



УДК 547.455.057:542.953.3

© 1991 г.

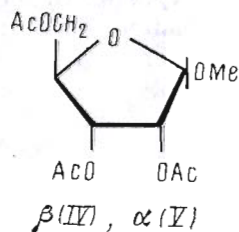
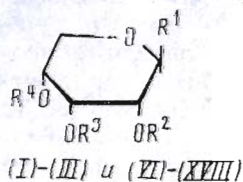
*В. И. Бетанели, А. Я. Отт, Н. К. Кочетков*

## ХИМИЧЕСКИЙ СИНТЕЗ МЕТИЛ-(1→3)- И -(1→4)- -D-РИБОПИРАНОЗИЛ-β-D-РИБОПИРАНОЗИДОВ, (1→3)- И (1→4)-D-РИБОПИРАНАНОВ \*

*Институт органической химии им. Н. Д. Зелинского АН СССР, Москва*

Исходя из *D*-рибозы методом тритил-цианоэтилиденной конденсации синтезированы пары аномерных β-метилгликозидов *D*-рибопиранозил-*D*-рибопиранозы – (1→3)-связанный (выход 84%, соотношение β:α=7,3:1) и (1→4)-связанный (выход 84%, β:α=4,3:1), а также два *D*-рибопирана – (1→3)-связанный (выход 90%, содержание α-связей 11%, средняя степень полимеризации (СП) 30) и (1→4)-связанный (выход 97%, содержание α-связей 18%, СП 27). Найдено, что химический сдвиг аномерного атома углерода в этих соединениях в зависимости от конфигурации при гликозидном центре меняется иначе, чем в известных олиго- и полисахаридах. Обнаружена внутримолекулярная циклизация 1,2-О-[1-(эзо-циано)этилиден]-α-*D*-рибопиранозы и ее 3-третилового эфира, приводящая к трициклическим производным – 1,2,4-ортоацетил-α-*D*-рибопиранозе и 1,2,4-ортоацетил-3-О-трифенилметил-α-*D*-рибопиранозе соответственно.

Тритил-цианоэтилиденная конденсация (ТЦК) является одним из наиболее общих методов создания О-гликозидной связи. Этим методом осуществлен химический синтез ряда ди-, олиго- и полисахаридов, включая сложные природные структуры [2]. Метод ТЦК характеризуется стереоселективностью – как правило, в качестве основных продуктов образуются 1,2-*транс*-гликозиды, однако в ряде случаев получались нестереорегулярные олиго- и полисахариды; порой при практически полной стереоселективности (стереоспецифичности) степень полимеризации продуктов была крайне низка [2]. Выяснение границ применимости этой синтетически важной реакции как с точки зрения эффективности, так и, в особенности, стереоспецифичности ее представляет актуальную задачу.



- (I) R<sup>1</sup>=OAc, R<sup>2</sup>=R<sup>3</sup>=R<sup>4</sup>=Ac
- (II) R<sup>1</sup>=Br, R<sup>2</sup>=R<sup>3</sup>=R<sup>4</sup>=Ac
- (III) R<sup>1</sup>=OMe, R<sup>2</sup>=R<sup>3</sup>=R<sup>4</sup>=H
- (VI) R<sup>1</sup>=OMe, R<sup>2</sup>+R<sup>3</sup>=>CMe<sub>2</sub>, R<sup>4</sup>=H
- (VII) R<sup>1</sup>=OMe, R<sup>2</sup>=H, R<sup>3</sup>+R<sup>4</sup>=>CMe<sub>2</sub>
- (VIII) R<sup>1</sup>=OMe, R<sup>2</sup>+R<sup>3</sup>=>CMe<sub>2</sub>, R<sup>4</sup>=Ac
- (IX) R<sup>1</sup>=OMe, R<sup>2</sup>=Ac, R<sup>3</sup>+R<sup>4</sup>=>CMe<sub>2</sub>
- (X) R<sup>1</sup>=OMe, R<sup>2</sup>=R<sup>3</sup>=H, R<sup>4</sup>=Ac
- (XI) R<sup>1</sup>=OMe, R<sup>2</sup>=Ac, R<sup>3</sup>=R<sup>4</sup>=H
- (XII) R<sup>1</sup>=OMe, R<sup>2</sup>=Ac, R<sup>3</sup>=H, R<sup>4</sup>=CPh<sub>3</sub>
- (XIII) R<sup>1</sup>=OMe, R<sup>2</sup>=Ac, R<sup>3</sup>=CPh<sub>3</sub>, R<sup>4</sup>=H
- (XIV) R<sup>1</sup>=OMe, R<sup>2</sup>=H, R<sup>3</sup>=CPh<sub>3</sub>, R<sup>4</sup>=Ac
- (XV) R<sup>1</sup>=OMe, R<sup>2</sup>=CPh<sub>3</sub>, R<sup>3</sup>=H, R<sup>4</sup>=Ac
- (XVI) R<sup>1</sup>=OMe, R<sup>2</sup>=R<sup>3</sup>=Ac, R<sup>4</sup>=CPh<sub>3</sub>
- (XVII) R<sup>1</sup>=OMe, R<sup>2</sup>=R<sup>4</sup>=Ac, R<sup>3</sup>=CPh<sub>3</sub>
- (XVIII) R<sup>1</sup>=OMe, R<sup>2</sup>=CPh<sub>3</sub>, R<sup>3</sup>=R<sup>4</sup>=Ac

\* Предварительное сообщение см. [1].

Сокращения: ТЦК – тритил-цианоэтилиденная конденсация, ЦЭП – 1,2-О-цианоэтилиденное производное, Tol – толуил.

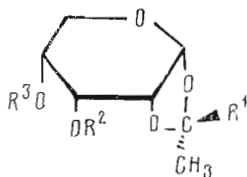
Настоящая работа посвящена синтезу дисахаридов и гомополисахаридов, производных *D*-рибопиранозы, шестичленный цикл которой обладает большой конформационной подвижностью [3, 4].

Исходные для получения синтонов в реакции ТЦК — тетраацетат (I), гликозилбромид (II) и метил-β-*D*-рибозид (III) синтезированы согласно известным, несколько модифицированным (см. «Экспериментальную часть») методикам, а строение их однозначно следовало из аналитических и спектральных (табл. 1 и 2) данных. Ацетобромрибоза (II) оказалась малоустойчивым соединением (например, детекция на ТСХ неоднозначна вследствие распада) и вводилась в реакцию немедленно после синтеза. Метил-β-*D*-рибопиранозид (III) получен по Фишеру (40 ч кипячения в абс. метаноле, содержащем 0,125% HCl) в качестве основного продукта. При кинетическом контроле (5 мин кипячения, 1% HCl) из реакционной смеси выделили (после ацетилирования) в основном ацетаты аномерных метил-*D*-рибофуранозидов (IV) и (V). С целью синтеза метил-2,3,4-три-*O*-ацетил-α-*D*-рибопиранозиды мы воспроизвели методику [5], но продукт, свойства которого совпали с приведенными в указанной работе, оказался ортоэфиром (XXII). Строение ортоэфира (XXII) подтвердили и спектры ЯМР (табл. 3 и 4).

Изопропилденитрование триола (III) в ацетоновом растворе 2,2-диметоксипропана (катализатор TsOH·H<sub>2</sub>O) с выходом 97% приводит к смеси изомерных 2,3- и 3,4-ацеталей (VI и VII) в соотношении 1:1,7. При использовании [6] одного только ацетона (катализатор H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) образуется аналогичная смесь ацеталей с несколько меньшим выходом (69%), тогда как чистый 2,2-диметоксипропан без ацетона (катализатор HCl в диоксане) дает 87% смеси, в которой преобладает (>59%) 3,4-производного [7]. Обработка ацетонидов (VI) и (VII) As<sub>2</sub>O в Py привела к 4-*O*- и 2-*O*-ацетатам (VIII) и (IX), из которых гидролизом изопропилденитро-вой группировки были получены диолы (X) и (XI) соответственно.

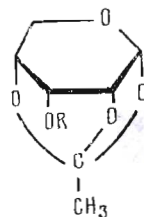
Тритилирование вторичных гидроксильных групп с помощью Tr<sup>+</sup>ClO<sub>4</sub><sup>-</sup>/2,4,6-коллиндин в дихлорметане [2] в вицинальных диолах типа (X) и (XI) редко протекает с высокой селективностью [8]. Чаще селективность тритилирования, которую можно было ожидать на основании конформационных представлений, не реализуется [9, 10], а может быть, даже противоположна ожидаемой [11]. Из 3,4-диола (XI) с выходом 81% получена смесь изомерных 4- и 3-монотритиловых эфиров (XII и XIII) в соотношении 4,4:1. Тритилирование 2,3-диола (X) привело к смеси, из которой выделены 3-(XIV) и 2-тритиловый эфир (XV) с выходом 58 и 19% соответственно.

Целевые гликозилируемые компоненты — диацетаты тритиловых эфиров (XVI) и (XVII), а также их 2-тритиловый изомер (XVIII) — получены ацетилированием (As<sub>2</sub>O/Pu) соответствующих продуктов тритилирования — моноацетатов (XII) — (XV). Легкость ацетилирования понижается в ряду моноацетатов тритиловых эфиров: 2-Ас, 4-Тр (XII); 4-Ас, 2-Тр (XV); 2-Ас, 3-Тр (XIII); 4-Ас, 3-Тр (XIV). Для полноты реакции в случае наиболее легко ацетилируемого (XII) достаточно 2—3 ч нагревания при 45° С, тогда как для эффективного ацетилирования производного (XIV) требуется еще и катализатор 4-(диметиламино)пиридин.



(XIX)–(XXVI)

- (XIX) R<sup>1</sup>=CN, R<sup>2</sup>=R<sup>3</sup>=Ac  
 (XX) R<sup>1</sup>=CN, R<sup>2</sup>=R<sup>3</sup>=H  
 (XXI) R<sup>1</sup>=COOMe, R<sup>2</sup>=R<sup>3</sup>=H  
 (XXII) R<sup>1</sup>=OMe, R<sup>2</sup>=R<sup>3</sup>=Ac  
 (XXIII) R<sup>1</sup>=CN, R<sup>2</sup>=H, R<sup>3</sup>=CPh<sub>3</sub>  
 (XXIV) R<sup>1</sup>=CN, R<sup>2</sup>=CPh<sub>3</sub>, R<sup>3</sup>=H  
 (XXV) R<sup>1</sup>=CN, R<sup>2</sup>=Ac, R<sup>3</sup>=CPh<sub>3</sub>  
 (XXVI) R<sup>1</sup>=CN, R<sup>2</sup>=CPh<sub>3</sub>, R<sup>3</sup>=Ac



(XXVII) R=H  
 (XXVIII) R=CPh<sub>3</sub>

Данные спектров И-ЯМР ( $\delta$ , м.д.) моноклических производных D-рибозы (I) - (XVIII)

Соединение *	H1	H2	H3	H4 [J <sub>4,5b</sub> ]	H5a [J <sub>5a,4</sub> ]	H5b [J <sub>5b,4</sub> ]	-OMe	-OAc	=CMe <sub>2</sub>	-CPh <sub>3</sub>	Примечания
(I)	5,96д (4,6)	4,98дд (3,5)	5,42т (3,5)	5,09м (5,7) [3,5]	3,64дд (12,5)	3,97дд	-	2,03с 2,04с 2,05с 2,08с	-	-	
(II)	6,35дд	5,29дд (3,9) J <sub>2,1</sub> 1,4	5,61т (3,9)	5,28м	4,00дд (13,8) [1,6]	4,22дд [1,6]	-	1,99с 2,12с 2,14с	-	-	
(III)	4,72д (5,2)	3,65ддд (2,9)	4,05т (2,9)	3,93ддд	3,75дд (11,6) [6,7]	3,88дд [2,9]	3,52с	-	-	-	
(IV)	4,87д (0,8)	5,18дд (4,9)	5,28дд (6,7)	4,26ддд	4,06дд [5,0]	4,32дд (11,2) [3,7]	3,34с	2,02с 2,06с 2,07с	-	-	
(V)	4,99д (4,4)	4,83дд (7,2)	5,03дд (3,4)	4,13ддд	4,08дд (11,3) [3,8]	4,23дд [2,4]	3,30с	1,96с 1,99с×2	-	-	
(VI)	4,57д (3,5)	4,04дд (6,2)	4,39дд (4,2)	4,00ддд (7,8) [4,2]	3,60дд (11,1)	3,81дд	3,44с	-	1,38с 1,56с	-	2,37д, J <sub>он.4</sub> 8,0, HO-4
(VII)	4,61д (5,5)	3,64м (3,7)	4,47дд (6,7)	4,26ддд (3,0)	3,67дд [3,0]	3,77дд (12,7)	3,45с	-	1,36с 1,56с	-	2,70д, J <sub>он.2</sub> 6,5, HO-2
(VIII)	4,55д (3,0)	4,07дд (6,1)	4,51дд (3,6)	5,24ддд (5,3)	3,72дд (11,0)	3,84дд [5,5]	3,47с	2,14с	1,37с 1,57с	-	
(IX)	4,74д (6,1)	4,89дд (3,2)	4,56дд (7,2)	4,30ддд (1,6)	3,68дд [2,4]	3,79дд (13,1)	3,42с	2,17с	1,33с 1,54с	-	
(X)	4,63д (3,5)	3,58ддд (3,5)	3,97т (3,5)	4,94м	3,70дд (12,3) [4,0]	3,78дд [1,7]	3,44с	2,15с	-	-	

Таблица 1 (окончание)

Соединение *	H1	H2	H3	H4 [J, 4, 5b]	H5a [J, 5a, 4]	H5b [J, 5b, 4]	—OMe	—OAc	=CMe2	—CPh3	Примечание
(XI)	4,64д (3,4)	4,84ддд (3,1)	3,95т (3,5)	3,74м	3,69дд (11,0) [3, 4]	3,80дд [4, 6]	3,35с	2,11с	—	—	2,53д, J <sub>он.4</sub> 10,5, OH-4; 2,77д, J <sub>он.3</sub> 8,6, HO-3, в CDCl <sub>3</sub>
(XII)	4,68д (6,1)	4,59д (3,1)	3,61дд (7,0)	3,69ддд (3,6)	3,49дд (11,3)	3,58дд [7, 6]	3,38с	2,18с	—	7,30м, 9H, 7,50дд, 6H	2,52д, J <sub>он.3</sub> 3,9, HO-3
(XIII)	4,54д (1,7)	4,72ддд (3,5)	3,98т (3,5)	2,65м	3,46дд [2, 0]	3,56дд (12,5) [2, 0]	3,24с	2,27с	—	7,30м, 9H, 7,53дд, 6H	2,89д, J <sub>он.4</sub> 6,2, HO-4
(XIV)	4,54д (1,8)	2,78м	3,97т (3,4)	4,69м	3,60д (4,7)	3,60д (4,7)	3,22с	2,27с	—	7,32м, 9H, 7,54дд, 6H	2,99д, J <sub>он.2</sub> 8,0, HO-2
(XV)	4,22д (2,3)	3,48дд (4,1)	3,70ддд (4,1)	4,92дд	3,76дд [2, 3]	3,91дд (12,5) [3, 1]	3,12с	2,12с	—	7,31м, 9H, 7,60м, 6H	2,68д, J <sub>он.3</sub> 9,7, HO-3
(XVI)	4,55д (7,0)	4,66дд (3,0)	5,46т (3,0)	3,81ддд	2,74дд (11,6) [4, 5]	3,37дд [9, 1]	3,37с	2,08с 2,27с	—	7,30м, 9H, 7,50дд, 6H	
(XVII)	4,53д (1,6)	4,34ддд (3,9)	4,08т (3,9)	4,35м (1,4)	3,60т	3,60т	3,24с	2,22с 2,23с	—	7,30м, 9H, 7,48дд, 6H	
(XVIII)	3,47д (1,5)	3,79м	5,14м (5,0)	5,17дд	3,79дд (12,8) [2, 4]	3,87дд [2, 1]	3,02с	2,10с 2,18с	—	7,30м, 9H, 7,60д, 6H	

\* Спектры сняты в CDCl<sub>3</sub> для соединений (XI), (XII) в CDCl<sub>3</sub>+CD<sub>3</sub>OD, для (XIII) — в D<sub>2</sub>O. Наблюдаемая мультиплетность сигналов: с — синглет, д — дублет, дд — дублет, ддд — дублет, дддд — дублет, ддддд — дублет, т — триплет, м — мультиплет, в круглых скобках приведены KССВ (J<sub>i</sub>, i + 1), все KССВ даны в Гц.

Данные спектров  $^{13}\text{C}$ -ЯМР ( $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$ , м.д.) моноциклических производных D-рибозы (I), (II), (IV)–(XVIII)

Соединение	C1	C2	C3	C4	C5	—OCH <sub>3</sub>	CH <sub>2</sub> CO—	MeCO—	=C(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	=CMe <sub>2</sub>	—CPh <sub>3</sub>	—C(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>3</sub>
(I)	90,6	67,2	66,1	66,1	62,6	—	20,5 20,7	168,6 169,3 169,6	—	—	—	—
(II)	85,4	70,4	63,6	66,0	65,3	—	20,5 20,7 20,8	169,55	—	—	—	—
(IV)	106,1	74,55	71,4	78,5	64,3	55,1	20,4 20,45 20,8	169,6×2 170,6	—	—	—	—
(V)	101,4	70,6	69,7	79,3	63,3	55,35	20,3 20,5×2	189,7 170,2 170,35	—	—	—	—
(VI)	100,4	75,25	73,3	64,25	62,5	56,0	—	—	25,3 26,8	109,8	—	—
(VII)	101,3	68,3	73,2	72,9	61,9	55,65	—	—	25,1 26,4	109,7	—	—
(VIII)	100,7	75,55	71,65	66,0	59,6	56,2	21,1	170,3	25,6 26,95	110,6	—	—
(IX)	98,6	70,1	71,7	73,5	62,25	55,6	21,2	170,3	25,2 26,4	110,3	—	—
(X)	101,6	70,3	65,2	71,2	60,3	55,8	21,2	**	—	—	—	—

Таблица 2 (окончание)

Соединение	C1	C2	C3	C4	C5	-OCH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub> CO-	MeCO-	=C(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	=CMe <sub>2</sub>	-CPh <sub>3</sub>	-C(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>3</sub>
(XI)	98,9	71,8	64,8	68,6	63,1	55,6	21,0	172,7	-	-	-	-
(XII)	98,95	71,2	67,65	69,5	61,8	56,3	21,1	170,0	-	-	87,9	127,6; 128,2; 128,6; 144,2
(XIII)	99,2	71,2	66,3	68,1	62,9	55,1	21,2	170,0	-	-	**	127,5; 128,1; 128,8; 129,2; 144,2
(XIV)	101,9	71,4	66,3	69,5	60,8	55,2	21,3	169,9	-	-	87,9	127,0; 127,4; 128,8; 144,2
(XV)	99,5	71,7	64,6	70,4	60,2	55,4	21,3	175,4	-	-	88,4	127,5; 128,1; 129,0; 144,6
(XVI)	99,4	69,7	70,2	67,9	62,9	56,3	20,8 21,0	169,6 170,0	-	-	87,6	127,5; 128,0; 128,75; 144,1
(XVII)	99,2	69,8 *	65,2	69,3 *	60,9	55,2	21,1 21,3	170,2 170,5	-	-	87,5	127,4; 127,8; 127,95; 144,6
(XVIII)	100,05	70,3	66,9	67,8	61,0	55,35	21,1 21,3	169,9 171,0	-	-	87,85	127,4; 127,8; 129,5; 144,6

\* Отнесение сигналов может быть обратным.

\*\* Сигнал малой интенсивности.

Данные спектров <sup>1</sup>H-ЯМР (δ, м.д.) циклических производных α-D-рибопиранозы (XIX)–(XXVIII) \*

Соединение	H1	H2 [J <sub>2,4</sub> ]	H3 [J <sub>3,2</sub> ]	H4 [J <sub>4,5b</sub> ]	H5a [J <sub>5a,4</sub> ]	H5b [J <sub>5b,4</sub> ]	H <sub>3</sub> -C— 	—OAc	—SR <sub>2</sub>	Примечания
(XIX)	5,59д (3,9)	4,48ддд	5,19дд (5,0) [3, 2]	5,26ддд (4,9)	3,81дд (13,2)	3,92дд (4,9)	1,94с	2,10с 2,13с	—	
(XX)	5,52д (3,5)	4,40ддд (4,5) [1, 0]	3,97дд (5,0)	3,92ддд (4,7) [4, 1]	3,68дд (12,4)	3,72дд	1,85с	—	—	3,56, J <sub>оп,3</sub> 5,8; 3-ОН **: 4,19τ, J <sub>оп,4</sub> 8,7; 4-ОН **: 3,67с, 3Н, —COOMe
(XXI)	5,34д (2,7)	4,07т (2,7)	3,91т (2,7)	3,81м	3,62дд (12,2) [2, 6]	3,77дд [3, 7]	1,59с	—	—	
(XXII)	5,54д (3,6)	4,47ддд (3,6)	5,11дд (4,0)	5,22ддд	3,83дд <sup>ср</sup> (13,3) [3, 9]	3,92дд [4, 1]	1,79с	2,13с 2,15с	—	3,30с, 3Н, —OMe
(XXIII)	5,47д (4,3)	4,47дд (3,5)	3,76м	4,01дд J <sub>4,3</sub> 5,7	2,97дд (12,5) [5, 5]	3,39дд [6, 2]	2,04с	—	7,33м, 9Н 7,54дд, 6Н	2,93д, J <sub>оп,3</sub> 10,3; 3-ОН
(XXIV)	5,11д (3,7)	3,44ддд	3,85дд (4,9) [3, 3]	3,90м	3,51дд (12,7) [4, 6]	3,70дд [4, 8]	1,96с	—	7,29м, 9Н 7,53дд, 6Н	2,80д, J <sub>оп,4</sub> 6,1; 4-ОН
(XXV)	5,49д (4,3)	4,46дд	5,07дд (4,8) [3, 2]	4,03дд	2,76дд [4, 9]	3,22дд (12,3) [5, 7]	2,03с	2,21с	7,39м, 9Н 7,54дд, 6Н	
(XXVI)	5,09д (4,1)	3,15м (3,1)	3,91дд (5,1)	4,90ддд (5,1)	3,65дд (5,1)	3,65дд (5,1)	1,92с	2,24с	7,30м, 9Н 7,54дд, 6Н	
(XXVII)	5,78д (4,8)	4,51ддд (3,5) [2, 1]	3,68дд (1,0)	4,04м	4,01д (11,0) [4, 5]	4,24д	1,68с	—	—	2,96д, J <sub>оп,3</sub> 12,0; 3-ОН
(XXVIII)	5,52д (5,0)	4,12м (2,5)	3,62м (3,5)	2,92м	3,45дд (11,5) [4, 3]	3,90д	1,71с	—	7,30м, 9Н 7,55д, 6Н	

\* Растворитель — CDCl<sub>3</sub>, для соединений (XX),(XXI) — (CD<sub>3</sub>)<sub>2</sub>SO+D<sub>2</sub>O, обозначения — см. примечание к табл. 1.

\*\* Отнесение сигналов может быть обратным.

Данные спектров  $^{13}\text{C}$ -ЯМР ( $\delta$ , м.д.) циклических производных  $\alpha$ -D-рибопранозы (XIX)–(XXVI), (XXVIII) \*

Соединение	C1	C2	C3	C4	C5	H <sub>3</sub> C—   —C— 	—CN	CH <sub>3</sub> CO—	CH <sub>3</sub> CO—	—C(Ph) <sub>3</sub>	—C(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>3</sub>	Примечания
(XIX)	98,0	74,95	65,6	64,2	62,6	100,5	116,75	20,5 20,7	169,7 170,5	—	—	
(XX)	98,8	79,3	66,0	65,5	65,5	100,8	115,7	—	—	—	—	
(XXI)	96,3	78,7	66,81	66,84	65,9	107,1	—	—	—	—	—	54,2 (OCH <sub>3</sub> ), 170,6 (CO)
(XXII)	97,8	74,3	67,0	65,0	62,6	124,0	—	20,7 20,85	170,0 170,5	—	—	49,9 (OCH <sub>3</sub> )
(XXIII)	98,1	77,3	65,7	66,55	63,1	100,2	117,2	—	—	88,3	127,7; 128,0; 128,9; 144,2	
(XXIV)	97,7	77,9	67,8	65,5	65,55	100,2	116,7	—	—	88,6	128,3; 128,6; 127,7; 143,7	
(XXV)	98,3	74,7	67,55	66,0	63,4	100,0	117,1	21,1	169,8	87,8	127,5; 127,9; 129,1; 144,4	
(XXVI)	97,8	76,45	67,0	66,5	63,1	100,1	116,8	21,1	170,7	88,6	127,1; 128,3; 128,7; 143,8	
(XXVIII)	98,4	76,5	63,9	72,2	69,4	118,4	—	—	—	88,1	127,5; 128,3; 128,7; 144,1	

\* Спектры сняты в CDCl<sub>3</sub>, для соединений (XX), (XXI) — в (CD<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CO+D<sub>2</sub>O.



Синтез гликозилирующего компонента — 1,2-О-цианоэтилиденового производного (ЦЭП) рибозы (XIX) осуществили по методу [12] реакцией гликозилбромид (II) с NaCN, используя меньший, чем в [12], избыток последнего. Выход кристаллического диацетата (XIX) составил 75%, а его аналитические и спектральные характеристики (табл. 3 и 4) не отличались от литературных [4]. При деацетилировании ЦЭП (XIX) по Земплену необходим тщательный контроль за ходом реакции, как это описано для тиортоэфиров [13]. Целевой диол (XX) можно получить с высоким выходом, строго соблюдая время щелочной обработки (1–2 мин) исходного ЦЭП (XIX). В противном случае основным продуктом деацетилирования окажется метоксикарбонилэтилиденовое производное (XXI), которое можно выделить с выходом 66%. Ранее вещества типа (XXI) получали в более жестких щелочных или кислых условиях [14].

Диол (XX) желателен вводить в последующие превращения в виде высушенной массы, так как в растворах это производное неустойчиво. Так, образец диола (XX) после съемки спектров ЯМР и последующего упаривания раствора в присутствии метанола превратился в 1,2,4-ортоацетат (XXVII). Строение трициклического ортоэфира (XXVII) однозначно следовало из данных спектра <sup>1</sup>H-ЯМР (табл. 3). Аналогичные превращения наблюдали для 1,2-О-[1-(эзо-циано)этилиден]- и 1,2-О-[α-(эзо-циано)бензилиден]-β-L-арабинофураноз [15].

Для синтеза мономеров (XXV) и (XXVI), необходимых для последующей поликонденсации, бициклический 3,4-диол (XX) подвергли парциальному тритилированию как это описано выше для моноциклических диолов (X) и (XI). Общий выход продуктов тритилирования (XXIII) и (XXIV) составил 66%, соотношение 1:1,3 в пользу 3-третилового эфира (XXIV), в то время как для моноциклического 3,4-диола (XI) характерна обратная реакционная способность (см. выше). Интересно, что 3-третиловый эфир ЦЭП (XXIV) претерпевает внутримолекулярную циклизацию в 1,2,4-ортоацетат (XXVIII) подобно диолу ЦЭП (XX). Эта реакция происходила уже при попытке перекристаллизовать соединение (XXIV) из метанола или этанола при ~20° С. Строение тритилированного ортоэфира (XXIV) подтверждается спектральными данными (табл. 3 и 4). Ацетилированием (Ac<sub>2</sub>O/Py) тритиловых эфиров (XXIII) и (XXIV) получены целевые мономеры — ацетаты тритиловых эфиров ЦЭП (XXV) и (XXVI), строение которых однозначно следовало из аналитических и спектральных данных (табл. 3 и 4).

Далее методом ТЦК [2] мы осуществили гликозилирование (схема 1) ацетатом (XIX) тритиловых эфиров (XVI) и (XVII). В реакцию вводили небольшой (до 10%) избыток тритилового эфира в присутствии 10% катализатора (Tr<sup>+</sup>ClO<sub>4</sub><sup>-</sup>) и через 17–20 ч при ~20° С ее останавливали водным пиридином. Продукты исследовали методами ТСХ, <sup>1</sup>H- и <sup>13</sup>C-ЯМР (табл. 5 и 6).

Гликозилирование вторичных тритиловых эфиров (XVI) и (XVII) протекает эффективно — препаративные выходы производных дисахаридов (XXIX)+(XXXI) и (XXXIII)+(XXXV), однородных по данным ТСХ, в обоих случаях составили 84%. Однако, по данным <sup>1</sup>H-ЯМР (табл. 5), хроматографически однородные продукты дисахаридной зоны представляют собой смеси аномерных β-метилрибозипиранозилбиозидов с преобладанием 1,2-транс-дисахаридов. В (1→4)-связанном β-аномере (XXIX) содержится 19% примеси α-дисахаридов (XXXI), тогда как в (1→3)-связанном (XXXIII) — 13% α-аномера (XXXV). Сходные результаты получены ранее в синтезах методом ТЦК дисахаридных производных двух других пентапираноз. Так, полный ацетат D-Xyl p-(1→3)-β-D-Xyl p-OMe (выход 93%) содержал 6% 1,2-цис-изомера (α) [16], а D-Xyl p-(1→4)-β-D-Xyl p-OMe (91%) — до 30% α-дисахаридов [17]. Аналогично L-Ara p-(1→3)-α-L-Ara p-OMe (73%) содержал 20% 1,2-цис-изомера (β), а L-Ara p-(1→4)-α-L-Ara p-OMe (83%) — 10% β-дисахаридов [10].

После деацетилирования каждая смесь аномерных β-метилрибозипиранозилбиозидов также представляла собой хроматографически однородную (ТСХ) зону с прежним соотношением аномеров: (XXX)+(XXXII) и

Данные спектров <sup>1</sup>H-ЯМР (δ, м.д.) метил-(1→3)- (XXIX) - (XXXII) и -(1→4)-связанных (XXXIII) - (XXXVI) D-рибопиранозид-D-рибопиранозидов

Соединение, растворитель	Остаток	H1	H2	H3	H4	H5a [J <sub>5a,4</sub> ]	H5b [J <sub>5b,4</sub> ]	-OMe	-OAc
(XXXIX) +	-β-Ribp-OMe	4,60д (4,4)	4,27ддд (3,3)	5,34т (3,0)	3,91дд (6,3)	3,71дд (6,3)	3,82дд (11,8) [3,2]	3,39с	1,98с 2,02с 2,03с 2,06с 2,07с 2,08с 2,09с
	β-Ribp-	4,87д (2,9)	5,03ддд (4,0)	5,28т (3,2)	5,12м	3,72дд (3,5)	4,12дд (12,6) [2,3]		
(XXXI), CDCl <sub>3</sub>	-β-Ribp-OMe	4,58 (6,6)	4,74дд (2,9)	5,49т (2,9)	3,95м	3,59дд (11,5) [3,5]	3,71м	3,43с	
	α-Ribp-	4,79д (3,0)	4,94т (3,0)	5,32т (3,0)	5,00м (6,7)	3,75м	4,69дд (12,8) [2,5]		
(XXXIII) +	-β-Ribp-OMe	4,65д (3,7)	4,94ддд (3,1)	4,20т (3,9)	5,08м	3,73дд (4,7)	3,88дд (12,7) [3,0]	3,40с	1,98с 2,02с 2,06с 2,08с×2 2,09с 2,11с
	β-Ribp-	4,87д (3,0)	4,77дд (3,7)	5,21т (3,1)	5,11м	3,76дд (3,4)	4,11дд (12,6) [2,3]		
(XXXV), CDCl <sub>3</sub>	-β-Ribp-OMe	4,70д (4,3)	4,94-4,99	4,47т (3,0)	5,05-5,14	3,78м (4,0)	3,96дд (12,5) [3,0]	3,39с	
	α-Ribp-	4,86д (3,0)	5,00т (3,0)	5,31т (3,0)	5,05-5,14	3,54дд (11,5) [4,0]	4,06м		

Таблица 5 (окончание)

Соединение, растворитель	Остаток	H1	H2	H3	H4	H5a [J <sub>5a,4</sub> ]	H5b [J <sub>5b,4</sub> ]	-OMe	-OAc
(XXX)	-β-Ribp-OMe	4,63д (5,3) 4,84д (5,2)	3,55дд (3,1) 3,63дд (3,5)	4,08т (3,1) 4,02дд (2,9)	3,94ддд (7,0) 3,86м	3,76дд (12,2) 3,67дд (12,9) [7,6]	3,82м 3,89м	3,48с	-
+	-β-Ribp-OMe	4,65д (5,5) 4,88д (3,4)	3,55дд (3,6) 3,76дд (3,1)	4,08м (2,6) 4,02 (3,1)	3,95м	3,86-3,73	3,81м	3,43с	-
(XXXII), D <sub>2</sub> O	α-Ribp-	4,52д (4,4) 4,75д (4,8)	3,41т (3,3) 3,50м	3,91м 3,92м	3,82м 3,71м	3,71м 3,61дд (11,2) [6,4]	3,84м 3,71м	3,36с	-
(XXX)	-β-Ribp-OMe	4,60д (2,5) 4,73д (3,2)	3,53м 3,52м	3,76м 3,96м	** 3,82м	** 3,59-3,74	**	3,42с	-
+	-β-Ribp-OMe	4,96д (4,7)	3,72дд (4,0)	4,06дд (2,7)	3,88м	3,67м (13,5) [7,5]	3,91дд (3,4)	3,40с	-
(XXXIV)	β-Ribp-	4,70д (3,5)	3,76т (3,5)	4,00т (2,6)	4,04м	3,74дд (4,3)	3,84дд (12,4) [2,6]	3,40с	-
+	-β-Ribp-OMe	4,75д (3,9) 4,85д (2,5)	3,78-3,82м 3,91т (2,7)	3,98м 3,79-3,88	3,88-3,99	3,56дд (11,3) 3,55дд (11,6) [2,6]	3,88-3,99 3,84м (2,0)	3,41с	-
(XXXVI), D <sub>2</sub> O	α-Ribp-								

\* Обозначение см. примечание к табл. 1.

\*\* Сигналы не видны из-за перекрытия с основными от (XXX).

Данные спектров  $^{13}\text{C}$ -ЯМР ( $\delta$ , м.д.) метил-(1 $\rightarrow$ 3)- (XXXIII)–(XXXVI) и -(1 $\rightarrow$ 4)-связанных (XXIX)–(XXXII) *D*-рибопирранозил-*D*-рибопирранозидов

Соединение, растворитель	Остаток	C1	C2	C3	C4	C5	—OCH <sub>2</sub>	—CH <sub>2</sub> CO—	MeCO—
(XXIX) + (XXXI) *, CDCl <sub>3</sub>	$\beta$ -Ribp- $\beta$ -Ribp-OMe	97,2 99,2	68,1 68,6	65,3 67,4	66,6 71,5	61,4 60,9	55,8	20,45	169,5 169,9
	$\alpha$ -Ribp- $\beta$ -Ribp-OMe	95,3 99,2	68,1 69,1	67,2 68,6	67,2 70,7	65,7 62,8	56,1		
(XXX), D <sub>2</sub> O	$\beta$ -Ribp- $\beta$ -Ribp-OMe	100,6 102,85	71,5 71,3	69,0 68,8	69,2 75,1	64,9 61,6	57,5	—	—
(XXX), CD <sub>3</sub> OD	$\beta$ -Ribp- $\beta$ -Ribp-OMe	100,75 103,3	72,2 71,9	69,0 68,6	70,0 75,6	65,2 61,2	56,2	—	—
(XXXII), D <sub>2</sub> O	$\alpha$ -Ribp- $\beta$ -Ribp-OMe	101,05 103,0	69,9 71,3	71,3 67,6	67,8 78,5	63,3 61,2	57,0	—	—
(XXXII), CD <sub>3</sub> OD	$\alpha$ -Ribp- $\beta$ -Ribp-OMe	102,05 103,8	59,9; 63,0; 67,3; 68,1; 70,1; 72,5; 80,7				55,6	—	—
(XXXIII) + (XXXV) **, CDCl <sub>3</sub>	$\beta$ -Ribp- $\beta$ -Ribp-OMe	97,35 99,1	67,4 68,9	65,3 70,1	66,7 66,1	61,8 60,5	55,65	20,5	169,3
	$\alpha$ -Ribp- $\beta$ -Ribp-OMe	95,0 99,3	67,9 67,9	65,7 70,4	66,8 67,1	61,2 61,6	55,7		
(XXXIV) + (XXXVI) ***, D <sub>2</sub> O	$\beta$ -Ribp- $\beta$ -Ribp-OMe	100,9 102,8	71,7 71,1	68,7 74,55	69,2 68,0	64,9 64,6	56,8	—	—
	$\alpha$ -Ribp- $\beta$ -Ribp-OMe	100,9 102,8	71,7 70,8	68,7 75,3	69,85 68,3	64,8 63,35	56,5	—	—

\* Большинство сигналов отнесено с учетом эффектов ацетилирования — сравнение спектров (XXX) и (XXIX).

\*\* Большинство сигналов отнесено с учетом эффектов гликозилирования — сравнение спектров (XXIX) и (XXXI).

\*\*\* Большинство сигналов отнесено с учетом эффектов ацетилирования — сравнение спектров (XXXII) и (XXXIV).

(XXXIV)+(XXXVI) соответственно. Анализ спектров  $^{13}\text{C}$ -ЯМР свободных продуктов гликозилирования (XXX), (XXXII), (XXXIV) и (XXXVI) показывает (табл. 6), что химический сдвиг атома C1' не является диагностичным для отнесения этих рибозилрибозидов к 1,2-транс- или 1,2-цис-типу, как это обычно имеет место для большинства дисахаридов [18, 19]. В данном случае характерными для оценки наличия и количества примесей аномерных продуктов гликозилирования (XXXII) и (XXXVI) являются химические сдвиги углеродных атомов гликозилированного звена, т. е.  $\delta$  78,5 (C4) для ( $\alpha$ 1 $\rightarrow$ 4)-дисахарида (XXXII) и 75,3 (C3) для ( $\alpha$ 1 $\rightarrow$ 3)-дисахарида (XXXVI).

Поликонденсацию (схема 2) мономеров (XXV) и (XXVI) проводили в условиях, аналогичных синтезам дисахаридов. Через 17 ч при  $\sim 20^\circ\text{C}$ , по данным ТСХ, весь мономер прореагировал, а углеводсодержащие продукты, не дававшие характерного для тритиловых эфиров желтого окрашивания, представляли собой смесь олигомер-гомологов (XXXVII) и (XL), проявлявшихся в виде черной полосы. Прозрачную ярко-желтую реакционную смесь обесцветили водным пиридином, а продукты (XXXVII) и (XL) выделили колоночной хроматографией практически с количественными выходами.

В спектре  $^{13}\text{C}$ -ЯМР продукта (XXXVII) имелись основные сигналы с хим. сдвигами 97,7 (C1), 68,7 (C2), 67,65 (C3), 71,6 (C4), 61,6 (C5).

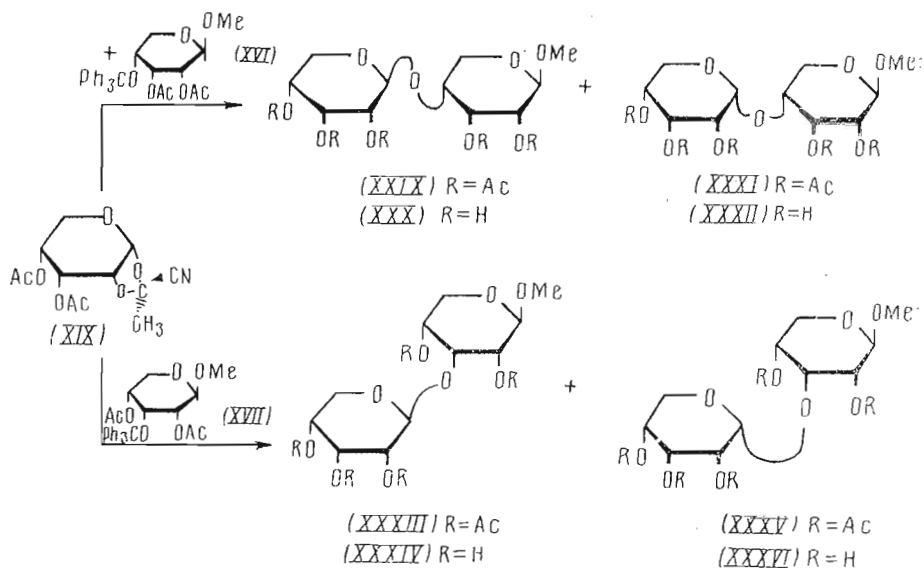
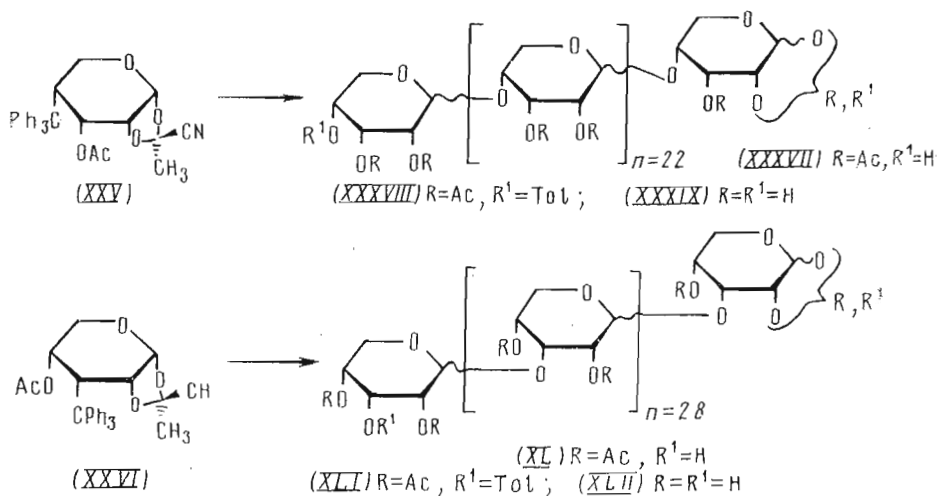


Схема 2



а также 20,8; 20,7 ( $\text{CH}_3\text{CO}$ ) и 169,9; 168,6 ( $\text{CH}_2\text{CO}$ ), характеризующие повторяющееся (1 $\rightarrow$ 4)- $\beta$ -D-Ribp-звено и защитные группы в нем. Кроме того, имелись сигналы меньшей интенсивности с  $\delta$  95,0 (C1) и 63,4 (C5), отвечающие (1 $\rightarrow$ 4)- $\alpha$ -D-Ribp-звеньям. Отношение интегральных интенсивностей последних и соответствующих основных сигналов составило 1:4, что отвечает  $\sim 20\%$   $\alpha$ -связей в соединении (XXXVII). В спектре  $^1\text{H}$ -ЯМР продукта (XXXVII) присутствовали сигналы, отвечающие по химическим сдвигам и интегральным интенсивностям протонам повторяющегося звена и защитных групп в нем: 5,5 – 4,7, 4,2 – 3,5 и 1,9 – 2,2 м. д. (OAc). Присутствовали также сигналы с  $\delta$  7,20–7,45 м. д., интегральная интенсивность которых относилась к таковой всех ацетильных протонов как 1:10, а в спектре  $^{13}\text{C}$ -ЯМР – сигналы соответствующих углеродных атомов с  $\delta$  127,1; 127,8 и 128,7. Аналогичные сигналы наблюдали в спектрах ЯМР полисахарида, полученного методом ТЦК в работе [20].

В спектре  $^{13}\text{C}$ -ЯМР продукта (XL) имелись основные сигналы с хим. сдвигами 97,0 (C1), 68,6 (C2 и C3), 66,4 (C4), 61,5 (C5), а также 20,7 ( $\text{CH}_3\text{CO}$ ), 169,6 и 170,0 ( $\text{CH}_2\text{CO}$ ), характеризующие повторяющееся

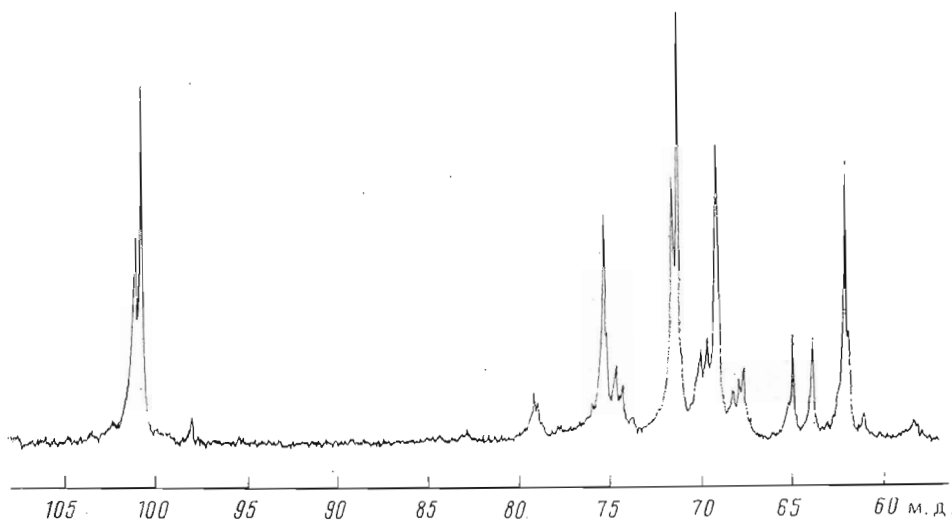


Рис. 1. Спектр  $^{13}\text{C}$ -ЯМР ( $\text{D}_2\text{O}$ ,  $\delta$ , м. д.) свободного (1 $\rightarrow$ 4)-*D*-рибопиранана (XXXIX)

(1 $\rightarrow$ 3)- $\beta$ -*D*-Ribp-звено и защитные группы в нем. Кроме того, имелись сигналы меньшей интенсивности с  $\delta$  95,0 (C1) и 67,85 (C2), отвечающие (1 $\rightarrow$ 3)- $\alpha$ -*D*-Ribp-звеньям, отношение интегральных интенсивностей которых к интегральным интенсивностям соответствующих основных сигналов составляло 1:10, что отвечает  $\sim 10\%$   $\alpha$ -связей в полисахариде (XL). В спектре  $^1\text{H}$ -ЯМР продукта (XL) присутствовали сигналы, отвечающие по химическим сдвигам и интегральным интенсивностям протонов повторяющегося звена и защитных групп в нем с  $\delta$  5,2–4,8, 4,3–3,7 и 2,2–1,9 м. д. Присутствовали также сигналы с  $\delta$  7,2–7,3 м. д., интегральная интенсивность которых относилась к интенсивности сигналов всех ацетильных групп как 1:25. В спектре  $^{13}\text{C}$ -ЯМР продукта (XL) присутствовали сигналы атомов углерода с  $\delta$  126,5; 127,9 и 129,1 м. д., которым могут принадлежать эти протоны (ср. с [20]).

Продукты поликонденсации (XXXVII) и (XL) толуилировали в производные (XXXVIII) и (XLI) для определения (см. [20] и цитированную там литературу) средней степени полимеризации (СП), которая составила 24 и 30 соответственно. Продукты толуилирования (XXXVIII) и (XLI) имели практически такие же спектры  $^1\text{H}$ - и  $^{13}\text{C}$ -ЯМР, как и исходные (XXXVII) и (XL). Отличие состояло в том, что появились сигналы толуильной группировки: в спектрах  $^1\text{H}$ -ЯМР при 2,4 ( $\text{H}_3\text{C}-\text{C}_{\text{аром}}$ ) и 8,0 м. д. для (XXXVIII) и (XLI), а в спектрах  $^{13}\text{C}$ -ЯМР — 21,6; 129,1; 130,0 и 144,2 для (XXXVIII) и 21,7; 129,2; 129,7 и 130,0 для (XLI). Кроме того, из спектров толуилированных производных определили соотношение 1,2-*цис*- и 1,2-*транс*-рибопиранозидных звеньев в продуктах поликонденсации: отношение интегральных интенсивностей сигналов при 94,5 (C1- $\alpha$ ) и 96,1 (C1- $\beta$ ) для (1 $\rightarrow$ 4)-связанного (XXXVIII) составило 1:4, а при 94,2 (C1- $\alpha$ ) и 97,1 (C1- $\beta$ ) для (XLI) — 1:9.

После дезацелирования  $\text{MeONa}$  в абс.  $\text{MeOH}$  получили свободные *D*-рибопирананы (XXXIX) и (XLII) (см. схему 2). В спектре  $^{13}\text{C}$ -ЯМР (1 $\rightarrow$ 4)-рибопиранана (XXXIX) присутствовали (рис. 1) основные сигналы  $\beta$ -*D*-Ribp-звеньев с  $\delta$  100,9–101,2 (C1), 71,3–71,6 (C2), 69,2 (C3), 75,3 (C4) и 62,1 (C5), а также сигналы малой интенсивности с  $\delta$  98,0 и 79,1 м. д., которые можно отнести к атомам C1 «восстанавливающего» конца и C4  $\alpha$ -гликозилированных *D*-Ribp-звеньев (см. табл. 6) полимерной цепи. По отношению интегральных интенсивностей сигналов с  $\delta$  79,1 и 75,3 м. д. количество  $\alpha$ -связей в (1 $\rightarrow$ 4)-рибопиранане (XXXIX) составило 18%.

В спектре  $^{13}\text{C}$ -ЯМР (1 $\rightarrow$ 3)-рибопиранана (XLII) наблюдались (рис. 2) основные сигналы  $\beta$ -*D*-Ribp-звеньев с  $\delta$  101,15 (C1), 71,4 (C2), 74,3 (C3), 68,25 (C4) и 65,3 м. д., а также сигналы малой интенсивности с  $\delta$  97,9

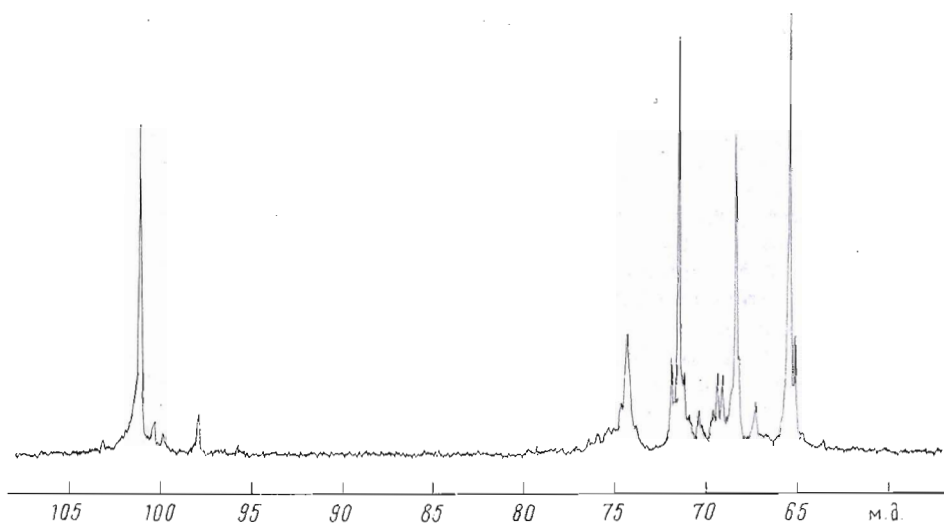


Рис. 2. Спектр  $^{13}\text{C}$ -ЯМР ( $\text{D}_2\text{O}$ ,  $\delta$ , м. д.) свободного (1→3)-*D*-рибопиранана (XLII)

и 76,0 м. д., которые можно отнести к атомам С1 «восстанавливающего» конца и С3  $\alpha$ -гликозильированных *D*-Ribp-звеньев (см. табл. 6) полимерной цепи. По отношению интегральных интенсивностей сигналов С3 в  $\alpha$ -*D*-Ribp-звеньях и С3 в  $\beta$ -*D*-Ribp-звеньях количество 1,2-*цис*-связей в (1→3)-рибопиранане (XLII) составило 11%. Из этих же спектров (рис. 1 и 2) можно оценить и СП: соотношение интегральных интенсивностей сигналов с  $\delta \sim 101$  м. д. (С1 повторяющегося звена) и сигналов  $\sim 98$  м. д. (С1 «восстанавливающего» конца) составило 27 для (1→4)-рибопиранана (XXXIX) и 29 для (1→3)-рибопиранана (XLII). Эти величины хорошо согласуются с таковыми, определенными методом толужирования (см. выше), однако к ним необходимо подходить с осторожностью, поскольку нет соответствующих модельных соединений и литературных аналогий.

Таким образом, методом ТЦК синтезированы (1→4)- и (1→3)-*D*-рибопирананы с высокими выходами, СП 24–30, содержащие 11–18%  $\alpha$ -гликозидных связей в цепи полимера. Сходные результаты по стереоселективности реакции ТЦК получены ранее в синтезах других пентопирананов. Так, (1→3)-*D*-ксилан содержал до 11%, а (1→4)-*D*-ксилан — 9 и 26%  $\alpha$ -*D*-Хулр-звеньев [21], тогда как (1→4)- и (1→3)-*L*-арабинаны — до 25%  $\beta$ -*L*-Агар-звеньев в цепи полимера.

Японские исследователи описали [23–25] синтезы (1→4)- $\beta$ -*D*-рибопиранана и (1→5)- $\alpha$ -*D*-рибофуранана полимеризацией производных 1,4-ангидро- $\alpha$ -*D*-рибопиранозы (1,5-ангидро- $\beta$ -*D*-рибофуранозы), предполагая, что этот ангидросахар (система 2,7-диоксибицикло [2.2.1]гептана) может раскрываться двояко. Анализ спектров ЯМР как продуктов полимеризации, так и свободных полисахаридов привел японских авторов к заключению, что в зависимости от условий реакции, природы катализатора и защитных групп в мономере образуется либо (1→4)- $\beta$ -*D*-рибопиранан, либо (1→5)- $\alpha$ -*D*-рибофуранан. По нашему мнению, отнесение одного из полимеров к пиранану, сделанное в работах [23–25], ошибочно.

Действительно, если воспользоваться данными спектров  $^{13}\text{C}$ -ЯМР метил-(5-*O*- $\beta$ -*D*-рибофуранозил)- $\beta$ -*D*-рибофуранозида [26], синтезированного методом ТЦК, а также метилбиозида (XXX) и полисахарида (XXXIX), нетрудно видеть (табл. 7), что японские авторы имели дело с двумя аномерными (1→5)-*D*-рибофурананами. Сравнение величин удельного вращения и химических сдвигов (табл. 7) соответствующих атомов углерода обсуждаемых производных *D*-Rib позволяет сделать вывод, что в работах [23–25] описан региоспецифический синтез (1→5)- $\alpha$ - и  $\beta$ -*D*-рибофурананов.

## Экспериментальная часть

Оптическое вращение измеряли на поляриметре DIP-360 (Jasco, Япония). Температуры плавления без поправок определяли на приборе Voetius РНМК 05 (ГДР). Спектры ЯМР сняты при  $\sim 30^\circ\text{C}$  на приборах Bruker WM-250 и AM-300 с рабочей частотой 250 и 300 МГц по  $^1\text{H}$  и 62,89 и 75 МГц по  $^{13}\text{C}$  соответственно ( $\delta$ -шкала, внутренний стандарт — тетраметилсилан, для растворов в  $\text{D}_2\text{O}$  и  $\text{CD}_3\text{OD}$  — метанол). Отнесение ключевых сигналов в спектрах  $^1\text{H}$ -ЯМР выполнено при помощи селективного гетероядерного резонанса, в спектрах  $^{13}\text{C}$ -ЯМР — методом селективного гетероядерного резонанса. Кроме того, для свободных метилбиозидов использовали технику двумерной записи спектров.

Колоночную хроматографию (КХ) и хроматографию в тонком слое (ТСХ) осуществили на силикагеле как описано ранее [8, 11, 20] (там же см. подготовку реагентов и растворителей).

Использовали *D*-рибозу (для биохимических целей) и 4-(диметиламино)пиридин (98%) — препараты фирмы Merck (ФРГ), основной карбонат свинца (марки ч., СССР). Перхлорат трифенилметилия ( $\text{Tr}^+\text{ClO}_4^-$ ) синтезирован по методу [29] как описано в работе [11], для дисахаридных синтезов и поликонденсации дополнительно очищен как описано ранее [30].

*1,2,3,4-Тетра-О-ацетил- $\beta$ -D-рибопираноза (I)*. К 600 мл смеси  $\text{P}_2\text{O}_5$  —  $\text{As}_2\text{O}_3$  (1 : 1) при перемешивании и охлаждении прибавили порциями (по мере растворения) 50 г *D*-рибозы с такой скоростью ( $\sim 1,5$  ч), чтобы температура смеси была  $0 \pm 5^\circ\text{C}$ , и оставили на ночь при этой температуре. В реакционную смесь добавили 30 мл воды и через 30 мин вылили тонкой струйкой при интенсивном перемешивании в 1,5 л воды со льдом. Смесь экстрагировали хлороформом ( $2 \times 200$  мл), органический раствор промыли 3 М  $\text{H}_2\text{SO}_4$  ( $4 \times 150$  мл), насыщенным водным  $\text{NaHCO}_3$  ( $2 \times 200$  мл), водой (200 мл), высушили и упарили до сиропа, который высушили в вакууме. По данным спектров ЯМР, полученный продукт (100 г, 97%) представлял собой смесь четырех тетраацетатов (приведены  $\delta$  H1, J<sub>1,2</sub>,  $\delta$  C1). 18%  $\alpha$ -*D*-Ribp (5,99д, 3,3 Гц, 88,3), 65%  $\beta$ -*D*-Ribp (5,94д, 4,5 Гц, 90,6), 2%  $\alpha$ -*D*-Ribf (6,35д, 4,5 Гц, 93,7) и 12%  $\beta$ -*D*-Ribf (6,08с и 97,8); лит. данные [3, 27].

Эту смесь растворили в 50 мл эфира, добавили гексан до легкого помутнения раствора ( $\sim 100$  мл) и оставили при  $\sim 20^\circ\text{C}$ . Через 1 сут маточник декантировали, кристаллы промыли смесью эфир — гексан (1 : 3)

Таблица 7

Данные спектров  $^{13}\text{C}$ -ЯМР ( $\text{D}_2\text{O}$ ,  $\delta$ , м.д.) и удельного вращения некоторых производных *D*-рибозы: метилгликозидов, метилбиозидов, (1 $\rightarrow$ 4)- $\alpha$ , $\beta$ -пирананов и (1 $\rightarrow$ 5)- $\alpha$ - и  $\beta$ -фурананов

Вещество	C1	C2	C3	C4	C5	—OMe	$[\alpha]_D$ , град	Примечания
$\beta$ -Ribp-OMe	102,7	71,5	69,0	69,0	64,4	57,5	-105	Гликозид (III) Биозид (XXX)
$\beta$ -Ribp-(1 $\rightarrow$ 4)-	100,6	71,5	69,0	69,2	64,9		-116	
$\beta$ -Ribp-OMe	102,85	71,3	68,8	75,1	61,6	57,5		Основные сигналы полисахарида (XXXIX) Данные из работ [27] и [28]
[ $\beta$ -Ribp-(1 $\rightarrow$ 4)-] <sub>n</sub>	100,9	71,4	69,2	75,3	62,1	—	-76,5	
$\beta$ -Ribf-OMe	108,0	74,3	70,9	83,0	62,9	55,3	-63,0	Данные из работы [26]
$\beta$ -Ribf-(1 $\rightarrow$ 5)-	108,25	75,2	71,8	83,8	63,8		-23,5	
$\beta$ -Ribf-OMe	109,0	74,9	72,0	82,1	70,3	56,1		По данным [23-25], это [ $\beta$ -Ribp-(1 $\rightarrow$ 4)-] <sub>n</sub> Данные из работ [27] и [28]
[ $\beta$ -Ribf-(1 $\rightarrow$ 5)-] <sub>n</sub>	108,0	74,6	71,7	81,7	70,5	—	-66,4	
$\alpha$ -Ribf-OMe	103,1	71,1	69,8	84,6	61,9	55,5	+146	Данные из работ [23-25]
[ $\alpha$ -Ribf-(1 $\rightarrow$ 5)-] <sub>n</sub>	102,9	71,5	70,4	83,6	68,6	—	+164	



и высушили в вакууме. Выход тетраацетата (I) составил 52 г (50%),  $R_f$  0,7 (бензол — этилацетат, 3:2), т. пл. 112,5° С,  $[\alpha]_D^{28} - 67^\circ$  (с 2,2;  $\text{CHCl}_3$ ) (данные [5]). Найдено, %: С 49,24; Н 5,68.  $\text{C}_{13}\text{H}_{18}\text{O}_9$ . Вычислено, %: С 49,06; Н 5,66.

*2,3,4-Три-О-ацетил-β-D-рибопиранозилбромид (II)*. Растворили 3,2 г (10 ммоль) тетраацетата (I) в 20 мл хлороформа, добавили 0,5 мл (5 ммоль)  $\text{As}_2\text{O}$ , 1,5 мл  $\text{AsOH}$  и 2,0 мл (27 ммоль)  $\text{AsBr}$ . К полученному раствору добавили по каплям при охлаждении раствор 0,5 мл (28 ммоль)  $\text{H}_2\text{O}$  в 2,0 мл  $\text{AsOH}$  с такой скоростью, чтобы температура реакционной смеси не превышала 10–15° С. Через 1 ч при ~20° С смесь тонкой струйкой вылили в 200 мл ледяной воды при интенсивном перемешивании, затем экстрагировали 120 мл смеси хлороформ — гексан (1:3), интенсивно встряхивая в делительной воронке не более 5 мин. Органический (верхний) раствор промыли холодными: водой (30 мл), насыщенным водным  $\text{NaHCO}_3$  (3×30 мл), водой, высушили и упарили до сиропа, который высушили в вакууме. Получили 2,7 г (80%) ацетобромрибозы (II), которую немедленно вводили в реакцию в виде прокristализовавшейся массы,  $[\alpha]_D^{27} - 139^\circ$  (с 1,0;  $\text{CHCl}_3$ ) (данные [5]). Бромид (II) распадается в процессе ТСХ и дает при проявлении полосу от старта до середины пластинки и плохо заметное, вначале бурое, по мере нагревания чернеющее пятно с  $R_f$  0,75 (бензол — этилацетат, 3:2).

*Метил-β-D-рибопиранозид (III)*. Растворили 6,0 г (37 ммоль) *D*-рибозы в 100 мл абс.  $\text{MeOH}$ , в который предварительно при охлаждении добавили 0,2 мл  $\text{AsCl}$  и кипятили с обратным холодильником 40 ч (ТСХ-контроль). Раствор нейтрализовали (рН ~7) при ~20° С основным карбонатом свинца (~5 г), декантировали, центрифугировали, упарили до сиропа, который, по данным ТСХ (хлороформ — метанол, 4:1), представлял собой смесь в основном двух продуктов с  $R_f$  0,8,  $R_{\text{Rib}}$  1,6 и  $R_f$  0,7,  $R_{\text{Rib}}$  1,4 в соотношении ~4:1 и небольшого количества продукта с  $R_f$  0,6,  $R_{\text{Rib}}$  1,2. Из этой смеси КХ (5×30 см, хлороформ → хлороформ — метанол, 95:5) выделили 3,6 г сиропа ( $R_f$  0,8), который растворили в ~10 мл этилацетата и оставили кристаллизоваться при -6° С на 72 ч. Маточник декантировали, кристаллы промыли холодной смесью этилацетат — гексан, 1:1, высушили в вакууме и получили 2,8 г рибозида (III); из маточного раствора и промывок получили (как описано выше) еще 0,7 г кристаллов (III). Выход β-пиранозида (III) составил 3,5 г (53%), т. пл. 78° С,  $[\alpha]_D^{25} - 105^\circ$  (с 1,5;  $\text{H}_2\text{O}$ ) (данные [28]). Кроме того, выделили 0,6 г (9%) сиропообразного метил-α-*D*-рибопиранозида,  $R_f$  0,7,  $[\alpha]_D^{25} + 95^\circ$  (с 2,1;  $\text{H}_2\text{O}$ ) (данные [28]).  $^1\text{H}$ -ЯМР ( $\text{D}_2\text{O}$ ): 3,48с (3H, OMe), 3,60дд (1H,  $J_{5a,4}$  2,1 и  $J_{5a,5b}$  11,0 Гц, H5a), 3,76–3,90м (3H, H2, H4 и H5b), 4,00т (1H,  $J_{3,4}=J_{3,2}=2,9$  Гц, H3), 4,66д (1H,  $J_{1,2}$  2,9 Гц, H1).  $^{13}\text{C}$ -ЯМР ( $\text{D}_2\text{O}$ ): 57,4 (OMe), 61,5 (C5), 68,2 (C2), 69,9 (C4), 71,2 (C3), 101,2 (C1) (данные [27]).

*Метил-2,3,5-три-О-ацетил-β- и -α-D-рибофуранозиды (IV) и (V)*. Кипятили 5 мин раствор, приготовленный (см. выше), исходя из 3,0 г *D*-рибозы, 30 мл абс.  $\text{MeOH}$  и 0,5 мл  $\text{AsCl}$ . После обработки (см. выше) реакционной смеси получили 3,4 г сиропа, который, по данным ТСХ (хлороформ — метанол, 4:1), представлял собой главным образом один продукт с  $R_f$  0,6,  $R_{\text{Rib}}$  1,2 с примесью незначительного количества продуктов с  $R_f$  0,7,  $R_{\text{Rib}}$  1,4 и исходной *D*-Rib ( $R_f$  0,5). По данным спектров ЯМР (величины хим. сдвигов H1 и C1,  $\text{D}_2\text{O}$ ) это смесь: 15% α-*D*-Ribf-OMe (5,06д,  $J_{1,2}$  4,2 Гц и 104,6), 75% β-*D*-Ribf-OMe (4,90с и 109,0), а также не более 10% в сумме α-*D*-Ribp-OMe (см. выше) и *D*-Rib (данные [27, 31]). Попытка разделить хроматографически однородную ( $R_f$  0,6) смесь аномерных метилфуранозидов кристаллизацией не удалась, поэтому 3,1 г этого сиропообразного продукта растворили в 10 мл  $\text{Et}_2\text{O}$ , добавили 4,5 мл  $\text{As}_2\text{O}$  и оставили при ~20° С на ночь. В реакционную смесь добавили 1 мл  $\text{MeOH}$  и через 30 мин разбавили 90 мл смеси хлороформ — гексан, 1:2. Органический раствор промыли водой (40 мл), 10% водным  $\text{KHSO}_4$  (2×40 мл), водой (40 мл), высушили и

упарили досуха. Остаток, по данным ТСХ (толуол — этилацетат, 3:2), представлял собой смесь двух продуктов с  $R_f$  0,64 и 0,47 в соотношении ~5:1. КХ этой смеси привела к 2,7 г (51%)  $\beta$ -фуранозида (IV),  $[\alpha]_D^{26} -14,5^\circ$  ( $c$  2,5;  $\text{CHCl}_3$ ) и 420 мг (8%)  $\alpha$ -фуранозида (V),  $[\alpha]_D^{26} +111^\circ$  ( $c$  2,7;  $\text{CHCl}_3$ ) (дашпые [27, 32]).

*Метил-2,3-О-изопротилиден- $\beta$ -D-рибопиранозиды (VI) и (VII).* В 20 мл ацетона, содержащего 10% по объему 2,2-диметоксипропана, растворили 830 мг (5,0 ммоль) рибозида (III), добавили 120 мг (0,6 ммоль)  $\text{TsOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$  и перемешивали при  $\sim 20^\circ \text{C}$ . Через 30 мин ТСХ (бензол — этилацетат, 2:3) показала отсутствие исходного (III) и образование смеси двух веществ с  $R_f$  0,5 и 0,6 в соотношении ~2:1. Реакционную смесь пропустили через слой (2×4 см) нейтральной  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , смыли с носителя 300 мл ацетона, упарили до подвижного сиропа, КХ которого (бензол → бензол — этилацетат, 1:1) привела к сиропобразным: 2,3-ацетониду (VI), 340 мг,  $R_f$  0,6,  $[\alpha]_D^{26} -61,4^\circ$  ( $c$  2,1;  $\text{CHCl}_3$ ), 3,4-ацетониду (VII), 560 мг,  $R_f$  0,5,  $[\alpha]_D^{25} -115^\circ$  ( $c$  1,0;  $\text{CHCl}_3$ ) и смеси ацетонидов (VI)+(VII), 90 мг, в соотношении 1:2. Таким образом, выход ацетонидов (VI)+(VII) составил 97%, а соотношение — 1:1,7 (данные [6, 7]).

*Метил-2-О-ацетил-3,4-О-изопротилиден- $\beta$ -D-рибопиранозид (IX).* К раствору 620 мг (3 ммоль) 3,4-ацетонида (VII) в 3 мл  $\text{Ru}$  прибавили 1,2 мл (12 ммоль)  $\text{As}_2\text{O}_3$ , через 20 ч при  $\sim 20^\circ \text{C}$  добавили 1 мл  $\text{MeOH}$  и через 30 мин разбавили 45 мл смеси хлороформ — гексан, 1:2. Органический раствор промыли (20 мл) охлажденными: водой, 5% водным  $\text{KHSO}_4$ , водой, насыщенным водным  $\text{NaHCO}_3$ , водой, высушили, упарили досуха, остаток высушили в вакууме и получили 630 мг (85%) ацетата (IX) в виде хроматографически однородного ( $R_f$  0,70; бензол — этилацетат, 3:2) и спектрально (табл. 1 и 2) чистого сиропобразного остатка. Аналитический образец моноацетата (IX), полученный кристаллизацией из гексана при  $0^\circ \text{C}$ , имел те же хроматографическую и спектральные характеристики, т. пл.  $82^\circ \text{C}$ ,  $[\alpha]_D^{26} -144^\circ$  ( $c$  1,3;  $\text{CHCl}_3$ ). Найдено, %: С 53,60; Н 7,35.  $\text{C}_{11}\text{H}_{18}\text{O}_6$ . Вычислено, %: С 53,66; Н 7,32.

*Метил-4-О-ацетил-2,3-О-изопротилиден- $\beta$ -D-рибопиранозид (VIII).* Исходя из 140 мг 2,3-ацетонида (VI), 1 мл  $\text{Ru}$  и 0,3 мл  $\text{As}_2\text{O}_3$ , как описано выше, получили 149 мг (86%) ацетата (VIII) в виде прозрачного бесцветного сиропа,  $R_f$  0,72 (бензол — этилацетат, 3:2),  $[\alpha]_D^{26} -43,4^\circ$  ( $c$  2,0;  $\text{CHCl}_3$ ).

*Метил-2-О-ацетил- $\beta$ -D-рибопиранозид (X).* Раствор 600 мг (2,4 ммоль) 3,4-ацетонида (IX) в 6 мл 80% водной  $\text{AsOH}$  выдержали 3,5 ч при  $45^\circ \text{C}$ , упарили, остаток высушили в вакууме, растворили в минимальном количестве эфира, добавили по каплям гексан до легкого помутнения и затем еще несколько раз по мере кристаллизации до примерного удвоения первоначального объема. Кристаллы отделили декантацией, промыли смесью эфир — гексан, 1:2, высушили в вакууме и получили 410 мг (84%) 3,4-диола (X),  $R_f$  0,1 (бензол — этилацетат, 3:2), т. пл.  $95^\circ \text{C}$ ,  $[\alpha]_D^{26} -84,2^\circ$  ( $c$  1,3;  $\text{CHCl}_3$ ). Найдено, %: С 46,63; Н 6,94.  $\text{C}_8\text{H}_{14}\text{O}_6$ . Вычислено, %: С 46,60; Н 6,80.

*Метил-4-О-ацетил- $\beta$ -D-рибопиранозид (XI).* Аналогично (см. выше) исходя из 550 мг 2,3-ацетонида (VIII) после КХ (бензол → бензол — этилацетат, 2:3) получили 380 мг (82%) сиропобразного 2,3-диола (XI),  $R_f$  0,1 (бензол — этилацетат, 3:2),  $[\alpha]_D^{26} -118^\circ$  ( $c$  2,4;  $\text{CHCl}_3$ ).

*Триглицерование 3,4-диола (X).* К раствору 480 мг (2,3 ммоль) 3,4-диола (X) в 6 мл дихлорметана, содержащего 0,43 мл (3,3 ммоль) 2,4,6-коллиндина, добавили (в несколько приемов по мере обесцвечивания реакционной смеси) при перемешивании 950 мг (2,8 ммоль)  $\text{Tr}^+\text{ClO}_4^-$  и через 20 мин при  $\sim 20^\circ \text{C}$  прилили 0,4 мл  $\text{Ru}$ , содержащего 2% воды. Реакционную смесь упарили со смесью гептан — этанол — толуол, 1:1:5, остаток подвергли КХ (3×25 см) в градиенте (гексан → гексан — бензол, 1:1 → бензол — этилацетат, 9:1). Получили 680 мг (66%) хроматогра-

фически ( $R_f$  0,50; бензол — этилацетат, 9:1) и спектрально (табл. 1 и 2) чистого 4-триглицевого эфира (XII) в виде кристаллизующегося сиропа. Аналитический образец триглицевого эфира (XII), полученный перекристаллизацией из эфира с добавлением (по каплям) по мере кристаллизации гексана, имел те же (см. выше) характеристики, т.пл.  $156^\circ\text{C}$ ,  $[\alpha]_D^{25} -74,3^\circ$  ( $c$  2,2;  $\text{CHCl}_3$ ). Найдено, %: С 72,00; Н 6,32.  $\text{C}_{27}\text{H}_{28}\text{O}_6$ . Вычислено, %: С 72,32; Н 6,25. Кроме того, получили 164 мг (15%) 3-триглицевого эфира (XIII) в виде прозрачного бесцветного сиропа,  $R_f$  0,45 (бензол — этилацетат, 9:1),  $[\alpha]_D^{25} -52,7^\circ$  ( $c$  1,1;  $\text{CHCl}_3$ ).

Триглицирование 2,3-диола (XI) (330 мг, 1,6 ммоль) в 4 мл дихлорметана, содержащего 0,28 мл (2 ммоль) 2,4,6-коллидина, 580 мг (1,7 ммоль)  $\text{Tr}^+\text{ClO}_4^-$ , как описано выше, и последующая КХ ( $2 \times 15$  см) в градиенте (бензол → бензол — этилацетат, 9:1) дала сиропобразные эфиры: 420 мг (58%) 3-триглицевого (XIV),  $R_f$  0,46 (бензол — этилацетат, 9:1),  $[\alpha]_D^{28} -40,5^\circ$  ( $c$  2,0;  $\text{CHCl}_3$ ) и 140 мг (19%) 2-триглицевого (XV),  $R_f$  0,56 (бензол — этилацетат, 9:1),  $[\alpha]_D^{28} -0,70^\circ$  ( $c$  2,01;  $\text{CHCl}_3$ ).

Метил-2,3-ди-О-ацетил-4-О-трифенилметил-β-D-рибопиранозид (XVI). К раствору 575 мг (1,3 ммоль) моноацетата (XII) в 2,5 мл Ру добавили 0,5 мл (5 ммоль)  $\text{As}_2\text{O}$  и оставили при  $\sim 20^\circ\text{C}$  на ночь (ТСХ-контроль). Через 17 ч осталось  $\sim 10\%$  исходного (XII), поэтому смесь выдержали при  $45^\circ\text{C}$  еще 2 ч, охладили до  $\sim 40^\circ\text{C}$ , добавили 1 мл MeOH и через 30 мин при  $\sim 20^\circ\text{C}$  разбавили 90 мл смеси хлороформ — гексан, 1:2. Органический раствор промыли холодными: водой (30 мл), 5% водным  $\text{KHSO}_4$  (30 мл), водой ( $2 \times 30$  мл), высушили, упарили, остаток кристаллизовали из эфира с гексаном. Выход диацетата (XVI) составил 550 мг (86%),  $R_f$  0,60 (бензол — этилацетат, 9:1), т.пл.  $152^\circ\text{C}$ ,  $[\alpha]_D^{29} -63,8^\circ$  ( $c$  1,0;  $\text{CHCl}_3$ ). Найдено, %: С 69,96; Н 6,19.  $\text{C}_{29}\text{H}_{30}\text{O}_7$ . Вычислено, %: С 71,02; Н 6,12.

Метил-2,4-ди-О-ацетил-3-О-трифенилметил-β-D-рибопиранозид (XVII). 1) К раствору 164 мг (0,36 ммоль) моноацетата (XIII) в 1 мл Ру добавили 0,2 мл (2 ммоль)  $\text{As}_2\text{O}$  и оставили при  $\sim 20^\circ\text{C}$  на ночь, однако реакция прошла лишь на 10% (ТСХ-контроль). В реакционную смесь добавили 2–3 мг 4-(диметиламино)пиридина и нагрели до  $50^\circ\text{C}$ , через 3 ч весь моноацетат (XIII) прореагировал. После обработки реакционной смеси (см. выше) получили 160 мг (90%) диацетата (XVII) в виде хроматографически ( $R_f$  0,65; бензол — этилацетат, 9:1) и спектрально (табл. 1 и 2) чистого кристаллизующегося сиропа.

2) При ацетилировании 380 мг (0,84 ммоль) изомерного моноацетата (XIV) в 3 мл Ру с помощью 0,35 мл (35 ммоль)  $\text{As}_2\text{O}$  тоже пришлось добавить 2–3 мг 4-(диметиламино)пиридина и нагревать реакционную смесь при  $45^\circ\text{C}$  в течение 5 ч (см. выше). После обработки реакционной смеси и кристаллизации остатка (эфир — гексан) получили 240 мг диацетата (XVII). КХ маточного раствора получили еще 100 мг диацетата (XVII); общий выход диацетата (XVII), полученного из моноацетата (XIV), составил 83%, а его характеристики не отличались от таковых для образца из опыта 1.

Перекристаллизация всего диацетата (XVII) (опыты 1 и 2) из эфира (с добавлением, по мере образования кристаллов, нескольких капель гексана) дала 490 мг кристаллического (XVII), т.пл.  $172^\circ\text{C}$ ,  $[\alpha]_D^{30} -68,8^\circ$  ( $c$  1,0;  $\text{CHCl}_3$ ). Найдено, %: С 70,02; Н 6,10.  $\text{C}_{29}\text{H}_{30}\text{O}_7$ . Вычислено, %: С 71,02; Н 6,12.

Метил-3,4-ди-О-ацетил-2-О-трифенилметил-β-D-рибопиранозид (XVIII). К раствору 90 мг (0,2 ммоль) моноацетата (XV) в 1 мл Ру добавили 0,1 мл (1 ммоль)  $\text{As}_2\text{O}$  и оставили при  $\sim 20^\circ\text{C}$  на 50 ч. После обработки реакционной смеси (см. выше) получили 70 мг (71%) сиропобразного диацетата (XVIII), гомогенного по данным ТСХ ( $R_f$  0,62; бензол — этилацетат, 9:1) и спектров ЯМР (табл. 1 и 2). Аналитический образец (XVIII), полученный кристаллизацией из эфира с гексаном (1:9),

имел те же характеристики, а также т. пл.  $126^{\circ}\text{C}$ ,  $[\alpha]_D^{30} +27,0^{\circ}$  (с 2,0;  $\text{CHCl}_3$ ). Найдено, %: С 70,80; Н 6,45.  $\text{C}_{29}\text{H}_{30}\text{O}_7$ . Вычислено, %: С 71,02; Н 6,12.

*3,4-Ди - О - ацетил-1,2-О-[1-(экзо-циано)этилиден]- $\alpha$ -D-рибопираноза (XIX)*. Перемешивали 2,7 г (8 ммоль) гликозилбромид (II) и 800 мг (16 ммоль)  $\text{NaCN}$  в 10 мл абс. ацетонитрила при  $\sim 20^{\circ}\text{C}$  в течение 20 ч. В реакционную смесь добавили 90 мл смеси хлороформ — гексан, 1:2, промыли водой (3 $\times$ 30 мл), упарили до подвижного сиропа, который нанесли на слой сухого силикагеля (1 $\times$ 2 см), смыли 100 мл смеси хлороформ — гексан, 1:2, и упарили досуха. Остаток растворили в 15 мл эфира, осторожно упарили при атмосферном давлении до начала кристаллизации и в течение нескольких часов при  $\sim 20^{\circ}\text{C}$  добавили по мере кристаллизации  $\sim 2$  мл гексана. Кристаллы отфильтровали, промыли смесью эфир — гексан, 1:1, высушили и получили 880 мг ацетата (XIX); КХ маточного раствора и последующая кристаллизация дала еще 860 мг кристаллического (XIX). Общий выход ацетата (XIX) в виде прозрачных бесцветных призм составил 1,7 г (76%),  $R_f$  0,7 (бензол — этилацетат, 7:3), т. пл.  $106^{\circ}\text{C}$ ,  $[\alpha]_D^{25} -8,0^{\circ}$  (с 2,0;  $\text{CHCl}_3$ ). Найдено, %: С 50,24; Н 5,22; N 4,87.  $\text{C}_{12}\text{H}_{15}\text{NO}_7$ . Вычислено, %: С 50,55; Н 5,27; N 4,75 (данные [4]).

*1,2-О-[1-(экзо-Циано)этилиден]- $\alpha$ -D-рибопираноза (XX)*. К раствору 290 мг (1 ммоль) диацетата (XIX) в 4 мл  $\text{Py}$  при  $\sim 20^{\circ}\text{C}$  и перемешивании прилили 1 мл 0,05 М метилата натрия в абс.  $\text{MeOH}$ , через 2 мин добавили 0,1 мл 1 М  $\text{AsOH}$  в толуоле и упарили до хроматографически однородного ( $R_f$  0,4; метанол — бензол, 1:4) сиропа. Этот сироп растворили в 0,5 мл ацетона, добавили 15 мл эфира, раствор отфильтровали, упарили, остаток высушили в вакууме и получили 205 мг (99%) диола (XX) в виде кристаллической массы, индивидуального по данным ТСХ и ЯМР (табл. 3 и 4). Аналитический образец ацетата (XX), полученный перекристаллизацией из эфира с гексаном в виде тонких игл, имел те же (см. выше) характеристики, а также т. пл.  $101^{\circ}\text{C}$ ,  $[\alpha]_D^{31} -24,9^{\circ}$  (с 1,5; ацетон). Найдено, %: С 48,06; Н 5,47; N 6,80.  $\text{C}_8\text{H}_{11}\text{NO}_5$ . Вычислено, %: С 47,70; Н 5,47; N 6,86.

*1,2-О-[1-(экзо-Метоксикарбонил)этилиден]- $\alpha$ -D-рибопираноза (XXI)*. К раствору 10,1 г (35 ммоль) диацетата (XIX) в 25 мл  $\text{Py}$  прибавили 25 мл 0,05 М  $\text{MeONa}$  в абс.  $\text{MeOH}$  при  $\sim 20^{\circ}\text{C}$ . Через 30 мин прилили 1,5 мл 1 М  $\text{AsOH}$  в толуоле и упарили до подвижного сиропа, который кристаллизовали из 50 мл эфира. Кристаллы отфильтровали, промыли эфиром, высушили в вакууме и получили 4,8 г (66%) диола (XXI),  $R_f$  0,3 (метанол — бензол, 1:4), т. пл.  $105^{\circ}\text{C}$ ,  $[\alpha]_D^{26} -32,8^{\circ}$  (с 2,3;  $\text{MeOH}$ ). Найдено, %: С 48,97; Н 6,22.  $\text{C}_{12}\text{H}_{18}\text{O}_8$ . Вычислено, %: С 49,60; Н 6,21.

*Триглицерование бициклического 3,4-диола (XX)*. Растворили 540 мг (2,7 ммоль) диола (XX) в 9 мл дихлорметана, добавили 0,45 мл (3,4 ммоль) 2,4,6-коллидина и при перемешивании и охлаждении ( $\sim 10^{\circ}\text{C}$ ) добавили 1,2 г (3,1 ммоль)  $\text{Tr}^+\text{ClO}_4^-$ . Спустя 10 мин охлаждение прекратили, и еще через 10 мин реакционная смесь приняла комнатную температуру, а ярко-желтая окраска раствора исчезла. К смеси прилили 0,6 мл  $\text{Py}$ , содержащего 2% воды, разбавили 30 мл хлороформа, промыли водой (20 мл), 5% водным  $\text{KHSO}_4$  (20 мл), водой (2 $\times$ 20 мл), органический раствор высушили, упарили до густого кристаллизующегося сиропа, который высушили в вакууме. Остаток (2,1 г) подвергли КХ (3 $\times$ 25 см) в градиенте бензол — гексан, 1:1  $\rightarrow$  бензол — этилацетат, 9:1. Получили 294 мг (25%) 4-триглицевого эфира (XXIII) в виде белой пены, индивидуального по данным ТСХ ( $R_f$  0,6; бензол — этилацетат, 95:5) и ЯМР (табл. 3 и 4),  $[\alpha]_D^{26} -35,7^{\circ}$  (с 1,4;  $\text{CHCl}_3$ ), 352 мг (31%) 3-триглицевого эфира (XXIV) в виде прокристаллизовавшейся массы, индивидуального по данным ТСХ ( $R_f$  0,5; бензол — этилацетат, 95:5) и ЯМР (табл. 3 и 4), а также 127 мг (10%) смеси изомеров (XXIII)+(XXIV) в соотношении 1:2. Аналитический образец 3-триги-

лового эфира (XXIV), полученный кристаллизацией из эфира с гексаном в виде бесцветных призм, имел те же (см. выше) характеристики, а также т. пл. 212–213° С,  $[\alpha]_D^{20} +25,5^\circ$  (с 1,1;  $\text{CHCl}_3$ ). Найдено, %: С 73,10; Н 5,71; N 3,10.  $\text{C}_{27}\text{H}_{25}\text{NO}_5$ . Вычислено, %: С 73,14; Н 5,64; N 3,16.

*4-О-Ацетил-3-О-трифенилметил-1,2-О-[1-(экто-циано)этилиден]- $\alpha$ -D-рибопираноза (XXVI)*. К раствору 590 мг (1,3 ммоль) 3-третилового эфира (XXIV) в 3 мл Ру прилили 0,65 мл (6,5 ммоль)  $\text{As}_2\text{O}_3$ , оставили при  $\sim 20^\circ\text{C}$  на ночь. Затем добавили при  $\sim 10^\circ\text{C}$  0,1 мл MeOH, разбавили 150 мл смеси хлороформ–гексан, 1:2, промыли последовательно (по 30 мл) водой, 5% водным  $\text{KHSO}_4$ , водой, насыщенным водным  $\text{NaHCO}_3$ , водой. Органический раствор высушили, упарили досуха, остаток подвергли КХ (3×25 см) в градиенте гексан→гексан–этилацетат, 3:1, и получили сиропообразный продукт, однородный по ТСХ ( $R_f$  0,6; бензол–этилацетат, 95:5), который кристаллизовали из эфира. Кристаллы отделили декантацией, промыли 3 раза смесью эфир–гексан, 1:3, и высушили в вакууме. Выход мономера (XXVI) в виде прозрачных призм составил 550 мг (87%), т. пл. 164° С,  $[\alpha]_D^{25} +21,5^\circ$  (с 1,6;  $\text{CHCl}_3$ ). Найдено, %: С 72,41; Н 5,90; N 2,90.  $\text{C}_{29}\text{H}_{27}\text{NO}_7$ . Вычислено, %: С 71,75; Н 5,57; N 2,89.

*3-О-Ацетил-4-О-трифенилметил-1,2-О-[1-(экто-циано)этилиден]- $\alpha$ -D-рибопираноза (XXV)*. Исходя из 470 мг 4-третилового эфира (XXIII), 2 мл Ру и 0,5 мл  $\text{As}_2\text{O}_3$  как описано выше, получили 455 мг (88%) мономера (XXV) в виде белой пены, индивидуального по данным ТСХ ( $R_f$  0,7; бензол–этилацетат, 95:5) и ЯМР (табл. 3 и 4),  $[\alpha]_D^{26} -14,1^\circ$  (с 3,0;  $\text{CHCl}_3$ ).

*3,4-Ди-О-ацетил-1,2-О-[1-(экто-метокси)этилиден]- $\alpha$ -D-рибопираноза (XXII)*. Перемешивали при  $\sim 20^\circ\text{C}$  в 15 мл абс. MeOH 3,1 г (9,2 ммоль) гликозилбромид (II) и 5 г основного карбоната свинца в течение 20 мин. Раствор отделили декантацией, центрифугировали, упарили до подвижного сиропа, который растворили в  $\frac{1}{4}$  мл эфира, добавили 4 мл гексана и оставили при  $-6^\circ\text{C}$  на 3 сут. Кристаллы отделили декантацией, промыли смесью эфир–гексан, 1:2 (2×2 мл), высушили в вакууме и получили 1,52 г (57%) ортоэфира (XXII),  $R_f$  0,6 (бензол–этилацетат, 3:2), т. пл. 77° С,  $[\alpha]_D^{26} +1,7^\circ$  (с 2,4;  $\text{CHCl}_3$ ). Найдено, %: С 48,97; Н 6,22.  $\text{C}_{12}\text{H}_{18}\text{O}_8$ . Вычислено, %: С 49,60; Н 6,21. Из маточного раствора получили еще 0,57 г (18%) ортоэфира (XXII) в виде кристаллизующегося сиропа, идентичного по данным ТСХ и ЯМР (табл. 3 и 4) заведомому (см. выше) образцу (данные [5]).

*Общая методика гликозилрования третиловых эфиров (XVI), (XVII) ацеталем (XIX) и поликонденсации мономеров (XXV), (XXVI)*. Реакции проводили в ампулах с двумя пальцеобразными отростками ( $\lambda$ ). В верхней части ампулы снабжена шпифом для крана, с помощью которого она присоединяется к вакуумной ( $10^{-3}$  мм Hg) установке. В один отросток ампулы поместили  $\sim 1$  М раствор реагентов (ацетала и третилового эфира в абс. бензоле – в случае гликозилрования, мономера – в случае поликонденсации), а в другой – раствор ( $\sim 0,2$  М) катализатора ( $\text{Tr}^+\text{ClO}_4^-$ ) в абс. нитрометане. Содержимое ампулы заморозили жидким азотом и лиофилизировали, затем в отросток с реагентами перегнали  $\sim 2$  мл бензола (предварительно дважды перегнан в вакууме над  $\text{CaH}_2$ ), реагенты растворили и лиофилизировали еще раз. Лиофилизованные реагенты высушили при  $50^\circ\text{C}$  в течение 1,5 ч. В ампулу перегнали 2 мл дихлорметана (предварительно дважды перегнан в вакууме над  $\text{CaH}_2$ ), содержимое обоих отростков растворили и перемешали. Полученный так ярко-желтый прозрачный раствор ( $\sim 0,5$  М по каждому из реагентов и  $\sim 0,05$  М по катализатору) оставили при  $\sim 20^\circ\text{C}$  на 20 ч в защищенном от света месте. Ампулу заполнили сухим аргоном и, убедившись (ТСХ с заведомым образцом) в отсутствии исходного ацетала (гликозилрование) или мономера (поликонденсация), обесцветили ярко-желтую прозрачную смесь добавлением  $\sim 0,1$  мл пиридина, содержащего 2% воды.

Реакционную смесь разбавили в 20–30 раз хлороформом, промыли трижды водой, высушили, упарили досуха. Остаток подвергли КХ в градиенте необходимых растворителей, объединяя все фракции, содержащие дисахаридные производные (гликозилирование) или продукт поликонденсации.

*Метил-2,3-ди-О-ацетил-4-О-(2,3,4-три-О-ацетил-β-(XXIX)- и -α-(XXXI)-D-рибопиранозил)-β-D-рибопиранозиды.* Исходя из 200 мг (0,70 ммоль) ацеталя (XIX) и 380 мг (0,77 ммоль) 4-третилового эфира (XVI) в присутствии 24 мг (0,07 ммоль)  $\text{Tr}^+\text{ClO}_4^-$  после КХ (3×30 см) смеси продуктов реакции в градиенте гексан→этилацетат получили 298 мг (84%) бесцветного сиропообразного продукта с  $R_f$  0,32 (бензол – этилацетат, 7 : 3) и  $[\alpha]_D^{31} -88,7^\circ$  (с 1,7;  $\text{CHCl}_3$ ), который представлял собой (табл. 5 и 6) смесь ацетатов (1→4)-дисахаридов (XXIX) и (XXXI) в соотношении 89 : 19.

*Метил-2,4-ди-О-ацетил-3-О-(2,3,4-три-О-ацетил-β-(XXXIII)- и -α-(XXXV)-D-рибопиранозил)-β-D-рибопиранозиды.* Исходя из 150 мг (0,52 ммоль) и 280 мг (0,57 ммоль) 3-третилового эфира (XVII) в присутствии 17 мг (0,05 ммоль)  $\text{Tr}^+\text{ClO}_4^-$  после КХ (3×30 см) смеси продуктов реакции в градиенте гексан→этилацетат получили 220 мг (84%) бесцветного сиропообразного продукта с  $R_f$  0,32 (бензол – этилацетат, 7 : 3) и  $[\alpha]_D^{31} -79,1^\circ$  (с 1,9;  $\text{CHCl}_3$ ), который представлял собой (табл. 5 и 6) смесь ацетатов (1→3)-дисахаридов (XXXIII) и (XXXV) в соотношении 87 : 13.

*Метил-4-О-β-(XXX)- и -α-(XXXII)-D-рибопиранозил-β-D-рибопиранозиды.* К раствору 280 мг (0,55 ммоль) смеси ацетатов (1→4)-дисахаридов (XXIX) и (XXXI) в 2 мл абс. MeOH добавили 1 мл раствора 0,01 М MeONa в абс. MeOH. Через 2 ч при 50° С смесь обработали катионитом КУ-2 (H<sup>+</sup>), отфильтровали, раствор упарили досуха, остаток высушили в вакууме, получили 139 мг (86%) продукта с  $R_f$  0,33 (метанол – бензол, 7 : 3), представлявшего собой (табл. 5 и 6) смесь (1→4)-дисахаридов (XXX) и (XXXII) в соотношении 4 : 1. КХ (2×15 см) в градиенте этилацетат→этилацетат – метанол, 4 : 1, удалось выделить 100 мг чистого дисахарида (XXX),  $R_f$  0,33 (метанол – бензол, 7 : 3),  $[\alpha]_D^{27} -116^\circ$  (с 1,2; MeOH).

*Метил-3-О-β-(XXXIV)- и -α-(XXXVI)-D-рибопиранозил-β-D-рибопиранозиды.* Исходя из 200 мг (0,40 ммоль) смеси ацетатов (1→3)-дисахаридов (XXXIII) и (XXXV), 1,5 мл абс. MeOH, 0,7 мл 0,01 М MeONa в абс. MeOH, как описано выше, получили 103 мг (87%) продукта с  $R_f$  0,33 (бензол – метанол, 7 : 3), представлявшего собой (табл. 5 и 6) смесь (1→3)-дисахаридов (XXXIV) и (XXXVI) в соотношении 87 : 13, после КХ удалось выделить 65 мг чистого дисахарида (XXXIV),  $R_f$  0,33 (бензол – метанол, 7 : 3),  $[\alpha]_D^{25} -139^\circ$  (с 1,0; MeOH).

(1→4)-D-Рибопиранан (XXXIX). Из 490 мг (1 ммоль) мономера (XXV) в присутствии 35 мг (0,1 ммоль)  $\text{Tr}^+\text{ClO}_4^-$  и последующей КХ (2×15 см) в градиенте гексан→ацетон получили (см. общую методику гликозилирования и поликонденсации) 216 мг (100%) сиропообразного продукта (XXXVII),  $R_f$  0,0–0,2 (хлороформ – ацетон, 3 : 7),  $R_f$  0,25–0,45 (бензол – метанол, 9 : 1),  $[\alpha]_D^{29} -58,0^\circ$  (с 2,5;  $\text{CHCl}_3$ ).

К раствору 165 мг продукта поликонденсации (XXXVII) в 2 мл абс. Ру добавили 0,2 мл (1,5 ммоль) *para*-толуилхлорида и оставили при ~20° С на 20 ч. К охлажденной (~10° С) реакционной смеси добавили 0,3 мл абс. MeOH, разбавили 40 мл хлороформа, полученный раствор промыли последовательно (по 20 мл) водой, насыщенным водным  $\text{NaHCO}_3$ , водой, 10% водным  $\text{KHSO}_4$ , водой. Органический раствор высушили, упарили, остаток подвергли КХ (2×12 см) в градиенте бензол→хлороформ→хлороформ – ацетон, 4 : 1, и получили 161 мг продукта (XXXVIII),  $R_f$  0,36–0,59 (бензол – метанол, 9 : 1),  $[\alpha]_D^{33} -46,1^\circ$  (с 2,4;  $\text{CHCl}_3$ ). Отношение интегральных интенсивностей сигналов с  $\delta$  2,4 м. д. ( $\text{H}_3\text{C}-\text{C}_{аром}$ ) и 1,9–2,2 м. д. (OAc) составило 1 : 22.

К раствору 130 мг толуилированного продукта (XXXVIII) в 4 мл абс. дихлорметана добавили 0,3 мл 1 М MeONa в абс. MeOH и перемешивали 20 ч при  $\sim 20^\circ\text{C}$ . Осадок отфильтровали, промыли 10 мл смеси дихлорметан — метанол, 2 : 1, и высушили в вакууме, полоса поглощения сложноэфирной карбонильной группы в ИК-спектре (KBr) отсутствовала. После лиофилизации из  $\text{D}_2\text{O}$  получили 77 мг (90%) свободного (1 $\rightarrow$ 4)-рибопиранана (XXXIX),  $[\alpha]_D^{20} -76,5^\circ$  (с 2,7;  $\text{D}_2\text{O}$ ).

(1 $\rightarrow$ 3)-D-Рибопиранан (XLII). Аналогично из 490 мг мономера (XXVI) в присутствии 35 мг  $\text{Tr}^+\text{ClO}_4^-$  получили 210 мг (97%) продукта поликонденсации (XL) в виде сиропообразного остатка с  $R_f$  0,0—0,2 (хлороформ — ацетон, 3 : 7),  $R_f$  0,25—0,45 (бензол — метанол, 9 : 1),  $[\alpha]_D^{28} -98,3^\circ$  (с 3,0;  $\text{CHCl}_3$ ).

Толуилированием 180 мг продукта (XL) получили 180 мг толуилата (XLI),  $R_f$  0,36—0,53 (бензол — метанол, 9 : 1),  $[\alpha]_D^{34} -90,6^\circ$  (с 2,3;  $\text{CHCl}_3$ ). Отношение интегральных интенсивностей сигналов с  $\delta$  2,4 м.д. ( $\text{H}_3\text{C}-\text{C}_{аром.}$ ) и 2,0—2,2 м.д. (OAc) составило 1 : 27.

В результате дезацилирования 180 мг продукта (XLI) получили 99 мг (90%) свободного (1 $\rightarrow$ 3)-рибопиранана (XLII), не имеющего полосы поглощения сложноэфирной карбонильной группы в ИК-спектре (KBr). Весь продукт (XLII) растворили в 2 мл  $\text{D}_2\text{O}$ , профильтровали, осадок промыли  $\sim 2$  мл  $\text{D}_2\text{O}$ , фильтрат лиофилизовали и получили 62 мг растворимой фракции (XLII),  $[\alpha]_D^{28} -121^\circ$  (с 3,1;  $\text{D}_2\text{O}$ ), а также (после высушивания в вакууме) 37 мг нерастворимой фракции продукта (XLII).

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Betaneli V. I., Ott A. Ya. // XVth International Carbohydr. Symp. Yokohama, 1990. P. 154.
2. Kochetkov N. K. // Tetrahedron. 1987. V. 43. № 11. P. 2389—2436.
3. Cozon B. // Tetrahedron. 1966. V. 22. № 7. P. 2281—2302.
4. Cano F. H., Foces-Foces C., Jimenez-Barbero J., Alemany A., Bernabe M., Martin-Lomas M. // Tetrahedron. 1986. V. 42. № 9. P. 2539—2549.
5. Levene P. A., Tipson R. S. // J. Biol. Chem. 1931. V. 92. P. 109—113.
6. Hughes N. A., Maycock C. D. // Carbohydr. Res. 1974. V. 35. P. 247—250.
7. Inokawa S., Mitsuyoshi T., Kawamoto H., Yamamoto H., Yamashita M. // Carbohydr. Res. 1985. V. 142. № 2. P. 321—323.
8. Бетанели В. И., Кржжевских И. А., Отт А. Я., Кочетков Н. К. // Биоорганическая химия. 1989. Т. 15. № 2. С. 217—230.
9. Baskinovsky L. V., Tsvetkov Yu. E., Balan N. F., Bayramova N. E., Kochetkov N. K. // Carbohydr. Res. 1980. V. 85. № 2. P. 209—221.
10. Кочетков Н. К., Отт А. Я., Шашков А. С. // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1988. № 1. С. 200—209.
11. Бетанели В. И., Брюханова О. В., Отт А. Я., Кочетков Н. К. // Биоорганическая химия. 1990. Т. 16. № 3. С. 390—401.
12. Бетанели В. И., Овчинников М. В., Бакиновский Л. В., Кочетков Н. К. // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1979. № 12. С. 2751—2758.
13. Baskinovsky L. V., Bayramova N. E., Tsvetkov Yu. E., Betaneli V. I. // Carbohydr. Res. 1981. V. 98. № 2. P. 181—193.
14. Байрамова Н. Э., Бакиновский Л. В., Кочетков Н. К. // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1987. № 5. С. 1120—1125.
15. Непогодьева С. А., Бакиновский Л. В. // Биоорганическая химия. 1986. Т. 12. № 5. С. 711—713.
16. Бакиновский Л. В., Нифангьев Н. Э., Бетанели В. И., Стручкова М. И., Кочетков Н. К. // Биоорганическая химия. 1983. Т. 9. № 1. С. 74—86.
17. Бакиновский Л. В., Нифангьев Н. Э., Кочетков Н. К. // Биоорганическая химия. 1983. Т. 9. № 8. С. 1089—1096.
18. Шашков А. С., Чижов О. С. // Биоорганическая химия. 1976. Т. 2. № 4. С. 437—496.
19. Bock K., Pedersen Ch., Pedersen H. // Adv. Carbohydr. Chem. Biochem. 1984. V. 42. P. 193—225.
20. Бетанели В. И., Отт А. Я. // Биоорганическая химия. 1991. Т. 17. № 10. С. 1390—1400.
21. Бакиновский Л. В., Нифангьев Н. Э., Шашков А. С., Кочетков Н. К. // Биоорганическая химия. 1984. Т. 10. № 9. С. 1212—1228.
22. Кочетков Н. К., Отт А. Я., Шашков А. С. // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1986. № 1. С. 196—199.
23. Uryu T., Kitano K., Ito K., Yamanouchi J., Matsuzaki K. // Macromolecules. 1981. V. 14. № 1. P. 1—9.
24. Uryu T., Yamanouchi J., Kato T., Higuchi Sh., Matsuzaki K. // J. Amer. Chem. Soc. 1983. V. 10. № 23. P. 6865—6871.

25. Uryu T., Yamanaka M., Date M., Ogawa M., Hatanaka K. // *Macromolecules*. 1988. V. 21. № 7. P. 1916-1920.
26. Gass J., Christian R., Kosma P., Schulz G., Unger F. M. // *Carbohydr. Res.* 1988. V. 180. № 2. P. 243-251.
27. Bock K., Pedersen Ch. // *Adv. Carbohydr. Chem. and Biochem.* 1983. V. 41. P. 27-66.
28. Bishop C. T., Cooper F. P. // *Can. J. Chem.* 1963. V. 41. № 11. P. 2743-2758.
29. Dauben H. J., Jr., Honnen L. R., Harmon K. M. // *J. Org. Chem.* 1960. V. 25. № 8. P. 1442-1445.
30. Kochetkov N. K., Betaneli V. I., Ovchinnikov M. V., Backinowsky L. V. // *Tetrahedron*. 1981. V. 37. Supplement 9. P. 149-156.
31. Angyal S. J. // *Carbohydr. Res.* 1979. V. 77. P. 37-50.
32. Angyal S. J., Stevens J. D., Odier L. // *Carbohydr. Res.* 1986. V. 157. P. 83-94.

Поступила в редакцию  
27.V.1994

V. I. BETANELI, A. Ya. OTT, N. K. KOCHETKOV

**CHEMICAL SYNTHESIS OF METHYL-(1→3)- AND -(1→4)-  
-D-RIBOPYRANOSYL-β- D-RIBOPYRANOSIDES, (1→3)- AND  
(1→4)- D-RIBOPYRANANES**

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

By means of the trityl-cyanoethylidene condensation method, anomeric pairs of methyl-*D*-ribofuranosyl-β-*D*-ribofuranosides ((1→3)-linked, overall yield 84%, β:α=7.3:1, and (1→4), 84%, β:α=4.3:1), and two *D*-ribofurananes ((1→3)-linked, 90% yield, 11% α-linkages, average degree of polymerization 30, and (1→4), 97%, 18%, 27, respectively) have been synthesized starting with *D*-ribose. No typical correlations between the anomeric carbon atom chemical shifts and the glycosidic centre configuration for the afore mentioned compounds a revealed. Intramolecular cyclisation of 1,2-O-[1-(exo-cyano)ethylidene]-α-*D*-ribofuranose as well as its 3-trityl ether into 1,2,4-orthoacetyl-α-*D*-ribofuranose and 1,2,4-orthoacetyl-3-O-triphenylmethyl-α-*D*-ribofuranose, respectively, have been observed.