



УДК 547.455'569.057

СИНТЕЗ *n*-НИТРОФЕНИЛТИОГЛИКОЗИДОВ
ИЗ 1,2-ТРАНС-ГЛИКОЗИЛФТОРИДОВ

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

Институт биохимии Академии наук АрмССР, Ереван;

*Институт органической химии Академии наук АрмССР, Ереван

Конденсация ацетилированных 1,2-транс-гликозилфторидов с *n*-нитротииофенолом в присутствии эфира трехфтористого бора в среде хлористого метилена протекает быстро и нестереоселективно. Образующиеся аномерные *n*-нитрофенилтиогликозиды удаётся разделить препаративной колоночной хроматографией. Взаимодействие гликозилфторидов с натриевой солью *n*-нитротииофенола в спиртовой среде отличается большей стереоселективностью и лучшими выходами. Таким путем были получены *n*-нитрофенилтиогликозиды α -*D*-маннопиранозы (70%), β -*D*-ксилопиранозы (80%), β -*D*-глюкопиранозы (60%), β -*D*-галактопиранозы (78%), α -*L*-рамнопиранозы (71%) и α -*L*-арабинопиранозы (87%). Структура впервые полученных соединений подтверждена спектроскопией ^{13}C -ЯМР.

Тиогликозиды, оставаясь структурными аналогами О-гликозидов и проявляя лишь немногим большую устойчивость к кислотному гидролизу, не гидролизуются гликозидазами в сколько-нибудь заметной степени [1]. Это свойство дает возможность использовать их в качестве аффинных лигандов для выделения гликозидаз [2, 3], а также, по-видимому, для очистки химерных белков, полученных генно-инженерным способом и имеющих в своем составе аминокислотную последовательность гликозидаз.

Особенно пригодны для указанных целей гликозиды *n*-нитротииофенола. Они хорошо кристаллизуются, легко детектируются с помощью УФ-света, что существенно при проведении ТСХ или ВЭЖХ, аномерные пары нетрудно разделить препаративно, а нитрогруппу гладко восстановить в аминогруппу.

Для синтеза *n*-нитрофенилтиогликозидов используют в основном конденсацию натриевой [4], калиевой [5] или триэтиламониевой соли [6] *n*-нитротииофенола с ацилгликозилбромидами в среде метанола [5], диметилформамида [4] или ацетонитрила [6]. Выход тиогликозидов в значительной степени зависит от природы сахарного остатка, что связано, на наш взгляд, с недостаточной стабильностью ацетилгликозилбромидов некоторых сахаров в сильнощелочной среде, используемой для проведения этого процесса. Кроме того, в случае некоторых ацетилгликозилбромидов [6] возможно образование наряду с тиогликозидами изомерных тииортоэфиров.

Способы синтеза *n*-нитрофенилтиогликозидов, основанные на катализируемой кислотами Льюиса или протонными кислотами конденсации полных ацетатов сахаров с *n*-нитротииофенолом [7, 8], не получили широкого распространения из-за невысокой стереоселективности. Лишь сравнительно недавно появились указания на возможность синтеза β -фенилтиоглюкопиранозидов с выходом 95% и неплохой стереоселективностью (соотношение α : β =1:20) путем взаимодействия β -ацетилглюкопиранозилфторида с тииофенолом в среде хлористого метилена при катализе эфиратом трехфтористого бора [9].

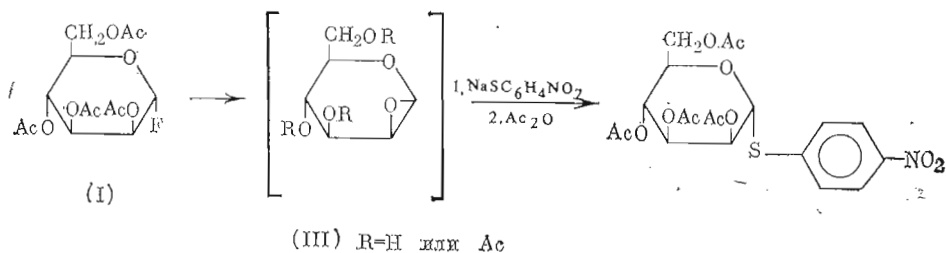
Представляло интерес распространить эту реакцию на случай *n*-нитротииофенола и изучить стереоселективность гликозилирования на примере некоторых других сахаров.

Оказалось, что конденсация ацетилированных 1,2-транс-гликозилфторидов манно-, глюко-, галакто- и рамнопираноз с *n*-нитротииофенолом в

среде хлористого метилена и при действии эфирата трехфтористого бора приводит к смеси аномерных тиогликозидов, причем выходы 1,2-*цис*-тиогликозидов довольно высоки (31% для галактопиранозы, 39% для глюкопиранозы, 25% для маннопиранозы и 26% для рамнопиранозы). Такой неожиданный результат, полученный при переходе от тиофенола [9] к *n*-нитротииофенолу, может быть использован для препаративного получения некоторых труднодоступных 1,2-*цис*-тиогликозидов *n*-нитротииофенола, например не описанного ранее производного β -*L*-рамнопиранозы, поскольку смеси аномерных тиогликозидов легко могут быть разделены хроматографией на колонке (см. «Экспериментальную часть»).

Для разработки синтеза 1,2-*транс*-тиогликозидов производных *n*-нитротииофенола, отличающегося большей стереоселективностью и выходом, целесообразно было изучить, по аналогии с синтезом ароматических *O*-гликозидов [10, 11], конденсацию ацетилированных 1,2-*транс*-гликозилфторидов с *n*-нитротииофенолят-анионом.

При взаимодействии 2,3,4,6-тетра-*O*-ацетил- α -*D*-маннопиранозилфторида (I) с *n*-нитротииофенолятом натрия в метаноле с выходом 70% образуется тиогликозид (II). Наиболее вероятным промежуточным продуктом, способствующим сохранению конфигурации при C-1 в ходе этого синтеза, является, по-видимому, эпоксипроизводное (III).



(III) R=H или Ac

Идея образования промежуточных продуктов типа ангидрида Бригля (III) при щелочной обработке 1,2-*транс*-гликозилфторидов не нова. Она была высказана в работе [12] для объяснения преимущественного образования α -метилманнопиранозида при взаимодействии фторида (I) с метилатом натрия и впоследствии была использована для разработки стереоспецифического синтеза *O*-арилфуранозидов [11].

Синтез *n*-нитрофенилтиопроизводных β -*D*-глюкопиранозы (VI), β -*D*-галактопиранозы (VII), α -*L*-рамнопиранозы (IX), β -*D*-ксилопиранозы (XI) и α -*L*-арабинопиранозы (XIV) также протекает с сохранением конфигурации при C-1 и мало зависит от природы моносахарида.

В отличие от сходной реакции, ведущей к *O*-арилгликозидам [10], здесь нет необходимости использовать большой избыток натриевой соли тиофенола. Из реакционных смесей в случае глюко- и галактопиранозы были выделены α -аномеры *n*-нитрофенилтиогликозидов (V) и (VIII) с выходом 6%. Образование в небольших количествах α -аномеров может быть следствием протекания реакции не только через эпоксипроизводные типа (III), но и посредством нуклеофильного замещения фторид-иона тиофенолят-анионом.

Эта конденсация позволяет с хорошим выходом синтезировать не описанные ранее тиогликозиды α -*L*-рамнопиранозы и α -*L*-арабинопиранозы, а также увеличить выход маннопиранозида (II) с 29 [13] до 70%, а *n*-нитрофенилтиоксилопиранозид (XI) — с 17 [14] до 80%.

Таким образом, ацетилированные 1,2-*транс*-гликозилфториды сахаров могут служить удобными исходными соединениями в синтезе как 1,2-*цис*-, так и 1,2-*транс*-гликопиранозидов *n*-нитротииофенола.

Экспериментальная часть

Исходные гликозилфториды получены по способу [15]. *n*-Нитротииофенол (Aldrich) очищали кристаллизацией из смеси CCl₄ — гексан, т.пл. 75°С. Едкий натр (х.ч.), эфираг трихлористого бора (ч.), метанол

(х.ч.) производства «Союзреактив» использовали без очистки, хлористый метилен (ч.) очищали перегонкой над гидридом кальция. Колоночную хроматографию проводили на носителе Silpearl 20 мкм (ЧССР) в изократическом режиме разделения в системе растворителей бензол — эфир (их соотношение подбиралось эмпирически таким образом, чтобы значения R_f выделяемого соединения были в пределах 0,25—0,30). ТСХ проводили на пластинках Silufol UV-254 (ЧССР), обнаружение — с помощью лампы ДБ-15 и светофильтра УФС-5 в системах растворителей: 30% эфира в бензоле (А) и 20% эфира в бензоле (Б). ^1H - и ^{13}C -ЯМР-спектры снимали на приборе Bruker AM-300 (ФРГ), для ацетилированных производных растворитель — CDCl_3 , для дезацетилированных — дегидропиридин. Химические сдвиги приведены в миллионных долях от тетраметилсилана. Удельное вращение растворов в хлороформе определяли на поляриметре ЕПО-1 (СССР).

n-Нитроглюкофенолят натрия. Растворяли при нагревании 0,40 г (1,00 ммоль) едкого натра в 25 мл 80% этанола. К полученному раствору прибавили 1,55 г (1,00 ммоль) *n*-нитроглюкофенола, нагрели до кипения, профильтровали, упарили досуха, высушили в вакууме. После перекристаллизации из 20 мл 96% этанола получили 1,45 г *n*-нитроглюкофенолята натрия. Точное значение температуры плавления определить не удается, так как препарат разлагается при температуре $>105^\circ\text{C}$. По данным [16], разлагается при температуре $>100^\circ\text{C}$.

n-Нитрофенил-2,3,4,6-тетра-*O*-ацетил-1-тио- α -*D*-маннопиранозид (II) и *n*-нитрофенил-2,3,4,6-тетра-*O*-ацетил-1-тио- β -*D*-маннопиранозид (IV).

а) Раствор 0,35 г (1,00 ммоль) маннопиранозилфторида (I), 0,23 г (1,30 ммоль) *n*-нитроглюкофенолята натрия в 2 мл абс. метанола выдерживали 30 ч при 20°C . Упарили, прибавили смесь уксусный ангидрид — пиридин (5 мл, 5 : 1). Через 3 ч разбавили 50 мл хлороформа, промыли водой (2×20 мл), водным NaHCO_3 (2×20 мл), водой (2×20 мл), упарили и кристаллизацией из 15 мл 96% этанола при охлаждении до 5°C выделили 0,33 г тиогликозида (II), R_f 0,42 (А), т. пл. $145\text{--}146^\circ\text{C}$, $[\alpha]_D^{25} +154^\circ$ (*c* 0,7). Колоночной хроматографией маточного раствора выделили дополнительно 0,01 г тиоманнозида (II) (суммарный выход 70%), β -аномер обнаружить методом ТСХ не удалось. Данные [13]: т. пл. $137\text{--}138^\circ\text{C}$, $[\alpha]_D^{25} +142^\circ$ (хлороформ).

б) К раствору 0,35 г (1,00 ммоль) фторида (I) и 0,20 г (1,29 ммоль) *n*-нитроглюкофенола в 1 мл хлористого метилена прибавляли 0,13 мл (1,06 ммоль) эфирата трехфтористого бора и оставляли при 20°C на 0,5 ч. Добавили 30 мл хлороформа, промыли водой (3×20 мл), упарили. Хроматографией на колонке выделяли 0,24 г (49%) тиоманнопиранозид (II), R_f 0,42 (А), т. пл. $138\text{--}139^\circ\text{C}$, $[\alpha]_D^{25} +151^\circ$ (*c* 0,8) и 0,12 г (25%) тиоманнопиранозид (IV), R_f 0,37 (А), т. пл. $153\text{--}154^\circ\text{C}$, $[\alpha]_D^{25} -115^\circ$ (*c* 0,6). Данные [17]: т. пл. $151\text{--}153^\circ\text{C}$, $[\alpha]_D^{25} -100^\circ$ (хлороформ).

n-Нитрофенил-2,3,4,6-тетра-*O*-ацетил-1-тио- α -*D*-глюкопиранозид (V) и *n*-нитрофенил-2,3,4,6-тетра-*O*-ацетил-1-тио- β -*D*-глюкопиранозид (VI).

а) Раствор 0,35 г (1,00 ммоль) 2,3,4,6-тетра-*O*-ацетил- β -*D*-глюкопиранозилфторида и 0,35 г (1,98 ммоль) *n*-нитроглюкофенолята натрия в 2 мл абс. метанола оставляли при 20°C на 24 ч. После обработки (см. выше) и колоночной хроматографии выделили 0,03 г (6%) тиоглюкозида (V), R_f 0,44 (А), т. пл. $163\text{--}165^\circ\text{C}$, $[\alpha]_D^{25} +252^\circ$ (*c* 0,6) и 0,29 г (60%) тиоглюкозида (VI), R_f 0,37 (А), т. пл. $183\text{--}184^\circ\text{C}$, $[\alpha]_D^{25} -35,7^\circ$ (*c* 1,0). Данные для (V) [17]: т. пл. $159\text{--}162^\circ\text{C}$, $[\alpha]_D^{25} +254^\circ$ (хлороформ), и для (VI) [6]: т. пл. $182\text{--}184^\circ\text{C}$, $[\alpha]_D^{25} -35^\circ$ (хлороформ).

б) К раствору 0,35 г (1,00 ммоль) 2,3,4,6-тетра-*O*-ацетил- β -*D*-глюкопиранозилфторида и 0,20 г (1,29 ммоль) *n*-нитроглюкофенола в 1 мл хлористого метилена прибавили 0,13 мл (1,06 ммоль) эфирата трехфтористого бора и выдержали при 20°C 0,5 ч. Разбавляли 30 мл хлороформа, промыли водой (3×20 мл), упаривали. Колоночной хроматографией выделили 0,19 г (39%) тиоглюкозида (V), R_f 0,44 (А), т. пл. $159\text{--}161^\circ\text{C}$ (из этанола), $[\alpha]_D^{25} -252^\circ$ (*c* 0,6) и 0,12 г (25%) тиоглюкозида (VI), т. пл. $183\text{--}184^\circ\text{C}$, $[\alpha]_D^{25} -32^\circ$ (*c* 0,9), R_f 0,37 (А).

n-Нитрофенил-2,3,4,6-тетра-*O*-ацетил-1-тио-β-*D*-галактопиранозид (VII) и *n*-нитрофенил-2,3,4,6-тетра-*O*-ацетил-1-тио-α-*D*-галактопиранозид (VIII).

а) Раствор 0,35 г (1,00 ммоль) 2,3,4,6-тетра-*O*-ацетил-β-*D*-галактопиранозилфторида и 0,35 г (1,98 ммоль) *n*-нитротииофенолята натрия в 2 мл абс. метанола выдерживали при 20° С 29 ч. После упаривания и ацелирования аналогично соединению (II) из 15 мл 96% этанола выделили кристаллизацией 0,38 г (78%) тиогалактопиранозид (VII), R_f 0,35 (А), т. пл. 157–158° С, $[\alpha]_D -8,3^\circ$ (с 0,8). Данные [6]: т. пл. 155–157° С, $[\alpha]_D -8^\circ$ (хлороформ). Колоночной хроматографией маточного раствора удалось выделить 0,03 г (6%) тиогалактопиранозид (VIII), R_f 0,45 (А), т. пл. 168° С, $[\alpha]_D +300^\circ$ (с 0,6). Данные [18]: т. пл. 168–169° С, $[\alpha]_D +332^\circ$ (хлороформ).

б) К раствору 0,35 г (1,00 ммоль) 2,3,4,6-тетра-*O*-ацетил-β-*D*-галактопиранозилфторида и 0,20 г (1,29 ммоль) *n*-нитротииофенола в 1 мл хлористого метилена прибавляли 0,13 мл (1,06 ммоль) эфирата трехфтористого бора, выдерживали 0,5 ч при 20° С, разбавляли 30 мл хлороформа, промывали водой (3×20 мл), упаривали. Колоночной хроматографией выделяли 0,15 г (31%) тиогалактопиранозид (VIII), R_f 0,45 (А), т. пл. 165–166° С (из этанола), $[\alpha]_D +278^\circ$ (с 1,1). Данные [18]: т. пл. 168–169° С, $[\alpha]_D +332^\circ$ (хлороформ). Выделяли также 0,32 г (64%) тиогалактопиранозид (VII), R_f 0,35 (А), т. пл. 155° С (из этанола), $[\alpha]_D -5^\circ$ (с 0,6). Данные [6]: т. пл. 155–157° С, $[\alpha]_D -8^\circ$ (хлороформ).

n-Нитрофенил-2,3,4-три-*O*-ацетил-1-тио-α-*L*-рамнопиранозид (IX) и *n*-нитрофенил-2,3,4-три-*O*-ацетил-1-тио-β-*L*-рамнопиранозид (X). а) Раствор 0,29 г (0,99 ммоль) 2,3,4-три-*O*-ацетил-α-*L*-рамнопиранозилфторида и 0,23 г (1,30 ммоль) *n*-нитротииофенолята натрия в 2 мл 96% этанола выдерживали 4 ч при 20° С. Упаривали досуха, ацелировали смесью уксусный ангидрид – пиридин аналогично синтезу (II). После кристаллизации из 15 мл этанола выделили 0,30 г (70,6%) тиорамнопиранозид (IX), R_f 0,54 (Б), т. пл. 143–144° С, $[\alpha]_D -140^\circ$ (с 0,6). ¹H-ЯМР: 5,63 уш. с (1H, H-1), 5,46 дд (1H, $J_{1,2}$, 2,3 Гц, H-2), 5,24 дд (1H, $J_{3,4}$, 10,5, $J_{2,3}$, 3 Гц, H-3), 5,16 пт (1H, H-4), 4,24 м (1H, $J_{5,6}$, 7,5 Гц, H-5), 1,25 д (3H, $J_{5,6}$, 7,5 Гц, H-6), 2,08 с, 2,00 с, 2,18 с (3H каждый, Ac), 7,55 д (2H, аром.), 8,12 д (2H, аром.). ¹³C-ЯМР: 84,1 (C-1); 71,0 (C-2); 69,3 (C-3); 70,8 (C-4); 68,5 (C-5); 17,4 (C-6); 124,1; 129,3; 143,3; 146,5 (сигналы атомов агликона); 169,9 (CH₃CO); ТСХ-анализ маточного раствора после кристаллизации соединения (IX) не показал наличия соединения (X).

б) К раствору 0,29 г (0,99 ммоль) 2,3,4-три-*O*-ацетил-α-*L*-рамнопиранозилфторида и 0,20 г (1,29 ммоль) *n*-нитротииофенола в 1 мл хлористого метилена прибавляли 0,13 мл (1,06 ммоль) эфирата трехфтористого бора. Через 0,5 ч обрабатывали аналогично соединению (IV) и колоночной хроматографией выделили 0,11 г (26%) тиорамнопиранозид (X), R_f 0,50 (Б), т. пл. 165–166° С, $[\alpha]_D +94,0^\circ$ (с 0,8). ¹H-ЯМР: 5,12 шс (1H, H-1), 5,63 д (1H, $J_{2,3}$, 3,5 Гц, H-2), 5,04 дд (1H, $J_{3,3}$, 3,5, $J_{3,4}$, 10,5 Гц, H-3), 5,12 м (1H, H-4), 3,67 м (1H, $J_{5,6}$, 6,5 Гц, H-5), 1,32 д (3H, $J_{5,6}$, 6,5 Гц, H-6), 1,96 с, 2,04 с, 2,18 с (3H каждый, Ac), 7,51 д (2H, аром.), 8,11 д (2H, аром.). ¹³C-ЯМР: 83,5 (C-1); 70,7 (C-2); 70,0 (C-3); 71,6 (C-4); 75,2 (C-5); 17,8 (C-6); 124,0; 129,5; 143,4; 146,7 (сигналы атомов агликона); 169,7; 168,9 (CH₃CO); 20,5 (CH₃CO). Кроме того, был выделен тиорамнопиранозид (IX) – 0,16 г (38%), R_f 0,54 (Б), т. пл. 143–144° С, $[\alpha]_D -140^\circ$ (с 0,6). Данные ¹³C-ЯМР-спектра приведены выше.

n-Нитрофенил-2,3,4-три-*O*-ацетил-1-тио-β-*D*-ксилопиранозид (XI). Раствор 0,28 г (1,01 ммоль) 2,3,4-три-*O*-ацетил-β-*D*-ксилопиранозилфторида и 0,23 г (1,30 ммоль) *n*-нитротииофенолята натрия в 2 мл 96% этанола выдерживали при 20° С 6 ч. После упаривания, ацелирования и обработки аналогично соединению (II) колоночной хроматографией выделили 0,33 г (80%) производного (XI), R_f 0,40 (Б), т. пл. 156–157° С (из этанола), $[\alpha]_D -73^\circ$ (с 1,1). ¹H-ЯМР: 5,03 д (1H, $J_{1,2}$, 7,5 Гц, H-1), 5,25 пт (1H, $J_{1,2}$, 7,0 Гц, H-2), 5,17 дд (1H, $J_{3,4}$, 3,5, $J_{2,3}$, 8,0 Гц, H-3), 5,32 м (1H, H-4), 4,18 дд (1H, $J_{4,5}$, 5,0, $J_{5,5}$, 12,5 Гц, H-5), 3,76 дд (1H, $J_{4,5}$, 2,5, $J_{5,5}$, 12,5 Гц, H-5), 2,08 с, 2,09 с, 2,11 с (3H каждый, Ac), 7,09 д (2H, аром.),

8,13 д (2Н, аром.). Данные [14]: т.пл. 158–163° С, $[\alpha]_D -76,5^\circ$ (хлороформ).

n-Нитрофенил-2,3,4-три-*O*-ацетил-1-тио- α -*L*-арабинопиранозид (XII). Раствор 0,28 г (1,01 ммоль) 2,3,4-три-*O*-ацетил- α -*L*-арабинопиранозилфторида и 0,23 г (1,30 ммоль) *n*-нитрогидрофенолята натрия в 2 мл 96% этанола выдерживали при 20° С 6 ч. После упаривания, ацетилирования и обработки как для соединения (II) производное (XII) выделяли хроматографией на колонке. Получили 0,36 г (87%) соединения (XII), *R*_f 0,37 (Б), т.пл. 144–145° С (из этанола), $[\alpha]_D -25,5^\circ$ (*c* 0,7). ¹³С-ЯМР: 84,9 (С-1); 68,5 (С-2); 69,9 (С-3); 67,1 (С-4); 64,8 (С-5); 123,9; 130,2; 143,4; 146,8 (сигналы С-атомов агликона); 169,2; 169,6; 169,9 (СН₃СО); 20,6; 20,7; 20,8 (СН₃СО).

n-Нитрофенил-1-тио- α -*L*-рамнопиранозид (XIII). При умеренном нагревании растворили в 6 мл абс. метанола 0,17 г триацетата (IX). Охладили до 20° С и прибавили 2 капли 1 М метилата натрия в абс. метаноле. Через 1 ч нейтрализовали катионитом КРС-2П, отфильтровали, упарили. Кристаллизацией из смеси ацетон–гексан выделили 0,11 г (89%) тиорамнопиранозида (XIII), т.пл. 158–160° С, $[\alpha]_D -300^\circ$ (*c* 0,5, метанол). ¹Н-ЯМР: 6,23 д (1Н, *J*_{1,2} 1,5 Гц, Н-1), 4,70 дд (1Н, *J*_{2,3} 3,0 Гц, Н-2), 4,38 м (1Н, *J*_{3,4} 9,0 Гц, *J*_{2,3} 3,0 Гц, Н-3), 4,31 пт (1Н, *J*_{3,4} 9,0 Гц, Н-4), 4,44 м (1Н, Н-5), 1,61 д (3Н, *J*_{5,6} 7,5 Гц, Н-6), 7,68 д (2Н, аром.), 8,12 д (2Н, аром.). ¹³С-ЯМР: 88,2 (С-1); 73,4 (С-2); 73,3 (С-3); 73,8 (С-4); 71,7 (С-5); 18,3 (С-6); 124,1; 129,0; 146,1; 146,3 (сигналы С-атомов агликона).

n-Нитрофенил-1-тио- α -*L*-арабинопиранозид (XIV). Аналогично соединению (XIII) из 0,20 г триацетата (XII) получили 0,125 г (90%) тиоарабинопиранозида (XIV); т.пл. 196–197° С (из этанола), $[\alpha]_D -113^\circ$ (*c* 0,4, метанол).

ЛИТЕРАТУРА

1. Holme K. R., Hall L. D., Armstrong C. R., Withers S. G. // Carbohydr. Res. 1988. V. 173. № 2. P. 285–291.
2. Туркова Я. Аффинная хроматография. М.: Мир, 1980. С. 71, 306–309.
3. Артюков А. А., Молодцов Н. В. // Биоорган. химия. 1975. Т. 1. № 11. С. 1577–1582.
4. Matta K. L., Girotko R. N., Barlow J. J. // Carbohydr. Res. 1975. V. 43. № 1. P. 101–109.
5. Shah R. H., Bahl O. P. // Carbohydr. Res. 1978. V. 65. № 1. P. 153–158.
6. Tsvetkov Y. E., Vyramova N. E., Backinowsky L. V. // Carbohydr. Res. 1983. V. 115. P. 254–258.
7. Chawla M. L., Bahl O. P. // Carbohydr. Res. 1974. V. 32. № 1. P. 25–29.
8. Ferrier R. J., Furneaux R. H. // Carbohydr. Res. 1976. V. 52. P. 63–68.
9. Nicolaou K. C., Chucholowski A., Dolle R. E., Randall J. L. // J. Chem. Soc. Chem. Commun. 1984. P. 1155–1156.
10. Возный Я. В., Каличева И. С., Галоян А. А. // Биоорган. химия. 1982. Т. 8. № 10. С. 1388–1391.
11. Возный Я. В., Каличева И. С., Галоян А. А. // Биоорган. химия. 1985. Т. 11. № 7. С. 970–972.
12. Micheel F., Borrmann D. // Chem. Ber. 1960. B. 93. № 5. S. 1143–1147.
13. Shah R. H., Bahl O. P. // Carbohydr. Res. 1974. V. 32. № 1. P. 15–23.
14. Marshall P. J., Sinnott M. L., Smith P. J., Widdows D. // J. Chem. Soc. Perkin Trans I. 1981. № 2. P. 366–376.
15. Возный Я. В., Каличева И. С., Галоян А. А. // Биоорган. химия. 1981. Т. 7. № 3. С. 406–409.
16. Waldron W. R., Reid E. E. // J. Amer. Chem. Soc. 1923. V. 45. № 10. P. 2399–2417.
17. Blanc-Muesser M., Defaye J., Driguez H. // Tetrahedron Lett. 1976. № 47. P. 4307–4310.
18. Apparu M., Blanc-Muesser M., Defaye J., Driguez H. // Can. J. Chem. 1981. V. 59. № 2. P. 314–320.

Поступила в редакцию
18.V.1988
После доработки
2.IX.1988

SYNTHESIS OF *p*-NITROPHENYL 1-THIOGLYCOSIDES
FROM 1,2-*TRANS*-GLYCOSYL FLUORIDES

VOZNYI Ya. V., KALICHEVA I. S., GALOYAN A. A., MAMYAN S. S.*

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

**Institute of Organic Chemistry, Academy of Sciences
of the Armenian SSR, Yerevan*

Acetylated 1,2-*trans*-glycosyl fluorides are proposed as starting material in the preparation of *p*-nitrophenyl 1-thioglycosides. Condensation of the glycosyl fluorides with 4-nitrothiophenol leads nonstereoselectively to diastereoisomeric thioglycosides, which may be easily separated by column chromatography. Similar reaction with sodium 4-nitrothiophenolate in alcohol proceeds with better yields and higher stereoselectivity. Using this approach, *p*-nitrophenyl 1-thioglycosides of α -*D*-mannopyranose (70%), β -*D*-xylopyranose (80%), β -*D*-glucopyranose (60%), β -*D*-galactopyranose (78%), α -*L*-rhamnopyranose (71%) and α -*L*-arabinopyranose (87%) were prepared. Their structure was confirmed by ^{13}C NMR spectroscopy.