



УДК 547.455.627.04

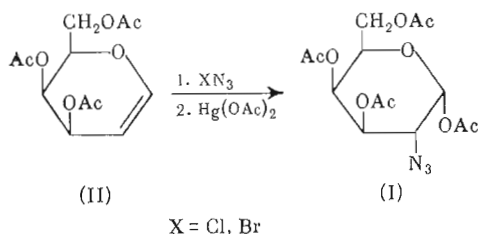
ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ГАЛОИДАЗИДОВ С ТРИАЦЕТИЛГАЛАКТАЛЕМ

Бовин Н. В., Зурабян С. Э., Хорлин А. Я.

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

Среди существующих методов синтеза α -гексозаминидов (см. обзор [1]) наиболее эффективен разработанный в последние годы «азидный метод» [2–4]; в частности, он позволил синтезировать олигосахариды — фрагменты углеводных детерминант группового вещества крови А [5]. Однако ценность этого метода снижается многостадийностью синтеза гликозилирующих агентов — производных 2-азидо-2-дезоксисахаров.

Предлагаемый синтез 2-азидо-1,3,4,6-тетра-О-ацетил-2-дезоксид- α -D-галактопиранозы (I) основан на взаимодействии доступного 3,4,6-три-О-ацетил-D-галактала (II) с галоидазидами в условиях радикального присоединения по двойной связи [6]. Реакцию проводили в хлористом метиле в присутствии перекиси бензоила при облучении лампой 500 Вт:



в атмосфере азота. Галакталь (II) обрабатывали избытком галоидазида до исчезновения исходного (II) по ТСХ, а затем ацетатом ртути в уксусной кислоте с целью превращения образующейся галогенозы в ацетат для облегчения хроматографического выделения продукта. Хроматографией на силикагеле в системе гексан — ацетон (4:1) выделено соединение (I), т. пл. 119°С (из эфира с гексаном), $[\alpha]_D^{20} +72^\circ$ (с 1; хлороформ), ИК-спектр: 2125 (N_3) и 1750 cm^{-1} (OAc); спектр ПМР (δ , м.д., $CDCl_3$): 2,04; 2,06; 2,14; 2,15 с (12 H, 4 OAc), 3,95 дд (1 H, $J_{1,2}$ 3,7 Гц, $J_{2,3}$ 11 Гц, 2-H), 6,34 д (1 H, $J_{1,2}$ 3,7 Гц, 1-H); по данным [7], т. пл. 117°С, $[\alpha]^{20} +109^\circ$ (с 0,8; хлороформ). Выход азиды (I) составил 33% при использовании бромазида и 47% при использовании хлоразиды. При этом в сопоставимых с выходом (I) количествах были выделены и другие продукты присоединения галоидазидов к галакталу (II), структура которых исследуется.

Присоединение галоидазидов к гликалям осуществлено нами впервые. Полученные результаты делают доступными 2-азидо-2-дезоксисахара, что в свою очередь расширяет синтетические возможности «азидного метода» синтеза α -гексозаминидов.

ЛИТЕРАТУРА

1. Зурабян С. Э., Хорлин А. Я. (1974) Успехи химии, 43, 1865–1903.
2. Paulsen H., Stenzel W. (1975) Angew. Chem. Intern. Ed., 14, 558–559.
3. Paulsen H. (1977) Pure and Appl. Chem., 49, 1169–1186.
4. Paulsen H., Lockhoff O. (1978) Tetrahedron Lett., 4027–4030.
5. Paulsen H., Kolář C., Stenzel W. (1978) Chem. Ber., 111, 2370–2375.
6. Hassner A. (1971) Accounts Chem. Res., 4, 9–16.
7. Paulsen H., Richter A., Sinnwell V., Stenzel W. (1978) Carbohydr. Res., 64, 339–362.

Поступило в редакцию
5.IV.1979

REACTION OF HALOAZIDES WITH TRIACETYL GALACTAL

BOVIN N. V., ZURABYAN S. E., KHORLIN A. Ya.

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

A new synthesis of 2-azido-2-deoxysugars has been worked out involving reaction of acetylated glyca's with chloro- or bromoazides. Thus, 1,3,4,6-tetra-O-acetyl-2-azido-2-deoxy- α -D-galactopyranose is obtained in 47% yield. The method facilitates preparation of 2-azido-2-deoxysugars which are starting reagents in synthesis of α -hexosaminides.
