



УДК 547.458.25.07:542.95

НАРУШЕНИЕ СТЕРЕОСПЕЦИФИЧНОСТИ ПРИ ГЛИКОЗИЛИРОВАНИИ МЕТИЛ-2,3-ДИ-О-АЦЕТИЛ-4-О- ТРИТИЛ-β-D-КСИЛОПИРАНОЗИДА 1,2-О-ЦИАНОАЛКИЛИДЕНОВЫМИ ПРОИЗВОДНЫМИ МОНОСАХАРИДОВ

Бакиновский Л. В., Нифантьев Н. Э., Кочетков Н. К.

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

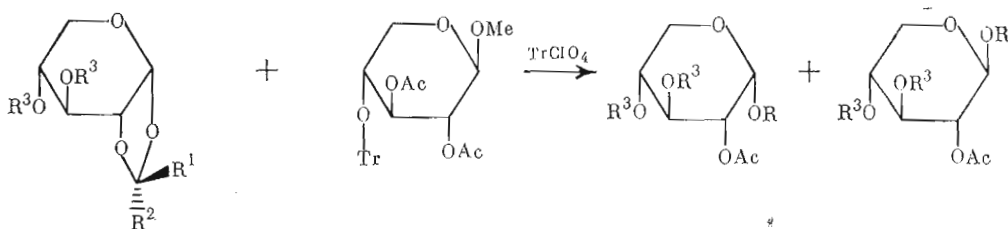
Гликозилирование метил-2,3-ди-О-ацетил-4-О-тритил-β-D-ксилопиранозида различными 1,2-О-цианоалкилиденновыми производными D-ксилопиранозы и некоторых гексопираноз протекает нестереоспецифично и приводит к образованию значительных количеств дисахаридов с 1,2-*цис*-гликозидной связью.

Гликозилирование 1,2-О-цианоэтилиденновыми производными гексопираноз О-тритиловых эфиров сахаров отличается необычайно высокой, практически абсолютной стереоспецифичностью [1, 2]. С целью определения границ этого важного синтетического метода нами было изучено гликозилирование 1,2-О-цианоалкилиденновыми производными D-ксилопиранозы некоторых тритиловых эфиров моносахаридов [3] и показано, что указанные соединения по эффективности и стереоспецифичности гликозилирования не отличаются от 1,2-О-цианоэтилиденных производных гексоз. Однако в этой же работе [3] в случае гликозилирования метил-2,4-ди-О-ацетил-3-О-тритил-β-D-ксилопиранозида 3,4-ди-О-ацетил-1,2-О-цианоэтилиден-α-D-ксилопиранозой было впервые обнаружено с помощью ¹³C-ЯМР-спектроскопии образование незначительных количеств (~5%) дисахаридного производного с 1,2-*цис*-гликозидной связью.

В продолжение этой работы нами было изучено гликозилирование метил-2,3-ди-О-ацетил-4-О-тритил-β-D-ксилопиранозида (I), полученного тритилированием метил-2,3-ди-О-ацетил-β-D-ксилопиранозида [4] перхлоратом трифенилметилия в присутствии 2,4,6-коллидина, как описано в работе [1].

При изучении реакции тритилового эфира (I) с 3,4-ди-О-ацетил-1,2-О-(1-эзо-циано)этилиден-α-D-ксилопиранозой (IIa) мы столкнулись с неожиданным фактом: в результате указанного взаимодействия были получены метил-2,3-ди-О-ацетил-4-О-(2,3,4-три-О-ацетил-α- и -β-D-ксилопиранозил)-β-D-ксилопиранозиды (III) и (IV), выходы которых составили 27,5 и 63,5% (схема 1).

Схема 1



(IIa) R¹ = CN, R² = Me, R³ = Ac

(I) (ROTr)

(III) R³ = Ac

(IV) R³ = Ac

(IIб) R¹ = Me, R² = CN, R³ = Ac

(VI) R³ = Bz

(VII) R³ = Bz

(V) R¹ = CN, R² = Me, R³ = Bz

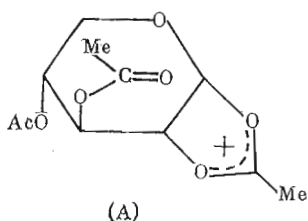
(IX) R³ = Bzl

(X) R³ = Bzl

(VIII) R¹, R² = CN, Me, R³ = Bzl

Строение дисахаридов (III) и (IV) подтверждено данными ПМР- и ^{13}C -ЯМР-спектров, а их физико-химические константы совпали с описанными в работе [5]. Гликозилирование тритилового эфира (I) 3,4-ди-О-ацетил-1,2-О-(1-эндо-циано)этилиден- α -D-ксилопиранозой (IIб) также привело к образованию ксилобиозидов (III) и (IV), выходы которых (28 и 59%) не отличались существенно от приведенных выше. Эти данные подтверждают вывод об отсутствии влияния конфигурации С-2-атома диоксоланового цикла 1,2-О-цианоэтилиденных производных на стереоспецифичность гликозилирования ими (ср. [1, 3]).

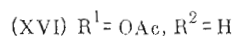
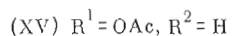
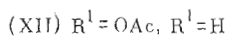
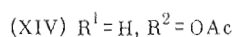
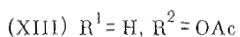
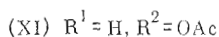
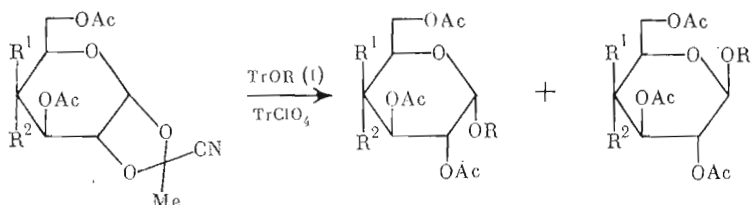
Можно было предположить, что наблюдаемое в данном случае нарушение стереоспецифичности происходит в результате участия ацетильной группы, соседней с диоксоланиевым фрагментом реакционноспособного промежуточного соединения (А). Таким образом было объяснено образование 1,2-*цис*-гликозидов из 1,2-ортоэфиров сахаров в условиях кислотного катализа [6].



В связи с этим предположением было изучено влияние типа защитных групп в 1,2-О-цианоэтилиденных производных на стереоспецифичность гликозилирования ими тритилового эфира (I). При использовании в качестве гликозилирующего компонента 3,4-ди-О-бензил-1,2-О-(1-экзо-циано)этилиден- α -D-ксилопиранозы (V) или 3,4-ди-О-бензил-1,2-О-цианоэтилиден- α -D-ксилопиранозы (VIII), содержащей неспособные к участию бензильные группы, в обоих случаях наблюдалось образование дисахаридов с α -(VI, IX)- и β -(VII, X)-гликозидной связью. Выходы их составили 9,5 и 73,5% в случае соединения (V) и 25 и 53% в случае (VIII). На основании этих данных можно сделать вывод, что влияние заместителя при С-3-атоме на стереоспецифичность рассмотренных реакций гликозилирования, если и имеет место, не может быть существенным.

Нарушение стереоспецифичности при гликозилировании ксилопиранозидов (I) наблюдается и при использовании 1,2-О-цианоэтилиденных производных гексоз. Так, при конденсации тритилового эфира (I) с 3,4,6-три-О-ацетил-1,2-О-цианоэтилиден- α -D-глюкопиранозой (XI) и 3,4,6-три-О-ацетил-1,2-О-цианоэтилиден- α -D-галактопиранозой (XII) получают пары аномерных глюкозилксилозидов (XIII, XIV) с выходом 17 и 69% и галактозилксилозидов (XV, XVI) с выходом 28 и 66% (схема 2).

Схема 2



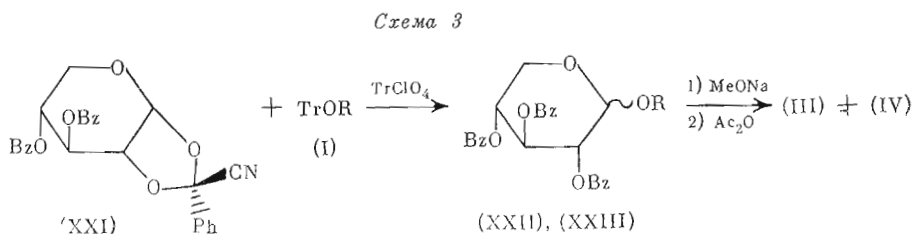
Взаимодействие 3,4-ди-О-ацетил-1,2-О-(1-экзо-циано)этилиден- β -L-рам-

нопиранозы (XVII) с тритиловым эфиром (1) привело, по данным ^{13}C -ЯМР-спектра, к образованию аномерных дисахаридов с 1,2-*цис*- и 1,2-*транс*-гликозидной связью в соотношении $\sim 1:9$. Кристаллизацией полученной смеси был выделен метил-2,3-ди-*O*-ацетил-4-*O*-(2,3,4-три-*O*-ацетил- α -*L*-рамнопиранозил)- β -*D*-ксилопиранозид (XVIII), выход которого составил 86,5%; маточный раствор, по данным ^{13}C -ЯМР-спектра, содержал главным образом метил-2,3-ди-*O*-ацетил-4-*O*-(2,3,4-три-*O*-ацетил- β -*L*-рамнопиранозил)- β -*D*-ксилопиранозид (XIX).

Все аномерные дисахариды были разделены колоночной хроматографией и получены в индивидуальном состоянии, исключение составляли рамнозилксилозиды (XVIII) и (XIX), имеющие идентичные хроматографические подвижности. Строение синтезированных дисахаридных производных подтверждено с помощью ПМР- и ^{13}C -ЯМР-спектроскопии. Отнесение сигналов в спектрах ^{13}C -ЯМР (таблица) проведено на основании данных работ [3, 7–10]. Аномерная конфигурация *L*-рамнопиранозидов (XVIII) и (XIX) следовала из характерных, более слабopольных химических сдвигов сигналов C-3' и C-5' в случае 1,2-*цис* (т. е. β -) биозида (XIX) по сравнению с α -биозидом (XVIII). Конфигурация гликозидного центра невосстанавливающих остатков в остальных биозидах однозначно следовала из величин химических сдвигов C-1', которые находились в области δ 96,2–97,0 м.д. для α -связанных биозидов и δ 99,7–101,1 м.д. для β -связанных биозидов. Общим для этих аномерных пар является также более высокопольный химический сдвиг атомов C-4, C-3' и C-5' в 1,2-*цис*-связанных биозидах по сравнению с *транс*-изомерами, для сигналов C-5 наблюдается обратная закономерность.

Для того чтобы еще раз установить, не влияет ли природа гликозилирующего агента на стереохимический результат гликозилирования тритилового эфира (1), было изучено его гликозилирование тиоортоэфиром — 3,4-ди-*O*-ацетил-1,2-*O*-(1-*экзо*-*n*-толилтио)этилиден- α -*D*-ксилопиранозой (XX), синтезированной как описано в работе [11]. В результате этой реакции вновь были получены ксилобиозиды (III) и (IV) с выходами 12 и 70%. Отметим, что конденсация 2,3,4-три-*O*-ацетил- α -*D*-ксилопиранозилбромидом с метил-2,3-ди-*O*-ацетил- β -*D*-ксилопиранозидом в условиях реакции Гельфериха также приводит к образованию дисахаридов (III) и (IV) с α - и β -связью с выходами 26 и 69% [5].

Наиболее стереоспецифичное гликозилирование тритилового эфира (1) удалось осуществить с использованием 3,4-ди-*O*-бензоил-1,2-*O*-(α -*экзо*-циано)бензилиден- α -*D*-ксилопиранозы (XXI). В этом случае реакция привела к смеси метил-2,3-ди-*O*-ацетил-4-*O*-(2,3,4-три-*O*-бензоил- α - и - β -*D*-ксилопиранозил)- β -*D*-ксилопиранозидов (XXII) и (XXIII), которые последующим дезацелированием и ацелированием были превращены в ксилобиозиды (III) и (IV), выходы которых, считая на (XXI), составили 8 и 83% (схема 3).



Таким образом, мы столкнулись с первым примером существенного нарушения стереоспецифичности при гликозилировании тритиловых эфиров моносахаридов 1,2-*O*-цианоалкилиденновыми производными пираноз. Приведенный в этой работе материал показывает, что причина этой аномалии лежит в природе агликонового компонента реакции — тритилового эфира (1), так как гликозилирование его и тиоортоэфиром (XX), и самыми различными 1,2-*O*-цианоалкилиденновыми производными дает примерно

Данные ¹³C-ЯМР-спектров (δ, м. д.) синтезированных дисахаридов

Соединение	C-1	C-2	C-3	C-4	C-5	C-1'	C-2'	C-3'	C-4'	C-5'	C-6'	OCH ₃	>C=O	COCH ₃	Ароматич.
(III)	101,9	71,7	73,3	74,1	63,9	96,4	71,0	69,2	69,2	58,9		56,7	169,8	20,7	
(IV)	102,1	71,4	72,7	75,1	62,9	99,7	70,5	70,5	68,4	61,6		56,7	170,0; 169,9; 169,2	20,6	
(V)	101,8	71,7	73,9	74,0	63,9	96,9	71,0	70,1	69,8	59,3		56,5	177,8; 170,3; 169,8; 169,5; 165,4	20,8; 20,7; 20,4	133,3—128,4
(VII)	101,9	71,4	72,7	75,5	62,9	99,9	70,6*	70,4*	69,0	61,6		56,6	169,7; 169,4; 168,9; 165,3	20,8; 20,7; 20,5	133,3—128,3
(IX) **	102,0	71,9	73,4*	74,4	64,4	97,0	73,3*	79,1	77,9	60,6		56,7	170,6; 170,2; 169,6	20,8; 20,7	138,8—127,7
(X) **	102,0	71,4	72,8	75,5	63,1	101,1	72,3	80,2	77,2	63,4		56,6	169,7; 169,1	20,8; 20,6	138,4—127,7
(XIII)	101,6	71,3	73,5*	73,6*	63,4	96,2	70,7	69,7	68,6	67,9	62,1	56,6	170,4; 169,8; 169,7; 169,5; 169,3	20,7; 20,6	
(XIV)	101,8	71,7	72,1*	75,5	62,8	100,3	71,0	72,9	68,3	72,0*	61,9	56,6	170,3; 170,0; 169,6; 169,5; 169,1; 168,7	20,7; 20,6; 20,5	
(XV)	101,7	71,6	73,5	73,9	63,8	96,8	66,8*	67,3*	65,2	67,9	61,9	56,7	170,4; 169,9; 169,6; 169,5	20,7; 20,65; 20,6	
(XVI)	101,7	70,9*	72,1	75,6	62,7	101,0	69,2	71,0*	67,0	71,0	61,2	56,5	170,1; 169,9; 169,8; 169,6; 169,5; 168,7	20,7; 20,6; 20,5 20,4	
(XVIII)	101,9	71,5	72,6*	72,8*	62,2	96,2	70,1	68,9	71,0	67,2	17,3	56,6	170,0; 169,7	20,7; 20,6; 20,5	
(XIX)	102,1	70,8	73,1	76,8	64,6	99,3	68,9	71,0	71,7	70,6	17,5	56,6	169,8	20,7; 20,5	
(XXII) **	102,0	71,4	73,1	75,6	63,1	99,8	70,4*	70,2*	69,1	61,3		56,6	169,9; 169,5; 165,8; 165,5; 165,0	20,8; 20,6; 20,5 20,2	133,4—128,4

* Отнесение сигналов может быть изменено на обратное. ** В спектре присутствовали также сигналы при 73,5 и 73,7 м. д., отвечающие C₆H₅Ph. ** В спектре присутствовали также сигналы при 73,1 и 74,2 м. д., отвечающие C₆H₅Ph. ** Сигналы основного номера в спектре смеси дисахаридов (XXII) и (XXIII).

один и тот же результат — образование ~10–25% аномального биозида с 1,2-*цис*-связью. Природа этого важного отклонения остается неясной. С точки зрения обычных представлений о механизме гликозилирования тритиловых эфиров сахаров 1,2-О-цианоалкилиденновыми производными образование 1,2-*цис*-связанного аномера следует отнести за счет нестереоспецифичной атаки тритилового эфира (I) гликозилкатионом, образующимся в результате частичной обратимой изомеризации 1,2-диоксолиенивого промежуточного соединения (А). Это, однако, не объясняет, почему отклонение имеет место только при атаке производного (I), а во всех известных случаях гликозилирования других тритиловых эфиров 1,2-О-цианоалкилиденновыми производными [2, 3] и тиоортоэфирами [12] реакции идут стереоспецифично и дают 1,2-*транс*-гликозиды. Возможно, наблюдаемый эффект связан с более низкой реакционной способностью О-тритильной группы эфира (I), обусловленной электронными факторами или неспособностью этого эфира по стерическим причинам реагировать по пушпульному механизму, предложенному для гликозилирования О-тритиловых эфиров 1,2-О-цианоэтилиденновыми производными [2].

Экспериментальная часть

Температуры плавления определяли на столике Кофлера. Оптическое вращение измеряли в хлороформе на поляриметре Perkin Elmer 141 (США) при $20 \pm 2^\circ \text{C}$. Спектры ЯМР снимали в дейтерохлороформе с использованием тетраметилсилана в качестве внутреннего стандарта (δ -шкала). Спектры ПМР получены на приборах Varian DA-60-IL (60 МГц; США), Tesla BS-497 (100 МГц; ЧССР) и Bruker WM-250 (250 МГц; ФРГ). Спектры ^{13}C -ЯМР снимали на приборе Bruker WM-250 с рабочей частотой по ^{13}C 62,89 МГц.

Нитрометан перегоняли над мочевиной (~100 мм рт. ст.), дважды над P_2O_5 и затем над CaH_2 . Хлористый метилен промывали конц. H_2SO_4 , водой, сушили CaCl_2 и перегоняли над CaH_2 . Эфир сушили CaCl_2 и перегоняли над LiAlH_4 . Бензол сушили CaCl_2 и перегоняли над натрием. Для всех опытов использовали свежеперегнанные над CaH_2 растворители. 2,4,6-Коллидин перегоняли над КОН и затем над CaH_2 . Перхлорат трифенилметилля получали как в работе [13], для использования в качестве катализатора дополнительно очищали по способу, описанному ранее [14].

Хроматографию в тонком слое проводили на пластинках с силикагелем L 5/40 мкм (ЧССР), вещества обнаруживали опрыскиванием 25% H_2SO_4 с последующим нагреванием при $\sim 150^\circ \text{C}$. Системы растворителей для ТСХ: эфир — бензол, 1:1 (А), эфир — бензол, 1:2 (Б). Колоночную хроматографию выполняли на силикагеле L 40/100 мкм (ЧССР) с использованием градиентного элюирования от бензола к эфиру.

Метил-2,3-ди-О-ацетил-4-О-тригил- β -D-ксилопиранозид (I). К раствору 0,50 г (2 ммоль) метил-2,3-ди-О-ацетил- β -D-ксилопиранозид [4] и 0,28 мл (2,11 ммоль) 2,4,6-коллидина в 10 мл хлористого метилена при перемешивании и при 20°C прибавляли по частям за 10 мин 0,69 г (2 ммоль) перхлората трифенилметилля, перемешивали 20 мин, прибавляли 0,5 мл смеси метанол — пиридин (1:3), разбавляли 50 мл хлороформа, промывали водой (3 \times 20 мл), органический слой отделяли, концентрировали и из остатка колоночной хроматографией выделяли 0,89 г тритилового эфира (I). Выход 91%, после кристаллизации из бензола с гексаном выход 80%, т. пл. $122\text{--}124^\circ \text{C}$, $[\alpha]_D -52,0^\circ$ (с 1), R_f 0,65 (Б). Спектр ПМР: 1,89 (с, 3H, Ac), 2,03 (с, 3H, Ac), 3,11 (дд, $J_{4,5}$ 9,1 Гц, $J_{5,5'}$ 12,0 Гц, H-5), 3,21 (дд, 1H, $J_{4,5'}$ 5,2 Гц, $J_{5,5'}$ 12,0 Гц, H-5'), 3,35 (с, 3H, OMe), 3,58 (м, 1H, H-4), 4,29 (д, 1H, $J_{1,2}$ 7,4 Гц, H-1), 4,68 (дд, 1H, $J_{1,2}$ 7,4 Гц, $J_{2,3}$ 9,0 Гц, H-2), 5,34 (т, 1H, J 9,0 Гц, H-3), 7,15–7,50 (м, 15H, $3\text{C}_6\text{H}_5$). Найдено, %: C 70,71; H 6,18. $\text{C}_{29}\text{H}_{30}\text{O}_7$. Вычислено, %: C 71,01; H 6,16.

Гликозилирование ацетальями (IIa, б), (V), (VIII), (XI), (XII), (XVII), (XXI) тритилового эфира (I) (общая методика). В один отросток Δ -образной ампулы, снабженной вакуумным краном и шлифами для при-

соединения к вакуумной системе, помещали 0,55 ммоль тритилового эфира (I) и 0,5 ммоль ацетала в 2 мл нитрометана, а в другой — раствор 0,05 ммоль перхлората трифенилметилия в 0,2 мл нитрометана и растворы лиофилизировали в вакууме $4 \cdot 10^{-3}$ мм рт. ст. В отросток с реагентами перегоняли 1,5 мл бензола* и после полного растворения реагентов лиофилизировали. Указанную операцию повторяли, остаток высушивали 2 ч при 50° С. В ампулу перегоняли 2 мл хлористого метилена*, образующиеся растворы смешивали и оставляли при 20° С на 17 ч. К реакционной смеси ярко-желтого цвета после вскрытия ампулы прибавляли 0,5 мл смеси пиридин — метанол (1 : 3), обесцветившийся раствор разбавляли 50 мл хлороформа и промывали водой (2×30 мл). Органический слой отделяли, концентрировали и остаток хроматографировали на колонке.

Метил-2,3-ди-О-ацетил-4-О-(2,3,4-три-О-ацетил- α - и - β -D-ксилопиранозил)- β -D-ксилопиранозиды (III) и (IV). а) Синтезировали из ацетала (IIa). (III): выход 27,5%, R_f 0,35 (A), после кристаллизации из метанола т. пл. 152—154° С, $[\alpha]_D +25,8^\circ$ (с 1,4); спектр ПМР: 2,03 (ушир. с, 15H, 5Ac), 3,48 (с, 3H, OMe). (IV): выход 63,5%, R_f 0,26 (A), после кристаллизации из эфира с гексаном т. пл. 142—144° С, $[\alpha]_D -95,2^\circ$ (с 1,4), спектр ПМР: 2,03 (ушир. с, 15H, 5Ac), 3,45 (с, 3H, OMe). Лит. данные [5] для (III): т. пл. 150—155° С (метанол), $[\alpha]_D +29,6^\circ$ (с 1); для (IV): т. пл. 145—146° С (этанол), $[\alpha]_D -95,0^\circ$ (с 1,5).

б) Синтезировали из ацетала (IIб), выходы дисахаридов (III) и (IV) 28 и 59%.

в) К раствору 0,37 г (0,75 ммоль) тритилового эфира (I) и 0,02 мл (0,136 ммоль) 2,4,6-коллидина в 15 мл хлористого метилена прибавляли по каплям раствор 0,26 г (0,68 ммоль) тноортоэфира (XX) [14] в 10 мл хлористого метилена с такой скоростью, чтобы сохранялась ярко-желтая окраска раствора. По окончании прибавления раствора тноортоэфира реакционную смесь перемешивали 1 ч, обрабатывали как описано для получения дисахаридов из ацеталей и хроматографией выделяли ксилобиозиды (III) и (IV) с выходами 12 и 70% соответственно.

Дисахариды (III) и (IV), полученные методами «а-в», имеют одинаковые хроматографические подвижности при ТСХ.

Метил-2,3-ди-О-ацетил-4-О-(2-О-ацетил-3,4-ди-О-бензоил- α - и - β -D-ксилопиранозил)- β -D-ксилопиранозиды (VI) и (VII) синтезировали из ацетала (V) [3]. (VI): выход 9,5%, R_f 0,42 (B), после кристаллизации из эфира с гексаном т. пл. 175—177° С, $[\alpha]_D -52,2^\circ$ (с 1,3); спектр ПМР: 1,95 (с, 3H, Ac), 2,03 (ушир. с, 6H, 2Ac), 3,47 (с, 3H, OMe), 7,17—8,17 (м, 10H, 2C₆H₅). (VII): выход 73,5%, R_f 0,35 (B), после кристаллизации из эфира с гексаном т. пл. 159—161° С, $[\alpha]_D -131,9^\circ$ (с 3,5); спектр ПМР: 2,02 (ушир. с, 9H, 3Ac), 3,45 (с, 3H, OMe), 7,17—8,17 (м, 10H, 2C₆H₅). Найдено, %: для (VI) С 58,67; Н 5,67; для (VII) С 58,84; Н 5,64. С₃₁Н₃₄О₁₄. Вычислено, %: С 59,05; Н 5,43.

Метил-2,3-ди-О-ацетил-4-О-(2-О-ацетил-3,4-ди-О-бензил- α - и - β -D-ксилопиранозил)- β -D-ксилопиранозиды (IX) и (X) синтезировали из ацетала (VIII). (IX): выход 25%, R_f 0,43 (B), после кристаллизации из эфира с гексаном т. пл. 136—137° С, $[\alpha]_D +16,1^\circ$ (с 0,8); спектр ПМР: 2,00 (ушир. с, 9H, 3Ac), 3,28—4,08 (м, 10H, H-3', H-4, H-4', 2H-5, 2H-5', OMe (с, 3,43 м.д.)), 4,28 (д, $J_{1,2}$ 7,15 Гц, H-1), 4,50—4,85 (м, 6H, H-2, H-2', 2CH₂Ph), 5,04 (д, $J_{1',2'}$ 3,9 Гц, H-1'), 5,12 (т, 1H, J 9,1 Гц, H-3), 7,12—7,33 (м, 10H, 2C₆H₅). (X): выход 53%, R_f 0,36 (B), после кристаллизации из эфира с гексаном т. пл. 145—146° С, $[\alpha]_D -41,5^\circ$ (с 1,4); спектр ПМР: 1,92 (с, 3H, Ac), 1,97 (с, 3H, Ac), 2,00 (с, 3H, Ac), 3,12—3,97 (м, 10H, H-3', H-4, H-4', 2H-5, 2H-5', OMe (с, 3,40 м.д.)), 4,26 (д, 1H, $J_{1,2}$ 7,3 Гц, H-1), 4,32 (д, 1H, $J_{1',2'}$ 6,9 Гц, H-1'), 4,40—4,90 (м, 6H, H-2, H-2', 2CH₂Ph), 5,02 (т, J 8,7 Гц, H-3), 6,93—7,33 (м, 10H, 2C₆H₅). Найдено, %: для (IX) С 62,06; Н 6,51; для (X) С 62,03; Н 6,36. С₃₃Н₃₈О₁₂. Вычислено, %: С 61,79; Н 6,36.

* Дважды перегнан над СаН₂ при $4 \cdot 10^{-3}$ мм рт. ст.

Метил-2,3-ди-О-ацетил-4-О-(2,3,4,6-тетра-О-ацетил- α - и - β -D-глюкопиранозил)- β -D-ксилопиранозиды (XIII) и (XIV) синтезировали из ацеталля (XI) [15]. (XIII): выход 17,3%, R_f 0,25 (A), после кристаллизации из эфира с гексаном т. пл. 170–171,5°С, $[\alpha]_D +45,9^\circ$ (с 1,3); спектр ПМР: 2,05 (ушир. с, 18H, 6Ac), 3,48 (с, 3H, OMe). (XIV): выход 69,2%, бесцветный сироп, $[\alpha]_D -39,4^\circ$ (с 2,0), R_f 0,16 (A); спектр ПМР: 2,03 (ушир. с, 18H, 6Ac), 3,47 (с, 3H, OMe). Найдено, %: для (XIII) С 49,65; Н 6,32; для (XIV) С 50,02; Н 6,01. $C_{22}H_{32}O_{16}$. Вычислено, %: С 49,83; Н 5,92.

Метил-2,3-ди-О-ацетил-4-О-(2,3,4,6-тетра-О-ацетил- α - и - β -D-галактопиранозил)- β -D-ксилопиранозиды (XV) и (XVI) синтезировали из ацеталля (XII) [15]. (XV): выход 28%, R_f 0,20 (A), после кристаллизации из эфира с гексаном т. пл. 173–174°С, $[\alpha]_D +42,0^\circ$ (с 0,6); спектр ПМР: 2,03 (ушир. с, 18H, 6Ac), 3,45 (с, 3H, OMe). (XVI): бесцветный сироп; выход 66%, $[\alpha]_D -35,6^\circ$ (с 1,8); R_f 0,15 (A), спектр ПМР: 2,03 (ушир. с, 18H, 6Ac), 3,45 (с, 3H, OMe). Найдено, %: для (XV) С 49,97; Н 6,28; для (XVI) С 50,15; Н 6,08. $C_{22}H_{32}O_{16}$. Вычислено, %: С 49,83; Н 5,92.

Метил-2,3-ди-О-ацетил-4-О-(2,3,4-три-О-ацетил- α -L-рамнопиранозил) - β -D-ксилопиранозид (XVIII). Исходя из ацеталля (XVII) [15] получили смесь дисахаридов (XVIII) и (XIX) в соотношении 9:1 (по данным спектра ^{13}C -ЯМР), выход 98%, $[\alpha]_D -87,8^\circ$ (с 1,3), R_f 0,35 (A); кристаллизацией полученной смеси из эфира с гексаном получили (XVIII), выход 86,5%, т. пл. 175–177°С, $[\alpha]_D -99,1^\circ$ (с 0,6); спектр ПМР: 1,21 (д, 3H, $J_{3',6'}$ 5,1 Гц, С- CH_3 рамнопиранозы), 1,92 (с, 3H, Ac), 2,02 (с, 3H, Ac), 2,06 (с, 3H, Ac), 2,14 (с, 3H, Ac), 3,47 (с, 3H, OMe). Найдено, %: С 50,75; Н 6,41. $C_{22}H_{32}O_{14}$. Вычислено, %: С 50,77; Н 6,20.

Метил-2,3-ди-О-ацетил-4-О-(2,3,4-три-О-бензоил- α - и - β -D-ксилопиранозил)- β -D-ксилопиранозиды (XXII) и (XXIII) синтезировали из ацеталля (XXI) [3], получили смесь аномерных ксилобиозидов (XXII) и (XXIII), выход 98%, $[\alpha]_D -67,4^\circ$ (с 1,8), R_f 0,90 (A); спектр ПМР: 2,04 (ушир. с, 6H, 2Ac), 3,42 (с, 3H, OMe), 7,1–8,0 (м, 15H, 3C₆H₅).

Преобразование бензоатов (XXII) и (XXIII) в ацетаты (III) и (IV). Полученную смесь дисахаридов (XXII) и (XXIII) растворяли в 20 мл 0,1 М раствора метилата натрия в метаноле, выдерживали 4 ч при 20°С, нейтрализовали 3 мл 1 М раствора уксусной кислоты в метаноле, упаривали и ацетилировали остаток действием 2 мл уксусного ангидрида в 3 мл пиридина. Через 4 ч прибавляли 0,5 мл метанола, разбавляли 50 мл хлороформа, промывали водой (2×25 мл), органический слой отделяли, упаривали и из остатка колоночной хроматографией выделяли ксилобиозиды (III) и (IV), выходы которых составляли 8 и 83%, считая на (XXI). Полученные ксилобиозиды имели значения величин удельных оптических вращений и хроматографических подвижностей, одинаковые с соответствующими характеристиками этих веществ, полученных из ацеталей (IIa, б) и тиоортоэфира (XX).

ЛИТЕРАТУРА

1. Betaneli V. I., Ovchinnikov M. V., Backinowsky L. V., Kochetkov N. K. Carbohydr. Res., 1979, v. 76, № 2, p. 252–256.
2. Кочетков Н. К. Изв. АН СССР. Сер. хим., 1982, № 7, с. 1543–1572.
3. Бакиновский Л. В., Нифантьев Н. Э., Бетанели В. И., Стручкова М. И., Кочетков Н. К. Биоорган. химия, 1983, т. 9, № 1, с. 74–86.
4. Kováč P., Alfoldi J. Chem. zvesti, 1979, v. 33, № 6, p. 785–791.
5. Kováč P. Collect. Czech. Chem. Commun., 1980, v. 45, № 3, p. 892–900.
6. Бочков А. Ф., Бетанели В. И., Кочетков Н. К. Биоорган. химия, 1976, т. 2, № 7, с. 927–941.
7. Kováč P., Hirsch J. Carbohydr. Res., 1982, v. 100, p. 177–193.
8. Petrakova E., Kováč P. Carbohydr. Res., 1982, v. 101, № 1, p. 141–147.
9. Backinowsky L. V., Balan N. F., Shashkov A. S., Kochetkov N. K. Carbohydr. Res., 1980, v. 84, № 2, p. 225–235.
10. Laffite C., Phuoc Du A. M. N., Winternitz P., Wylde R., Pratviel-Sosa F. Carbohydr. Res., 1978, v. 67, p. 105–115.
11. Magnusson C. J. Org. Chem., 1976, v. 41, № 26, p. 4110–4112.

12. Backinowsky L. V., Tsvetkov Y. E., Bayramova N. E., Balan N. F., Kochetkov N. K. Carbohydr. Res., 1980, v. 2, № 2, p. 209-221.
13. Dauben H. J., Jr., Honnen L. R., Harmon K. M. J. Org. Chem., 1960, v. 25, № 8, p. 1442-1445.
14. Kochetkov N. K., Betaneli V. I., Ovchinnikov M. V., Backinowsky L. V. Tetrahedron, 1981, v. 37, Supplement № 9, p. 149-156.
15. Бетанели В. И., Овчинников М. В., Бакиновский Л. В., Кочетков Н. К. Изв. АН СССР. Сер. хим., 1979, № 12, с. 2751-2758.

Поступила в редакцию
2.II.1983

LOSS OF STEREOSPECIFICITY UPON GLYCOSYLATION OF METHYL
2,3-DI-O-ACETYL-4-O-TRITYL- β -D-XYLOP YRANOSIDE
BY 1,2-O-CYANOALKYLIDENE DERIVATIVES OF MONOSACCHARIDES

BACKINOWSKY L. V., NIFANT'EV N. E., KOCHETKOV N. K.

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

Glycosylation of methyl 2,3-di-O-acetyl-4-O-trityl- β -D-xylopyranoside by various 1,2-O-cyanoalkylidene derivatives of D-xylopyranose and some hexopyranoses proceeds nonstereospecifically and leads to considerable amounts of disaccharides with 1,2-*cis*-glycosidic bond.