



УДК 547.455.623'233.1'466 : 542.95

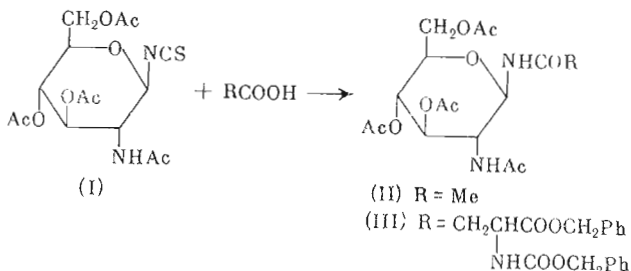
СИНТЕЗ ПРОИЗВОДНОГО 2-АЦЕТАМИДО-2-ДЕЗОКСИ- β -D-ГЛЮКОПИРАНОЗИЛ-L-АСПАРАГИНА

Зурабян С. Э., Мачарадзе Р. Г., Хорлин А. Я.

Институт биоорганической химии им. М. М. Шемякина
Академии наук СССР, Москва

Глюкозаминил-L-аспарагиновые соединения представляют интерес как один из узлов связи между углеводными цепями и белковым кором в гликопротеинах. Синтез таких соединений осуществлялся ранее обычными приемами пептидной химии: ацилированием гликозиламинов N-защитными α -эфирами L-аспарагиновой кислоты карбодимидным методом [1,2], ангидридом N-бензилоксикарбонил-L-аспарагиновой кислоты [3] и другими ацилирующими агентами.

Мы предлагаем новый путь синтеза 1-O-аминоацильных производных 2-ацетидамо-2-дезоксиг- β -D-гликозиламинов, основанный на реакции доступных, полностью ацилированных гликозилизотиоцианатов с карбоновыми кислотами, включая и N-защитные аминокислоты. В качестве модельного синтеза 2-ацетидамо-2-дезоксиг- β -D-гликозиламидов была выбрана реакция 2-ацетидамо-3,4,6-три-O-ацетил-2-дезоксиг- β -D-гликопиранозилизотиоцианата (I) [4] с уксусной кислотой. С выходом 70% после хроматографии на силикагеле (хлороформ — ацетон) был получен 2-ацетидамо-3,4,6-три-O-ацетил-N-ацетил-2-дезоксиг- β -D-гликопиранозиламин (II), т. пл. 140,5—141° (MeOH), $[\alpha]_D^{20} +22^\circ$ (с 0,5; пиридин), что соответствует данным [5]: $R_{(1)}$ 0,37 (силуфол; хлороформ — ацетон, 1 : 1).



Взаимодействием изотиоцианата (I) с α -бензиловым эфиром N-бензилоксикарбонил-L-аспарагиновой кислоты [6] получен с выходом 70% после хроматографии на силикагеле 2-ацетидамо-3,4,6-три-O-ацетил-1-N-(1-бензил-N-бензилоксикарбонил-L-аспарт-4-ил)-2-дезоксиг- β -D-гликопиранозиламин (III), т. пл. 214—215° (MeOH), $[\alpha]_D^{20} +10^\circ$ (с 0,5; хлороформ),

что соответствует данным [7, 8]; $R_{(1)}$ 0,58 (силуфол; хлороформ — ацетон, 3 : 1).

Указанные реакции осуществляли в толуоле при 25 или 80°, используя 1,5-кратное количество кислоты и триэтиламин в качестве катализатора. В отличие от изотиоцианатов нейтральных сахаров, где при подобном соотношении реагентов продуктами реакции были сопоставимые количества гликозиламидов, бисгликозилмочевин и -тиомочевин [9], изотиоцианат (I) практически не дает побочных продуктов реакции — производных мочевины и тиомочевины.

ЛИТЕРАТУРА

1. Spinola M., Jeanloz R. W. (1970) *Carbohydr. Res.*, **15**, 361—369.
2. Dunstan D., Hough L. (1972) *Carbohydr. Res.*, **23**, 17—21.
3. Garg H. G., Jeanloz R. W. (1972) *Carbohydr. Res.*, **23**, 437—439; (1975) *Carbohydr. Res.*, **43**, 371—376.
4. Micheel F., Petersen H., Köchling H. (1960) *Chem. Ber.*, **93**, 1—3.
5. Yamamoto A., Miyashita C., Tsukamoto H. (1965) *Chem. Pharm. Bull.*, **13**, 1036—1041.
6. Yamamoto Y. (1963) *Biochem. Preps.*, **10**, 10—18.
7. Bolton C. H., Jeanloz R. W. (1963) *J. Org. Chem.*, **28**, 3228—3230.
8. Yamamoto A., Miyashita C., Tsukamoto H. (1965) *Chem. Pharm. Bull.*, **13**, 1041—1046.
9. Зурабян С. Э., Мачарадзе Р. Г., Хорлин А. Я. (1977) Тезисы докладов VI Всесоюзной конференции по химии и биохимии углеводов, с. 51—52, М., «Наука».

Поступило в редакцию
14.III.1978

SYNTHESIS OF 2-ACETAMIDO-2-DEOXY- β -D-GLUCOPYRANOSYL-L- ASPARAGINE DERIVATIVE

ZURABYAN S. E., MACHARADZE R. G., KHORLIN A. YA.

*M. M. Shemyakin Institute of Bioorganic Chemistry,
Academy of Sciences of the USSR, Moscow*

A new method was suggested for synthesis of 1-O-aminoacyl derivatives of 2-acetamido-2-deoxy- β -D-glucopyranosylamines which involves the reaction of 2-acetamido-3, 4, 6-tri-O-acetyl-2-deoxy- β -D-glucopyranosyl isothiocyanate with carboxylic acids. Thus the 2-acetamido-2-deoxy- β -D-glucopyranosyl-L-asparagine derivative, which represents that of the simplest glycoprotein fragment, was prepared in a high yield.
