



УДК 547.458.057

СИНТЕЗ ГОМОПОЛИСАХАРИДОВ И БЛОК-ГЕТЕРОПОЛИСАХАРИДОВ, СОДЕРЖАЩИХ АГЛИКОН-СПЕЙСЕР

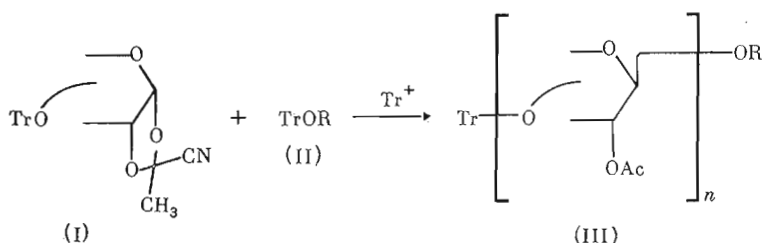
*Цветков Ю. Е., Бухаров А. В., Бакиновский Л. В.,
Кочетков Н. К.*

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

Изучена инициируемая TrClO_4 поликонденсация 3,4-ди-*O*-ацетил-6-*O*-третил-1,2-*O*-(1-цианоэтилиден)- β -*D*-маннопиранозы (IV) в присутствии 6-фталимидогексил-2,3,4-три-*O*-ацетил-6-*O*-третил- β -*D*-глюкопиранозиды (V), в результате которой образуется (α 1 \rightarrow 6)-маннан, содержащий на восстанавливающем конце 6-аминогексил- β -*D*-глюкопиранозидный остаток. Последовательное введение в реакцию поликонденсации мономера (IV) и 3,4-ди-*O*-ацетил-6-*O*-третил-1,2-*O*-(1-цианоэтилиден)- α -*D*-галактопиранозы в присутствии третилового эфира (V) приводит к гетерополисахариду, состоящему из маннозного и галактозного блоков.

Недавно мы предложили [1] получать синтетические полисахариды (III), содержащие на восстанавливающем конце заданную группировку R, путем проведения реакции поликонденсации третилованных цианоэтилиденовых производных углеводов (I) в присутствии третилового эфира-терминатора (II) (схема 1).

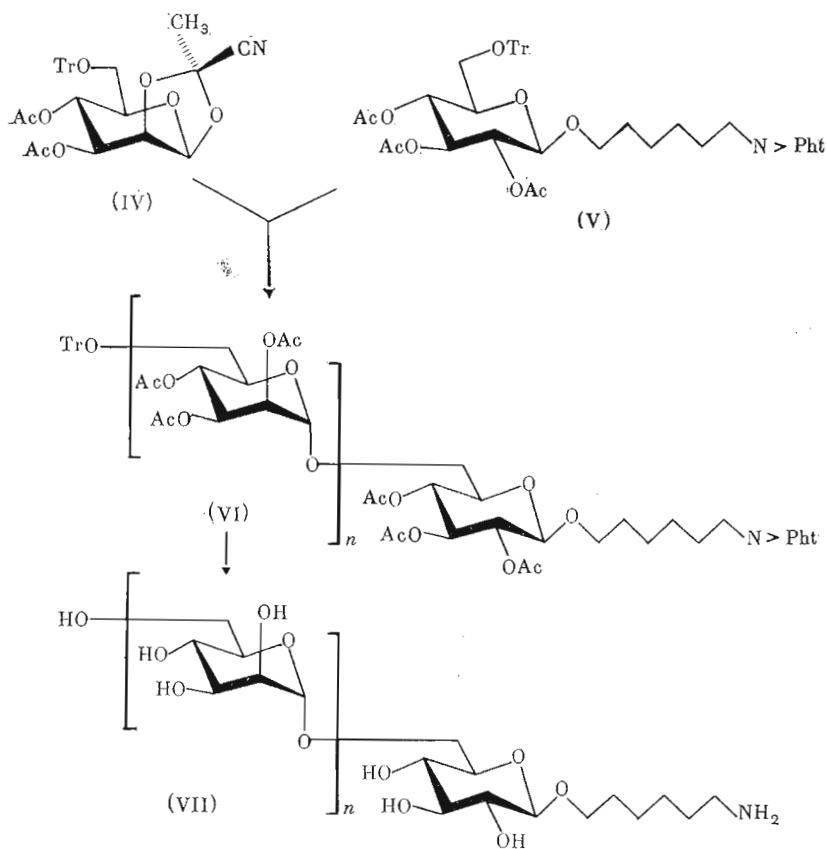
Схема 1



В результате модельной реакции поликонденсации цианоэтилиденового производного маннозы (IV) в присутствии 0,1 экв. глюкозида (V) после удаления защитных групп и фракционирования был выделен с выходом ~25% (α 1 \rightarrow 6)-маннан (VII, $n = 10-11$), восстанавливающий конец которого зафиксирован в виде 6-аминогексилгликозида (схема 2). При этом концевой остаток глюкозы служил «внутренним стандартом» при определении степени поликонденсации полисахарида.

В настоящей работе на примере той же модельной системы мономер (IV) — третилый эфир (V) изучено влияние некоторых факторов на степень поликонденсации и выход маннана (VII). Прежде всего было изучено влияние времени реакции, которое варьировалось от 8 до 48 ч, при постоянном соотношении (IV) : (V), равном 10 : 1. По истечении заданного времени продукты поликонденсации обрабатывали водной трифторуксусной кислотой для удаления третиловых групп и защищенные полисахариды выделяли колоночной хроматографией на силикагеле. После N,O-деацелирования полимеров с помощью гидразинолиза основная фракция (VII) отделялась от нейтральной, образовавшейся из продукта самоконденсации мономера (IV), хроматографией на катионите.

Схема 2

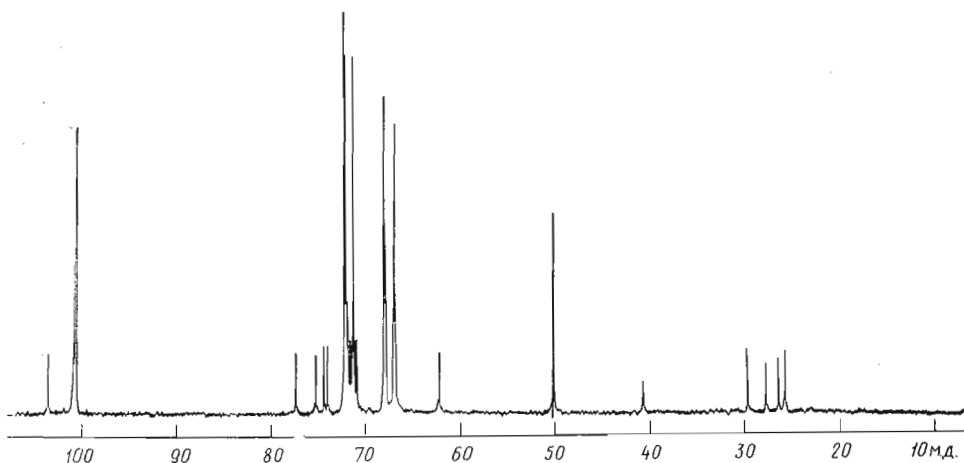


Далее основная фракция подвергалась гель-хроматографии и выделялась высокомолекулярная ее часть (VII-1), элюируемая в заданном (см. «Экспериментальную часть»), одинаковом во всех случаях объеме, выход и степень поликонденсации которой и исследовалась в дальнейшем.

Такая же последовательность операций использовалась при выделении продуктов во всех описанных ниже сериях экспериментов. Степень поликонденсации высокомолекулярной фракции (VII-1) определялась двумя методами: 1) по соотношению глюкоза — манноза в гидролизате после полного кислотного гидролиза; 2) по соотношению гексаацетатов глюцида и маннита, полученных из полисахаридов (VII-1) в результате полного кислотного гидролиза, восстановления и ацетилирования.

Строение полисахаридов типа (VII-1) подтверждалось данными спектров ¹³C-ЯМР (рис. 1), в которых надежно идентифицировались главные сигналы, отвечающие «внутренним» (α1 → 6)-связанным остаткам *D*-маннозы. Две группы минорных сигналов отвечают β-*D*-глюкопиранозному остатку восстанавливающего конца полимерной цепи и незамененному остатку α-*D*-маннозы на ее невосстанавливаемом конце. Оказалось, что при увеличении времени реакции от 8 до 48 ч выход фракции (VII-1) незначительно возрастает (от 31 до 39%), тогда как степень поликонденсации остается практически неизменной и составляет 9—10.

Эти данные свидетельствуют о том, что уже через 8 ч реакция поликонденсации практически заканчивается, т. е. к этому времени в системе отсутствуют продукты, содержащие реакционноспособную цианоэтиленовую группировку. В то же время сохранность тритильных групп в продуктах поликонденсации во всем изученном временном интервале качественно подтверждена методом ТСХ (желтое окрашивание продуктов при проявлении хроматограмм серной кислотой). Таким образом, для данной реакционной системы оптимальное время реакции составляет 8—16 ч.

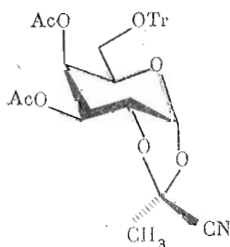


Спектр ^{13}C -ЯМР ($\alpha 1 \rightarrow 6$)-маннана (VII-1)

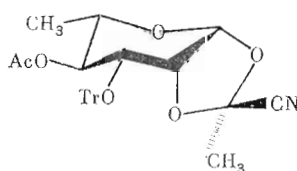
Далее было изучено влияние соотношения мономер (IV) — тритиловый эфир (V), которое варьировалось следующим образом: 20 : 1, 10 : 1, 5 : 1 и 2 : 1 при неизменном времени реакции (8 ч). Максимальный выход полимерного продукта (VII-1) (24—25%) достигался при соотношениях (IV) : (V), равных 10 : 1 и 5 : 1; степень поликонденсации при этом составляла ~ 10 . При увеличении соотношения до 20 : 1 выход полисахарида (VII-1) снижался в 2 раза (13%), в то же время средняя степень поликонденсации по-прежнему оставалась в пределах 10—11. При соотношении (IV) : (V) = 2 : 1 наблюдалось снижение выхода целевого продукта (VII-1) до 21% и резкое уменьшение его средней степени поликонденсации (до 5—6). Таким образом, оптимальное соотношение мономер — тритиловый эфир-терминатор как с точки зрения выхода полимерного продукта, так и с точки зрения его степени поликонденсации находится в пределах 10 : 1 — 5 : 1.

Как уже отмечалось ранее, при проведении поликонденсации мономера (IV) в присутствии тритилового эфира (V) продукты, по данным качественного теста на ТСХ, содержат тритильные группы. Этот результат принципиально отличается от результата, полученного при поликонденсации мономера (IV) в отсутствие эфира (V), когда через 16 ч происходит полное детритилирование продуктов реакции [2]. Наличие реакционноспособных тритильных групп на невосстанавливаемом конце полимерных цепей позволяет использовать их в роли тритиловых эфиров-терминаторов типа (II). Это открывает возможности повышения степени поликонденсации синтетических полисахаридов, с одной стороны, и синтеза полисахаридов, в которых объединены блоки двух или более различных моносахаридов, — с другой. Блочный тип построения характерен для некоторых природных полисахаридов, например альгиновых кислот [3].

Первая задача решалась прибавлением к реакционной смеси, полученной по окончании (8 ч) поликонденсации мономера (IV) в присутствии тритилового эфира (V), новой порции мономера (IV), а вторая — прибавлением мономеров — производных других моносахаридов, например галактозы (VIII) [4] или рамнозы (IX) [5].



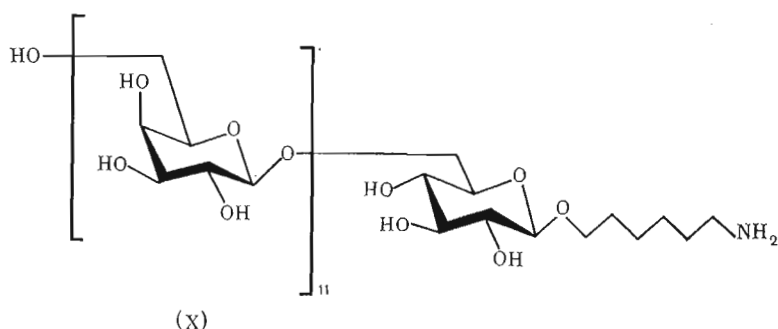
(VIII)



(IX)

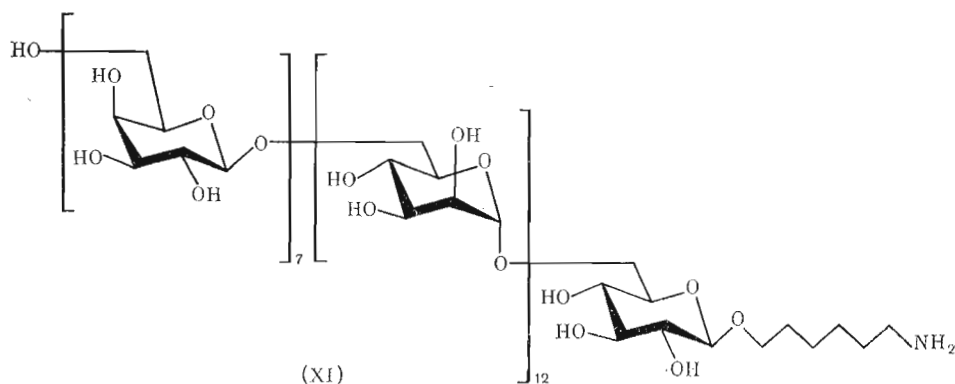
В результате повторного введения мономера (IV) был получен маннан (VII-1), степень поликонденсации которого составляла 17—18. Следует отметить, что и в этом случае ТСХ показала наличие тритильных групп в первичных продуктах поликонденсации, и, таким образом, возможность дальнейшего наращивания цепи сохраняется.

Далее был осуществлен синтез полисахарида, состоящего из блоков двух различных моносахаридов — маннозы и галактозы. Предварительно была проведена поликонденсация мономера (VIII) в присутствии тритилового эфира (V) (соотношение 10 : 1), в результате которой был получен (β1 → 6)-галактан (X), состоящий в среднем из 11 галактозных звеньев. Этот результат показывает, что мономер (VIII), как и мономер (IV), способен наращивать полимерную цепь на тритиловом эфире-терминаторе (V).



Последовательным введением мономеров (IV) и (VIII) в поликонденсацию в присутствии тритилового эфира (V) при соотношении (IV) : (VIII) : (V), равном 10 : 10 : 1, впервые синтезирован полисахарид (XI), состоящий из двух блоков, построенных из различных моносахаридов.

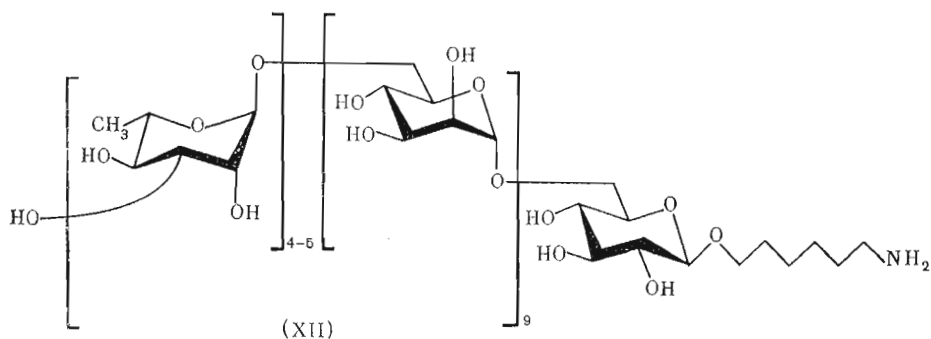
По данным моносахаридного анализа, полученный продукт содержит глюкозу, маннозу и галактозу в соотношении 1 : 12 : 7. Его строение подтверждено данными ^{13}C -ЯМР. Используя спектральные данные для полисахаридов (VII) и (X), мы провели полное отнесение сигналов в спектре полисахарида (XI). Надежно идентифицированы сигналы четырех типов моносахаридных звеньев: глюкозного остатка восстанавливающего конца цепи, «внутренних» 6-замещенных остатков α -D-маннозы и β -D-галактозы и незамещенного остатка β -D-галактозы, находящегося на невосстанавливающем конце полимерной цепи.



При установлении строения полисахарида (XI) важен вопрос о полноте замещения концевых маннозных остатков галактозными цепями. Для ответа на этот вопрос полисахарид (XI) был исследован методом метилирования с последующим анализом образующихся производных в виде ацетатов частично метилированных полиолов. Методом ГЖХ с использованием известных образцов были идентифицированы триацетаты

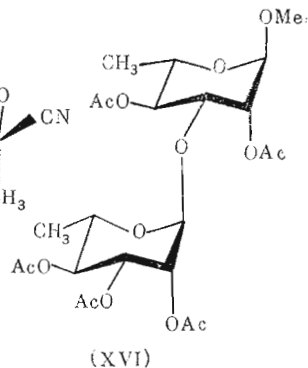
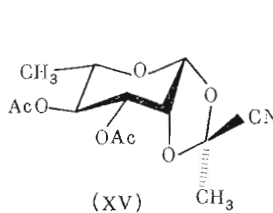
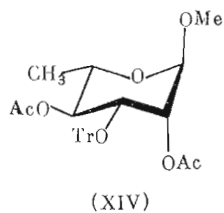
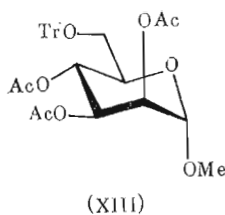
2,3,4-три-О-метилманнита и -галактита и диацетаты 2,3,4,6-тетра-О-метилманнита и -галактита. Наличие в продуктах метилирования тетраметильного производного маннита свидетельствует о том, что замещение маннозных цепей галактозными не является количественным и полученный нами продукт представляет собой в действительности смесь полисахаридов (XI) и (VII). Соотношение тетраметильных производных галактита и маннита составляет $\sim 4 : 1$. Отсюда можно заключить, что степень замещения маннозных цепей галактозными равна 75—80%. Отсутствие исчерпывающего галактозилирования концевых маннозных остатков можно, по-видимому, объяснить тем, что частичное детритилирование продуктов поликонденсации типа (VI) на первой стадии реакции все же имеет место. Альтернативное объяснение, а именно неполнота гликозилирования тритилированных маннозных цепей (VI), выполняющих функцию тритилового эфира-терминатора, представляется в данном случае менее вероятным, поскольку исходный тритиловый эфир-терминатор (V) во всех изученных случаях реагирует полностью.

При введении в реакционную смесь, полученную при поликонденсации мономера (IV) в присутствии тритилового эфира (V) (соотношение 5 : 1), производного рамнозы (IX) был получен полимерный продукт, содержащий, по данным мопосахаридного анализа, глюкозу, маннозу и рамнозу в соотношении 1 : 9 : 4,5. В спектре ^{13}C -ЯМР этого продукта присутствовали сигналы концевого остатка глюкозы, 6-замещенных остатков маннозы и 3-замещенных остатков рамнозы, что позволяет приписать ему суммарную структуру (XII). В то же время в спектре имеются сигналы, однозначно приписываемые концевому незамещенному маннозному звену, интенсивность которых составляет $\sim 80\%$ интенсивности сигналов остатка глюкозы. Это свидетельствует о том, что лишь $\sim 20\%$ маннозных цепей рамнозилированы и, следовательно, основным продуктом конденсации является в действительности полисахарид (VII). Оценить степень замещения маннозных цепей методом метилирования не удалось, так как ацетаты 2,3,4,6-тетра-О-метилманнита и 2,4-ди-О-метилрамнита не делятся в условиях ГЖХ.



Очевидно, что в данном случае низкую степень замещения нельзя объяснить только детритилированием маннозных цепей. По-видимому, для мономера (IX) предпочтительна самоконденсация, включающая атаку тритилоксигруппы при С-3 остатка рамнозы с образованием нейтрального гомо-($\alpha 1 \rightarrow 3$)-рампана, а не атака первичного тритилового эфира в остатке маннозы, приводящая к полисахариду (XII). Для подтверждения этого предположения было изучено конкурентное гликозилирование тритиловых эфиров маннозы (XIII) [6] и рамнозы (XIV) [6] цианоглидиловым производным (XV) [7] (соотношение (XIII) : (XIV) : (XV) = 1 : 1 : 1), в котором моделируются реакции гликозилирования маннозных цепей и самоконденсации мономера (IX) в процессе синтеза блок-полисахарида (XII).

Оказалось, что в реакцию с соединением (XV) вступает почти исключительно тритиловый эфир рамнозы (XIV), давая дисахаридное производное (XVI) с выходом $\sim 90\%$; в то же время возврат тритилового эфира



(XIII) составил 96,5%. Этот результат наглядно демонстрирует существенно более высокую реакционную способность тритилокси группы в положении 3 рамнозы по сравнению с первичной тритилокси группой в остатке маннозы по отношению к цианоэтилиденному производному (XV), что и является причиной низкой степени рамнозилрования маннозных цепей в полисахариде (XII).

Таким образом, разработан подход к получению гомо- и блок-гетерополисахаридов, содержащих агликон-спейсер. Для успешного синтеза подобных полисахаридов необходимо, чтобы реакционная способность тритилокси группы в тритиловом эфире, выполняющем роль терминатора, существенно не отличалась от реакционной способности тритилокси группы во вводимом в поликонденсацию мономере.

Экспериментальная часть

Оптическое вращение измеряли на приборах Perkin — Elmer 141 и JASCO DIP-360 при $20 \pm 2^\circ \text{C}$. Спектры ЯМР свободных полисахаридов снимали на приборах Bruker WM-250 и Bruker AM-300 в D_2O (внутренний стандарт — метанол). Химические сдвиги приведены в шкале δ . Для ТСХ использовали пластинки с силикагелем Kieselgel 60 F_{254} (Merck), вещества обнаруживали в УФ-свете или путем опрыскивания 70% H_2SO_4 с последующим нагреванием при $\sim 150^\circ \text{C}$. Колоночную хроматографию проводили на силикагеле L 40/100 или 100/160 мкм (ЧССР), гель-хроматографию — на колонке ($1,6 \times 80 \text{ см}$, V_0 50 мл) с TSK-40 HW (S), элюент — 0,1 н. уксусная кислота, скорость элюирования 1 мл/мин, детектор — проточный рефрактометр Клауер. ГЛХ осуществляли на приборе Pye-Unicam 105, колонка стеклянная ($0,4 \times 90 \text{ см}$) с 3% ECNSS-M на Gas-Chrom Q, газ-носитель — азот, детектор пламенно-ионизационный. Перацетаты полиолов и ацетаты частично метилированных полиолов анализировали в изотермическом режиме при 190 и 160°C соответственно. Растворители очищали как описано в работе [8].

Синтез полисахаридов, содержащих агликон-спейсер. Общая методика. В одно колено χ -образной ампулы вносили раствор 557 мг (1 ммоль) мономера (IV) и заданное количество (0,05—0,5 ммоль) тритилового эфира (V) в 3—4 мл смеси бензол — хлористый метилен (2 : 1), в другое — раствор 34 мг (0,1 ммоль) перхлората трифенилметилля в 0,4 мл нитрометана. Ампулу присоединяли к вакуумной установке и содержащее лиофилизовали. В колено с мономером перегоняли 2 мл бензола и 2 мл CH_2Cl_2^* и проводили повторную лиофилизацию. В ампулу перегоняли 3 мл CH_2Cl_2 , растворы мономера и TrClO_4 смешивали и оставляли на заданное время при 20°C . ТСХ показывало полное исчезновение исходных соединений (IV) и (V) и присутствие тритилсодержащих продуктов поликонденсации (желтое окрашивание при опрыскивании хроматограммы H_2SO_4). К смеси прибавляли 2 мл 90% трифторуксусной кислоты, через 40 мин — иридин до нейтральной реакции, разбавляли 100 мл хлороформа, промывали водой, 1 н. HCl водой, органический слой упаривали. Остаток хроматографировали в градиенте бензол \rightarrow ацетон; фракции, не содержащие TrOH и TrCN , упаривали. К полученному продукту прибавляли 15 мл этанола и 1,5 мл гидразингидрата и кипятили 8 ч. По мере кипячения наблюдалось растворение ацетилированного полисахарида, а затем образование на стенках колбы стеклообразного осадка дезацетилированного полисахарида. К смеси прибавляли воду до полного растворения осадка, после чего кипятили еще 2 ч. Растворитель упаривали, избыток гидразингидрата соупаривали с бутанолом, неуглеводные продукты гидразинолиза отделяли гель-хроматографией. Углеводную фракцию растворяли в 2-3 мл 0,1 н. уксусной кислоты и наносили на колонку с 5 мл катионита Bio-Rad AG 50 \times 2 (H^+), промывали ее 70 мл 0,1 н. AcOH и 70 мл воды, элюаты упаривали и получали нейтральную фракцию, которая далее

* Бензол и хлористый метилен дважды перегнаны над CaH_2 в вакуумной установке.

не последовалась. Затем колонку промывали 150 мл 1 н. водн. NH_4OH , элюат упаривали и получали основную фракцию, которую подвергали гель-хроматографии, собирая 25 мл элюата в интервале 50—75 мл. Элюат упаривали, остаток лиофилизировали из воды и получали полисахарид (VII-1).

Синтез (β 1 — 6)-галактана (X). По описанной выше методике из 557 мг (1 ммоль) мономера (VIII) и 78 мг (0,1 ммоль) тритилового эфира (V) получили полисахарид (X), $[\alpha]_D +3,5^\circ$ (с 0,57, вода). ^{13}C -ЯМР*: Glc — 103,43 (C-1), 74,35 (C-2), 77,10 (C-3), 70,95 (C-4), 76,15 (C-5), 25,67; 26,35; 27, 70; 29,64 (4 — CH_2 —), 40,74 (CH_2 —N), 71,55 (CH_2 —O); Gal — 104,56 (C-1), 72,00 (C-2), 73,93 (C-3), 69,92 (C-4), 74,97 (C-5), 70,48 (C-6); Gal' — 74,08 (C-3), 70,27 (C-4), 76,31 (C-5), 62,22 (C-6).

Общая методика синтеза полисахаридов с повторным прибавлением мономеров. Проводили поликонденсацию 557 мг (1 ммоль) мономера (IV) в присутствии 78 мг (0,1 ммоль) тритилового эфира (V) как описано выше. Через 8 ч реакционную ампулу заполняли аргоном и герметизировали с помощью силиконовой крышки. Шприцем в реакционную смесь вводили раствор 1 ммоль мономера (IV), (VIII) или (IX) (предварительно высушенных двукратной лиофилизацией из бензола) в 3 мл CH_2Cl_2 за 6—8 ч. Через 16 ч смесь обрабатывали и далее выделяли целевые продукты как описано выше.

Галактоманнан (XI). Выход 83 мг (24%), $[\alpha]_D +45,5^\circ$ (с 0,79, вода). ^{13}C -ЯМР: Glc — 103,40 (C-1), 74,32 (C-2), 77,32 (C-3), 71,02 (C-4), 75,25 (C-5), 25,70; 26,37; 27,70; 29,67 (4 — CH_2 —), 40,73 (CH_2 —N), 71,90 (CH_2 —O); Man — 100,59 (C-1), 71,24 (C-2), 72,09 (C-3,5), 68,04 (C-4), 67,02 (C-6); Gal — 104,52 (C-1), 72,09 (C-2), 73,92 (C-3), 69,89 (C-4), 74,94 (C-5), 70,42 (C-6); Gal' — 74,06 (C-3), 70,23 (C-4), 76,27 (C-5), 62,19 (C-6).

Рамноманнан (XII). Выход 67 мг (18,5%), $[\alpha]_D +20,6^\circ$ (с 1,63, вода). ^{13}C -ЯМР: Glc — 103,39 (C-1), 74,31 (C-2), 77,29 (C-3), 70,97 (C-4), 75,21 (C-5), 25,69; 26,37; 27,69; 29,64 (4 — CH_2 —), 40,70 (CH_2 —N), 71,86 (CH_2 —O); Man — 100,56 (C-1), 71,20 (C-2), 72,06 (C-3,5), 68,00 (C-4), 66,97 (C-6); Rha — 103,14 (C-1), 71,40 (C-2), 79,43 (C-3), 72,53 (C-4), 70,44 (C-5), 17,80 (C-6). Кроме того, в спектре присутствуют сигналы δ 73,90 и 62,21 м.д., относящиеся к C-5 и C-6 незамещенного остатка маннозы.

Определение моносахаридного состава полисахаридов. 5 мг полисахарида гидролизовали 2н. CF_3COOH при 120°C в течение 2 ч. Гидролизат упаривали, часть его исследовали методом ионообменной хроматографии в боратном буфере на анализаторе углевода Technicon. Соотношение моносахаридов в гидролизате рассчитывали по соотношению высот пиков с использованием калибровочных зависимостей.

Другую часть гидролизата восстанавливали NaBH_4 и затем ацетилировали Ac_2O в пиридине. Ацетаты гекситов анализировали методом ГЖХ, рассчитывая моносахаридный состав по соотношению высот пиков с использованием калибровочных зависимостей.

Конкурентное гликозилирование метил-2,3,4-три-*O*-ацетил-6-*O*-тримил- α -*D*-маннопиранозиды (XIII) и метил-2,4-ди-*O*-ацетил-3-*O*-тримил- α -*L*-рамнопиранозиды (XIV) 3,4-ди-*O*-ацетил-1,2-*O*-(1-цианоэтилиден)- β -*L*-рамнопиранозой (XV). Раствор 281 мг (0,5 ммоль) тритилового эфира (XIII), 252 мг (0,5 ммоль) соединения (XIV) и 150 мг (0,5 ммоль) цианоэтиленового производного (XV) в 3 мл бензола, а также раствор 17 мг (0,05 ммоль) перхлората трифенилметилия в 0,4 мл нитрометана вносили в реакционную ампулу и подготавливали реагенты как описано в опыте по синтезу полисахаридов. В ампулу перегоняли 3 мл CH_2Cl_2 , растворы реагентов и катализатора смешивали и оставляли на 16 ч при 20°C . К смеси прибавляли 0,1 мл пиридина, добавляли 50 мл хлороформа, промывали водой, органический слой упаривали. Из остатка колоночной хроматографией выделяли 271 мг (96,5%) исходного тритилового эфира (XIII) и 239 мг (89,5%) метил-2,4-ди-*O*-ацетил-3-*O*-(2,3,4-три-*O*-ацетил- α -*L*-рамнопиранозил)- α -*L*-рамнопиранозиды (XVI), т. пл. $134,5 - 136^\circ\text{C}$ (эфир — гексан), $[\alpha]_D -42,8^\circ$ (с 2, хлороформ). Лит. [9]: т. пл.: $135 - 136^\circ\text{C}$, $[\alpha]_D -43,6^\circ$ (хлороформ).

ЛИТЕРАТУРА

1. Цветков Ю. Е., Бакиновский Л. В., Кочетков Н. К. // Биоорг. химия. 1986. Т. 12. № 8. С. 1144—1146.
2. Бетанели В. Н., Литвак М. М., Бакиновский Л. В., Кочетков Н. К. // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1985. № 5. С. 1172—1177.
3. Painter T. J. // The polysaccharides. V. 2/Ed. Aspinall G. O. N. Y.: Acad. Press, 1982. P. 268.
4. Кочетков Н. К., Отт А. Я. // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1984. № 10. С. 2358—2363.
5. Кочетков Н. К., Малышева Н. Н. // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1981. № 1. С. 196—200.
6. Vackinowsky L. V., Tsvetkov Yu. E., Balan N. F., Bairamova N. E., Kochetkov N. K. // Carbohydr. Res. 1980. V. 85. P. 209—221.

* При описании спектров ^{13}C -ЯМР использованы следующие обозначения: Glc — 6-аминогексилгликозидный остаток, Man, Gal, Rha — замещенные остатки маннозы, галактозы и рамнозы, находящиеся внутри полисахаридной цепи, Man', Gal' — незамещенные остатки маннозы и галактозы на невозстанавливаемом конце цепи.

7. Бетанели В. И., Овчинников М. В., Бакимовский Л. В., Кочетков Н. К. // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1979. № 12. С. 2751—2758.
8. Бакимовский Л. В., Цветков Ю. Е., Овчинников М. В., Байрамова Н. Э., Кочетков Н. К. // Биоорган. химия. 1985. Т. 11. № 1. С. 66—76.
9. Liptak A., Neszmelyi A., Wagner H. // Tetrahedron Lett. 1979. P. 741—744.

Поступила в редакцию
10.VIII.1987

SYNTHESIS OF SPACER-CONTAINING HOMOPOLYSACCHARIDES AND BLOCK-HETEROPOLYSACCHARIDES

TSVETKOV Yu. E., BUKHAROV A. V., BASKINOWSKY L. V., KOCHETKOV N. K.

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

TrClO₄-initiated polycondensation of 3,4-di-O-acetyl-1,2-O-(1-cyanoethylidene)-6-O-trityl-β-D-mannopyranose in the presence of 6-phthalimidohexyl 2,3,4-tri-O-acetyl-6-O-trityl-β-D-glucopyranoside (V) affords (α1 → 6)-mannan, containing a 6-aminoethyl β-D-glucosidic residue at the reducing end of the chain. Sequential introduction of the above mannopyranose derivative and 3,4-di-O-acetyl-1,2-O-(1-cyanoethylidene)-6-O-trityl-α-D-galactopyranose in the polycondensation reaction in the presence of the trityl ether (V) resulted in block-heteropolysaccharide consisting of the mannose and galactose blocks.