в 25 мл пиридина 21 мл (217 ммоль) уксусного ангидрида в течение ночи при ~20°С. К охлажденной до ~10°С реакционной смеси добавили 2 мл метанола, через 0,5 ч вылили при перемешивании в 400 мл холодной воды и экстрагировали 200 мл хлороформа. Органический раствор отделили, промыли холодными: водой (3×150 мл), 5% водным KHSO₄ (2×100 мл), водой (3×150 мл), сушили, упарили до хроматографически однородного твердого остатка, который использовали в дальнейших превращениях. Выход диацетата (XV) составил 6,36 г (95%), R_f 0,57 (А). Аналитический образец (XV) имел т. пл. 92–93°С (эфир — пентан), [α]_D²³ +23,6° (с 2,3). ¹H-ЯМР: 1,33 и 1,55 (2с, 3Н каждый, CMe₂), 2,10 и 2,11 (2с, 3Н каждый, Ac), 3,47 с (3Н, OMe), 3,99 м (1Н, Н-5), 4,14–4,21 м (3Н, Н-2, Н-3 и Н-4), 4,26 д (1Н, J_{1,2} 8 Гц, Н-1), 4,37 д (2Н, J_{6A,6B} = J_{6A,5} = J_{6B,5} 6 Гц, Н-6А и Н-6В), 4,96 м (1Н, J_{2,3} 7,1 Гц, Н-2). ¹³C-ЯМР: 20,9 и 21,05 (CH₃CO), 26,4 и 27,6 (C(CH₃)₂), 56,5 (OMe), 63,5 (С-6), 70,9 (С-5), 72,7 (С-2), 73,6 (С-4), 77,0 (С-3), 101,25 (С-1), 110,8 (C(CH₃)₂), 169,7 и 170,9 (CO). Найдено, %: С 52,41; Н 6,97. С₁₄H₂₂O₈. Вычислено, %: С 52,83; Н 6,92.

Метил-2,6-ди-О-ацетил-β-D-галактопиранозид (XVI). К раствору 4,2 г (13,2 ммоль) ацетонового производного (XV) в смеси 50 мл хлороформа и 50 мл метанола добавили 100 мл 90% водной трифторуксусной кислоты и затем 100 мл толуола и упарили в вакууме при 40°С в течение ~10 мин до объема ~50 мл, далее соупарили со смесями толуол — метанол, 4 : 1 (2×100 мл), этанол — гептан — толуол, 1 : 1 : 5 (2×50 мл). Остаток подвергли КХ (хлороформ → 2% метанола в хлороформе). Выход диола (XVI) составил 3,2 г (87%), твердый остаток с R_f 0,3 (А). Аналитический образец (XVI) имел т. пл. 113–114°С (этилацетат — гексан), [α]_D²⁵ -8,7° (с 2,2). ¹H-ЯМР: 2,09 и 2,13 (2с, 3Н каждый, Ac), 3,48 с (3Н, OMe), 3,65 дд (1Н, J_{3,4} 3,4 Гц, Н-3), 3,68 дд (1Н, J_{5,6B} 6,5 Гц, Н-5), 3,92 дд (1Н, J_{4,5} 1 Гц, Н-4), 4,29 д (1Н, J_{1,2} 8,1 Гц, Н-1), 4,30 дд (1Н, J_{6B,5} 6,9 Гц, Н-6В), 4,37 дд (1Н, J_{6A,6B} 11,75 Гц, Н-6А), 4,96 дд (1Н, J_{2,3} 10 Гц, Н-2). ¹³C-ЯМР: 20,8 и 21,1 (CH₃CO), 56,9 (OMe), 62,9 (С-6), 68,9 (С-5), 72,3

(C-4), 72,5 (C-3), 72,8 (C-2), 101,8 (C-1), 171,2 и 171,5 (CO). Найдено, %: С 47,15; Н 6,51. $C_{11}H_{18}O_8$. Вычислено, %: С 47,40; Н 6,47.

Метил-2,6-ди-О-ацетил-3-О-тригил-β-D-галакторпиранозид (XVII).

а) К 1,4 г (5 ммоль) 3,4-диола (XVI) добавили последовательно 28 мл хлористого метилена, 0,8 мл (6 ммоль) 2,4,6-коллиндина и 1,92 г (5,5 ммоль) перхлората трифенилметилия, выдержали 1 ч при $\sim 20^\circ C$. Желтый прозрачный раствор обесцветили 0,4 мл смеси метанол — пиридин, 1:3, разбавили 40 мл хлороформа, промыли водой (4×40 мл), сушили, упарили досуха. Остаток растворили в 50 мл эфира и в течение 1 ч несколькими порциями добавили 90 мл гексана, что привело к 1,8 г соединения (XVII). КХ маточного раствора (бензол → бензол — этилацетат, 4:1) привела еще к 380 мг тритилового эфира (XVII). Общий выход эфира (XVII) составил 84%, R_f 0,5 (А), 0,15 (Д); т. пл. 160—161° С, $[\alpha]_D^{25} +4,9^\circ$ (с 2,0). 1H -ЯМР: 2,00 и 2,02 (2с, 3Н каждый, Ас), 2,31 дд (1Н, $J_{OH,4}$ 3,5 Гц, $J_{OH,5}$ 1 Гц, ОН), 2,61 ддд (1Н, $J_{4,5}$ 1 Гц, Н-4), 3,26 ддд (1Н, Н-5), 3,43 с (3Н, ОМе), 3,75 дд (1Н, $J_{3,4}$ 3 Гц, Н-3), 4,03 дд (1Н, $J_{6A,6B}$ 11,5 и $J_{6A,5}$ 6 Гц, Н-6В), 4,13 д (1Н, $J_{1,2}$ 8 Гц, Н-1), 4,17 дд (1Н, $J_{6A,5}$ 7 Гц, Н-6А), 5,41 дд (1Н, $J_{2,3}$ 10 Гц, Н-2), 7,2—7,6 м (15Н, Ph). ^{13}C -ЯМР: 20,8 и 21,2 (СН₃СО), 56,2 (ОМе), 62,8 (C-6), 67,25 (C-4), 70,2 (C-2), 71,6 (C-5), 74,3 (C-3), 87,8 (С(Ph)₃), 101,9 (C-1), 127,5; 127,9; 128,9 и 144,3 (Ph), 169,8 и 170,6 (CO). Найдено, %: С 68,93; Н 6,11. $C_{20}H_{32}O_8$. Вычислено, %: С 69,23; Н 6,15.

б) К раствору 3,49 г (11 ммоль) ацетонового диацетата (XV) в 20 мл хлороформа и 7 мл метанола добавили 20 мл 90% водной трифторуксусной кислоты. Через 5 мин при $\sim 20^\circ C$ реакционную смесь упарили с толуолом (2×40 мл), соупарили со смесями этанол — гептан — толуол, 1:1:5 (40 мл), толуол — метанол, 4:1 (50 мл), досуха (3 г) и сушили в вакууме над P₂O₅. К остатку в 50 мл хлористого метилена добавили 1,72 мл (12,7 ммоль) 2,4,6-коллиндина и 4,14 г (11,9 ммоль) перхлората трифенилметилия. Образующийся в первую же минуту желтый прозрачный раствор обесцветили через 40 мин 0,75 мл смеси метанол — пиридин, 1:3, и разбавили 90 мл хлороформа. Органический раствор промыли водой (4×100 мл), высушили, упарили досуха. Кристаллизация остатка из 40 мл эфира привела и 4,91 г (86%) тритилового эфира (XVII), идентичного заводскому образцу (см. выше).

Метил-2,4,6-три-О-ацетил-3-О-тригил-β-D-галактопиранозид (XIII).

К раствору 5,6 г (11 ммоль) диацетата тритилового эфира (XVII) в 10 мл пиридина добавили 5 мл (53 ммоль) уксусного ангидрида и 131 мг (1,1 ммоль) 4-(диметиламино)пиридина. Через 2 ч к охлажденной до $\sim 10^\circ C$ реакционной смеси добавили 4 мл метанола и через 0,5 ч разбавили смесью хлороформ — гексан, 1:2 (300 мл). Органический раствор промыли холодными: водой (3×120 мл), 5% водным КНСО₄ (2×100 мл), водой, насыщенным водным NaHCO₃ (2×100 мл), водой (2×100 мл), сушили, упарили досуха и подвергли КХ (бензол → бензол — этилацетат, 5:1). Выход триацетата (XIII) составил 5,8 г (96%), твердый остаток R_f 0,56 (Б), 0,33 (Д); $[\alpha]_D^{25} +35,2^\circ$ (с 1,6). Аналитический образец (XIII) имел т. пл. 125—127° С (эфир), $[\alpha]_D^{28} +36,4^\circ$ (с 2,4). 1H -ЯМР: 1,85; 1,99 и 2,24 (3 с, 3Н каждый, Ас), 3,26 пт (1Н, $J_{5,4}$ 0,8 Гц, Н-5), 3,43 с (3Н, ОМе), 3,61 дд (1Н, $J_{3,4}$ 3 Гц, Н-3), 3,67 дд (1Н, $J_{6A,6B}$ 12 и $J_{6B,5}$ 6 Гц, Н-6В), 3,93 дд (1Н, $J_{6A,5}$ 7,1 Гц, Н-6А), 4,04 д (1Н, $J_{1,2}$ 8,25 Гц, Н-1), 4,40 пт (1Н, Н-4), 4,43 дд (1Н, $J_{2,3}$ 10,5 Гц, Н-2), 7,2—7,5 (15Н, Ph). ^{13}C -ЯМР: 20,8; 21,2 и 21,3 (СН₃СО), 56,7 (ОМе), 62,4 (C-6), 69,8 (C-4), 70,5 (C-2), 71,5 (C-5), 72,8 (C-3), 88,1 (С(Ph)₃), 102,6 (C-1), 127,5; 127,8; 129,2 и 144,3 (Ph), 169,9 и 170,4 (CO). Найдено, %: С 69,15; Н 6,34. $C_{22}H_{34}O_9$. Вычислено, %: С 68,33; Н 6,05.

Синтез производных дисахаридов (XVIII) — (XXIX), опыты 1—8; общая методика гликозирования тритиловых эфиров (XII) и (XIII) ацетальными (VIII) — (XI). Реакции проводили в ампулах с двумя пальцеобразными отростками. Ампулы снабжены вакуумным краном и шпифом, позволяю-

щим присоединять их к вакуумной установке (10^{-3} торр). В один отросток ампулы поместили раствор 0,90 ммоль трифенилового эфира и 0,80 ммоль ацетата в 2 мл нитрометана, а в другой — раствор 0,08 ммоль перхлората трифенилметилля в 0,2 мл нитрометана. Ампулу присоединили к вакуумной установке и растворы лиофилизировали, затем в отросток с реагентами перегнали $\sim 1,5$ мл бензола и, после полного растворения веществ лиофилизировали, остаток сушили ~ 2 ч при $\sim 50^\circ\text{C}$. В ампулу перегнали 2 мл хлористого метилена, реагенты и катализатор смешали и полученный ярко-желтый прозрачный раствор оставили при $\sim 20^\circ\text{C}$ на 17 ч в темноте. К прозрачной реакционной смеси ярко-желтого цвета прибавили 0,05 мл пиридина, содержащего 2% воды, и образовавшийся прозрачный бесцветный раствор разбавили 50 мл хлороформа. Органический раствор промыли водой (2×30 мл), отделили, упарили досуха, остаток подвергли КХ (бензол \rightarrow бензол — этилацетат, 1:2). Зоны, отвечающие продуктам, объединили, упарили, высушили в вакууме и исследовали с помощью ЯМР-спектропии. Результаты представлены в табл. 1—3.

Побочные продукты (XXX) — (XXXIII) обнаружены в опытах 1—4, (XXX) и (XXXIV) — (XXXVI) — в опытах 5—8, а продукты (XXXVII) — (XXXIX) — в опытах 6—8. ^1H - и ^{13}C -ЯМР-спектральные характеристики продуктов (XXX) — (XXXIII) отличаются друг от друга практически лишь в области резонанса ароматических протонов и углеродных атомов. То же следует сказать относительно производных (XXX) и (XXXIV) — (XXXVI), а также относительно соединений (XXXVII) — (XXXIX). Поэтому мы приводим полностью ^1H - и ^{13}C -ЯМР-спектры продуктов (XXX) и (XXXVII), а для остальных приводим лишь данные, в которых есть отличие от таковых для названных двух.

Метил-2,3,4,6-тетра-О-ацетил- β -D-галактопиранозид (XXX) получен в опытах 1 и 5. ^1H -ЯМР: 1,99; 2,05; 2,07 и 2,16 (4с, 3Н каждый, Ас), 3,52 с (3Н, ОМе), 3,91 ддд (1Н, $J_{5,6A}=J_{5,6B}$ 7 Гц, Н-5), 4,13 дд (1Н, $J_{6A,6B}$ 11,5 Гц, Н-6В), 4,21 дд (1Н, Н-6А), 4,40 д (1Н, $J_{1,2}$ 8,2 Гц, Н-1), 5,02 дд (1Н, $J_{3,4}$ 3,5 Гц, Н-3), 5,20 дд (1Н, $J_{2,3}$ 10,75 Гц, Н-2), 5,39 дд (1Н, $J_{4,5}$ 1 Гц, Н-4). ^{13}C -ЯМР: 20,6; 20,7 и 20,8 (CH_3CO), 56,9 (ОМе), 61,3 (С-6), 67,1 (С-4), 68,9 (С-2), 70,9 (С-5), 71,0 (С-3), 102,1 (С-1), 169,5 и 170,3 (СО).

Метил-2,3,4-три-О-ацетил-6-О-пара - бромбензоил- β -D-галактопиранозид (XXXI) получен в опыте 2. ^1H -ЯМР-спектр включает сигналы трех ацетильных групп и два дублета двух пар ароматических протонов: 1,94; 2,06 и 2,17; 7,40 и 7,90, кроме всех прочих сигналов **.

Метил-2,3,4-три-О-ацетил-6-О-бензоил- β -D-галактопиранозид (XXXII) получен в опыте 3. ^1H -ЯМР: 7,4—7,6 м (3Н, аром.), 8,0 м (2Н, аром.), 1,88; 2,04 и 2,17 (3с, 3Н каждый, Ас) **.

Метил-2,3,4-три-О - ацетил-6-О-пара-метоксибензоил- β -D-галактопиранозид (XXXIII) получен в опыте 4. ^1H -ЯМР: 3,90 с (3Н, ОМе), 7,0 и 8,1 (2д, 2Н каждый, аром.) **.

Метил - 2,4,6-три-О-ацетил-3-О-пара - бромбензоил- β -D-галактопиранозид (XXXIV) получен в опыте 6. ^1H -ЯМР: 7,44 и 7,98 (2д, 2Н каждый, аром.) **.

Метил-2,4,6-три-О-ацетил-3-О-бензоил- β -D-галактопиранозид (XXXV) получен в опыте 7. ^1H -ЯМР: 5,23 дд (1Н, $J_{3,4}$ 3,3 Гц, Н-3), 5,48 дд (1Н, $J_{2,3}$ 10,4 Гц, Н-2), 7,4—7,7 м (3Н, аром.), 8,02 д (2Н, аром.). ^{13}C -ЯМР: 126,5; 129,9; 130,0 и 133,4.

Метил - 2,4,6-три-О-ацетил-3-О-пара - метоксибензоил- β -D-галактопиранозид (XXXVI) получен в опыте 8. ^1H -ЯМР: 3,83 с (3Н, ОМе), 6,9 и 7,94 (2д, 2Н каждый, аром.) **.

Тригил-2-О-пара - бромбензоил-3,4,6-три-О-ацетил- α -D-галактопиранозид (XXXVII) получен в опыте 6. ^1H -ЯМР: 1,95; 1,98 и 2,08 (3с, 3Н каждый, Ас), 3,04 дд (1Н, $J_{6A,6B}$ 10,7 Гц, Н-6А), 3,74 дд (1Н, Н-6В), 4,09 ддд (1Н, $J_{5,6A}=J_{5,6B}$ 9,0 Гц, Н-5), 5,41 дд (1Н, $J_{2,3}$ 10,9 Гц, Н-2), 5,51 дд (1Н,

* Растворитель предварительно дважды перегнали над СаП₂ при 10^{-3} торр.

** ^{13}C -ЯМР-спектр не снимался вследствие недостаточного количества вещества.

$J_{4,5}$ 1,6 Гц, Н-4), 5,54 д (1Н, $J_{1,2}$ 3,5 Гц, Н-1), 5,93 дд (1Н, $J_{3,4}$ 3,4 Гц, Н-3), 7,17 м (9Н, Ph), 7,43 м (6Н, Ph), 7,65 м (2Н, аром.), 7,98 м (2Н, аром.). ^{13}C -ЯМР: 20,6 ($\text{CH}_3\text{CO}\times 3$), 60,1 (С-6), 66,2 (С-5), 67,8 (С-3), 68,0 (С-4), 69,5 (С-2), 88,0 (CPh_3), 92,5 (С-1), 127,5; 127,9; 128,8; 131,4; 132,1 и 143,6 (Ph и аром.), 165, 7 (аром. СО), 170,1 (CO).

Тригил-2-О-бензоил-3,4,6-три-О-ацетил- α -D-галактопиранозид (XXXVIII) получен в опыте 7. ^1H -ЯМР: 7,14 м (9Н, Ph), 7,45 м (6Н, Ph), 7,57 м (3Н, Vz), 8,14 м (2Н, Vz). ^{13}C -ЯМР: 88,0 (CPh_3), 127,5; 127,9; 128,9; 130,0; 133,6 и 143,8 (Ph).

Тригил-2-О-пара-метоксibenзоил-3,4,6-три-О-ацетил- α -D-галактопиранозид (XXXIX) получен в опыте 8. ^1H -ЯМР: 7,0 д (2Н, аром.), 7,2 м (9Н, Ph), 7,45 м (6Н, Ph), 8,1 д (2Н, аром.). ^{13}C -ЯМР: 88,0 (CPh_3), 114,0; 126,4; 127,9; 133,1 и 143,8 (Ph и аром.).

ЛИТЕРАТУРА

1. Kochetkov N. K. // Tetrahedron. 1987. V. 43. № 11. P. 2389–2436.
2. Kochetkov N. K., Betaneli V. I., Ovchinnikov M. V., Backinovskiy L. V. // Tetrahedron. 1981. V. 37. Supplement 9. P. 149–156.
3. Декабрилевич М. О., Чижов О. С. // Биоорган. химия. 1988. Т. 14. № 5. С. 658–663.
4. Бетанели В. И., Кряжевских И. А., Отт А. Я., Кочетков Н. К. // Биоорган. химия. 1988. Т. 14. № 4. С. 664–669.
5. Бетанели В. И., Овчинников М. В., Бакиновский Л. В., Кочетков Н. К. // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1979. № 12. С. 2451–2758.
6. Betaneli V. I., Ott A. Ya., Brukhanova O. V., Kochetkov N. K. // Carbohydr. Res. 1988. V. 179. P. 37–50.
7. Christensen J. E., Goodman L. // Carbohydr. Res. 1968. V. 7. № 4. P. 540–542.
8. Betaneli V. I., Ovchinnikov M. V., Backinovskiy L. V., Kochetkov N. K. // Carbohydr. Res. 1979. V. 76. P. 252–256.
9. Dauben H. J., Jr., Honnen L. R., Harmon K. M. // J. Org. Chem. 1960. V. 25. № 8. P. 1442–1445.
10. Höfle G., Steglich W., Vorbrüggen H. // Angew. Chem. 1978. B. 90. № 8. S. 602–615.
11. Бетанели В. И., Литвак М. М., Бакиновский Л. В., Кочетков Н. К. // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1985. № 5. С. 1172–1177.
12. Kovac P., Sokolovski E., Glauemans C. P. J. // Carbohydr. Res. 1984. V. 128. № 1. P. 101–109.

Поступила в редакцию
19.VII.1988

GLYCOSYLATION OF 3- AND 6-TRITYL ETHERS OF GALACTOPYRANOSIDE WITH 1,2-O-CYANOALKYLIDENE DERIVATIVES OF GALACTOPYRANOSE. SYNTHESIS OF METHYL (1→3)- AND (1→6)-D-GALACTOPYRANOSYL- β -D-GALACTOPYRANOSIDE DERIVATIVES

BETANELI V. I., KRYAZREVSKIKH I. A., OTT A. YA., KOCHETKOV N. K.

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

Reactions between sugar 1,2-O-cyanoalkylidene derivatives and sugar trityl ethers have been investigated. It has been found that glycosylation efficiency and stereoselectivity in the case of secondary trityl ether are affected by the nature of C-2 substituent at the dioxolane ring of 1,2-O-cyanoalkylidene derivative. Electron donor substituent (*p*-methoxybenzylidene derivative) is more efficient and stereoselective (preponderant formation of 1,2-*trans*-disaccharide derivative) than electron acceptor one (*p*-bromobenzylidene derivative). On the other hand, reactions between sugar primary ether and cyanoalkylidene derivatives are independent of the nature of the substituent in the glycosylating agent. In every case 1,2-*trans*-disaccharide derivative was obtained as the only glycoside. The most effective and stereoselective glycosylating agent investigated was *p*-methoxybenzylidene derivative.