



УДК 547.458.22.057

© 1990 г.

ДЕТРИТИЛИРОВАНИЕ-АЦИЛИРОВАНИЕ КАК ПОБОЧНАЯ РЕАКЦИЯ ПРИ ГЛИКОЗИЛИРОВАНИИ ТРИТИЛОВЫХ ЭФИРОВ 1,2-О-ЦИАНОЭТИЛИДЕНОВЫМИ ПРОИЗВОДНЫМИ САХАРОВ. ВЛИЯНИЕ РАСТВОРИТЕЛЯ

Цветков Ю. Е., Китов П. И., Бакиновский Л. В., Кочетков Н. К.

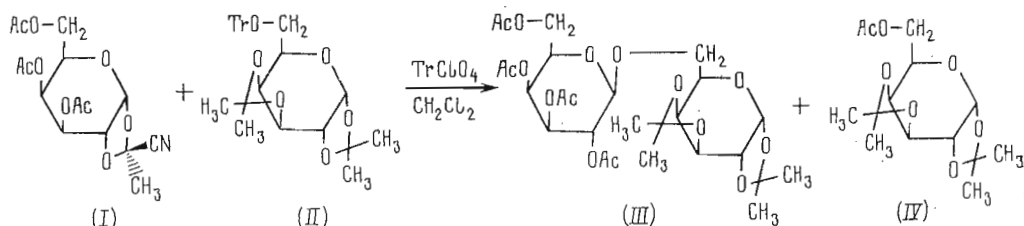
Институт органической химии им. Н. Д. Зелинского Академии наук СССР, Москва

Побочным продуктом гликозилирования 1,2:3,4-ди-О-изопропилиден-6-О-тритил- α -D-галактопиранозы 3,4,6-три-О-ацетил-1,2-О-(1-цианоалкилиден)- α -D-галактопиранозой в присутствии TrClO_4 является 6-О-ацильное производное 1,2:3,4-ди-О-изопропилиден- α -D-галактопиранозы. Увеличение полярности растворителя снижает долю этого продукта в пользу дисахарида. Обсуждается возможный механизм побочной реакции детритилирования-ацилирования.

Полисахариды, образующиеся при поликонденсации О-тритилированных цианоэтилиденных производных сахаров как мономеров [1], за некоторым исключением, имеют сравнительно невысокие степени полимеризации. Продукт поликонденсации обычно не содержит О-тритильных групп [2], что позволяет говорить о реакциях обрыва, протекающих по крайней мере на невозстанавливаемом конце цепи растущего полисахарида. Частичное детритилирование наблюдалось и при поликонденсации указанных мономеров в присутствии тритилового эфира-терминатора [3]. В настоящей работе предпринята попытка исследовать один из процессов, приводящих к «гибели» невозстанавливаемого конца растущей цепи полисахарида.

Поскольку в спектрах полимерного продукта обычно невозможно обнаружить сигналы функциональных групп на концах полисахарида, о реакциях обрыва цепи можно, вероятно, судить по побочным продуктам гликозидного синтеза. При гликозилировании 1,2:3,4-ди-О-изопропилиден-6-О-тритил- α -D-галактопиранозы (II) цианоэтилиденным производным (I) среди продуктов реакции наряду с ожидаемым дисахаридом (III) была выделена 6-О-ацетил-1,2:3,4-ди-О-изопропилиден- α -D-галактопираноза (IV) (схема 1).

Схема 1



Замещение О-тритильной группы на сложноеэфирную (детритилирование-ацилирование) было отмечено также при конденсации тритиловых эфиров с цианоэтилиденными и цианобензилиденными производными сахаров [4]. В синтезе дисахаридов эта реакция может лишь понизить выход дисахарида, тогда как при поликонденсации она приводит к прекращению роста полисахаридной цепи, по крайней мере на невозстанавливаемом

Результаты гликозирования тритилового эфира (II) цианоэтилиденным производным (I) при 20° С в различных растворителях

Растворитель	Выход, %		Остаток (II), %	Соотношение (IV) : (III)
	(III)	(IV)		
CH ₂ Cl ₂	74	7,6	23	0,103
C ₂ H ₄ Cl ₂	83	5,3	17	0,064
MeNO ₂	87	2,2	16	0,025
MeCN	80	0,92	24	0,012

Таблица 2

Результаты гликозирования тритилового эфира (II) цианоэтилиденным производным (I) в ацетонитриле при различных температурах

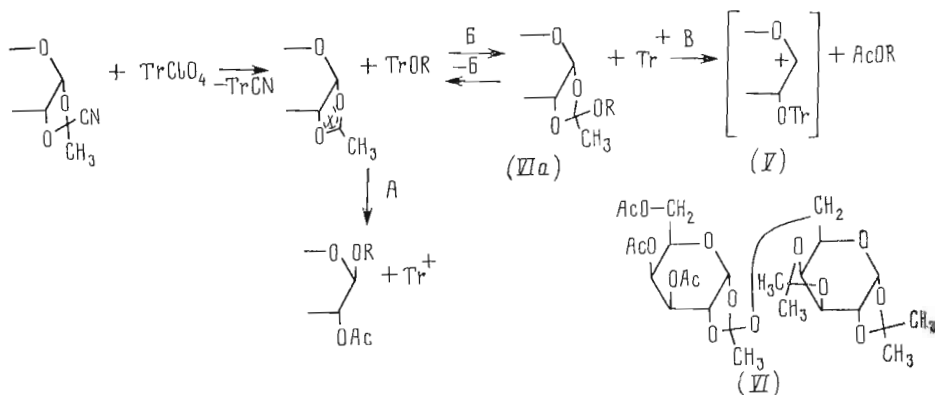
Температура, °С	Время реакции	Выход, %		Остаток (II), %	Соотношение (IV) : (III)
		(III)	(IV)		
+40	2 ч	90	0,93	14	0,010
+20	5 ч	80	0,92	24	0,012
+5	65 ч	90	1,5	13	0,017
-13	30 дней	97	2,76	5	0,028

конце. Поэтому большой интерес представляет изучить, как влияют условия проведения конденсации на эту побочную реакцию.

С целью выяснения этого вопроса мы провели конденсацию цианоэтилиденного производного (I) с тритиловым эфиром (II) (молярное соотношение 1:1,05) в присутствии 0,1 экв. перхлората трифенилметилия в различных растворителях (табл. 1) и при разных температурах (табл. 2). Количества образующихся дисахарида (III), ацетата (IV) и остатка исходного тритилового эфира (II) оценивали по данным ГЖХ.

Оказалось (табл. 1), что увеличение полярности растворителя существенно подавляет побочную реакцию детритилирования-ацилирования. Повышение температуры также несколько изменяет соотношение (IV):(III) в пользу дисахарида (III). Следует отметить, что попытка проведения тритил-цианоэтилиденной конденсации в ацетонитриле, предпринятая в работе [5], не дала положительных результатов, в то время как для взятых нами гликозил-донора (I) и гликозил-акцептора (II) ацетонитрил является оптимальным растворителем. Реакцию детритилирования-ацилирования в рассматриваемом здесь случае можно, по-видимому, объяснить, предположив промежуточное образование ортоэфира по схеме 2.

Схема 2



Под действием перхлората трифенилметилия цианоэтилиденное производное превращается в амбидентный диоксолениевый ион. Его реакция с тритиловым эфиром приводит к образованию целевого 1,2-*транс*-гликозида (реакция А) (предполагается также, что образование гликозида идет по синхронному механизму [6]) либо в результате атаки по месту наименьшей электронной плотности [7] к ортоэфире типа (VIa) (реакция Б). Последняя реакция обратима, и ортоэфир (VIa) может превращаться при атаке катионом трифенилметилия по экзоциклическому атому кислорода в диоксолениевый ион и тритиловый эфир (реакция -Б) и далее по реакции А между ними в гликозид. Однако для ортоэфира возможна также атака электрофилом и по атому кислорода диоксоланового цикла при С-2, которая по реакции В приводит к образованию ацетата гликозил-акцептора (ROAc) и гликозил-катиона типа (V). Это и есть детритилирование-ацилирование. Электрофильной атакой по этому атому кислорода катионом H⁺ (протонированием О-2 в ортоэфире) объясняется образование алкилацетата и гликозидов с гидроксильной группой при С-2 при кислотнокатализируемой изомеризации алкилортоацетатов сахаров [8]. Дальнейшую судьбу катиона (V) достаточно трудно проследить, хотя, вероятно, возникновением интермедиата подобного типа можно объяснить образование гликозидов со свободной гидроксильной группой при С-2 в реакциях гликозилирования спиртов [9].

Зарегистрировать ортоэфир в условиях гликозилирования тритиловых эфиров цианоалкилиденными производными сахаров до сих пор не удалось. Проведенная нами серия экспериментов по изомеризации дисахаридного ортоэфира (VI) (табл. 3) может служить косвенным подтверждением промежуточного образования ортоэфиров в этих условиях. Изомеризация дисахаридного ортоэфира (VI), полученного по методу [10], проводилась в тех же условиях, что и реакция гликозилирования, и привела к тем же самым продуктам. Увеличение полярности растворителя изменяет соотношение (IV):(III) в пользу (III), т. е. в том же направлении, что и при реакции гликозилирования. Кроме того, в опыте 3 методами ТСХ и ГЯРХ зарегистрировано образование тритилового эфира (II), что подтверждает справедливость схемы 2, по крайней мере в той ее части, где генерирование диоксолениевого иона происходит в результате атаки тритил-катиона по экзоциклическому атому кислорода ортоэфира (реакция -Б).

Влияние растворителя на соотношение продуктов (III) и (IV) можно объяснить следующим образом. Рассмотрим влияние полярности растворителя на стабилизацию интермедиатов и переходных состояний, участвующих в превращениях, изображенных на схеме 2. Полярный растворитель снижает энергию карбокатионов и полярных переходных состояний. Энергию тритил-катиона можно не учитывать, поскольку, как видно из результата опыта 2 (табл. 3), даже внутренняя стабилизация трифенилметилия метоксильной группой существенно не влияет на соотношение конечных продуктов изомеризации ортоэфира (VI). Таким образом, необходимо учитывать только стабилизацию диоксолениевого иона и переходных состояний реакций А, Б (-Б) и В. При увеличении полярности растворителя понижается энергия диоксолениевого иона, однако это не приведет к существенному изменению констант скоростей реакций А и Б, поскольку одновременно понижается энергия соответствующих переходных состояний. Наоборот, скорости реакций -Б и В должны несколько возрасти за счет снижения энергии соответствующих переходных состояний, не сопровождающегося изменением энергии неполярного ортоэфира.

Соотношение конечных продуктов как гликозилирования, так и изомеризации зависит не только от соотношения констант скоростей реакций А и В, но и от положения равновесия между диоксолениевым ионом и ортоэфиром и от скорости установления этого равновесия. Таким образом, несмотря на то что при увеличении полярности растворителя соотношение констант скоростей реакций А и В должно измениться в пользу реакции В, равновесие диоксолениевый ион — ортоэфир сдвигается в сторону иона и одновременно ускоряется процесс достижения этого равновесия. Последние два фактора, очевидно, компенсируют действие первого и при-

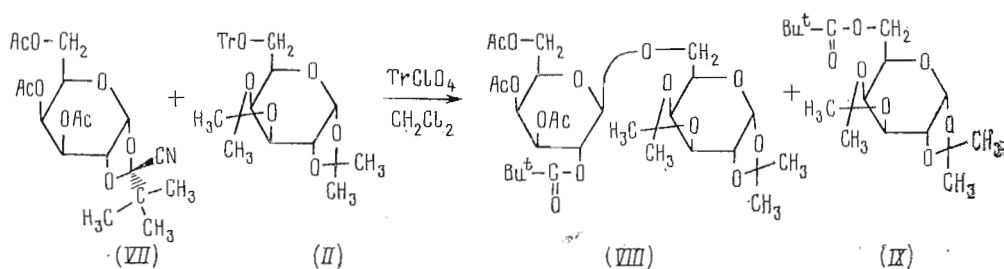
Изомеризация ортоэфира (VI) в дисахарид (III)

Номер опыта	Растворитель	Катализатор	Выход, %			Соотношение (IV) : (III)
			(III)	(IV)	(II)	
1	CH ₂ Cl ₂	TrClO ₄	77	9,1	—	0,12
2	CH ₂ Cl ₂	<i>n</i> -MeOC ₆ H ₄ Ph ₂ CClO ₄	84	9,3	—	0,11
3	MeCN	TrClO ₄	85	3,0	3,6	0,035

водят к желаемому эффекту: снижают степень протекания реакции детритилирования-ацилирования.

Таким образом, увеличение стабильности диоксолениевого иона за счет сольватации полярным растворителем приводит к существенному подавлению побочного процесса детритилирования-ацилирования. Очевидно, стабилизации диоксолениевого иона можно добиться также заменой метильной группы при С-2 диоксоланового цикла на более электронодонорную, например на *трет*-бутильную. Эта группа снижает энергию иона за счет положительного индуктивного эффекта, а также несколько затрудняет электрофильную атаку по эндоциклическим атомам кислорода в ортоэфире. Нами было проведено гликозилирование тритилового эфира (II) соединением (VII) в хлористом метиле (схема 3). Наряду с дисахаридом (VIII) методом ГЯХ зарегистрирован пивалоилированный гликозил-акцептор (IX) (сравнение с заведомым образцом). Выходы (VIII) и (IX) составили 79 и 0,78% соответственно.

Схема 3



В пользу существенной роли стабилизации диоксолениевого иона свидетельствуют результаты гликозилирования тритиловых эфиров цианобензилиденновыми производными сахаров, при котором соотношение ацилированный гликозил-акцептор : дисахарид уменьшается примерно в 10 раз по сравнению с гликозилированием цианоэтилиденновым производным [4].

Для изученной нами реакции между гликозил-донором (I) и гликозил-акцептором (II) реакция детритилирования-ацилирования является если не единственным, то, вероятно, главным побочным процессом, в результате которого дезактивируется гликозил-акцептор. Предложенные пути подавления этого процесса могут оказаться полезными для совершенствования метода поликонденсации *O*-тритилированных цианоэтилиденных производных сахаров.

Экспериментальная часть

Температуры плавления определяли на столике Кофлера. Оптические вращения измеряли в хлороформе на поляриметре Jasco DIP-360 при 25° С. Спектры ¹H- и ¹³C-ЯМР снимали на приборах Bruker WM-250 и Bruker AM-300 в CDCl₃. Приведены химические сдвиги (δ, м.д.) относительно тетраметилсилана и константы спин-спинового взаимодействия (*J*, Гц).

Колоночную хроматографию выполняли на силикагеле L 40/100 мкм (ЧССР) и на нейтральной Al_2O_3 с использованием градиентного элюирования от бензола к этилацетату. ТСХ проводили на пластинках Kieselgel 60 (Merck) в системе бензол — этилацетат (3:1), вещества обнаруживали опрыскиванием 70% H_2SO_4 с последующим нагреванием при $150^\circ C$. ГЖХ-анализ проводили на приборе Hewlett Packard 5890 на капиллярной колонке Ultra-1. Условия анализа: начальная температура $180^\circ C$, затем нагрев со скоростью $10^\circ/мин$ до $290^\circ C$, затем изотерма $290^\circ C$. Хлористый метилен промывали конц. H_2SO_4 , водой, сушили $CaCl_2$, перегоняли над P_2O_5 , затем над CaH_2 . Аналогично готовили 1,2-дихлорэтан. Нитрометан перегоняли над мочевиной (при 100 мм рт. ст.), над P_2O_5 , затем над CaH_2 . Ацетонитрил дважды перегоняли над P_2O_5 , затем над CaH_2 . Бензол перегоняли над натрием, затем над CaH_2 . Непосредственно перед применением каждый из растворителей дважды перегоняли над CaH_2 при 10^{-3} мм рт. ст. Перхлорат трифенилметилина получали по методике [6], n - $MeOC_6H_4Ph_2CClO_4$ — по аналогичной методике из n - $MeOC_6H_4Ph_2COH$.

1,2:3,4-Ди-О-изопропилиден-6-О-тригил- α -D-галактопираноза (II), т. пл. $113^\circ C$ (метанол), $[\alpha]_D -64^\circ$ (с 0,9, $CHCl_3$). [11]: т. пл. $80-82^\circ C$ (лигроиин), $[\alpha]_D -58,4^\circ$ (с 1,027, $CHCl_3$). Найдено, %: C 74,02; H 6,81. $C_{31}H_{34}O_6$. Вычислено, %: C 74,08; H 6,82.

3,4,6-Три-О-ацетил-1,2-О-(1-экзо-цианоэтилиден)- α -D-галактопиранозу (I) получали по методике [12], $[\alpha]_D +92^\circ$ (с 1,5, $CHCl_3$). *3,4,6-Три-О-ацетил-1,2-О-(2,2-диметил-1-цианопропилиден)- α -D-галактозу (VII)* получали по методике [13], $[\alpha]_D +75^\circ$ (с 1,3, $CHCl_3$). При анализе методом ГЖХ в качестве стандартов использовали 6-О-(тетра-О-ацетил- β -D-глюкопиранозил)-1,2:3,4-О-изопропилиден- α -D-галактопиранозу (X) (т. пл. $140^\circ C$ (этанол), $[\alpha]_D -53^\circ$ (с 0,35, $CHCl_3$). [14]: т. пл. $140-142^\circ$ (этанол), $[\alpha]_D -54,5^\circ$) и 3-О-ацетил-1,2:5,6-ди-О-изопропилиден- α -D-глюкофуранозу (XI) ($[\alpha]_D -36,5^\circ$ (с 2,6, $CHCl_3$). [15]: $[\alpha]_D -36,9^\circ$, $CHCl_3$).

1,2-О-[1-(6-Дезокси-1,2:3,4-ди-О-изопропилиден- α -D-галактопираноз-6-ил)оксиэтилиден]-3,4,6-три-О-ацетил- α -D-галактопираноза (VI). К раствору 1,85 г (4,5 ммоль) 2,3,4,6-тетра-О-ацетил- α -D-галактопиранозилбромида в 4 мл нитрометана прибавляли 0,95 г (3,4 ммоль) 1,2:3,4-ди-О-изопропилиден- α -D-галактопиранозы и 4,5 мл (27 ммоль) 2,6-лутидина и оставляли при $20^\circ C$. Через 24 ч к смеси прибавляли 200 мл хлороформа и промывали водой (3×100 мл). Органический слой концентрировали, остаток хроматографировали на Al_2O_3 (элюенты содержали 1% по объему триэтиламина) и выделяли 1,41 г ортоэфира (VI). Выход 68%, $[\alpha]_D +17,6^\circ$ (с 0,45, $CHCl_3$), R_f 0,52. Спектр 1H -ЯМР*: 1,30с, 1,31с, 1,36с, 1,53с, 1,69с ($5 \times 3H$, $5CH_3$ -C), 2,03с, 2,04с, 2,10с ($3 \times 3H$, CH_3CO), 5,52д (1H, $J_{1,5}$, H-1), 4,30дд (1H, $J_{2,3}$ 2,5, H-2), 4,60дд (1H, $J_{3,4}$ 8, H-3), 4,24дд (1H, $J_{4,5}$ 2, H-4), 3,92д (1H, $J_{5,6}$, H-5), 3,63дд (1H, $J_{6a,6b}$ 10, H-6a), 3,72дд (1H, H-6b), 5,83д (1H, $J_{1',2'}$ 5, H-1'), 4,34дд (1H, $J_{2',3'}$ 6,5, H-2'), 5,05дд (1H, $J_{3',4'}$ 3,5, H-3'), 5,42дд (1H, $J_{4',5'}$ 2,5, H-4'), 4,30тд (1H, $J_{5',6'a}$ = $J_{5',6'b}$ 6, H-5'), 4,09дд (1H, $J_{6'a,6'b}$ 11, H-6'a), 4,16дд (1H, H-6'b).

1,2:3,4-Ди-О-изопропилиден-6-О-пивалоил- α -D-галактопираноза (IX). К раствору 0,6 г (2,2 ммоль) 1,2:3,4-ди-О-изопропилиден- α -D-галактопиранозы в 1 мл пиридина прибавляли 0,4 мл пивалоилхлорида. Через 30 мин прибавляли 1 мл воды и 100 мл хлороформа, промывали водой, насыщенным раствором $NaHCO_3$ (3×100 мл), водой, концентрировали и остаток очищали с помощью хроматографии на силикагеле. Выход 0,7 г (92%), т. пл. $92^\circ C$ (метанол — вода), $[\alpha]_D -29,5^\circ$ (с 1,3, $CHCl_3$), R_f 0,83. Спектр 1H -ЯМР: 1,22с (9H, $(CH_3)_3CCO$), 1,33с, 1,34с, 1,46с, 1,50с ($4 \times 3H$, $2(CH_3)_2$ -C), 5,53д (1H, $J_{1,2}$ 5, H-1), 4,32дд (1H, $J_{2,3}$ 2,5, H-2), 4,62дд (1H, $J_{3,4}$ 8, H-3), 4,23дд (1H, $J_{4,5}$ 2, H-4), 4,00ддд (1H, $J_{5,6a}$ 4, $J_{5,6b}$ 8, H-5), 4,36дд (1H, $J_{6a,6b}$ 11,5, H-6a), 4,12дд (1H, H-6b). Спектр ^{13}C -ЯМР: 96,4 (C-1), 70,84 (C-2), 70,63 (C-3), 72,24 (C-4), 66,31 (C-5), 63,37 (C-6), 24,5; 25,08; 26,03 $\times 2$ ($2(CH_3)_2C$), 27,25 ($(CH_3)_3CCO$), 109,71; 108,8 ($2C(CH_3)_2$).

Типовая методика гликозилирования. В один отвод Y-образной ампу-

* Цифры со штрихом относятся к атомам ацетилизованного остатка галактозы

лы помещали раствор 105,5 мг (0,21 ммоль) гликозил-акцептора (II) и 71,5 мг (0,2 ммоль) гликозил-донора (I) или 79,9 мг (0,2 ммоль) гликозил-донора (IX) в 2 мл сухого бензола, в другой отвод — раствор 6,8 мг (0,02 ммоль) перхлората трифенилметидия в 0,5 мл MeNO₂. Растворы лиофилизировали, затем реагенты высушивали двукратной лиофилизацией из бензола при 10⁻³ мм рт. ст., затем перегоняли в реакционный сосуд 0,5 мл сухого растворителя (CH₂Cl₂, C₂H₄Cl₂, MeNO₂ или MeCN) и заполняли сосуд сухим аргоном. Реагенты и катализатор смешивали и оставляли при комнатной температуре на 5 ч. Затем в реакционную смесь прибавляли каплю пиридина, 50 мл хлороформа и либо анализировали с помощью ГЖХ, либо промывали водой (2×50 мл), концентрировали и выделяли продукты с помощью хроматографии на силикагеле.

Анализ с помощью ГЖХ. К хлороформному раствору продуктов гликозилирования прибавляли аликвоту из заранее приготовленного раствора смеси стандартов (X) и (XI) (весовое соотношение (X) — (XI) = 10:1) в хлороформе, промывали водой (2×50 мл), концентрировали и исследовали с помощью ГЖХ. Количество ацетата (IV) или пивалоата (IX) гликозил-акцептора оценивали по соотношению площадей пиков (IV) или (IX) и стандарта (XI). Количество дисахарида (III) или (VIII) и остатка тритилового эфира (II) оценивали по соотношению площадей пиков (III), (VIII) или (II) и стандарта (X). Времена выхода пиков указанных соединений (мин): (IV) — 4,9, (IX) — 6,3, (XI) — 4,6, (III) — 16,8, (VIII) — 18,8, (II) — 19,8, (X) — 17,1.

6-O-(2,3,4,6-Тетра-О-ацетил-β-D-галактопиранозил)-1,2:3,4-ди-O-изопропилиден-α-D-галактопираноза (III) выделена в опыте по гликозилированию тритилового эфира (II) соединением (I) в хлористом метиле. Выход 74%, т. пл. 120° С (метанол), [α]_D -46° (с 0,8, CHCl₃), R_f 0,48. [16]: т. пл. 101–102° С (метанол — вода), [α]_D -44,7°. Найдено, %: С 52,89; Н 6,49. C₂₆H₃₈O₁₅. Вычислено, %: С 52,87; Н 6,48. Спектр ¹³С-ЯМР: 96,36 (С-1), 70,98 (С-2), 70,73 (С-3), 71,44 (С-4), 68,78 (С-5), 67,22 (С-6), 102,18 (С-1'), 69,76 (С-2'), 70,60 (С-3'), 68,01 (С-4'), 70,73 (С-5'), 61,34 (С-6'), 109,57; 108,82 (2C(CH₃)₂), 26,16; 26,06; 25,16; 24,41 (2C(CH₃)₂), 20,88; 20,75 (CH₃CO) (ср. [17]).

6-O-Ацетил-1,2:3,4-ди-O-изопропилиден-α-D-галактопираноза (IV) выделена в опыте по гликозилированию тритилового эфира (II) соединением (I) в хлористом метиле. Выход 7,6%, т. пл. 110° С (метанол), [α]_D -47,5° (с 0,6, CHCl₃), R_f 0,72. [11]: т. пл. 109–110° С (метанол), [α]_D -47,2° (CHCl₃). Спектр ¹H-ЯМР: 1,35×2, 1,45с, 1,54с (12H, 2C(CH₃)₂), 2,10с (3H, CH₃CO), 5,55д (1H, J_{1,2} 5,5, H-1), 4,25дд (1H, J_{2,3} 2,5, H-2), 4,63дд (1H, J_{3,4} 8, H-3), 4,25дд (1H, J_{4,5} 1,5, H-4), 4,03ддд (1H, J_{5,6a} 5, J_{5,6b} 7,5, H-5), 4,30дд (1H J_{6a,6b} 11,5, H-6a), 4,20дд (1H, H-6b). Спектр ¹³С-ЯМР: 96,43 (С-1), 70,80 (С-2), 70,57 (С-3), 71,18 (С-4), 66,06 (С-5), 63,57 (С-6), 109,76; 108,9 (2C(CH₃)₂), 26,05×2; 25,03; 24,58 (2C(CH₃)₂), 20,98 (CH₃CO).

6-O-(3, 4, 6-Три-О-ацетил-2-О-пивалоил-β-D-галактопиранозил)-1,2:3,4-ди-O-изопропилиден-α-D-галактопираноза (VIII) получена гликозилированием тритилового эфира (II) соединением (VII) в хлористом метиле. Выход 79%, [α]_D -43,8° (с 0,56, CHCl₃), R_f 0,55. Спектр ¹H-ЯМР: 1,18с (9H, (CH₃)₃CCO), 1,32с; 1,34с; 1,45с; 1,50с (4×3H, 2C(CH₃)₂), 1,96с, 2,06с, 2,14с (3×3H, CH₃CO), 5,48д (1H, J_{1,2} 5, H-1), 4,28дд (1H, J_{2,3} 2,5, H-2), 4,58дд (1H, J_{3,4} 8, H-3), 4,21дд (1H, J_{4,5} 2, H-4), 3,94гд (1H, J_{5,6a} = J_{5,6b} = 5, H-5), 4,04дд (1H, J_{6a,6b} 11, H-6a), 4,19дд (1H, H-6b), 4,57д (1H, J_{1',2'} 8, H-1'), 5,24дд (1H, J_{2',3'} 10,5, H-2'), 5,07дд (1H, J_{3',4'} 3,5, H-3'), 5,38дд (1H, J_{4',5'} 1, H-4'), 3,91гд (1H, J_{5',6'} 6,5, H-5'), 3,65дд (1H, J_{6'a,6'b} 10,5, H-6'a), 4,13дд (1H, H-6'b). Спектр ¹³С-ЯМР: 96,31 (С-1), 70,99 (С-2), 70,86 (С-3), 71,31 (С-4), 69,27 (С-5), 67,32 (С-6), 101,82 (С-1'), 70,73 (С-2'), 70,57 (С-3'), 68,41 (С-4'), 70,86 (С-5'), 61,31 (С-6'). 109,41; 108,70 (2C(CH₃)₂), 27,03 ((CH₃)₃CCO), 26,18; 26,05; 25,11; 24,46 (2C(CH₃)₂), 20,74; 20,52 (CH₃CO).

Типовая методика изомеризации ортоэфира (VI). В один отвод х-образной ампулы помещали раствор 118 мг (0,2 ммоль) ортоэфира (VI) в 2 мл бензола, в другой — раствор 6,8 мг (0,02 ммоль) Ph₃CClO. или 7,4 мг

(0,02 ммоль) p -MeOC₆H₄Ph₂CClO₄ в 0,5 мл нитрометана. Дальнейшие операции проводили как описано в общей методике гликозилирования.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Kochetkov N. K. // Tetrahedron. 1987. V. 43. P. 2389–2436.
2. Беганели В. И., Литвак М. М., Бакиновский Л. В., Кочетков Н. К. // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1985. № 5. С. 1172–1177.
3. Tsvetkov Yu. E., Bukharov A. V., Backinowsky L. V., Kochetkov N. K. // Carbohydr. Res. 1988. V. 175. C1–C4.
4. Беганели В. И., Кряжевских И. А., Отт А. Я., Кочетков Н. К. // Биоорган. химия. 1989. Т. 15. № 2. С. 217–230.
5. Vochkov A. F., Kochetkov N. K. // Carbohydr. Res. 1975. V. 39. P. 355–357.
6. Kochetkov N. K., Betaneli V. I., Ovchinnikov M. V., Backinowsky L. V. // Tetrahedron. 1981. V. 37. Suppl. 9. P. 149–156.
7. Perst H. Oxonium Ions in Organic Chemistry. Verlag Chemie, Acad. Press, 1971. P. 79.
8. Бочков А. Ф., Беганели В. И., Кочетков Н. К. // Биоорган. химия. 1976. Т. 2. № 7. С. 927–941.
9. Черняк А. Я., Косонов Л. О., Кочетков Н. К. // Биоорган. химия. 1989. Т. 15. № 10. С. 1394–1410.
10. Кочетков Н. К., Бочков А. Ф. // Методы исследования углеводов./Ред. Кочетков Н. К. М.: Мир, 1975. С. 362–366.
11. Hockett R. C., Fletcher H. G., Jr., Ames J. B. // J. Amer. Chem. Soc. 1941. V. 63. № 9. P. 2516–2519.
12. Беганели В. И., Овчинников М. В., Бакиновский Л. В., Кочетков Н. К. // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1979. № 12. С. 2751–2758.
13. Китов П. И., Цветков Ю. Е., Бакиновский Л. В., Кочетков Н. К. // Биоорган. химия. 1989. Т. 15. № 10. С. 1429–1435.
14. Kochetkov N. K., Khorlin A. Ya., Vochkov A. F. // Tetrahedron Lett. 1964. № 5–6. P. 289–293.
15. Wolff I. A. // J. Amer. Chem. Soc. 1945. V. 67. № 9. P. 1623–1624.
16. Freudenberg K., Wolf A., Knopf E., Zaheer S. H. // Berichte. 1928. B. 61. S. 1743–1750.
17. Hlavaty J., Karacsonyi S., Alföldi J. // Chem. Pap. 1988. V. 42. № 4. P. 519–525.

Поступила в редакцию
4.V.1989

DETRITYLATION-ACYLATION AS A SIDE REACTION UPON GLYCOSYLATION OF TRITYL ETHERS WITH SUGAR 1,2-O-(1-CYANO)ETHYLIDENE DERIVATIVES. EFFECT OF SOLVENT

TSVETKOV Yu. E., KITOV P. I., BACKINOWSKY L. V., KOCHETKOV N. K.

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

6-O-Acyl derivatives of 1,2:3,4-di-O-isopropylidene- α -D-galactopyranose are formed as by-products upon TrClO₄-catalysed glycosylation of 1,2:3,4-di-O-isopropylidene-6-O-trityl- α -D-galactopyranose with 3,4,6-tri-O-acetyl-1,2-E-(1-cyanoalkylidene)- α -D-galactopyranoses. Increase in the solvent polarity hinders the formation of the by-products. The above side reaction is rationalised in terms of 1,2-orthoester intermediacy.