



УДК 547.426.22' 455.6 + 542.95

## ИССЛЕДОВАНИЯ В ОБЛАСТИ ГЛИКОЗИЛДИГЛИЦЕРИДОВ

VI \*. ИЗУЧЕНИЕ РЕАКЦИИ ГЛИКОЗИЛИРОВАНИЯ ПРОИЗВОДНЫХ  
ГЛИЦЕРИНА ОРТОЭФИРАМИ И АЦИЛГАЛОГЕНОЗАМИ D-ГЛЮКОЗЫ  
И D-ГАЛАКТОЗЫ \*\*

Каплун А. П., Швец В. П., Евстигнеева Р. П.

Московский институт тонкой химической технологии  
им. М. В. Ломоносова

Показано, что при получении  $\beta$ -гликозил- и  $\beta$ -галактозилглицерinov ортоэфирным методом и реакцией Кенигса — Кнорра наряду с  $\beta$ -гликозидами образуется до 4% соответствующих  $\alpha$ -гликозидов. Определены основные побочные продукты гликозилирования ортоэфирами — ацетат глицеринового производного и предположительно  $\alpha$ - и  $\beta$ -2-оксигликозиды.

Для синтеза гликозилдиглицеридов — компонентов клеточных и субклеточных мембран растений и бактерий — в основном используются реакция Кенигса — Кнорра и ортоэфирный метод гликозилирования [4, 5]. И если неполная стереоспецифичность первого метода признается давно [6], то для второго известно лишь несколько публикаций подобного плана [7—9], причем побочные продукты реакции изучены подробно только при гликозилировании метанола [9].

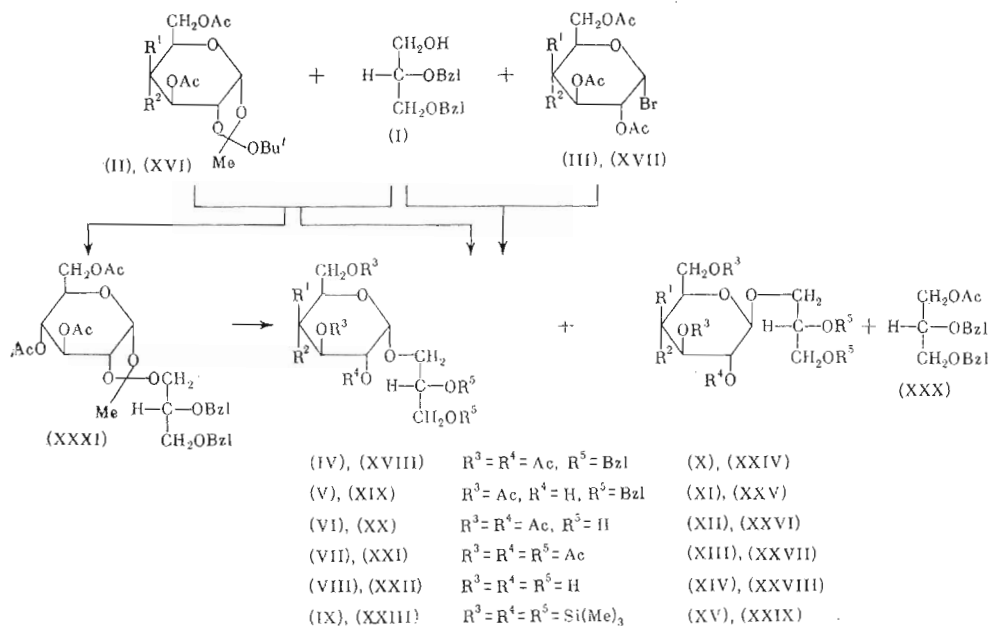
Для решения проблемы синтеза структурно однородных гликозилдиглицеридов необходимо более детальное исследование стереонаправленности гликозилирования производных глицерина с идентификацией побочных продуктов и разработка рациональных методов отделения целевых соединений от сопутствующих. С этой целью нами проведено сравнительное изучение реакции гликозилирования 1,2-ди-О-бензил-*sn*-глицерина (I) [10] *трет*-бутилортоацетатами D-глюкозы (II) [11] и D-галактозы (XVI) [5] и соответствующими  $\alpha$ -ацетогалогенозами (III, XVII) [12, 13] (схема).

Гликозилирование соединения (I) осуществлялось ортоэфирами (II, XVI) в кипящем хлорбензоле в присутствии каталитических количеств перхлората 2,6-лутидиния. Мы модифицировали применяемые ранее методики [5] — реакция проводилась в аппарате Сокслета с  $Al_2O_3$  I степени активности по Брокману для поглощения отгоняющегося из реакционной массы с хлорбензолом *трет*-бутанола. В результате количество используемого растворителя удалось сократить ~ в 15 раз.

Гликозилирование по Кенигсу — Кнорру соединения (I) проводилось галогенозами (III, XVII) в хлороформе при 20—25° в присутствии окиси

\* Сообщение V см. [1].

\*\* Краткие сообщения см. [2, 3].



Для соединений (II), (III)  $R^1 = \text{H}, R^2 = \text{OAc}$ , для (XVI), (XVII)  $R^1 = \text{OAc}, R^2 = \text{H}$ , для (IV) — (XV)  $R^1 = \text{H}, R^2 = \text{OR}^3$ , для (XVIII) — (XXIV)  $R^1 = \text{OR}^3, R^2 = \text{H}$ . Радиалы  $R^3, R^4, R^5$  гликозидов (X) — (XV) и (XXIV) — (XXIX) аналогичны радикалам глюкозидов (IV) — (IX) и галактозидов (XVIII) — (XXIII).

серебра и драйерита. Соотношение глицеринового и углеводного компонентов во всех случаях было  $\sim 1 : 2$ , что диктовалось необходимостью упростить выделение гликозидов (IV, X; XVIII, XXIV), так как хроматографические свойства исходных соединений (I—III, XVI, XVII) и гликозидов (IV, X; XVIII, XXIV) близки. В результате 1,2-ди-О-бензил-*sn*-глицерин (I) полностью вступал в реакцию, избыток ортоэфиров (II, XVI) удалялся мягким кислотным гидролизом, а избыток  $\alpha$ -ацетобромидов (III, XVII) разрушался при хроматографии на основной  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Оптимальное время реакции по обоим методам составляло 2,5—3 ч, большая продолжительность реакций не приводила к изменению составов реакционных смесей.

При гликозилировании соединения (I) ортоэфирами (II, XVI) были выделены с помощью хроматографии на силикагеле фракции А, Б и В, дальнейшее исследование которых позволило идентифицировать их следующим образом: фракция А —  $\alpha$ - и  $\beta$ -гликозиды (IV, X) и (XVIII, XXIV), фракция Б —  $\alpha$ - и  $\beta$ -аномеры соответствующих 2-оксигликозидов (V, XI) и (XIX, XXV) и фракция В — 1,2-ди-О-бензил-3-О-ацетил-*sn*-

Составы реакционных смесей (%) при гликозилировании 1,2-ди-О-бензил-*sn*-глицерина (I) ортоэфирами и по Кенигсу — Кнорру \*

Моносахарид	Реакция Кенигса — Кнорра		Гликозилирование ортоэфирами				
	гликозиды		гликозиды		2-оксигликозиды		ацетат (XXX)
	$\alpha$	$\beta$	$\alpha$	$\beta$	$\alpha$	$\beta$	
D-Glc	(IV) 2	(X) 88	(IV) 4	(X) 80	(V) 7	(XI) 2	9
D-Gal	(XVIII) 2	(XXIV) 90	(XVIII) 3	(XXIV) 69	(XIX) 40	(XXV) 3	13

\* Соображения относительно возможных путей образования всех соединений, указанных в таблице, будут обсуждены в следующем сообщении.

глицерин (XXX) (см. таблицу). Соотношение аномеров определялось с помощью ГЖХ триметилсилильных (ТМС) производных (IX, XV) и (XXIII, XXIX), полученных после соответствующих превращений фракции А и Б.

При проведении реакции гликозилирования ортоэфиром глюкозы (II) было замечено, что еще до прибавления катализатора в реакционной смеси происходят изменения. При постановке контрольного опыта, условия которого совпадали с вышеописанными, но без добавления катализатора, через 2 ч на тонкослойной хроматограмме можно было обнаружить лишь два вещества, одно из которых было исходным ортоэфиром (II). Второе, выделенное хроматографией на  $Al_2O_3$  с выходом 91%, давало положительную пробу на ортоэфирную группу [5] и имело удельное вращение, близкое вращению *трет*-бутилортоацетата глюкозы (II). В ИК-спектре этого соединения присутствовали полосы поглощения как ацетильных, так и бензильных групп (см. «Экспер. часть»). Исходя из этих данных, мы предположили, что получен ортоэфир (XXXI), изомерный глюкозидам (IV, X). Спектр ЯМР (синглет *эндо*- $CH_3$ -группы при  $\delta$  1,72 м. д.) и элементный анализ подтвердили наше предположение. Окончательное доказательство было получено при изомеризации ортоэфира (XXXI). При этом был выделен весь набор продуктов, получающихся при прямом гликозилировании (IV, X, V, XI, XXX). О подобной переэтерификации без добавления катализатора для других агликонов было сообщено недавно Еляковым Г. Б. и сотр. [14, 15].

Реакционная смесь, полученная при гликозилировании по Кенигсу — Кнорру, разделялась с помощью хроматографии на  $Al_2O_3$ . Соотношения аномеров (IV, X) или (XVIII, XXIV) (см. таблицу) определялись с помощью ГЖХ ТМС-производных (IX, XV) или (XXIII, XXIX).

Установление строения и аномерного состава полученных при гликозилировании соединений, выделение индивидуальных аномеров производных гликозилглицеринов потребовали проведения ряда дополнительных синтезов гликозидных и других производных и изучения их структуры методами ИК- и ЯМР-спектроскопии, ДОВ и ГЖХ. Обнаружение 1,2-*цис*-гликозидов во всех рассматриваемых случаях вызвало необходимость контролировать аномерную чистоту гликозидов и галактозидов на всех стадиях синтеза с помощью ГЖХ ТМС-производных гликозилглицеринов, специально получаемых каждый раз из определенных  $\alpha$ - и  $\beta$ -гликозидов или их смесей. Разделение аномеров гликозидов (IV и X, V и XI, VI и XII) и галактозидов (XVIII и XXIV, XIX и XXV, XX и XXVI) проводилось с помощью препаративной ТСХ на  $Al_2O_3$  или силикагеле. Наилучшее разделение наблюдалось для тетраацетатов (VI и XII, XX и XXVI). Хроматографическая подвижность  $\alpha$ -гликозидов всегда была выше, чем  $\beta$ -гликозидов (это также относится и к ГЖХ).

Ход всех превращений, получение индивидуальных аномеров гликозидов и основные принципы установления их структуры будут проиллюстрированы на примере реакций производных глюкозы. 1,2-*транс*-Глюкозид (X) после реакций гликозилирования выделялся кристаллизацией фракции А. В ИК-спектре соединения (X) наблюдались характерные для его строения полосы поглощения (см. «Экспер. часть»). Кривая ДОВ производного (X) имела плавный отрицательный характер, что, как показано ниже, свидетельствует о  $\beta$ -конфигурации аномерного центра. Образцы 1,2-*транс*-глюкозида (X), полученные обоими методами, обладали идентичными физико-химическими свойствами. Гидрирование соединения (X) в присутствии Pd-черни в этилацетате давало тетраацетат (XII). Соответствующий 1,2-*цис*-глюкозид (VI) в препаративных количествах был получен из смеси 2-оксиглюкозидов (V, XI) (фракция Б). Соединения (V, XI) более полярны, чем соответствующие глюкозиды (IV, X). В ИК-спектре смеси (V, XI) присутствует полоса поглощения 3500—3300  $cm^{-1}$  (ОН). Эти наблюдения, идентичность продуктов доацетилирования 2-ок-

сигликозидов (V, XI) глюкозидам (IV, X), известные данные об образовании гликозидов со свободной гидроксильной группой при С2 моносахарида в ортоэфирном методе гликозилирования [9, 16, 17] позволяют приписать соединениям (V, XI) предположительную структуру 2-оксиглюкозидов.

Смесь веществ (V, XI) доацетилювали уксусным ангидридом в пиридине и затем дебензилювали в этилацетате в присутствии Pd-черни. ТСХ на силикагеле удалось выделить оба аномера (VI и XII), их соотношение оказалось равным 3 : 1, что согласуется с данными ГЖХ при исследовании фракции Б реакционной смеси гликозилирования для глюкозидов (V и XI).

Затем были синтезированы: а) гексаацетаты (VII, XIII) ацетилюванием соединений (VI, XII) (для исследования аномерной структуры глюкозидов с помощью спектров ЯМР); б) глюкозилглицерины (VIII, XIV) деацетилюванием тетраацетатов (VI, XII) для идентификации соединений (VIII, XIV) с подобными природными глюкозилглицеринами; в) ТМС-производные глюкозилглицеринов (IX, XV) из соединений (VIII, XIV). Вещества (IX, XV) использовались как стандарты при изучении аномерного состава различных смесей производных  $\alpha$ - и  $\beta$ -глюкозилглицеринов. Подобным образом были синтезированы и исследованы галактозиды (XVIII—XXIX), причем результаты, полученные при этом, были аналогичны данным для глюкозидов (IV—XV). Исключение составлял лишь тот факт, что маслообразный 1,2-*транс*-галактозид (XXIV) в отличие от кристаллического 1,2-*транс*-глюкозида (X) получить аномерно гомогенным не удалось. Примесь 1,2-*цис*-галактозида (XXVI) отделяли с помощью хроматографии на силикагеле после удаления бензильных защитных групп.

ИК-спектры соединений (IV—VIII, X—XIV, XVIII—XXII, XXIV—XXVIII) соответствовали приписываемой им структуре; кривые ДОВ  $\alpha$ -гликозидов (IV, VI—VIII, XVIII, XX—XXII) имели плавный положительный характер с большими значениями  $[\alpha]_D^{20}$ , а  $[\alpha]_D^{20}$   $\beta$ -гликозидов (X, XII—XIV, XXIV, XXVI—XXVIII) обладали небольшими по абсолютной величине отрицательными значениями, что полностью отвечает известным закономерностям о связи аномерных структур гликозидов с их оптическим вращением [4, 18]. В спектре ЯМР гексаацетатов (VII, XIII, XXI, XXVII) можно выделить сигналы аномерных протонов для  $\alpha$ -глюкозида (VII) —  $\delta$  4,95 м. д. ( $J_{1,2}$  2,3 Гц), для  $\alpha$ -галактозида (XXI) — 5,04 м. д. ( $J_{1,2}$  3,3 Гц), для  $\beta$ -глюкозида (XIII) — 4,56 м. д. ( $J_{1,2}$  6,9 Гц), для  $\beta$ -галактозида (XXVII) — 4,48 м. д. ( $J_{1,2}$  7,0 Гц), что соответствует известным данным по спектрам ЯМР гексаацетатов глюкозилглицеринов [4].

Для окончательной идентификации производного (XXX) как 1,2-ди-О-бензил-3-О-ацетил-*sn*-глицерина, строение которого можно было предположить из данных ИК-спектра, элементного анализа и соображений по возможному механизму образования 2-оксигликозидов, был проведен его встречный синтез ацетилюванием 1,2-ди-О-бензил-*sn*-глицерина (I) уксусным ангидридом в пиридине. Физико-химические константы синтетического образца соединения (XXX) полностью совпадали с аналогичными данными этого же производного, выделенного из реакционных смесей гликозилирования ортоэфирами (II, XVI).

### Экспериментальная часть

ИК-спектры снимали на спектрометре Perkin — Elmer 237 (США) в пленке для маслообразных веществ и в вазелиновом масле для кристаллических веществ, кривые ДОВ и  $[\alpha]_D^{20}$  — на автоматическом спектрополяриметре СПУ-М в хлороформе и воде (концентрации указаны в каждом конкретном случае), спектры ЯМР — на приборе Varian XL-100

(США) в дейтерохлороформе, в качестве внутреннего стандарта использовали тетраметилсилан.

ТСХ проводили на силикагеле L5/40  $\mu$  (ЧССР) в системах растворителей: А — хлороформ — ацетон — метанол (8 : 1 : 1); Б — эфир — гексан (4 : 1); В — бензол — эфир (1 : 1); Г — этилацетат — метанол (2 : 3); Д — хлороформ — ацетон — метанол (4 : 1 : 1) и на  $Al_2O_3$  III степени активности по Брокману в системе Е — бензол. Вещества на пластинках обнаруживали при опрыскивании  $H_2SO_4$  (уд. вес. 1,84) и прокаливанием при 300—400°.

Адсорбционную хроматографию осуществляли на силикагеле L 100/160  $\mu$  и  $Al_2O_3$  III степени активности. ГЖХ проводили на приборе ЛХМ-8 с катагнетром на колонке  $3 \times 3000$  мм с 5% SE-30 на хромосорбе W-AW с гелием в качестве газа-носителя при 220°.

Все синтезированные вещества имели удовлетворительные элементные анализы.

3, 4, 6-Три-О-ацетил-1,2-О-(1,2-ди-О-бензил-*sn*-глицерил-3-О-ортоацетил)- $\alpha$ -D-глюкопираноза (XXXI). Раствор 0,902 г 1,2-ди-О-бензил-*sn*-глицерина (I) и 1,41 г ортоэфира (II) в 75 мл хлорбензола кипятили 3 ч в аппарате Сокслета с  $Al_2O_3$  I степени активности. Реакционную массу упаривали и хроматографировали на  $Al_2O_3$ , элюируя бензолом. Получали 1,84 г (90,8%) ортоэфира (XXXI); т. пл. 98—100° (изопропанол);  $[\alpha]_{589}^{20} + 19,9^\circ$ ,  $[\alpha]_{517,3}^{20} + 26,1^\circ$ ,  $[\alpha]_{427,5}^{20} + 42,5^\circ$ ,  $[\alpha]_{373}^{20} + 57,9^\circ$ ,  $[\alpha]_{329}^{20} + 83,4^\circ$ ,  $[\alpha]_{299}^{20} + 113^\circ$  (с 0,41, хлороформ);  $R_f$  0,48 (Б). ИК-спектр ( $cm^{-1}$ ): 3100, 3080, 3050, 1610, 1590, 1500 ( $C_6H_5$ ), 1750 ( $C=O$  в  $OSOCCH_3$ ), 1245, 1230 ( $C-O$  в  $OSOCCH_3$ ), 1165 ( $C-O$  у аномерного центра), 1090, 1060, 1040, 1015 ( $C-O$  в  $C-O-C$ ), 920 (пиранозное кольцо), 900 ( $C-H$  у аномерного центра). Спектр ЯМР ( $\delta$ , м. д.): 1,72 (эндо- $C-CH_3$ ), 2,1 (3  $OSOCCH_3$ ), ряд сигналов в области 3,50—5,50 ( $H_{(1)}$ ,  $H_{(2)}$ ,  $H_{(3)}$ ,  $H_{(4)}$ ,  $H_{(5)}$ ,  $5CH_2O$ ,  $CNO$ ), 7,61 (2  $C_6H_5$ ).

1,2-Ди-О-бензил-3-О-(2,3,4,6-тетра-О-ацетил- $\beta$ -D-глюкопиранозил)-*sn*-глицерин (X). а) Раствор 1,64 г 1,2-ди-О-бензил *sn*-глицерина (I) (для его тригилового эфира: т. пл. 82—83°,  $[\alpha]_D^{20} + 10,9^\circ$  (хлороформ) [10]), 3,39 г 3,4,6-три-О-ацетил-1,2-О-трет-бутилортоацетил- $\alpha$ -D-глюкопиранозы (II) (т. пл. 152—154°,  $[\alpha]_D^{20} + 33,8^\circ$  (хлороформ) [11]) и 0,028 г перхлората 2,6-лутидиния в 86 мл хлорбензола кипятили 3 ч в аппарате Сокслета с  $Al_2O_3$  I степени активности. Реакционную массу упаривали. Остаток обрабатывали 30 мин 100 мл 0,1 н.  $H_2SO_4$  в 90% водном ацетоне, а затем нейтрализовали кристаллическим  $NaHCO_3$ , раствор упаривали. Вещество растворяли в хлороформе, промывали водой, экстракт концентрировали. Маслообразный остаток хроматографировали на колонке с силикагелем, элюируя бензолом, а затем смесью бензол — эфир (20 : 1). Выход  $\beta$ -глюкозида (X) 2,93 г (81,6%); т. пл. 100—101° (этилацетат — гексан, 1 : 1);  $[\alpha]_{589}^{20} - 15,5^\circ$ ,  $[\alpha]_{517,3}^{20} - 20,8^\circ$ ,  $[\alpha]_{427,5}^{20} - 32,4^\circ$ ,  $[\alpha]_{373}^{20} - 46,3^\circ$ ,  $[\alpha]_{329}^{20} - 66,7^\circ$ ,  $[\alpha]_{299}^{20} - 92,8^\circ$  (с 1,7, хлороформ);  $R_f$  0,46(Б). ИК-спектр ( $cm^{-1}$ ): 3100, 3080, 3050, 1610, 1590, 1500 ( $C_6H_5$ ), 1750 ( $C=O$  в  $OSOCCH_3$ ), 1250, 1220 ( $C-O$  в  $OSOCCH_3$ ), 1170 ( $C-O$  у аномерного центра), 1080, 1050 ( $C-O$  в  $C-O-C$ ), 920 (пиранозное кольцо), 900 ( $C-H$  у аномерного центра).

Кроме основного вещества (X) выделили 0,204 г (9,1%) 1,2-ди-О-бензил-3-О-ацетил-*sn*-глицерина (XXX);  $R_f$  0,85 (Б). ИК-спектр ( $cm^{-1}$ ): 3100, 3080, 3050, 1610, 1590, 1500 ( $C_6H_5$ ), 1750 ( $C=O$  в  $OSOCCH_3$ ), 1250, 1220 ( $C-O$  в  $OSOCCH_3$ ), 1100, 1000 ( $C-O$  в  $C-O-C$ ) и 0,389 г (9,0%) частично ацетилированных гликозидов (V, XI) в виде сиропа;  $R_f$  0,18—0,20 (Б). ИК-спектр ( $cm^{-1}$ ): 3500—3400 (ОН), 3100, 3080, 3050, 1610, 1590, 1500 ( $C_6H_5$ ), 1750 ( $C=O$  в  $OSOCCH_3$ ), 1250, 1220 ( $C-O$  в  $OSOCCH_3$ ), 1170 ( $C-O$  у аномерного центра), 1080, 1050 ( $C-O$  в  $C-O-C$ ,  $C-O-H$ ), 920 (пиранозное кольцо), 900 ( $C-H$  у аномерного центра).

б) 0,69 г 1,2-ди-О-бензил-*sn*-глицерина (I), 3,6 г драйерита и 0,87 г  $\text{Ag}_2\text{O}$  в 7,5 мл хлороформа перемешивали 1 ч при 25° в темноте. Затем к реакционной смеси в течение 30 мин прибавляли по каплям раствор 1,55 г 2,3,4,6-тетра-О-ацетил- $\alpha$ -D-глюкопиранозилбромида (III) (т. пл. 88—89°,  $[\alpha]_D^{20} +198^\circ$  (хлороформ) [12]) в 15 мл хлороформа. Реакционную массу перемешивали 3 ч и оставляли на ночь. После отделения осадка раствор упаривали и остаток очищали на колонке с  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , промывали ее хлороформом. После кристаллизации из смеси этилацетат — гексан (1 : 1) выход гликозида (X) 1,51 г (89,8%); т. пл. 100—101°;  $[\alpha]_D^{20} -13,7^\circ$  (с 1,47, хлороформ);  $R_f$  0,46(Б). ИК-спектр идентичен спектру соединения (X), полученного ортоэфирным методом а.

в) 0,301 г ортоэфира (XXXI) растворяли в 15 мл хлорбензола и доводили до кипения, после отгона 2—3 мл растворителя добавляли 0,004 г перхлората 2,6-лутидиния и кипятили 3 ч. Реакционную массу упаривали и обрабатывали, как описано выше для гликозилирования ортоэфиром (II). После разделения на ТСХ в системе Б получили 0,013 г (6,8%) 1,2-ди-О-бензил-3-О-ацетил-*sn*-глицерина (XXX), 0,025 г (7,6%) частично ацетилированных гликозидов (V, XI) и 0,243 г (78,3%) гликозида (X); т. пл. 100—101°,  $[\alpha]_D^{20} -14,3^\circ$ ;  $R_f$  0,46 (Б). ИК-спектр идентичен спектру гликозида (X), полученного по методикам а, б.

1,2-Ди-О-бензил-3-О-(2,3,4,6-тетра-О-ацетил- $\beta$ -D-галактопиранозил)-*sn*-глицерин (XXIV). а) Раствор 0,75 г 1,2-ди-О-бензил-*sn*-глицерина (I), 1,61 г 3,4,6-три-О-ацетил-1,2-О-трет-бутилортоацетил- $\alpha$ -D-галактопиранозы (XVI) ( $[\alpha]_D^{20} +78,1^\circ$  (хлороформ) [5]) и 0,012 г перхлората 2,6-лутидиния в 80 мл хлорбензола кипятили 2,5 ч в аппарате Сокслета.  $\beta$ -Галактозид (XXIV) выделяли так же, как и глюкозид (X). Выход 1,19 г (71,9%), сиропообразное вещество;  $[\alpha]_{589}^{20} -9,9^\circ$ ,  $[\alpha]_{517,3}^{20} -14,2^\circ$ ,  $[\alpha]_{427,5}^{20} -21,2^\circ$ ,  $[\alpha]_{373}^{20} -29,9^\circ$ ,  $[\alpha]_{329}^{20} -42,5^\circ$  (с 1,4, хлороформ);  $R_f$  0,48 (Б). ИК-спектр ( $\text{см}^{-1}$ ): 3100, 3080, 3050 ( $\text{C}_6\text{H}_5$ ), 1750 ( $\text{C}=\text{O}$  в  $\text{OSOCN}_3$ ), 1250, 1220 ( $\text{C}-\text{O}$  в  $\text{OSOCN}_3$ ), 1170 ( $\text{C}-\text{O}$  у аномерного центра), 1060, 1020 ( $\text{C}-\text{O}$  в  $\text{C}-\text{O}-\text{C}$ ), 920 (пиранозное кольцо), 900 ( $\text{C}-\text{H}$  у аномерного центра).

Кроме того, выделяли 0,083 г (13,0%) 1,2-ди-О-бензил-3-О-ацетил-*sn*-глицерина (XXX);  $R_f$  0,85 (Б) и 0,146 г (12,9%) частично ацетилированных галактозидов (XIX, XXV) в виде сиропа;  $R_f$  0,18—0,21 (Б), ИК-спектр ( $\text{см}^{-1}$ ): 3500—3300 (ОН), 3100, 3080, 3050, 1610, 1590, 1500 ( $\text{C}_6\text{H}_5$ ), 1750 ( $\text{C}=\text{O}$  в  $\text{OSOCN}_3$ ), 1250, 1220 ( $\text{C}-\text{O}$  в  $\text{OSOCN}_3$ ), 1170 ( $\text{C}-\text{O}$  у аномерного центра), 1080, 1050 ( $\text{C}-\text{O}$  в  $\text{C}-\text{O}-\text{C}$  и  $\text{C}-\text{O}-\text{H}$ ), 920 (пиранозное кольцо), 900 ( $\text{C}-\text{H}$  у аномерного центра).

б) Из 0,422 г 1,2-ди-О-бензил-*sn*-глицерина (I) и 0,998 г 2,3,4,6-тетра-О-ацетил- $\alpha$ -D-галактопиранозилбромида (XVII) (т. пл. 82—83°,  $[\alpha]_D^{20} +215^\circ$  (хлороформ) [13]) в присутствии 2,5 г драйерита и 0,593 г  $\text{Ag}_2\text{O}$  по методике, описанной для  $\beta$ -глюкозида (X), получали 0,938 г маслообразного соединения (XXIV);  $[\alpha]_D^{20} -10,1^\circ$  (с 1,4, хлороформ);  $R_f$  0,48 (Б). ИК-спектр идентичен спектру  $\beta$ -галактозида (XXIV), полученного ортоэфирным методом.

3-О-(2,3,4,6-Тетра-О-ацетил- $\beta$ -D-глюкопиранозил)-*sn*-глицерин (XII). 0,75 г  $\beta$ -глюкозида (X) и 0,11 г Рд-черни в 10 мл этилацетата перемешивали 6 ч в атмосфере водорода при 25°. Катализатор отфильтровывали, маточник упаривали. Выход 0,514 г (90,1%); т. пл. 104—105° (эфир);  $[\alpha]_{589}^{20} -12,9^\circ$ ,  $[\alpha]_{517,3}^{20} -16,6^\circ$ ,  $[\alpha]_{427,5}^{20} -24,1^\circ$ ,  $[\alpha]_{373}^{20} -37,9^\circ$ ,  $[\alpha]_{329}^{20} -55,7^\circ$ ,  $[\alpha]_{299}^{20} -79,1^\circ$  (с 1,1, хлороформ);  $R_f$  0,58 (А). ИК-спектр ( $\text{см}^{-1}$ ): 3500—3400 (ОН), 1750 ( $\text{C}=\text{O}$  в  $\text{OSOCN}_3$ ), 1250, 1220 ( $\text{C}-\text{O}$  в  $\text{OSOCN}_3$ ), 1170 ( $\text{C}-\text{O}$  у аномерного центра), 1080, 1050 ( $\text{C}-\text{O}$  в  $\text{C}-\text{O}-\text{C}$  и  $\text{C}-\text{O}-\text{H}$ ), 920 (пиранозное кольцо), 900 ( $\text{C}-\text{H}$  у аномерного центра).

Литературные данные для подобного вещества (XII) при его получении без исследования аномерного состава гликозилированием ортоэфирами: т. пл. 100—101°,  $[\alpha]_D^{20} -5,83^\circ$  (хлороформ) [5].

*3-O-(2,3,4,6-Тетра-О-ацетил-β-D-галактопиранозил)-sn-глицерин* (XXVI). Из 0,745 г галактозида (XXIV) в присутствии 0,09 г Pd-черни аналогично дебензилированию β-глюкозида (X) получали тетраацетат (XXVI), который очищали с помощью ТСХ на силикагеле в системе Д. Выход 0,460 г (89,1%); сиропообразное вещество;  $[\alpha]_{589}^{20} -6,7^\circ$ ,  $[\alpha]_{517,3}^{20} -11,1^\circ$ ,  $[\alpha]_{427,5}^{20} -13,2^\circ$ ,  $[\alpha]_{373}^{20} -18,9^\circ$ ,  $[\alpha]_{329}^{20} -26,4^\circ$ ,  $[\alpha]_{299}^{20} -42,4^\circ$  (с 0,2, хлороформ);  $R_f$  0,60 (А). ИК-спектр ( $\text{см}^{-1}$ ): 3500—3300 (ОН), 1750 (C=O в ОСОСН<sub>3</sub>), 1250, 1220 (C—O в ОСОСН<sub>3</sub>), 1170 (C—O у аномерного центра), 1080, 1050 (C—O в C—O—C и C—O—H), 920 (пиранозное кольцо), 900 (C—H у аномерного центра).

По литературным данным для вещества (XXVI) при его получении без исследования аномерного состава гликозилированием ортоэфирами  $[\alpha]_D^{20} -5,93^\circ$  (хлороформ) [5].

*3-O-(2,3,4,6-Тетра-О-ацетил-α-D-глюкопиранозил)-sn-глицерин* (VI) и *3-O-(2,3,4,6-тетра-О-ацетил-β-D-глюкопиранозил)-sn-глицерин* (XII). 0,4 г частично ацетилированных глюкозидов (V, XI) растворяли в 15 мл смеси пиридин — уксусный ангидрид (2 : 1). Через сутки добавляли 3 мл метанола. После 30-минутной выдержки реакционную смесь разбавляли 25 мл хлороформа, промывали водой, насыщенным раствором NaHCO<sub>3</sub> и снова водой. Хлороформ упаривали. Смесь α- и β-глюкозидов (IV, X) растворяли в 20 мл этилацетата и гидрировали в присутствии 0,1 г Pd-черни. Через 6 ч катализатор отфильтровывали, раствор концентрировали. Получали 0,169 г бесцветного маслообразного остатка, который разделяли с помощью ТСХ на силикагеле в системе Д. Выделяли 0,201 г (74,1%) α-глюкозида (VI), маслообразное вещество;  $[\alpha]_{589}^{20} +98,2^\circ$ ,  $[\alpha]_{517,3}^{20} +112^\circ$ ,  $[\alpha]_{427,5}^{20} +185^\circ$ ,  $[\alpha]_{373}^{20} +246^\circ$ ,  $[\alpha]_{329}^{20} +337^\circ$ ,  $[\alpha]_{299}^{20} +440^\circ$  (с 0,1, хлороформ);  $R_f$  0,59 (А). ИК-спектр ( $\text{см}^{-1}$ ): 3500—3400 (ОН), 1750 (C=O в ОСОСН<sub>3</sub>), 1250, 1220 (C—O в ОСОСН<sub>3</sub>), 1170 (C—O у аномерного центра), 1080, 1060 (C—O в C—O—C и C—O—H), 920 (пиранозное кольцо), 900 (C—H у аномерного центра) и 0,066 г (25,5%) β-глюкозида (XII); т. пл. 104—105° (эфир);  $[\alpha]_D^{20} -13,1^\circ$  (хлороформ);  $R_f$  0,58 (А), ИК-спектр и константы производного (XII) идентичны этим же данным для подобного соединения, полученного при гидрогенолизе глюкозида (X).

*3-O-(2,3,4,6-Тетра-О-ацетил-α-D-галактопиранозил)-sn-глицерин* (XX) и *3-O-(2,3,4,6-тетра-О-ацетил-β-D-галактопиранозил)-sn-глицерин* (XXVI). Из 0,513 г частично ацетилированных галактозидов (XIX, XXV) получали α- и β-галактозиды (XX, XXVI) по методике, описанной для глюкозидов (VI, XII). Выход α-галактозида (XX) 0,286 г (73,4%), маслообразное вещество;  $[\alpha]_{589}^{20} +129^\circ$ ,  $[\alpha]_{517,3}^{20} +170^\circ$ ,  $[\alpha]_{427,5}^{20} +265^\circ$ ,  $[\alpha]_{373}^{20} +354^\circ$  (с 0,11, хлороформ);  $R_f$  0,61 (А). ИК-спектр ( $\text{см}^{-1}$ ): 3500—3300 (ОН), 1750 (C=O в ОСОСН<sub>3</sub>), 1250, 1220 (C—O в ОСОСН<sub>3</sub>), 1170 (C—O у аномерного центра), 1080, 1050 (C—O в C—O—C и C—O—H), 920 (пиранозное кольцо), 900 (C—H у аномерного центра). Выход β-галактозида (XXVI) 0,096 г (24,2%);  $[\alpha]_D^{20} -6,3^\circ$  (с 0,1, хлороформ);  $R_f$  0,60 (А). ИК-спектр и константы производного (XXVI) идентичны этим же данным для подобного соединения, полученного при гидрогенолизе галактозида (XXIV).

*1,2-Ди-О-ацетил-3-O-(2,3,4,6-тетра-О-ацетил-α-D-глюкопиранозил)-sn-глицерин* (VII). 0,102 г глюкозида (VI) растворяли в 9 мл смеси пиридин — уксусный ангидрид (2 : 1). Через 24 ч в реакционную смесь добавляли 3 мл метанола. После 30-минутного стояния реакционную массу разбавляли 15 мл хлороформа, промывали водой, насыщенным раствором NaHCO<sub>3</sub> и снова водой, хлороформный раствор сушили в присутствии MgSO<sub>4</sub>, фильтровали и после упаривания получили 0,108 г (87,5%) гексаацетата (VII); т. пл. 90—91° (95% этанол);  $[\alpha]_{589}^{20} +91,3^\circ$ ,

$[\alpha]_{517,3}^{20} + 119^\circ$ ,  $[\alpha]_{427,5}^{20} + 191^\circ$ ,  $[\alpha]_{373}^{20} + 268^\circ$ ,  $[\alpha]_{329}^{20} + 366^\circ$  (*c* 0,13, хлороформ);  $R_f$  0,40 (В). ИК-спектр ( $\text{см}^{-1}$ ): 1750 (C=O в ОСОСН<sub>3</sub>), 1250, 1220 (C—O в ОСОСН<sub>3</sub>), 1170 (C—O у аномерного центра), 1080, 1050 (C—O в C—O—C), 920 (пиранозное кольцо), 900 (C—H у аномерного центра). Спектр ЯМР ( $\delta$ , м. д.): 2,03 (6 ОСОСН<sub>3</sub>), ряд сигналов в областях 3,50—4,33 и 4,80—5,40 (H<sub>(2)</sub>, H<sub>(3)</sub>, H<sub>(4)</sub>, H<sub>(5)</sub>, 3СН<sub>2</sub>О, СНО), 4,95 ( $J_{1,2}$  3,5 Гц, H<sub>(1)</sub>).

Литературные данные для гексаацетата синтетического  $\alpha$ -глюкозилглицерина (VII), полученного другим методом [19]: т. пл.  $90^\circ$ ,  $[\alpha]_D^{20} + 87 \pm \pm 2^\circ$  (хлороформ).

*1,2-Ди-О-ацетил-3-О-(2,3,4,6-тетра-О-ацетил- $\beta$ -D-глюкопиранозил)-sn-глицерин (XIII)*. Из 0,143 г гликозида (XII) по методике, описанной для получения  $\alpha$ -глюкозида (VII), синтезировали 0,121 г (70,8%) гексаацетата (XIII); т. пл.  $142-143^\circ$  (этанол);  $[\alpha]_{589}^{20} - 8,2^\circ$ ,  $[\alpha]_{517,3}^{20} - 13,5^\circ$ ,  $[\alpha]_{427,5}^{20} - 16,2^\circ$ ,  $[\alpha]_{373}^{20} - 23,2^\circ$ ,  $[\alpha]_{329}^{20} - 32,3^\circ$ ,  $[\alpha]_{299}^{20} - 52,8^\circ$  (*c* 0,7, хлороформ);  $R_f$  0,40 (В). ИК-спектр ( $\text{см}^{-1}$ ): 1750 (C=O в ОСОСН<sub>3</sub>), 1250, 1220 (C—O в ОСОСН<sub>3</sub>), 1170 (C—O у аномерного центра), 1080, 1050 (C—O в C—O—C), 920 (пиранозное кольцо), 900 (C—H у аномерного центра). Спектр ЯМР ( $\delta$ , м. д.), 2,03 (6 ОСОСН<sub>3</sub>), ряд сигналов в областях 3,51—4,32 и 4,80—5,42 (H<sub>(2)</sub>, H<sub>(3)</sub>, H<sub>(4)</sub>, H<sub>(5)</sub>, 3СН<sub>2</sub>О, СНО), 4,56 ( $J_{1,2}$  6,9 Гц, H<sub>(1)</sub>).

Литературные данные для гексаацетата синтетического  $\beta$ -глюкозилглицерина (XIII), полученного другим методом [5]: т. пл.  $142-143^\circ$ ,  $[\alpha]_D^{20} - 7,5^\circ$  (хлороформ).

*1,2-Ди-О-ацетил-3-О-(2,3,4,6-тетра-О-ацетил- $\alpha$ -D-галактопиранозил)-sn-глицерин (XXI)*. По методике, описанной для ацетилирования  $\alpha$ -глюкозида (VI), из 0,061 г  $\alpha$ -галактозида (XX) получали 0,062 г (84,3%) гексаацетата (XXI); т. пл.  $74-75^\circ$  (этанол);  $[\alpha]_{589}^{20} + 132^\circ$ ,  $[\alpha]_{517,3}^{20} + 173^\circ$ ,  $[\alpha]_{427,5}^{20} + 286^\circ$ ,  $[\alpha]_{373}^{20} + 388^\circ$ ,  $[\alpha]_{329}^{20} + 521^\circ$  (*c* 0,08, хлороформ);  $R_f$  0,41 (В). ИК-спектр ( $\text{см}^{-1}$ ): 1750 (C—O в ОСОСН<sub>3</sub>), 1250, 1220 (C—O в ОСОСН<sub>3</sub>), 1170 (C—O у аномерного центра), 1080, 1050 (C—O в C—O—C), 920 (пиранозное кольцо), 900 (C—H у аномерного центра). Спектр ЯМР ( $\delta$ , м. д.): 2,03 (6 ОСОСН<sub>3</sub>), ряд сигналов в областях 3,60—4,30 и 5,00—5,600 (H<sub>(2)</sub>, H<sub>(3)</sub>, H<sub>(4)</sub>, H<sub>(5)</sub>, 3СН<sub>2</sub>О, СНО), 5,04 ( $J_{1,2}$  3,3 Гц, H<sub>(1)</sub>).

*1,2-Ди-О-ацетил-3-О-(2,3,4,6-тетра-О-ацетил- $\beta$ -D-галактопиранозил)-sn-глицерин (XXVII)*. Из 0,121 г галактозида (XXVI) по методике, аналогичной ацетилированию  $\beta$ -глюкозида (XII), получали 0,115 г (79,5%) гексаацетата (XXVII); т. пл.  $83-84^\circ$  (этанол);  $[\alpha]_{589}^{20} - 7,4^\circ$ ,  $[\alpha]_{517,3}^{20} - 12,8^\circ$ ,  $[\alpha]_{427,5}^{20} - 18,4^\circ$ ,  $[\alpha]_{373}^{20} - 25,9^\circ$ ,  $[\alpha]_{329}^{20} - 35,1^\circ$ ,  $[\alpha]_{299}^{20} - 75,8^\circ$  (*c* 0,77, хлороформ);  $R_f$  0,41 (В). ИК-спектр ( $\text{см}^{-1}$ ): 1750 (C=O в ОСОСН<sub>3</sub>), 1250, 1220 (C—O в ОСОСН<sub>3</sub>), 1170 (C—O у аномерного центра), 1080, 1050 (C—O в C—O—C), 920 (пиранозное кольцо), 900 (C—H у аномерного центра). Спектр ЯМР ( $\delta$ , м. д.): 2,03 (6 ОСОСН<sub>3</sub>), ряд сигналов в областях 3,60—4,30 и 5,00—5,60 (H<sub>(2)</sub>, H<sub>(3)</sub>, H<sub>(4)</sub>, H<sub>(5)</sub>, 3СН<sub>2</sub>О, СНО), 4,48 ( $J_{1,2}$  7 Гц, H<sub>(1)</sub>).

Литературные данные для гексаацетата синтетического  $\beta$ -галактозида (XXVII), полученного другим методом [5]: т. пл.  $83-84^\circ$ ,  $[\alpha]_D^{20} - 5,7^\circ$  (хлороформ).

*3-О-( $\alpha$ -D-Глюкопиранозил)-sn-глицерин (VIII)*. 0,103 г тетраацетата (VI) растворяли в 9 мл метанола, приливали 1 мл 0,7 н. раствора метилата натрия в метаноле. Через 30 мин добавляли 2 г дауэкса 50 W  $\times$  8 (H<sup>+</sup>) и еще через 15 мин смолу отделяли, фильтрат упаривали. Затем вещество (VIII) очищали с помощью ТСХ на силикагеле в системе Г. Получали 0,058 г (94,1%) сиропообразного гликозилглицерина (VIII);  $[\alpha]_{589}^{20} + 97,1^\circ$ ,  $[\alpha]_{517,3}^{20} + 126^\circ$ ,  $[\alpha]_{427,5}^{20} + 201^\circ$ ,  $[\alpha]_{373}^{20} + 283^\circ$ ,  $[\alpha]_{329}^{20} + 386^\circ$  (*c* 0,2, вода);  $R_f$  0,54 (Г). ИК-спектр ( $\text{см}^{-1}$ ): 3600—3100 (ОН), 1170 (C—O у ано-



мерного центра), 1100, 1000 (С—О в С—О—С, С—О—Н), 925 (пиранозное кольцо), 900 (С—Н у аномерного центра).

По литературным данным для выделенного из природных источников соединения (VII)  $[\alpha]_D^{20} +96 \pm 2^\circ$  (вода) [4].

*3-О-(β-D-Глюкопиранозил)-sn-глицерин (XIV)*. Из 0,142 г тетраацетата (XII) получали 0,086 г (95,8%) сиропообразного β-глюкозилглицерина (XIV) аналогично соединению (VIII);  $[\alpha]_{589}^{20} -37,0^\circ$ ,  $[\alpha]_{517,3}^{20} -50,0^\circ$ ,  $[\alpha]_{427,5}^{20} -74,1^\circ$ ,  $[\alpha]_{373}^{20} -98,2^\circ$ ,  $[\alpha]_{329}^{20} -135^\circ$ ,  $[\alpha]_{299}^{20} -245^\circ$  (с 0,7, вода);  $R_f$  0,54 (Г). ИК-спектр ( $\text{см}^{-1}$ ): 3600—3100 (ОН), 1170 (С—О у аномерного центра), 1100, 1000 (С—О в С—О—С, С—О—Н), 920 (пиранозное кольцо), 900 (С—Н у аномерного центра).

По литературным данным для соединения (XIV), выделенного из природных источников,  $[\alpha]_D^{20} -33 \pm 1^\circ$  (вода) [4].

*3-О-(α-D-Галактопиранозил)-sn-глицерин (XXII)*. Из 0,131 г соединения (XX) получали 0,073 г (92,8%) α-галактозилглицерина (XXII) аналогично соединению (VIII); т. пл. 150—151° (этанол);  $[\alpha]_{589}^{20} +158^\circ$ ,  $[\alpha]_{517,3}^{20} +204^\circ$ ,  $[\alpha]_{427,5}^{20} +315^\circ$ ,  $[\alpha]_{373}^{20} +431^\circ$  (с 0,09, вода);  $R_f$  0,54 (Г). ИК-спектр ( $\text{см}^{-1}$ ): 3600—3090 (ОН), 1170 (С—О у аномерного центра), 1100, 1000 (С—О в С—О—С, С—О—Н), 925 (пиранозное кольцо), 900 (С—Н у аномерного центра).

Литературные данные для подобного вещества (XXII), синтезированного другим методом [4]: т. пл. 152°,  $[\alpha]_D^{20} +155 \pm 2^\circ$  (вода).

*3-О-(β-D-Галактопиранозил)-sn-глицерин (XXVIII)*. Из 0,098 г соединения (XXVI) получали 0,052 г (88,3%) β-галактозилглицерина (XXVIII) аналогично соединению (VIII); т. пл. 136—137° (этанол);  $[\alpha]_{589}^{20} -6,4^\circ$ ,  $[\alpha]_{517,3}^{20} -8,3^\circ$ ,  $[\alpha]_{427,5}^{20} -14,2^\circ$ ,  $[\alpha]_{373}^{20} -18,8^\circ$ ,  $[\alpha]_{329}^{20} -27,2^\circ$ ,  $[\alpha]_{299}^{20} -43,2^\circ$  (с 0,5, вода);  $R_f$  0,54 (Г). ИК-спектр ( $\text{см}^{-1}$ ): 3600—3100 (ОН), 1170 (С—О у аномерного центра), 1100, 1000 (С—О в С—О—С, С—О—Н), 920 (пиранозное кольцо), 900 (С—Н у аномерного центра).

Литературные данные для соединения (XXVIII), выделенного из природных источников: т. пл. 136—137°,  $[\alpha]_D^{20} -8 \pm 1^\circ$  (вода) [5].

*ГМС-производные гликозилглицеринов (IX, XV, XXIII, XXIX)* [20]. 0,015 г индивидуальных гликозилглицеринов (VIII, XIV, XXII, XXVIII) или смесь указанных аномеров растворяли в 1,5 мл пиридина, добавляли 0,3 мл гексаметилдисилазана и 0,15 мл триметилхлорсилана. Смесь энергично встряхивали в течение 30 с и затем выдерживали 30 мин при 18—20°. На хроматограммах (окись алюминия, система Е) наблюдали только пятна с  $R_f$  0, 30—0,40. Для ввода в хроматограф использовали 0,1—0,5 мкл реакционной смеси.

*1,2-Ди-О-бензил-3-О-ацетил-sn-глицерин (XXX)*. 0,12 г 1,2-ди-О-бензил-sn-глицерина (I) растворяли в 7,5 мл смеси пиридин — уксусный ангидрид (2 : 1) и оставляли на ночь при 20—25°. Затем добавляли 1,5 мл метанола и через 30 мин разбавляли 15 мл хлороформа. Экстракт промывали водой, насыщенным раствором  $\text{NaHCO}_3$  и снова водой, сушили в присутствии  $\text{MgSO}_4$ , фильтровали и упаривали. Полученное маслообразное вещество хроматографировали на колонке с силикагелем, элюируя вещество (XXX) гексаном. Получали 0,13 г (89,2%) сиропообразного ацетата (XXX);  $[\alpha]_D^{20} -7,1^\circ$  (с 0,1, хлороформ);  $R_f$  0,85 (Б). ИК-спектр идентичен спектру производного (XXX), выделенного из реакционных смесей гликозилирования ортоэфирами (II, XVI).

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Башкатова А. И., Смирнова Г. В., Вольцкая В. Н., Швец В. И., Евстигнеева Р. П. (1973) Ж. орган. химии, 9, 1393—1401.
2. Каплун А. П., Калугин В. Е., Швец В. И., Евстигнеева Р. П. (1975). Изв. вузов: (сер. «Химия и хим. технология»), 18, 1502—1503.

3. Каплун А. П., Калугин В. Е., Швец В. И., Евстигнеева Р. П. (1975) Биоорганическая химия, **1**, 1675—1676.
4. Швец В. И. (1974) Успехи биол. химии, **15**, 166—194.
5. Shvets V. I., Bashkatova A. I., Evstigneeva R. P. (1973) Chem. Phys. Lipids, **10**, 267—285.
6. Wulff G., Röhle G. (1974) Angew. Chem. Internat. Ed., **13**, 157—170.
7. Кочетков Н. К., Хорлин А. Я., Бочков А. Ф. (1967) Ж. общ. химии, **37**, 1272—1280.
8. Alfredsson G. A., Boren H. B., Garegg P. J. (1972) Acta chem. scand., **26**, 2531—2541.
9. Бочков А. Ф., Бетанели В. И., Кочетков Н. К. (1974) Изв. АН СССР. Сер. хим., 1379—1381.
10. Reving H., Boren H., Garegg P. (1967) Acta chem. scand., **21**, 2083—2092.
11. Бочков А. Ф., Соколовская Т. А., Кочетков Н. К. (1968) Изв. АН СССР. Сер. хим., 1570—1578.
12. Методы химии углеводов (1967) (под ред. Н. К. Кочеткова), с. 123—125, «Мир», М.
13. Methods carbohyd. chem. (1965) (Whistler R. L., Wolfrom M. L., eds.), vol. 5, pp. 182—188, Acad. Press, N. Y.— London.
14. Uvarova N. I., Samoshina N. F., Novikova L. E., Elyakov G. B. (1975) Carbohyd. Res., **42**, 165—167.
15. Уварова Н. И., Самошина Н. Ф., Ошитоков Г. И., Еляков Г. Б. (1975) Изв. АН СССР. Сер. хим., 1906—1907.
16. Lemieux R. U. (1964) Chem. Can., **16** (10), 14—22.
17. Franks N. E., Montgomery R. (1968) Carbohyd. Res., **6**, 286—298.
18. Стодларт Дж. (1975) Стереохимия углеводов, с. 189—203, «Мир», М.
19. Brundish D., Baddiley J. (1966) Carbohyd. Res., **8**, 308—316.
20. Sweeley C. C., Bentley R., Makita M., Wells W. W. (1963) J. Amer. Chem. Soc., **85**, 2497—2515.

Поступила в редакцию  
16.IV.1976

**INVESTIGATIONS IN THE FIELD OF GLYCOSYL DIGLYCERIDES.  
VI. A STUDY ON GLYCOSYLATION OF THE GLYCEROL DERIVATIVES BY  
ORTHOESTERS AND D-GLUCOSE OR D-GALACTOSE ACYLGALOGENOSES**

KAPLUN A. P., SHVETS V. I., EVSTIGNEEVA R. P.

*M. V. Lomonosov Institute of Fine Chemical Technology, Moscow*

It has been shown that preparation of  $\beta$ -glucosyl- and  $\beta$ -galactosyl glycerols by the orthoester method or via Koenigs — Knorr reaction results in, along with  $\beta$ -glycosides, up to 4 per cent of  $\alpha$ -glycosides. Main by-products of the glycosylation by orthoesters were identified as the acetate of glycerol derivative and, presumably,  $\alpha$ - and  $\beta$ -2-hydroxy glycosides.