



УДК 547.458.3'633.057

2-(3, 3, 3-ТРИФЕНИЛПРОПИОНИЛОКСИ)ГЛИКАЛИ — ПОБОЧНЫЕ  
ПРОДУКТЫ В РЕАКЦИИ ТРИТИЛИРОВАНИЯ  
МОНОГИДРОКСИЛЬНЫХ  
1, 2-О-ЦИАНОЭТИЛИДЕНОВЫХ ПРОИЗВОДНЫХ САХАРОВ

Цветков Ю. Е., Бакиновский Л. В.

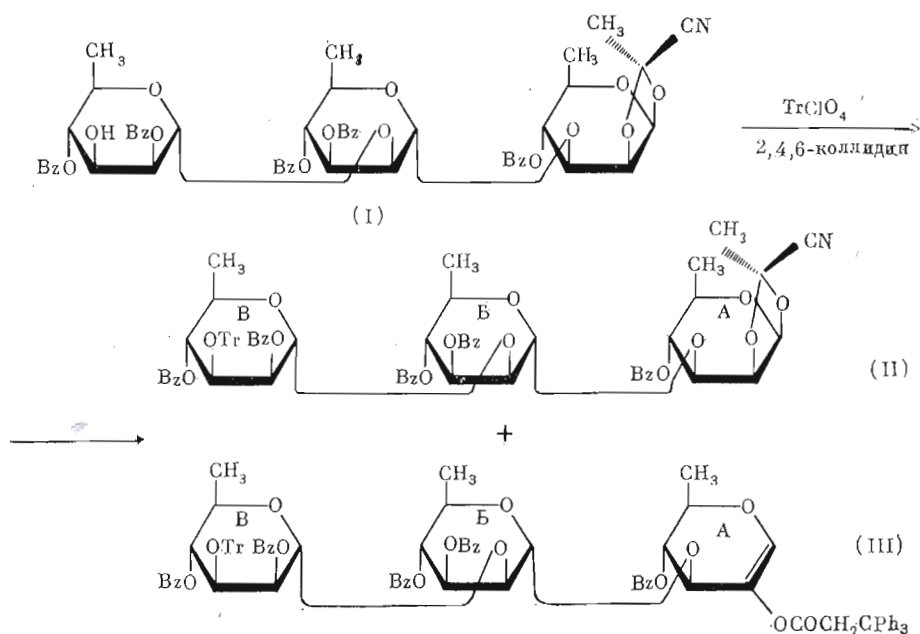
Институт органической химии им. Н. Д. Зелинского  
Академии наук СССР, Москва

Тритилированные 1,2-О-цианоэтилиденные производные моно- и олигосахаридов представляют собой мономеры, поликонденсация которых в присутствии солей тритилия является эффективным методом синтеза регулярных полисахаридов [1].

Последней стадией синтеза мономеров этого типа является, как правило, тритилирование избирательно защищенных моногидроксильных 1,2-О-цианоэтилиденных производных сахаров действием перхлората трифенилметилия в присутствии пространственно-затрудненного основания — 2,4,6-коллидина [1].

В работе [2] описан ряд примеров образования в этой реакции побочных продуктов, не содержащих 1,2-О-цианоэтилиденной группы, строение которых не было установлено, причем в некоторых случаях эти нежелательные продукты становились доминирующими.

Мы столкнулись с образованием побочного продукта при тритилировании трисахаридного цианоэтилиденного производного (I). Целевой тритиловый эфир (II), представляющий собой мономер для синтеза *D*-рамнана — общего антигена бактерий *Pseudomonas aeruginosa* [3, 4], был получен с выходом 61%, выход побочного продукта (III) составил 3,6%, возврат исходного (I) 33%. Соединение (III) представляет собой аморфное вещество,  $[\alpha]_D -29,6^\circ$  (с 1,43, хлороформ).



Данные спектра  $^1\text{H}$ -ЯМР производного (III)

Атом	Химические сдвиги ( $\delta$ , м.д.) и мультиплетность			Видциальные КССВ, Гц			
	А	Б	В	J	А	Б	В
H-1	5,98 с	5,40 д	4,84 д	1,2	—	1,7	1,8
H-2	—	3,92 дд	4,46 дд	2,3	—	3,4	3,1
H-3	4,45 д	5,70 дд	4,28 дд	3,4	4,0	10,0	10,0
H-4	5,17 дд	5,38 т	5,82 т	4,5	5,3	10,0	10,0
H-5	4,24 дк	4,31 дк	3,94 дк	5,6	6,2	6,1	6,3
H-6	1,34 д	1,36 д	1,21 д				

Таблица 2

Данные спектра  $^{13}\text{C}$ -ЯМР производного (III) ( $\delta$ , м.д.)

Атом	А	Б	В	Атом	А	Б	В
C-1	139,09	96,74	99,71	C-4	72,44	72,25	70,05
C-2	— *	77,52	71,86	C-5	72,76	67,85	67,42
C-3	71,21	72,70	70,05	C-6	16,05	17,59	18,03

\* Сигнал маскируется сигналами атомов углерода фенильных групп. В спектре имеются, кроме того, характеристичные сигналы О-третичной группы при 87,34 м.д. ( $\text{Ph}_3\text{C}$ ) и 144,13 м.д. (четвертичные атомы С фенильных групп), а также сигналы  $\text{Ph}_2\text{CCH}_2\text{CO}$ -группы: 46,08; 56,04; 146,17; 169,52 м.д.

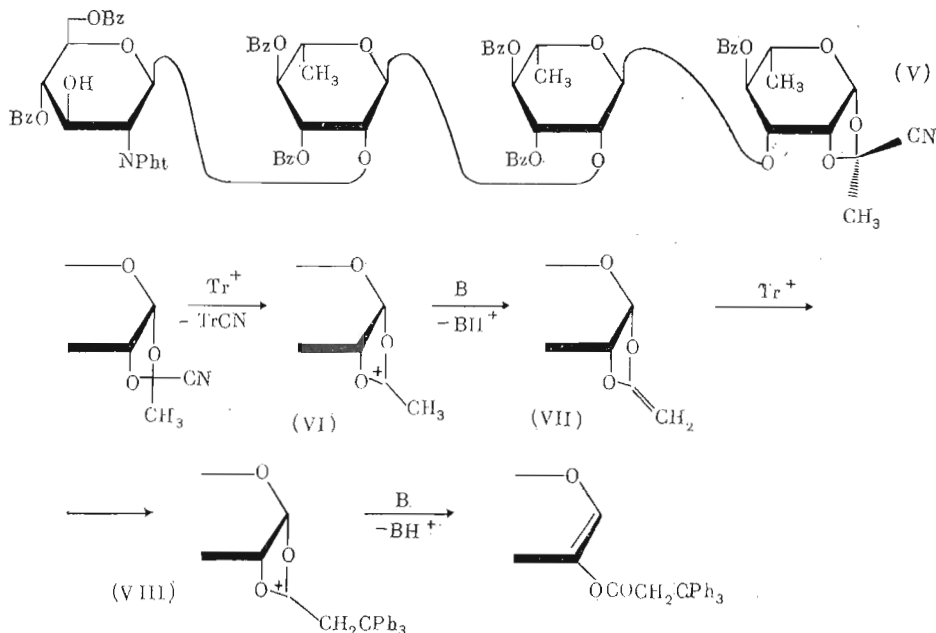
Данные спектров  $^1\text{H}$ - и  $^{13}\text{C}$ -ЯМР производного (III), отнесение сигналов в которых сделано с помощью селективного гомо- и гетероядерного двойного резонанса, приведены в табл. 1 и 2. Сопоставление спектральных данных для соединений (II) \* и (III) позволяет сделать вывод, что структура остатков Б и В в этих производных идентична, тогда как остатки А резко различаются. Слабopольное положение сигналов H-1 (5,98 м. д.) и C-1 (139,09 м. д.), отсутствие протона в положении 2, а также значения видциальных констант спин-спинового взаимодействия звена А, сходных с таковыми для 2-ацетоксиглюкоала [5], однозначно свидетельствуют о наличии во фрагменте А 1,2-двойной связи, замещенной в положение 2.

Строение заместителя в положении 2 остатка А было установлено на основании следующих данных. В спектре  $^1\text{H}$ -ЯМР соединения (III) имеются сигналы двухпротонной АВ-системы (3,81 и 3,91 м. д., 2д, J 15 Гц), которой в спектре  $^{13}\text{C}$ -ЯМР соответствует сигнал при 46,08 м. д., что указывает на наличие изолированной метиленовой группы. В области резонанса карбонильных групп наряду с сигналами бензоильных групп при 164–166 м. д. имеется сигнал при 169,52 м. д., характерный для ацетильной группы. Интенсивность сигналов ароматических протонов в спектре  $^1\text{H}$ -ЯМР соответствует наличию в молекуле (III) пяти бензоильных и двух третичных групп. Совокупность приведенных данных позволяет предположить, что при О-2 остатка А в соединении (III) находится 3,3,3-трифенилпропиоильная группа. Для подтверждения этого предположения был синтезирован образец  $\text{Ph}_3\text{CCH}_2\text{COOMe}$  (IV) [6], в спектре  $^{13}\text{C}$ -ЯМР которого имелись сигналы при 46,17 ( $\text{CH}_2$ ), 55,81 ( $\text{Ph}_3\text{C}$ ), 146,55 (четвертичные атомы С фенильных групп) и 171,42 м. д. (СО). Химические сдвиги соответствующих сигналов в спектре соединения (III) имеют следующие значения: 46,08; 56,04; 146,17 и 169,52 м. д. Прямым доказательством присутствия  $\text{Ph}_2\text{CCH}_2\text{CO}$ -группы в молекуле (III) явилось выделение эфира (IV) из продуктов дезацилирования (III) под действием  $\text{MeONa}$  в метаноле. Выделенный эфир (IV) не отличался от заведомого

\* Синтез и характеристика соединения (II) будут опубликованы в отдельном сообщении.

образца по спектру  $^1\text{H}$ -ЯМР, в котором имелись сигналы при 3,41 (с,  $\text{OCH}_3$ ) и 3,76 (с,  $\text{CH}_2$ ) м. д. и температуре плавления ( $121^\circ\text{C}$ ).

Анализ спектра  $^{13}\text{C}$ -ЯМР одного из побочных продуктов, образующихся при тритилировании тетрасахарида (V), предшественника мономера для получения O-антигенного полисахарида *Shigella flexneri* [2], позволяет сделать вывод об образовании в этом случае производного, аналогичного соединению (III). В спектре  $^{13}\text{C}$ -ЯМР этого соединения имеется сигнал атома C-1 (138,9 м. д.) и характерные сигналы 3,3,3-трифенилпропионильной группы при 46,53 ( $\text{CH}_2$ ), 56,17 ( $\text{Ph}_3\text{C}$ ), 146,4 (четвертичные атомы C фенильных групп) и 169,5 м. д. (CO).



Образование продукта (III) протекает, вероятно, следующим образом: отрыв цианогруппы от исходного цианоэтилиденевого производного приводит к катиону (VI), который теряет протон под действием основания, превращаясь в ацеталь кетена (VII). Присоединение катиона  $\text{Tr}^+$  к двойной связи (VII) дает замещенный диоксолиевый катион (VIII), элиминирование протона при C-2 в котором приводит к наблюдаемому конечному продукту. Участию ацеталей кетена типа (VII) постулировалось в реакциях димеризации диоксолиевых ионов углеводной и карбоциклической природы [7, 8].

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Kochetkov N. K. // *Tetrahedron*. 1987. V. 43. P. 2389–2436.
2. Байрамова Н. Э., Цветков Ю. Е., Бакиновский Л. В., Кочетков Н. К. // *Изв. АН СССР. Сер. хим.* 1985. № 5. С. 1151–1156.
3. Кочарова Н. А., Книрель Ю. А., Кочетков Н. К., Станиславский Е. С. // *Биоорг. химия*. 1988. Т. 14. № 5. С. 701–703.
4. Yokota S., Kaga S., Sawada S., Kawamura T., Ataki Y., Ito E. // *Eur. J. Biochem.* 1987. V. 167. P. 203–209.
5. Shah R. H., Bahl O. P. // *Carbohydr. Res.* 1979. V. 74. P. 105–116.
6. McElvain S. M., McShane H. F., Jr. // *J. Amer. Chem. Soc.* 1952. V. 74. P. 2662–2667.
7. Gaim C.-S., Goldschmid H. R., Perlin A. S. // *Can. J. Chem.* 1963. V. 41. P. 3074–3080.
8. Hünig S. // *Angew. Chem.* 1964. V. 76. S. 400–412.

Поступило в редакцию  
4.VII.1988

2-(3, 3, 3-TRIPHENYLPROPIONYLOXY) GLYCALs — SIDE PRODUCTS  
IN TRITYLATION REACTIONS OF MONOHYDROXYLIC  
1, 2-O-CYANOETHYLIDENE SUGAR DERIVATIVES

TSVETKOV Yu. E., BACKINOWSKY L. V.

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

The structure of 2-(3,3,3-triphenylpropionyloxy)glycals was determined. These are by-products in tritylation reactions of monohydroxylic 1,2-O-cyanoethylidene sugar derivatives with triphenylmethylum perchlorate in the presence of 2,4,6-collidine.

ПРАВИЛА ДЛЯ АВТОРОВ см. в № 5, 7, 8, 9, 10—1988 г.

Технический редактор Рудницкая А. В.

---

Сдано в набор 10.08.88	Подписано к печати 18.10.88	Т-12841	Формат бумаги 70×108 <sup>1/16</sup>
Высокая печать	Усл. печ. л. 12,6	Усл. кр.-отт. 11,8 тыс.	Уч.-изд. л. 14,6 Бум. л. 4,5
	Тираж 918 экз.	Зак. 1935	

---

Ордена Трудового Красного Знамени издательство «Наука»,  
103717 ГСП, Москва, К-62, Подсосенский пер., 21  
2-я типография издательства «Наука», 121099, Москва, Г-99, Шубинский пер., 6