



ПИСЬМА РЕДАКТОРА

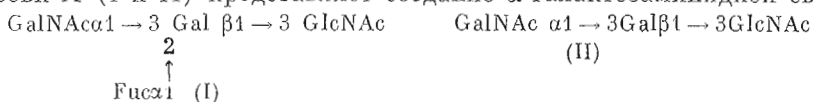
УДК 547.458.41.07

СИНТЕЗ ДЕТЕРМИНАНТНЫХ ОЛИГОСАХАРИДОВ ГРУППЫ КРОВИ А

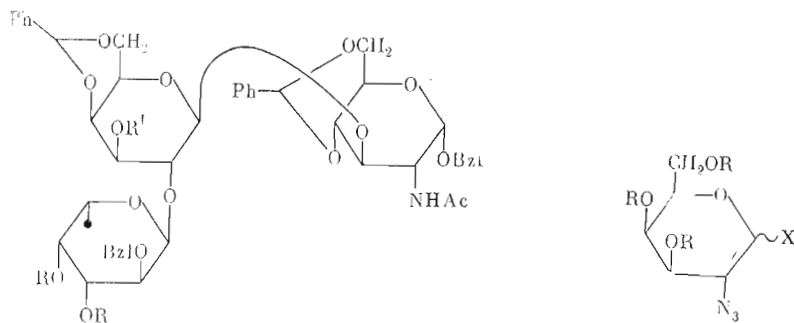
Бовин Н. В., Зурабян С. Э., Хордлин А. Я.

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

Основную трудность в синтезе детерминантных олигосахаридов группы крови А (I и II) представляет создание α -галактозаминидной связи



Практически единственным методом синтеза α -гексозаминидов является «азидный» [1], применявшийся, в частности, и в синтезе олигосахаридов (I) и (II) [2]. В работе [2] для получения тетрасахарида (I) частично защищенный трисахарид (III) гликозилировали либо α -бромидом (VII) в присутствии $\text{Hg}(\text{CN})_2$, либо β -хлоридом (VIII) в присутствии Ag_2CO_3 .

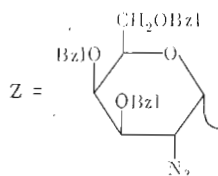


(III) R = Bzl, R' = H

(IV) R = $\text{CH}_2\text{O}_2\text{NC}_6\text{H}_4\text{CO}$, R' = H

(V) R = Bzl, R' = Ac

(VI) R = Bzl, R' = Z



(VII) R = Ac, X = α -Br

(VIII) R = Ac, X = β -Cl

(IX) R = Bzl, X = β -Cl

(X) R = Bzl, X = OAc

(XI) R = Bzl, X = OH

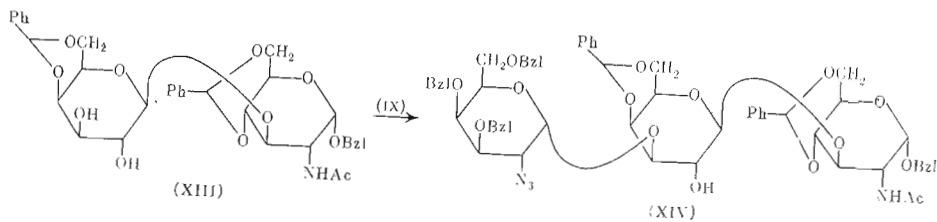
(XII) R = Bzl, X = α -Br

Наши попытки воспроизвести эти результаты оказались безуспешными: гликозилирование бромидом (VII) не проходило вовсе, а использование хлорида (VIII) давало с низким выходом смесь целевого тетрасахарида и ацетата (V). То же наблюдалось и при гликозилировании синтезированного нами трисахарида (IV). Поэтому мы предлагаем новый гликозилирующий агент — 2-азидо-3, 4, 6-три-О-бензил-2-деокси-β-D-галактопиранозилхлорид (IX), который в принципе не способен к образованию побочных продуктов типа (V) и в то же время реагирует быстро и стереоселективно.

Хлорид (IX) получен следующим образом: к 3, 4, 6-три-О-бензил-D-галактало присоединяли ClN_3 по методу [3], полученный ацетат (X) гидролизовали до гидроксида (XI), последний ацилировали *n*-нитробензонилхлоридом и полученный *n*-нитробензоат действием HBr в CH_2Cl_2 превращали в α-бромид (XII), т. пл. 88–89° С, $[\alpha]_D^{20} + 180^\circ$ (с 1, ацетонитрил). Хлорид (IX) из бромида (XII) получали по методу [4].

При действии 1 эквивалента хлорида (IX) на трисахарид (IV) с выходом 82% получен защищенный тетрасахарид (VI), т. пл. 151–153° С, $[\alpha]_D^{20} + 9^\circ$ (с 1, хлороформ).

Гликозилирование диола (XIII) 1 эквивалентом хлорида (IX) проходит региоселективно в положение 3 и приводит к защищенному трисахариду (XIV) с выходом 33%.



Деблокированием защищенных производных (VI) и (XIV) получены свободные олигосахариды (I) и (II) с константами и спектрами ПМР, идентичными описанным [2].

ЛИТЕРАТУРА

1. Paulsen H. Synthesis of amino- and branched chain mono- and oligosaccharides.— *Pure and Appl. Chem.*, 1977, v. 49, p. 1169–1186.
2. Paulsen H., Kolař C. Bausteine von Oligosacchariden. XVI. Synthese der Oligosaccharid-Determinanten der Blutgruppensubstanzen der Type 1 des ABH-Systems.— *Chem. Ber.*, 1979, v. 112, S. 3190–3202.
3. Бовин Н. В., Зурабян С. Э., Хорлин А. Я. Взаимодействие галоидазидов с триацетилгалакталем.— *Биоорганик. химия*, 1979, т. 5, № 8, с. 1257–1258.
4. Paulsen H., Richter A., Sinnwell V., Stenzel W. Darstellung selektiv blockierter 2-Azido-2-desoxy-D-gluco- und -D-galactopyranosylhalogenide: Reaktivität und ¹³C-NMR-Spektren.— *Carbohydr. Research*, 1978, v. 64, № 2, S. 339–364.

Поступило в редакцию
12.III.1980

SYNTHESIS OF BLOOD-GROUP A DETERMINANT OLIGOSACCHARIDES

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

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

Synthesis of blood-group A determinant oligosaccharides, namely, $\text{GalNAc}\alpha 1 \rightarrow 3$ ($\text{Fuc}\alpha 1 \rightarrow 2$)- $\text{Gal}\beta 1 \rightarrow 3\text{GlcNAc}$ and $\text{GalNAc}\alpha 1 \rightarrow 3\text{Gal}\beta 1 \rightarrow 3\text{GlcNAc}$, has been performed using 2-azido-3, 4, 6-tri-O-benzyl-2-deoxy-β-D-galactopyranosyl chloride as a glucosylating agent.