



УДК 547.458.057

СИНТЕЗ  $\beta$ -МЕТИЛГЛИКОЗИДОВ ДИ- И ТРИСАХАРИДОВ  
С ОСТАТКОМ *D*-ГАЛАКТОЗЫ, ЗАМЕЩЕННЫМ ПО ОЗ, О4  
ИЛИ ОЗ И О4Нечаев О. А., Торгов В. И., Шиббаев В. Н.,  
Мамия С. С.

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

Синтезированы олигосахариды Man( $\alpha$ 1-3)Gal( $\beta$ )-OMe(I), Man( $\beta$ 1-3)Gal( $\beta$ )-OMe (II), Rha( $\alpha$ 1-3)Gal( $\beta$ )-OMe (III), Rha( $\beta$ 1-3)Gal( $\beta$ )-OMe (IV), Glc( $\alpha$ 1-3)Gal( $\beta$ )-OMe (V), Glc( $\beta$ 1-3)Gal( $\beta$ )-OMe(VI), Glc( $\alpha$ 1-4)Gal( $\beta$ )-OMe (VII), Glc( $\beta$ 1-4)Gal( $\beta$ )-OMe (VIII), Glc $\alpha$ 1-4(Man $\alpha$ 1-3)Gal( $\beta$ )-OMe (IX), Glc $\beta$ 1-4(Man $\alpha$ 1-3)Gal( $\beta$ )-OMe (X), Glc $\alpha$ 1-4(Rha $\alpha$ 1-3)Gal( $\beta$ )-OMe (XI), Glc $\beta$ 1-4(Rha $\alpha$ 1-3)Gal( $\beta$ )-OMe (XII). Для синтеза олигосахаридов (I) — (VI) использованы метил-2,4,6-три-*O*-бензил- $\beta$ -*D*-галактопиранозид, для (VII) — (VIII) — метил-2,3,6-три-*O*-бензил- $\beta$ -*D*-галактопиранозид и для (IX) — (XII) — метил-2,6-ди-*O*-бензил-3-*O*-бензоил- $\beta$ -*D*-галактопиранозид, полученные из метил-2,6-ди-*O*-бензил- $\beta$ -*D*-галактопиранозиды. При создании 1,2-*транс*- и 1,2-*цис*-гликозил-галактозной связи использована нестереоспецифичность гликозилирования  $\beta$ -метилгалактозидов 2,3,4,6-тетра-*O*-бензил- $\alpha$ -*D*-гликопиранозилбромидом в системе  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  —  $\text{Hg}(\text{CN})_2$ , а для получения 1,2-*цис*-рамнозил- и 1,2-*цис*-маннозилгалактозидов (II) и (IV) применялось гликозилирование бромидом с несоучаствующей 2,3-карбонатной защитой в системе  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  —  $\text{Ag}_2\text{O}$ . Приведены данные  $^{13}\text{C}$ -ЯМР-спектров описанных олигосахаридов.

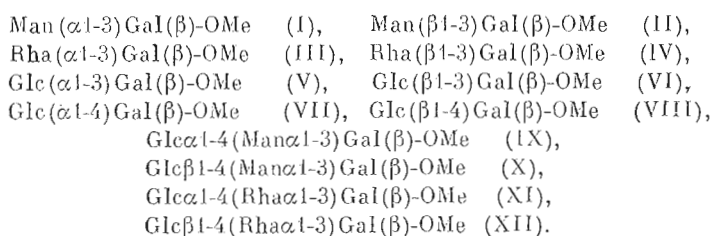
Спектроскопия  $^{13}\text{C}$ -ЯМР играет важную роль в установлении структуры регулярных полисахаридов. Накопленный в настоящее время экспериментальный материал по эффектам гликозилирования в линейных олиго- и полисахаридах [1—3] позволяет решать задачу определения последовательности моносахаридных остатков и типов связи между ними в этих соединениях на основе расчета спектра  $^{13}\text{C}$ -ЯМР и сопоставления экспериментальных и вычисленных значений химических сдвигов [4—6]. Распространение этого подхода на углеводные цепи разветвленной структуры затрудняется неприменимостью аддитивной схемы расчета в том случае, когда моносахаридный остаток гликозилирован по винциальным ОН-группам, и скудностью имеющихся данных по  $^{13}\text{C}$ -ЯМР-спектрам разветвленных олигосахаридов, которые необходимы для вычисления соответствующих инкрементов.

Детальное исследование  $^1\text{H}$ - и  $^{13}\text{C}$ -ЯМР-спектров олигосахаридов с измерением ядерных эффектов Оверхаузера в спектрах  $^1\text{H}$ -ЯМР и межзвеньевых  $^3J_{\text{C,H}}$  для сигналов атомов углерода, участвующих в образовании гликозидной связи, в сочетании с теоретическими расчетами методом атом-атомных потенциалов позволяет определить равновесное содержание различных конформеров, возникающих за счет вращения вокруг связей  $\text{C—O—C}$  между двумя моносахаридами (см., например, [7, 8]).

Настоящая работа посвящена синтезу модельных соединений, необходимых для исследования конформационного равновесия в дисахаридах, содержащих на восстанавливающем конце остаток *D*-галактозы, гликозилированный по 3-ОН (замещение по экваториальной ОН-группе; при соседних атомах находятся аксиальная и экваториальная ОН-группы) или по 4-ОН (замещение по аксиальной ОН-группе; при соседних атомах углерода находятся ОН- и  $\text{CH}_2\text{OH}$ -группы в экваториальном положении). Первый случай особенно интересен, так как в зависимости от конфигурации при С1 замещающего моносахаридного остатка наблюдаются значительные различия в величине эффектов гликозилирования в спектрах  $^{13}\text{C}$ -ЯМР [9], что связано, вероятно, с различным положением конформационного равновесия.

Далее в задачу настоящего исследования входил синтез соединений, содержащих остаток *D*-галактозы, гликозилированный по двум vicинальным ОН-группам, одна из которых находится в экваториальном, а другая — в аксиальном положении, т. е. в положения 3 и 4. Представляет интерес анализ изменений конформационного равновесия в таких модельных трисахаридах по сравнению с дисахаридными моделями, а также изменений эффектов гликозилирования в спектрах <sup>13</sup>С-ЯМР.

Ранее в связи с получением биосинтетических предшественников *O*-специфических полисахаридов сальмонелл нами был проведен синтез ряда дисахаридов с остатком *D*-галактозы, замещенным по О3 [10, 11] или О4 [12, 13], а также разветвленных трисахаридов с заместителями у О3 и О4 [12—14] и интерпретация их <sup>13</sup>С-ЯМР-спектров. Однако при более детальном исследовании ЯМР-спектров для облегчения интерпретации спектра желательна фиксация конфигурации при С1 моносахаридного остатка, находящегося на восстанавливающем конце цепи. В связи с этим в настоящей работе осуществлен синтез β-метилгликозидов 12 модельных олигосахаридов, а именно соединений (I)—(VI) (замещение по О3-остатка галактозы), (VII)—(VIII) (замещение по О4) и (IX)—(XII) (замещение по О3 и О4)\*:



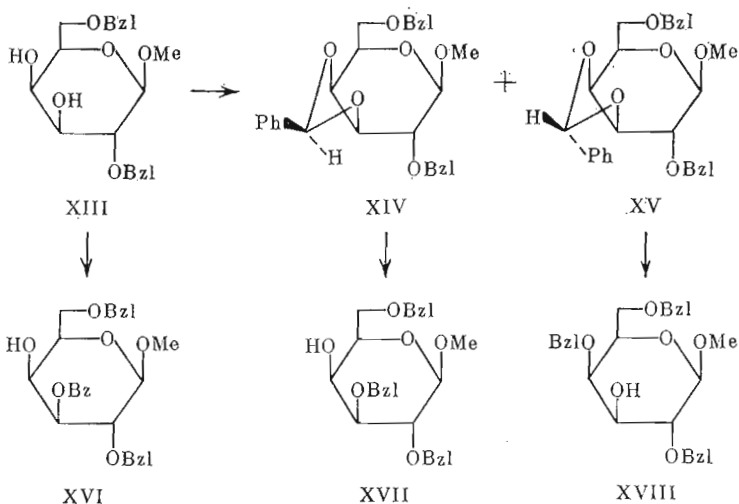
Для синтеза указанных олигосахаридов были использованы три частично защищенных производных метил-β-*D*-галактопиранозида: метил-2,3,6-три-*O*-бензил-β-*D*-галактопиранозид (XVII) [15], метил-2,4,6-три-*O*-бензил-β-*D*-галактопиранозид (XVIII) [15] и метил-2,6-ди-*O*-бензил-3-*O*-бензоил-β-*D*-галактопиранозид (XVI). Гликозилирование галактозидов (XVII) и (XVIII) должно приводить соответственно к 1 → 4- и 1 → 3-связанным дисахаридам, а соединение (XVI) было решено использовать для синтеза 3,4-дизамещенных метил-β-*D*-галактопиранозидов, поскольку аналогичное производное — бензил-2,6-ди-*O*-бензил-3-*O*-бензоил-β-*D*-галактопиранозид — ранее хорошо зарекомендовало себя как исходное вещество при синтезе 3,4-дизамещенных производных галактозы [13]. Кроме того, удобство использования указанных галактозидов состоит в том, что они могут быть получены из одного предшественника — метил-2,6-ди-*O*-бензил-β-*D*-галактопиранозида (XIII) [15] (схема 1).

С помощью селективного бензоилирования диола (XIII) действием хлористого бензоила (ср. [13]) с высоким выходом был получен 3-*O*-бензоат (XVI), строение которого однозначно вытекало из данных спектра <sup>1</sup>H-ЯМР.

Взаимодействие диола (XIII) с диэтилацеталем бензальдегида в присутствии *n*-толуолсульфокислоты приводило с высоким выходом к смеси *эндо*- и *экзо*-бензилиденовых производных (XIV) и (XV). С помощью ВЭЯХ метил-2,6-ди-*O*-бензил-3,4-*O*-(*экзо*)-бензилиден-β-*D*-галактопиранозид (XIV) и его *эндо*-изомер (XV) были выделены с выходами 44 и 47% соответственно. Их строение подтверждено присутствием в спектре <sup>1</sup>H-ЯМР-сигналов протона бензилиденовой группы при 6,01 м.д. (XIV) и 5,96 м.д. (XV) [16]. Раскрытие бензилиденового цикла с помощью реагента AlCl<sub>3</sub> — LiAlH<sub>4</sub> [16] протекало с высокой стереоизбирательностью, что соответствует литературным данным по раскрытию таких бензилиденовых ацеталей [16]. Продуктом реакции в случае соединения (XIV) был β-*D*-галактопиранозид (XVII) (выход 80%), а в случае соединения

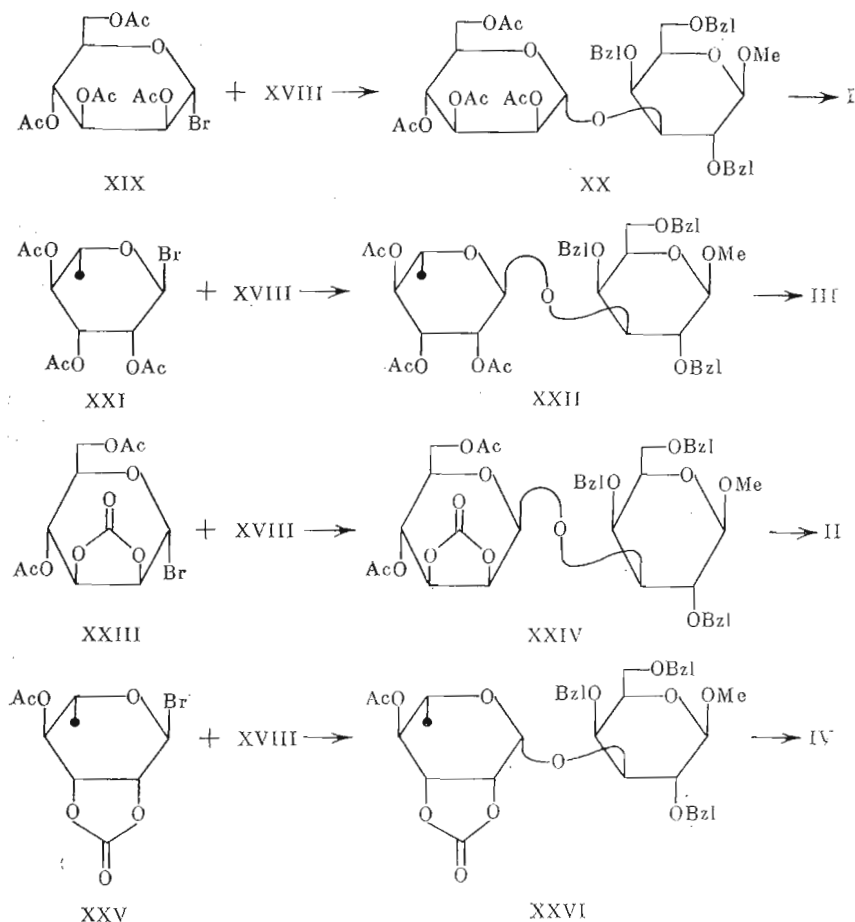
\* Остатки Man, Gal, Glc — *D*-конфигурации, остатки рамнозы — *L*-конфигурации.

Схема 1



(XV) —  $\beta$ -D-галактопиранозид (XVIII) (выход 72%). Строение трибензильных производных (XVII) и (XVIII) однозначно следовало из данных  $^1\text{H}$ -ЯМР-спектров их бензоатов (для бензоата, получаемого из (XVII), наблюдался слабый сдвиг  $\text{H}_4$ , а для бензоата из (XVIII) — протона  $\text{H}_3$ ).

Схема 2



Взаимодействие ацетобромманнозы (XIX) с галактозидом (XVIII) в условиях реакции Гельфериха приводило с выходом 94% к защищенному дисахаридному производному (XX), строение которого подтверждено данными  $^{13}\text{C}$ -ЯМР-спектра, в частности величина  $^1J_{\text{C,H}} = 170,9$  Гц для сигнала С1 остатка маннозы при 93,76 м.д. однозначно указывает на образование  $\alpha$ -маннозидной связи [17]. Омыление производного (XX) с последующим гидрогенолизом дало дисахарид (I) с выходом 96% (схема 2).

Гликозилирование галактозида (XVIII) ацетобромманнозой (XXI) в условиях синтеза дисахаридов (XX) приводило к дисахаридному производному (XXII) с 95% выходом. Его строение следовало из данных  $^{13}\text{C}$ -ЯМР-спектра, величина  $^1J_{\text{C,H}}$  для сигнала 98,83 м.д., равная 173,3 Гц, соответствовала  $\alpha$ -маннозидной связи [17]. В результате омыления и гидрогенолиза соединения (XXII) был получен свободный дисахарид (III) с выходом 95% (схема 2).

Синтез дисахаридов (II) и (IV) с 1,2-*цис*-конфигурацией маннозидной и рамнозидной связей (схема 2) включал гликозилирование спирта (XVIII) бромидом с несоучаствующей группой при С2. В качестве таких гликозилирующих агентов были выбраны соединения (XXIII) [18] и (XXV) [10].

При взаимодействии маннозилбромида (XXIII) с галактозидом (XVIII) в присутствии  $\text{Ag}_2\text{O}$  (ср. [18]) образуется защищенное производное (XXIV) с 51% выходом. Его строение подтверждено данными  $^1\text{H}$ -ЯМР-спектра, в котором присутствовали сигналы протонов трех бензильных, метильной и двух ацетильных групп. Наличие 2,3-О-карбонильной защиты искажает конформацию остатка маннопиранозы, и поэтому  $^1J_{\text{C,H}}$ , равная 168 Гц для сигнала С1 остатка маннопиранозы при 96,62 м.д. в  $^{13}\text{C}$ -ЯМР-спектре, не позволяет однозначно определить его аномерную конфигурацию. Окончательное доказательство конфигурации маннозил-галактозной связи было получено при анализе спектра  $^{13}\text{C}$ -ЯМР-свободного дисахаридов (II), выделенного после омыления и гидрогенолиза производного (XXIV) с выходом 87%. Этот спектр содержит сигнал С1 маннозы с  $^1J_{\text{C,H}}$ , равной 161 Гц, что однозначно подтвердило образование  $\beta$ -маннозидной связи [17].

Взаимодействие бромида (XXV) с галактозидом (XVIII) в условиях синтеза производного (XXIV) приводило с выходом 42% к защищенному производному (XXVI) (схема 2). Его строение подтверждено данными  $^1\text{H}$ -ЯМР-спектра, в котором присутствовали сигналы протонов трех бензильных, одной ацетильной и двух метильных групп (сигнал метильной группы рамнозы в виде дублета с  $J_{\text{b,b}}$  4 Гц). В результате омыления и последующего гидрогенолиза соединения (XXVI) был получен с выходом 82% свободный дисахарид (IV), строение которого следовало из данных  $^{13}\text{C}$ -ЯМР-спектра, где сигнал С1 рамнозы имел  $^1J_{\text{C,H}}$ , равную 160 Гц, соответствующую  $\beta$ -конфигурации рамнозил-галактозной связи [17].

Для синтеза дисахаридов (V)–(VIII) (схема 3) мы использовали нестереоспецифичность гликозилирования 2,3,4,6-тетра-О-бензил- $\alpha$ -D-глюкопиранозилбромидом (XXVII) в системе  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ – $\text{Hg}(\text{CN})_2$  [13, 14], позволяющую в одной реакции получить необходимую пару изомеров, которая может быть легко разделена с помощью ВЭЖХ [13].

Гликозилирование бромидом (XXVII) галактозидов (XVIII) и (XVII) привело в первом случае к смеси  $\alpha 1 \rightarrow 3$ - и  $\beta 1 \rightarrow 3$ -производных (XXVIII) и (XXIX) (выделенных с помощью ВЭЖХ с выходами 45 и 47%), а во втором случае — к смеси  $\alpha 1 \rightarrow 4$ - и  $\beta 1 \rightarrow 4$ -производных (XXX) и (XXXI) (выходы 44 и 46%). После гидрогенолиза защищенных производных (XXVIII)–(XXXI) были с выходами ~90% получены галактозиды (V)–(VIII).

При аналогичном гликозилировании спирта (XVI) бромидом (XXVII) образуется смесь  $\alpha 1 \rightarrow 4$ - и  $\beta 1 \rightarrow 4$ -дисахаридов (XXXII) и (XXXIII), выделенных с помощью ВЭЖХ с выходами 24 и 50% соответственно (схема 4). Интересно, что стереохимия гликозилирования исследованных галактозидов со свободной ОН-группой при С4 зависит от природы защитной группы при О3: если при О3 находится бензильная группа, то  $\alpha$ - и  $\beta$ -

Схема 3

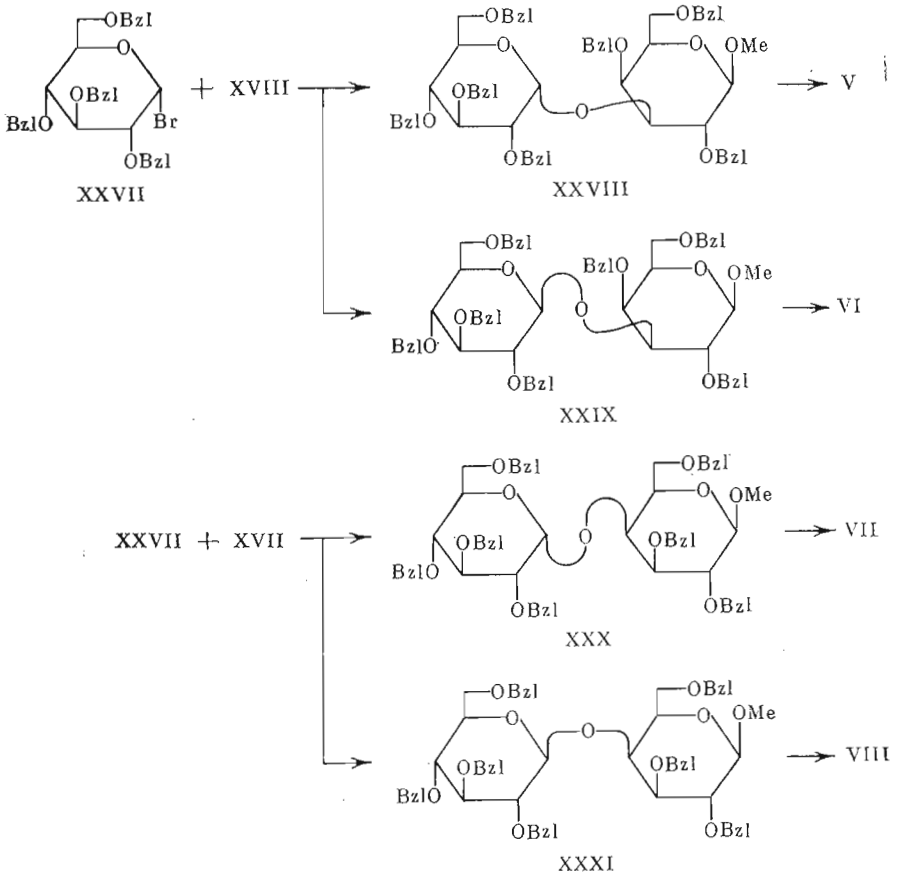
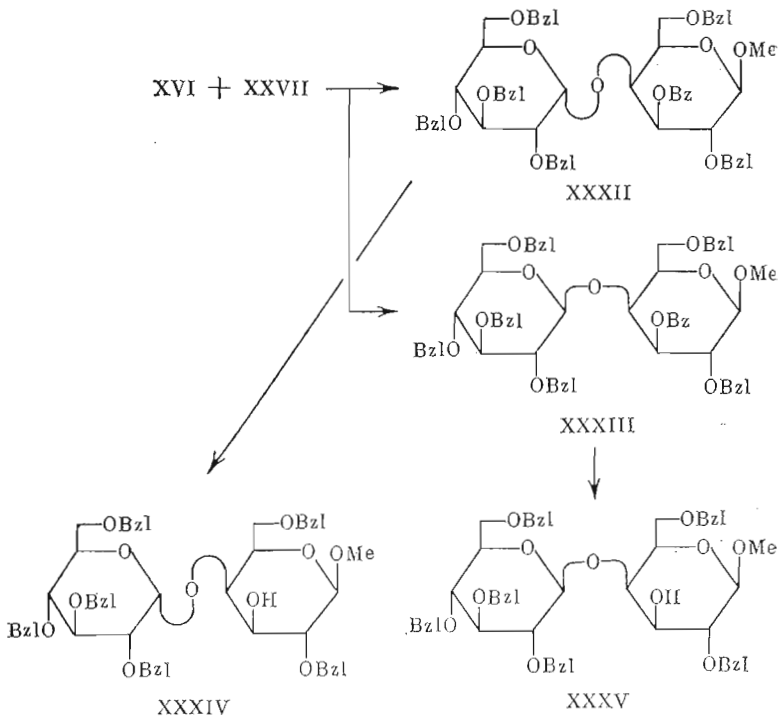


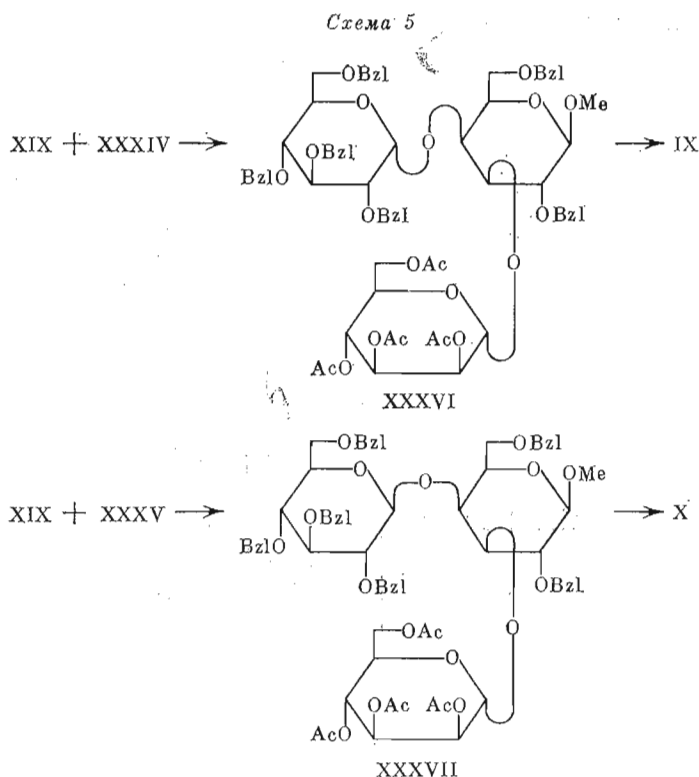
Схема 4



изомеры образуются примерно в равном соотношении, в то время как бензоильная защита приводит к заметному преобладанию 1,2-транс-гликозида.

Конфигурация глюкозил-галактозной связи в производных (XXXII) и (XXXIII) однозначно вытекала из величин  $^1J_{C,H}$  в спектрах  $^{13}C$ -ЯМР (для сигнала C1 остатка глюкозы в производном (XXXII) она равна 173 Гц, в (XXXIII) — 161 Гц [17]). Омыление дисахаридных производных (XXXII) и (XXXIII) обработкой метилатом натрия в метаноле приводило к моногидроксильным производным (XXXIV) и (XXXV) с выходами 73 и 80% соответственно. Таким образом, были получены дисахаридные производные, которые служили исходными веществами для синтеза разветвленных трисахаридов (IX)—(XII).

Маннозилирование соединений (XXXIV) и (XXXV) ацетобромманнозой (XIX) аналогично [13] дало защищенные трисахариды (XXXVI) и (XXXVII) с выходами 80 и 75%, величины  $^1J_{C,H}$  сигналов C1 в спектрах  $^{13}C$ -ЯМР указывают на образование  $\alpha$ -маннозидной связи. Последующее омыление и гидрогенолиз трисахаридов (XXXVI) и (XXXVII) привело к свободным трисахаридам (IX) и (X) с выходами 93 и 92% (схема 5).

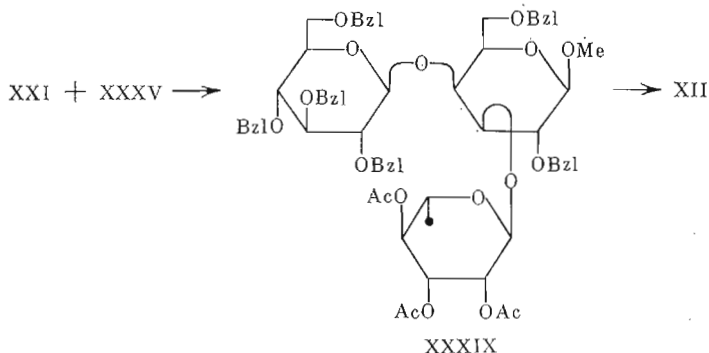
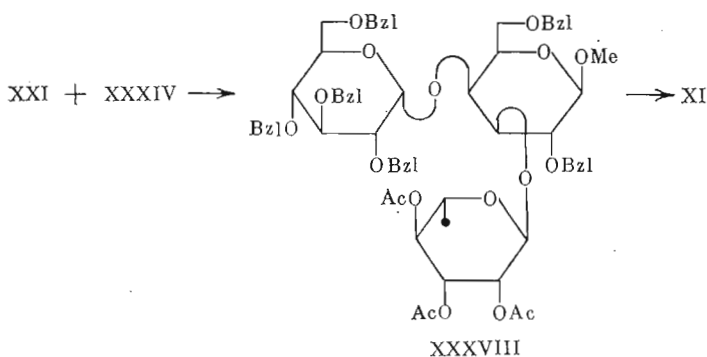


Подобным же образом рамнозилирование производных (XXXIV) и (XXXV) ацетобромрамнозой (XXI) дает защищенные трисахариды (XXXVIII) и (XXXIX) с выходами 73 и 85%,  $^1J_{C,H}$  для сигналов C1 остатка рамнозы составляет 169 Гц для (XXXVIII) и 173 Гц для (XXXIX), что подтверждает  $\alpha$ -конфигурацию рамнозил-галактозной связи [17]. Омылением и последующим гидрогенолизом они были переведены в свободные трисахариды (XI) и (XII) с выходами 83 и 93% (схема 6).

Данные спектров  $^{13}C$ -ЯМР полученных метилгликозидов ди- и трисахаридов сведены в таблицу. Анализ спектров с помощью программы ANMROL\* показывает, что практически во всех случаях данные спектра

\* Разработанная в нашей лаборатории программа ANMROL для микро-ЭВМ «Искра-226» позволяет проверить, соответствует ли наблюдаемый спектр  $^{13}C$ -ЯМР предполагаемой структуре олигосахарида и возможно ли его объяснение исходя из

Схема 6



позволяют однозначно приписать структуру олигосахарида. Единственное исключение — соединение (XII), спектр которого не противоречил также структуре  $\text{Glc}\alpha 1\text{-4(Rha}\alpha 1\text{-2)Gal}(\beta)\text{-OMe}$ , однако последняя должна быть исключена по химическим соображениям. Конфигурация гликозидных связей в полученных соединениях независимо подтверждена величинами КССВ  $^1J_{C,H}$  для сигналов атомов C1 моносахаридных остатков.

### Экспериментальная часть

Спектры ЯМР снимали на приборе Bruker WM-250 (ФРГ), частота по  $^1\text{H}$  — 250 МГц, по  $^{13}\text{C}$  — 62,89 МГц, с  $\text{Me}_3\text{Si}$  в качестве внутреннего стандарта для растворов в  $\text{C}[^2\text{H}]\text{Cl}_2$  и  $\text{MeOH}$  — для растворов в  $[\text{D}_2]\text{O}$ . Химические сдвиги приведены в м. д. Оптическое вращение измеряли на поляриметре ЕРН (СССР).

Для колоночной хроматографии применяли следующие хроматографические системы: бензол — эфир, 95 : 5 (А), гексан — эфир, 1 : 1 (Б), бензол — эфир, 4 : 1 (В), градиентное элюирование от бензола до смеси бензол — этилацетат, 1 : 1 (Г), метанол — этилацетат, 1 : 1 (Д), бензол — этилацетат, 9 : 1 (Е).

Хроматографию в тонком слое проводили на пластинках с закрепленным слоем силикагеля Kieselgel G-60 (Merck, ФРГ). Моно- и олигосахаридные производные обнаруживали опрыскиванием пластинок 25%  $\text{H}_2\text{SO}_4$  и последующем нагреванием при  $125^\circ\text{C}$ .

При проведении ВЭЖХ использовали модульную систему: колонка (25 × 250 мм) с Silasorb 600, 10 (СССР), насос 302, манометрический модуль 802С (Gilson, Франция), кран Rheodine 7125 (Alltech, США), аналитический рефрактометр 98.00 и самописец (Knauer, ФРГ).

Бензол, ацетонитрил, хлористый метилен, пиридин перегоняли над гидридом кальция. Удаление бензильных групп осуществляли гидрогенолизом над 10%  $\text{Pd/C}$  в этаноле при  $40^\circ\text{C}$ .

*Общая методика омыления сложноэфирных групп.* К раствору вещества в 6 мл смеси метанол — пиридин (5 : 1) добавляли 0,1 мл 2 М метилата натрия в метаноле, выдерживали 16 ч при  $20^\circ\text{C}$ , депонизовали катионитом КУ-2 ( $\text{H}^+$ ), смолу отфильтровывали, фильтрат упаривали.

предположения о существовании других типов гликозидных связей в олигосахариде. В ходе выполнения программы производится сопоставление сигналов в наблюдаемом спектре модельных соединений, поиск и вычитание близких по химическому сдвигу сигналов, вычисление отклонений для оставшихся сигналов и их сравнение с литературными данными по эффектам гликозилирования. Подробное описание программы ANMROL будет опубликовано отдельно.

**<sup>13</sup>C-ЯМР-спектры олигосахаридов (I)–(XII)**  
Отнесение сигналов по данным гетероядерного двойного резонанса \*

Соединение	Остаток **	C1	C2	C3	C4	C5	C6	ОСН <sub>3</sub>	<sup>13</sup> J <sub>C,H</sub>
I	-3Galβ- Manα-	104,83	70,35	77,57	65,65	76,07	62,16 <sup>a</sup>	58,30	161
		97,34	71,39	71,58	67,89	73,90	62,10 <sup>a</sup>		171
II	-3Galβ- Manβ-	104,66	70,98	82,73	69,69	75,66	62,02	58,23	161
		102,43	71,67	73,92	67,79	77,32	62,02		161
III	-3Galβ- Rhaα-	104,76	71,28	81,63	69,64	76,17	62,02	58,27	161
		103,40	71,28	71,28	73,19	70,28	17,81		173
IV	-3Galβ- Rhaβ-	104,74	70,45	80,30	66,79	76,13	62,11	58,34	161
		98,06	72,13	73,83	73,18 <sup>a</sup>	73,52 <sup>a</sup>	17,90		160
V	-3Galβ- Glcα-	104,83	70,30	78,72	66,15	75,99	61,57 <sup>a</sup>	58,30	161
		96,47	72,47	74,02	70,62	72,92	62,12 <sup>a</sup>		168
VI	-3Galβ- Glcβ-	104,88	70,94 <sup>b</sup>	83,67	69,48	75,90	61,69 <sup>a</sup>	58,30	161
		104,62	74,45	76,70	70,65 <sup>b</sup>	76,91	62,09 <sup>a</sup>		161
VII	-4Galβ- Glcα-	105,18	72,20 <sup>a</sup>	73,59	78,54	76,35	61,39	58,53	161
		101,35	73,17 <sup>a</sup>	74,01	70,59	73,17	61,39		169
VIII	-4Galβ- Glcβ-	104,83	72,32	74,30 <sup>b</sup>	78,31	75,45	61,82	58,29	161
		104,73	74,73 <sup>b</sup>	76,90	70,71	76,90	61,82		163
IX	-3,4Galβ- Glcα- Manα-	104,81	70,31 <sup>b</sup>	76,77	73,83 <sup>c</sup>	76,20	61,18 <sup>a</sup>	58,30	161
		101,22	72,91	73,77 <sup>c</sup>	70,22 <sup>b</sup>	73,06	61,31 <sup>a</sup>		171
		97,56	71,29	71,48	67,59	73,35 <sup>c</sup>	61,88 <sup>a</sup>		171
X	-3,4Galβ- Glcβ- Manα-	104,76 <sup>b</sup>	70,59	78,58	73,03	75,38	61,92	58,30	161
		104,14 <sup>b</sup>	74,41	76,67 <sup>c</sup>	70,82	76,81 <sup>c</sup>	61,92		161
		98,32	71,27	71,42	67,68	73,83	61,92		171
XI	-3,4Galβ- Glcα- Rhaα-	105,01	72,44 <sup>b</sup>	78,82	78,39	76,45	61,54 <sup>a</sup>	58,54	163
		101,39	73,25 <sup>b</sup>	73,67	70,45	73,25	61,40 <sup>a</sup>		169
		102,78	71,18	71,26	73,25	70,45	17,90		173
IIX	-3,4Galβ- Glcβ- Rhaα-	104,73 <sup>b</sup>	72,24 <sup>c</sup>	79,67	75,42 <sup>d</sup>	75,56 <sup>d</sup>	61,83 <sup>a</sup>	58,34	161
		103,52 <sup>b</sup>	74,44	76,66 <sup>c</sup>	70,80 <sup>f</sup>	76,84 <sup>e</sup>	61,73 <sup>a</sup>		161
		102,69	71,06 <sup>c</sup>	71,13 <sup>c</sup>	72,96	70,62 <sup>f</sup>	17,90		173

\* Отнесение сигналов, отмеченных буквой «а», может быть обратным; для сигналов, отмеченных буквами b, c, d, e и f, программа ANMROL дает иное отнесение.

\*\* Остатки Man, Gal, Glc — D-конфигурации, остатки рамнозы — L-конфигурации.

Общая методика проведения гликозидного синтеза описана в работе [14].

*Метил-2,6-ди-О-бензил-3,4-О-(экзо)-бензилиден-β-D-галактопиранозид (XIV)* и *метил-2,6-ди-О-бензил-3,4-О-(эндо)-бензилиден-β-D-галактопиранозид (XV)*. К раствору метил-2,6-ди-О-бензил-β-D-галактопиранозид (XIII) [15] (1,16 г, 3 ммоль) в 10 мл сухого ацетонитрила добавляли 3 мл диэтилацетата бензальдегида и 50 мг *n*-толуол-сульфокислоты, перемешивали 1 ч при 20° С. Реакционную смесь разбавляли 100 мл хлороформа, промывали 2 × 100 мл воды, хлороформный слой отделяли, упаривали. Хроматографией остатка в системе А получали 630 мг (44%) (XIV) и 670 мг (47%) (XV). Для (XIV):  $[\alpha]_D^{20} + 9,6^\circ$  (с 1, хлороформ),  $R_f$  0,6 (В). Спектр <sup>1</sup>H-ЯМР (C[<sup>2</sup>H]Cl<sub>3</sub>): δ 6,01 с (1H, СНPh). Для (XV):  $[\alpha]_D^{20} + 17,0^\circ$  (с 1, хлороформ),  $R_f$  0,5 (В). Спектр <sup>1</sup>H-ЯМР (C[<sup>2</sup>H]Cl<sub>3</sub>): δ 5,96 с (1H, СНPh).

*Метил-2,6-ди-О-бензил-3-О-бензоил-β-D-галактопиранозид (XVI)*. К раствору диола (XIII) (1,5 г, 4 ммоль) в 20 мл пиридина при -38° С прибавляли 0,53 мл (4,5 ммоль) хлористого бензоила, перемешивали, оставляли на 24 ч при 4° С. Раствор упаривали, остатки пиридина отгоняли с толуолом. Хроматографией остатка в системе Г получали 630 мг (68%) (XVI). Т. пл. 95–96° С (эфир — гексан),  $[\alpha]_D^{20} + 68,0^\circ$  (с 1, хлороформ),  $R_f$  0,41 (В). Спектр <sup>1</sup>H-ЯМР (C[<sup>2</sup>H]Cl<sub>3</sub>): δ 5,13 дд (1H, Н3,  $J_{3,2}$  10 Гц,  $J_{3,1}$  3,5 Гц), 4,45 д (1H, Н1,  $J_{1,2}$  7,5 Гц), 4,28 дд (1H, Н4,  $J_{4,3}$  3,5 Гц,  $J_{4,5}$  0,5 Гц), 3,88 дд (1H, Н2,  $J_{2,1}$  7,5 Гц,  $J_{2,3}$  10 Гц), 3,78 м (3H, Н5, Н6, Н6').

*Метил-2,3,6-три-О-бензил-β-D-галактопиранозид (XVII)*. К суспензии соединения (XIV) (630 мг, 1,36 ммоль) и 500 мг литийалюминийгидрида в 30 мл смеси хлористый метилен — эфир, 1 : 1, при кипении и перемешивании прибавляли по каплям раствор 1 г хлористого алюминия в 15 мл эфира и продолжали перемешивание



в тех же условиях в течение 1 ч. Смесь охлаждали, добавляли по каплям 10 мл этил-ацетата, затем 4 мл воды, фильтровали через слой силикагеля, осадок на фильтре промывали 50 мл хлороформа, объединенный фильтрат упаривали. Хроматографией остатка в системе А получали 510 мг (80%) соединения (XVII),  $[\alpha]_D^{20} +4,8^\circ$  (с 1, хлороформ),  $R_f$  0,33 (Б), лит. данные [15]:  $+3,4^\circ$  (хлороформ). Бензоилирование соединения (XVII) хлористым бензоилом в пиридине дало 4-О-бензоат галактозида (XVII).  $^1\text{H}$ -ЯМР-спектр 4-О-бензоата ( $\text{C}_6\text{H}_5\text{N}_2$ ):  $\delta$  6,0 дд (1H, H4,  $J_{4,3}$  3,5 Гц,  $J_{4,5}$  0,5 Гц).

*Метил-2,4,6-три-О-бензил- $\beta$ -D-галактопиранозид (XVIII)*. Производное (XV) (630 мг, 1,4 ммоль) обрабатывали как описано при получении (XVII). Получено 470 мг (72%) (XVIII),  $[\alpha]_D^{20} +0,8^\circ$  (с 1, хлороформ),  $R_f$  0,33 (Б), лит. данные [15]:  $+0,7^\circ$  (хлороформ). Бензоилирование (XVIII) хлористым бензоилом в пиридине дало 3-О-бензоат галактозида (XVIII).  $^1\text{H}$ -ЯМР-спектр 3-О-бензоата ( $\text{C}^{12}\text{HCl}_3$ ):  $\delta$  5,25 дд (1H, H3,  $J_{3,2}$  10 Гц,  $J_{3,4}$  3,5 Гц).

*Метил-2,4,6-три-О-бензил-3-О-(2,3,4,6-тетра-О-ацетил- $\alpha$ -D-маннопиранозил)- $\beta$ -D-галактопиранозид (XX)*. Раствор 2,3,4,6-тетра-О-ацетил- $\alpha$ -D-маннопиранозилбромид (XIX) (330 мг, 0,8 ммоль), галактозида (XVIII) (230 мг, 0,5 ммоль) и  $\text{Hg}(\text{CN})_2$  (252 мг, 1 ммоль) в 2 мл ацетонитрила перемешивали 16 ч. Реакционную смесь разбавляли 50 мл хлороформа, промывали водой (2  $\times$  50 мл), органический слой отделяли и упаривали. Хроматография остатка в системе В приводила к дисахариду (XX) (370 мг, 94%),  $[\alpha]_D^{20} +38^\circ$  (с 1, хлороформ),  $R_f$  0,25 (В). Спектр  $^{13}\text{C}$ -ЯМР ( $\text{C}^{12}\text{HCl}_3$ ):  $\delta$  105,02 (C1 Gal,  $J_{\text{C,H}}$  159 Гц), 93,76 (C1 Man,  $J_{\text{C,H}}$  171 Гц), 20,7 и 20,5 ( $\text{CH}_3\text{CO}$ ).

*Метил-3-О- $\alpha$ -D-маннопиранозил- $\beta$ -D-галактопиранозид (I)*. В результате омыления и гидрогенолиза производного (XX) (370 мг, 0,47 ммоль) получен гликозид (I) (160 мг, 96%),  $[\alpha]_D^{20} +78,0^\circ$  (с 1, вода),  $R_f$  0,38 (Д). Спектр  $^{13}\text{C}$ -ЯМР приведен в таблице.

*Метил-2,4,6-три-О-бензил-3-О-(2,3,4-три-О-ацетил- $\alpha$ -L-рамнопиранозил)- $\beta$ -D-галактопиранозид (XXII)*. Гликозилирование производного (XVIII) (230 мг, 0,5 ммоль) 2,3,4-три-О-ацетил- $\alpha$ -L-рамнопиранозилбромидом (XXI) (282 мг, 0,8 ммоль) в 2 мл ацетонитрила в присутствии  $\text{Hg}(\text{CN})_2$  (252 мг, 1,0 ммоль) аналогично получению (XX) с последующей хроматографией в системе Б приводило к соединению (XXII) (350 мг, 95%),  $[\alpha]_D^{20} -36,5^\circ$  (с 1, хлороформ),  $R_f$  0,6 (В), 0,2 (Б). Спектр  $^{13}\text{C}$ -ЯМР ( $\text{C}^{12}\text{HCl}_3$ ):  $\delta$  105,04 (C1 Gal,  $J_{\text{C,H}}$  161 Гц), 98,83 (C1 Rha,  $J_{\text{C,H}}$  173 Гц), 17,6 (C6 Rha).

*Метил-3-О- $\alpha$ -L-рамнопиранозил- $\beta$ -D-галактопиранозид (III)*. После омыления производного (XXII) (350 мг, 0,48 ммоль) с последующей хроматографией в системе Г и гидрогенолиза выделен гликозид (III) (155 мг, 95%),  $[\alpha]_D^{20} -21,0^\circ$  (с 1, вода),  $R_f$  0,8 (Д). Спектр  $^{13}\text{C}$ -ЯМР приведен в таблице.

*Метил-2,4,6-три-О-бензил-3-О-(2,3-О-карбонил-4,6-ди-О-ацетил- $\beta$ -D-маннопиранозил)- $\beta$ -D-галактопиранозид (XXIV)*. Раствор 280 мг (0,8 ммоль) 2,3-О-карбонил-4,6-ди-О-ацетил- $\alpha$ -D-маннопиранозилбромид (XXIII) [18] в 1 мл сухого хлористого метилена прибавляли по каплям в течение 30 мин при перемешивании к суспензии гликозида (XVIII) (150 мг, 0,32 ммоль),  $\text{Ag}_2\text{O}$  (300 мг, 1,3 ммоль) и 200 мг молекулярных сит 4 Å в 1 мл хлористого метилена, перемешивали 16 ч при  $20^\circ\text{C}$ , фильтровали, осадок промывали хлороформом, объединенные экстракты упаривали. Хроматографией остатка в системе Д получали 120 мг (51%) дисахарида (XXIV),  $[\alpha]_D^{20} -30,8^\circ$  (с 1, хлороформ),  $R_f$  0,16 (Б). Спектр  $^{13}\text{C}$ -ЯМР ( $\text{C}^{12}\text{HCl}_3$ ):  $\delta$  105,09 (C1 Gal,  $J_{\text{C,H}}$  159 Гц), 96,62 (C1 Man,  $J_{\text{C,H}}$  168 Гц), 20,61 ( $\text{CH}_3\text{CO}$ ).

*Метил-3-О- $\beta$ -D-маннопиранозил- $\beta$ -D-галактопиранозид (II)*. Омыление производного (XXIV) (120 мг, 0,163 ммоль) с последующей хроматографией в системе Д и гидрогенолиза приводило к гликозиду (II) (50 мг, 87%),  $[\alpha]_D^{20} -13,0^\circ$  (с 1, вода),  $R_f$  0,33 (Д). Спектр  $^{13}\text{C}$ -ЯМР приведен в таблице.

*Метил-2,4,6-три-О-бензил-3-О-(2,3-О-карбонил-4-О-ацетил- $\beta$ -L-рамнопиранозил)- $\beta$ -D-галактопиранозид (XXVI)*. Гликозилирование 200 мг (0,43 ммоль) производного (XVIII) 135 мг (0,46 ммоль) 2,3-О-карбонил-4-О-ацетил- $\alpha$ -L-рамнопиранозилбромид (XXV) [10] в присутствии  $\text{Ag}_2\text{O}$  (400 мг, 1,7 ммоль) аналогично получению (XXIV) с последующей хроматографией в системе Г дало (XXVI) (125 мг, 42%),  $[\alpha]_D^{20} +17,2^\circ$  (с 1, хлороформ),  $R_f$  0,36 (В). Спектр  $^{13}\text{C}$ -ЯМР ( $\text{C}^{12}\text{HCl}_3$ ):  $\delta$  105,17 (C1 Gal,  $J_{\text{C,H}}$  156 Гц), 94,42 (C1 Rha,  $J_{\text{C,H}}$  168 Гц), 19,43 ( $\text{CH}_3\text{CO}$ ).

*Метил-3-О- $\beta$ -L-рамнопиранозил- $\beta$ -D-галактопиранозид (IV)*. После омыления (XXVI) (125 мг, 0,184 ммоль) с последующей хроматографией в системе Г и гидрогенолиза получено соединение (IV) (45 мг, 82%),  $[\alpha]_D^{20} +68,0^\circ$  (с 1, вода),  $R_f$  0,75 (Д). Спектр  $^{13}\text{C}$ -ЯМР приведен в таблице.

*Метил-2,4,6-три-О-бензил-3-О-(2,3,4,6-тетра-О-бензил- $\alpha$ -D-глюкопиранозил)- $\beta$ -D-галактопиранозид (XXVII) и метил-2,4,6-три-О-бензил-3-О-(2,3,4,6-тетра-О-бензил- $\beta$ -D-глюкопиранозил)- $\beta$ -D-галактопиранозид (XXIX)*. К суспензии гликозида (XVIII) (500 мг, 1,08 ммоль),  $\text{Hg}(\text{CN})_2$  (500 мг, 2 ммоль) в 5 мл хлористого метилена прибавляли по каплям раствор 2,3,4,6-тетра-О-бензил- $\alpha$ -D-глюкопиранозилбромид [19] (XXVII) (1 г, 1,65 ммоль) в 5 мл хлористого метилена, перемешивали 2 ч при  $20^\circ\text{C}$ , разбавляли 50 мл хлороформа, промывали водой (2  $\times$  50 мл), органический слой отделяли, упаривали. В результате хроматографии остатка в системе Б были получены дисахариды (XXVIII) (480 мг, 45%) и (XXIX) (500 мг, 47%). Для (XXVIII):  $[\alpha]_D^{20} +44,6^\circ$  (с 1, хлороформ),  $R_f$  0,64 (Е). Спектр  $^{13}\text{C}$ -ЯМР ( $\text{C}^{12}\text{HCl}_3$ ):  $\delta$  105,42 (C1, Gal,  $J_{\text{C,H}}$  157 Гц), 95,84 (C1 Glc,  $J_{\text{C,H}}$  166 Гц), 82,28 (C3 Gal). Для (XXIX):  $[\alpha]_D^{20} +17,2^\circ$

(с 1, хлороформ),  $R_f$  0,65 (E). Спектр  $^{13}\text{C}$ -ЯМР ( $\text{C}^{12}\text{HCl}_3$ ):  $\delta$  105,10 (C1 Gal,  $J_{\text{C,H}}$  157 Гц) + 103,94 (C1 Glc,  $J_{\text{C,H}}$  163 Гц), 84,68 (C3 Gal).

*Метил-3-О- $\alpha$ -D-глюкопиранозил- $\beta$ -D-галактопиранозид (V)*. Гидрогенолиз производного (XXVIII) (240 мг, 0,24 ммоль) приводил к (V) (80 мг, 93%),  $[\alpha]_D^{20} + 93,2^\circ$  (с 1, вода),  $R_f$  0,3 (D), лит. данные [20]:  $[\alpha]_D^{20} + 104^\circ$  (вода). Спектр  $^{13}\text{C}$ -ЯМР приведен в таблице.

*Метил-3-О- $\beta$ -D-глюкопиранозил- $\beta$ -D-галактопиранозид (VI)*. После гидрогенолиза производного (XXIX) (400 мг, 0,4 ммоль) получено соединение (VI) (130 мг, 90%),  $[\alpha]_D^{20} + 0,6^\circ$  (с 1, вода),  $R_f$  0,28 (D), лит. данные [20]:  $[\alpha]_D^{20} + 2,0^\circ$  (вода). Спектр  $^{13}\text{C}$ -ЯМР приведен в таблице.

*Метил-2,3,6-три-О-бензил-4-О-(2,3,4,6-тетра-О-бензил- $\alpha$ -D-глюкопиранозил)- $\beta$ -D-галактопиранозид (XXX) и метил-2,3,6-три-О-бензил-4-О-(2,3,4,6-тетра-О-бензил- $\beta$ -D-глюкопиранозил)- $\beta$ -D-галактопиранозид (XXXI)*. Гликозилирование соединения (XVII) (450 мг, 0,96 ммоль) бромидом (XXVII) (900 мг, 1,5 ммоль) в 10 мл хлористого метилена в присутствии  $\text{Hg}(\text{CN})_2$  (500 мг, 2 ммоль) аналогично получению (XXVIII) и (XXIX) с последующей хроматографией в системе E приводило к (XXX) (416 мг, 44%) и (XXXI) (440 мг, 46%). Для (XXX):  $[\alpha]_D^{20} + 61,8^\circ$  (с 1, хлороформ),  $R_f$  0,63 (E), 0,36 (B), лит. данные [21]:  $[\alpha]_D^{20} + 61,0^\circ$  (хлороформ). Спектр  $^{13}\text{C}$ -ЯМР ( $\text{C}^{12}\text{HCl}_3$ ):  $\delta$  105,25 (C1 Gal,  $J_{\text{C,H}}$  159 Гц), 99,97 (C1 Glc,  $J_{\text{C,H}}$  166 Гц), 81,99 (C4 Gal). Для (XXXI):  $[\alpha]_D^{20} + 27,3^\circ$  (с 1, хлороформ),  $R_f$  0,62 (E), 0,4 (B), лит. данные [21]:  $[\alpha]_D^{20} + 26,0^\circ$  (хлороформ). Спектр  $^{13}\text{C}$ -ЯМР ( $\text{C}^{12}\text{HCl}_3$ ):  $\delta$  105,18 (C1 Gal,  $J_{\text{C,H}}$  163 Гц), 102,92 (C1 Glc,  $J_{\text{C,H}}$  163 Гц), 84,86 (C4 Gal).

*Метил-4-О- $\alpha$ -D-глюкопиранозил- $\beta$ -D-галактопиранозид (VII)*. В результате гидрогенолиза производного (XXX) (415 мг, 0,42 ммоль) получен пиранозид (VII) (140 мг, 94%),  $[\alpha]_D^{20} + 70,2^\circ$  (с 1, вода),  $R_f$  0,3 (D). Спектр  $^{13}\text{C}$ -ЯМР приведен в таблице.

*Метил-4-О- $\beta$ -D-глюкопиранозил- $\beta$ -D-галактопиранозид (VIII)*. Гидрогенолиз производного (XXXI) (220 мг, 0,25 ммоль) приводил к гликозиду (VIII) (75 мг, 95%),  $[\alpha]_D^{20} - 9,2^\circ$  (с 1, вода),  $R_f$  0,29 (D). Спектр  $^{13}\text{C}$ -ЯМР приведен в таблице.

*Метил-2,6-ди-О-бензил-3-О-бензоил-4-О-(2,3,4,6-тетра-О-бензил- $\alpha$ -D-глюкопиранозил)- $\beta$ -D-галактопиранозид (XXXII) и метил-2,6-ди-О-бензил-3-О-бензоил-4-О-(2,3,4,6-тетра-О-бензил- $\beta$ -D-глюкопиранозил)- $\beta$ -D-галактопиранозид (XXXIII)*. Гликозилирование (XVI) (855 мг, 1,8 ммоль) бромидом (XXVII) (1,5 г, 2,5 ммоль) в присутствии  $\text{Hg}(\text{CN})_2$  (900 мг, 3,6 ммоль) в хлористом метилена (10 мл) аналогично получению (XXVIII) и (XXIX) с последующей хроматографией остатка в системе A дало 420 мг дисахарида (XXXII) (23,5%) и 920 мг (51%) (XXXIII). Для (XXXII):  $[\alpha]_D^{20} + 70,0^\circ$  (с 1, хлороформ),  $R_f$  0,55 (E). Спектр  $^{13}\text{C}$ -ЯМР ( $\text{C}^{12}\text{HCl}_3$ ):  $\delta$  105,23 (C1 Gal,  $J_{\text{C,H}}$  160 Гц), 99,20 (C1 Glc,  $J_{\text{C,H}}$  173 Гц), 81,75; 80,62 (C3, C4 Gal); спектр  $^1\text{H}$ -ЯМР ( $\text{C}^{12}\text{HCl}_3$ ):  $\delta$  7,0—7,6 м (35 H,  $\text{C}_6\text{H}_5$ ), 5,19 дд (1H,  $J_{3,2}$  10 Гц,  $J_{3,4}$  3 Гц, H3 Gal). Для (XXXIII):  $[\alpha]_D^{20} + 62,2^\circ$  (с 1, хлороформ),  $R_f$  0,53 (B). Спектр  $^{13}\text{C}$ -ЯМР ( $\text{C}^{12}\text{HCl}_3$ ):  $\delta$  105,06 (C1 Gal,  $J_{\text{C,H}}$  160 Гц), 103,40 (C1 Glc,  $J_{\text{C,H}}$  161 Гц), 84,72; 82,40 (C3, C4 Gal); спектр  $^1\text{H}$ -ЯМР ( $\text{C}^{12}\text{HCl}_3$ ):  $\delta$  7,0—7,6 м (35H,  $\text{C}_6\text{H}_5$ ), 5,47 дд (1H,  $J_{3,2}$  10 Гц,  $J_{3,4}$  3 Гц, H3 Gal).

*Метил-2,6-ди-О-бензил-4-О-(2,3,4,6-тетра-О-бензил- $\alpha$ -D-глюкопиранозил)- $\beta$ -D-галактопиранозид (XXXIV)*. Омыление (XXXII) (420 мг, 0,42 ммоль) с последующей хроматографией остатка в системе Г дало 275 мг (73%) (XXXIV),  $[\alpha]_D^{20} + 35,8^\circ$  (с 1, хлороформ),  $R_f$  0,26 (E).

*Метил-2,6-ди-О-бензил-4-О-(2,3,4,6-тетра-О-бензил- $\beta$ -D-глюкопиранозил)- $\beta$ -D-галактопиранозид (XXXV)*. В результате омыления (XXXIII) (920 мг, 0,92 ммоль) с последующей хроматографией остатка в системе Г был выделен (XXXV) (660 мг, 80%),  $[\alpha]_D^{20} + 11,7^\circ$  (с 1, хлороформ),  $R_f$  0,23 (E).

*Метил-2,6-ди-О-бензил-3-О-(2,3,4,6-тетра-О-ацетил- $\alpha$ -D-маннопиранозил)-4-О-(2,3,4,6-тетра-О-бензил- $\alpha$ -D-глюкопиранозил)- $\beta$ -D-галактопиранозид (XXXVI)*. Гликозилирование (X XIV) (105 мг, 0,12 ммоль) бромидом (XIX) (75 мг, 0,18 ммоль) в присутствии  $\text{Hg}(\text{CN})_2$  (60 мг, 0,24 ммоль) в 2 мл ацетонитрила, аналогично синтезу (XX), с последующей хроматографией в системе В приводило к 120 мг (82%) трисахарида (XXXVI),  $[\alpha]_D^{20} + 75,0^\circ$  (с 1, хлороформ),  $R_f$  0,16 (B). Спектр  $^{13}\text{C}$ -ЯМР ( $\text{C}^{12}\text{HCl}_3$ ):  $\delta$  105,41 (C1 Gal,  $J_{\text{C,H}}$  163 Гц), 100,78 (C1 Glc,  $J_{\text{C,H}}$  168 Гц), 94,05 (C1 Man,  $J_{\text{C,H}}$  171 Гц), 20,75 ( $\text{CH}_3\text{CO}$ ).

*Метил-2,6-ди-О-бензил-3-О-(2,3,4,6-тетра-О-ацетил- $\alpha$ -D-маннопиранозил)-4-О-(2,3,4,6-тетра-О-бензил- $\beta$ -D-глюкопиранозил)- $\beta$ -D-галактопиранозид (XXXVII)*. В результате гликозилирования (XXXV) (180 мг, 0,2 ммоль) бромидом (XIX) (125 мг, 0,3 ммоль) в присутствии  $\text{Hg}(\text{CN})_2$  (100 мг, 0,4 ммоль) в 2 мл ацетонитрила аналогично синтезу (XXXVI) с последующей хроматографией в системе В получен трисахарид (XXXVII) (180 мг, 75%),  $[\alpha]_D^{20} + 51,5^\circ$  (с 1, хлороформ),  $R_f$  0,18 (B). Спектр  $^{13}\text{C}$ -ЯМР ( $\text{C}^{12}\text{HCl}_3$ ):  $\delta$  105,30 (C1 Gal,  $J_{\text{C,H}}$  159 Гц), 103,27 (C1 Glc,  $J_{\text{C,H}}$  161 Гц), 94,09 (C1 Man,  $J_{\text{C,H}}$  173 Гц), 20,68 ( $\text{CH}_3\text{CO}$ ).

*Метил-3-О- $\alpha$ -D-маннопиранозил-(4-О- $\alpha$ -D-глюкопиранозил)- $\beta$ -D-галактопиранозид (IX)*. Омыление (XXXVI) (100 мг, 0,08 ммоль) с последующей хроматографией в этилацетате и гидрогенолизом приводило к (IX) (39 мг, 92%),  $[\alpha]_D^{20} + 107,4^\circ$  (с 1, вода),  $R_f$  0,18 (D).  $^{13}\text{C}$ -ЯМР-спектр приведен в таблице.

Метил-3-О-α-D-маннопиранозил-(4-О-β-D-глюкопиранозил)-β-D-галактопиранозид (X). В результате омыления и гидрогенолиза (X XXVII) (140 мг, 0,114 ммоль) аналогично выделению (IX) получен (X) (55 мг, 93%),  $[\alpha]_D^{20} +40,4^\circ$  (с 1, вода),  $R_f$  0,16 (Д). Спектр  $^{13}\text{C}$ -ЯМР приведен в таблице.

Метил-2,6-ди-О-бензил-3-О-(2,3,4-три-О-ацетил-α-L-рамнопиранозил)-4-О-(2,3,4,6-тетра-О-бензил-α-D-глюкопиранозил)-β-D-галактопиранозид (X XXVIII). Гликозилирование (X XXIV) (150 мг, 0,17 ммоль) бромидом (XXI) (110 мг, 0,32 ммоль) в присутствии  $\text{Hg}(\text{CN})_2$  (80 мг, 0,32 ммоль) аналогично получению (XX) с последующей хроматографией в системе Е приводило к трисахариду (X XXVIII) (140 мг, 73%),  $[\alpha]_D^{20} +6,0^\circ$  (с 1, хлороформ),  $R_f$  0,48 (Е). Спектр  $^{13}\text{C}$ -ЯМР ( $\text{C}^{12}\text{HCl}_3$ ):  $\delta$  105,07 (C1 Gal,  $J_{\text{C,H}}$  161 Гц), 99,53 (C1 Glc,  $J_{\text{C,H}}$  169 Гц), 99,53 (C1 Rha,  $J_{\text{C,H}}$  169 Гц), 20,80 ( $\text{CH}_3\text{CO}$ ), 17,67 (C6 Rha).

Метил-2,6-ди-О-бензил-3-О-(2,3,4-три-О-ацетил-α-L-рамнопиранозил)-4-О-(2,3,4,6-тетра-О-бензил-β-D-глюкопиранозил)-β-D-галактопиранозид (X XXIX). В результате гликозилирования (X XXV) (230 мг, 0,26 ммоль) бромидом (XXI) (163 мг, 0,46 ммоль) в присутствии  $\text{Hg}(\text{CN})_2$  (120 мг, 0,48 ммоль) аналогично синтезу трисахарида (X XXVIII) получен (X XXIX) (250 мг, 85%),  $[\alpha]_D^{20} -7,7^\circ$  (с 1, хлороформ),  $R_f$  0,5 (Е). Спектр  $^{13}\text{C}$ -ЯМР ( $\text{C}^{12}\text{HCl}_3$ ):  $\delta$  105,24 (C1 Gal,  $J_{\text{C,H}}$  161 Гц), 102,85 (C1 Glc,  $J_{\text{C,H}}$  161 Гц), 98,85 (C1 Rha,  $J_{\text{C,H}}$  173 Гц), 20,79 ( $\text{CH}_3\text{CO}$ ), 17,79 (C6 Rha).

Метил-3-О-α-L-рамнопиранозил-(4-О-α-D-глюкопиранозил)-β-D-галактопиранозид (XI). В результате омыления (X XXVIII) (130 мг, 0,113 ммоль), последующей хроматографией в системе Г и гидрогенолиза был получен (XI) (50 мг, 93%),  $[\alpha]_D^{20} +27,4^\circ$  (с 1, вода),  $R_f$  0,39 (Д). Спектр  $^{13}\text{C}$ -ЯМР приведен в таблице.

Метил-3-О-α-L-рамнопиранозил-(4-О-β-D-глюкопиранозил)-β-D-галактопиранозид (XII). Омыление и гидрогенолиз (X XXIX) (250 мг, 0,22 ммоль) аналогично получению (XI) привели к (XII) (90 мг, 83%),  $[\alpha]_D^{20} -33,5^\circ$  (с 1, вода),  $R_f$  0,41 (Д). Спектр  $^{13}\text{C}$ -ЯМР приведен в таблице.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Bock K. // Adv. Carbohydr. Chem. Biochem. 1984. V. 42. P. 193--225.
2. Gorin P. A. G. // Adv. Carbohydr. Chem. Biochem. 1980. V. 38. P. 13--104.
3. Bradbury J. H., Jenkins G. A. // Carbohydr. Res. 1984. V. 126. № 1. P. 125--156.
4. Lipkind G. M., Shashkov A. S., Knirel Yu. A., Vinogradov E. V., Kochetkov N. K. // Carbohydr. Res. In press. 1987.
5. Виноградов Е. В., Книрель Ю. А., Липкинд Г. М., Шашков А. С., Кочетков Н. К., Станиславский Е. С., Холодкова Е. В. // Биоорган. химия. 1987. Т. 13. № 9. С. 1275--1281.
6. Липкинд Г. М., Шашков А. С., Кочетков Н. К. // Биоорган. химия. 1987. Т. 13. № 6. С. 833--841.
7. Lipkind G. M., Verovskiy V. E., Kochetkov N. K. // Carbohydr. Res. 1984. V. 133. № 1. P. 1--13.
8. Липкинд Г. М., Шашков А. С., Книрель Ю. А., Кочетков Н. К. // Биоорган. химия. 1986. Т. 12. № 6. С. 771--778.
9. Kochetkov N. K., Chizhov O. S., Shashkov A. S. // Carbohydr. Res. 1984. V. 133. № 2. P. 173--185.
10. Торгов В. И., Шибает В. И., Шашков А. С., Кочетков Н. К. // Биоорган. химия. 1980. Т. 6. № 12. С. 1860--1871.
11. Торгов В. И., Паносян К. А., Смельянский А. Т., Шибает В. Н. // Биоорган. химия. 1985. Т. 11. № 1. С. 83--90.
12. Торгов В. И., Паносян К. А., Шибает В. Н. // Биоорган. химия. 1986. Т. 12. № 4. С. 562--564.
13. Torgov V. I., Panossian C. A., Shibaev V. N. // Carbohydr. Res. 1987. V. 161. № 1. P. 97--112.
14. Торгов В. И., Дружинина Т. Н., Нечаев О. А., Шибает В. Н. // Биоорган. химия. 1987. Т. 13. № 7. С. 947--959.
15. Morishima N., Koto S., Sugimoto A., Zen S. // Bull. Chem. Soc. Japn. 1983. V. 56. № 9. P. 2849--2850.
16. Liptak A., Fugedi P., Nanasi P. // Carbohydr. Res. 1976. V. 51. № 2. C19--C 21.
17. Bock K., Pedersen C. // J. Chem. Soc. Perkin Trans. II. 1974. № 3. P. 293--297.
18. Betaneli V. I., Ovchinnikov M. V., Baskinovsky L. V., Kochetkov N. K. // Carbohydr. Res. 1980. V. 84. № 1. P. 214--224.
19. Бакиновский Л. В., Голыца А. Р., Байрамова Н. Э., Кочетков Н. К. // Биоорган. химия. 1984. Т. 10. № 1. С. 79--87.
20. Temeriusz A., Radomski J., Stepinski J., Picharska B. // Carbohydr. Res. 1985. V. 142. № 1. P. 146--151.
21. Koto S., Morishima N., Owa M., Zen S. // Carbohydr. Res. 1984. № 1. P. 73--83.

Поступила в редакцию  
9.VI.1987

SYNTHESIS OF METHYL- $\beta$ -GLYCOSIDES OF DI-  
AND TRISACCHARIDES WITH A *D*-GALACTOSE RESIDUE  
SUBSTITUTED AT O3, O4, OR O3 AND O4

NECHAEV O. A., TORGOV V. I., SHIBAEV V. N., MAMYAN S. S.

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

The following methyl glycosides Man( $\alpha$ 1-3)Gal( $\beta$ )-OMe (I), Man( $\beta$ 1-3)Gal( $\beta$ )-OMe (II), Rha( $\alpha$ 1-3)Gal( $\beta$ )-OMe (III), Rha( $\beta$ 1-3)Gal( $\beta$ )-OMe (IV), Glc( $\alpha$ 1-3)Gal( $\beta$ )-OMe (V), Glc( $\beta$ 1-3)Gal( $\beta$ )-OMe (VI), Glc( $\alpha$ 1-4)Gal( $\beta$ )-OMe (VII), Glc( $\beta$ 1-4)Gal( $\beta$ )-OMe (VIII), Glc $\alpha$ 1-4(Man $\alpha$ 1-3)Gal( $\beta$ )-OMe (IX), Glc $\beta$ 1-4(Man $\alpha$ 1-3)Gal( $\beta$ )-OMe (X), Glc $\alpha$ 1-4(Rha $\alpha$ 1-3)Gal( $\beta$ )-OMe (XI) and Glc $\beta$ 1-4(Rha $\alpha$ 1-3)Gal( $\beta$ )-OMe (XII) have been synthesised. Methyl 2,4,6-tri-*O*-benzyl-, 2,3,6-tri-*O*-benzyl- and 2,6-di-*O*-benzyl-3-*O*-benzoyl-*D*-galactopyranosides were used for the synthesis of oligosaccharides (I)—(VI), (VII) and (VIII), and (IX)—(XII), respectively. The above mentioned partially benzylated galactosides were prepared via selective reductive cleavage of *exo*- or *endo*-3,4-*O*-benzylidene-2,6-di-*O*-benzyl- $\beta$ -*D*-galactopyranoside, or selective benzylation of 2,6-di-*O*-benzyl- $\beta$ -*D*-galactopyranoside. The non-stereospecificity of glycosylation by 2,3,4,6-tetra-*O*-benzyl- $\alpha$ -*D*-glycopyranosyl bromide in the presence of Hg(CN)<sub>2</sub> was used for simultaneous formation of 1,2-*cis* and 1,2-*trans* glucosyl-galactose glycosidic bond. 1,2-*Cis* rhamnosyl- and mannosyl-galactosides (II) and (IV) were prepared using respective glycosyl bromides with the nonparticipating 2,3-carbonate protecting group in the presence of Ag<sub>2</sub>O. <sup>13</sup>C-NMR data of the oligosaccharides synthesised are presented.