



УДК 547.458.22.057.579.842.14.083.3

СИНТЕЗ ДЕТЕРМИНАНТНЫХ ДИСАХАРИДОВ О-АНТИГЕНОВ  
*SALMONELLA* СЕРОЛОГИЧЕСКИХ ГРУПП А, В И D<sub>1</sub>  
В ВИДЕ ГЛИКОЗИДОВ, УДОБНЫХ ДЛЯ ПРЕВРАЩЕНИЯ  
В ИСКУССТВЕННЫЕ АНТИГЕНЫ МЕТОДОМ СОПОЛИМЕРИЗАЦИИ

Черняк А. Я., Левинский А. Б., Кочетков Н. К.

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

Описан синтез аллил- и 2-акриламидоэтил-3-О-( $\alpha$ -паратозил)-, 3-О-( $\alpha$ -абеквозил)- и 3-О-( $\alpha$ -тивелозил)- $\alpha$ -D-маннопиранозидов, гликозидов группоспецифических дисахаридных фрагментов О-специфических полисахаридов *Salmonella* серологических групп А, В и D<sub>1</sub>, являющихся удобной формой для превращения в искусственные антигены методом сополимеризации.

Ранее нами описан синтез [1] и иммунохимические свойства [2] искусственных антигенов, представляющих собой сополимеры группоспецифических детерминантных олигосахаридов сальмонелл (серологические группы Е и В) с акриламидом. Антигены этого типа, обладающие строгой серологической специфичностью отдельных О-факторов сальмонелл, оказались весьма полезны в диагностике сальмонеллезов, в частности методом иммуноферментного анализа [3].

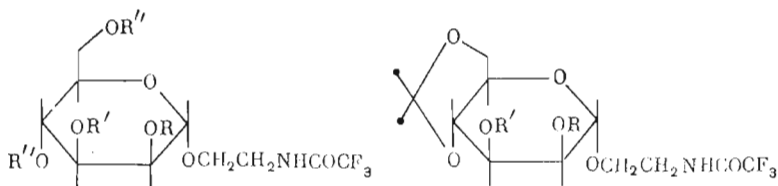
В осуществленных ранее синтезах олигосахаридные детерминанты были получены в форме аллилгликозидов, способных к сополимеризации с акриламидом и другими непредельными мономерами. Использование аллильного агликона имеет ряд положительных моментов: его легко вводить и сохранять в ходе многостадийного синтеза, аллильный остаток обладает полезным свойством «хроматографической метки» [4] и может быть трансформирован в агликони других типов (см., например, [5]). Однако использование аллильного агликона ограничивает применение некоторых защитных групп (бензильная) и методов (гидрогенолиз, галогенирование и т. д.). Кроме того, как уже отмечалось ранее [2, 6], разница в реакционной способности между аллильным агликоном и акриламидом затрудняет эффективное включение углеводных детерминант в сополимер. Использование агликонов с N-замещенным акриламидным фрагментом (*n*-акриламидофенильного [2] или  $\omega$ -акриламидоалкильного [6, 7]) позволяет обойти эту трудность. Включение детерминант в сополимер в этом случае происходит практически количественно. Состав сополимера легко регулировать, задавая соотношение мономеров в смеси для полимеризации.

Поэтому в описываемых ниже синтезах группоспецифических детерминантных дисахаридов О-антигенов сальмонелл (серогруппы А и В, О-факторы 2 и 4) использован 2-(трифторацетидамо)этильный агликон.  $\omega$ -Трифторацетидамоалкильную группу легко превратить в  $\omega$ -акриламидоалкильную [6, 7] на последних стадиях синтеза. Кроме того, N-трифторацетильная группа устойчива в условиях постановки и снятия О-ацильных групп, в широком диапазоне кислотных условий и в условиях удаления О-бензильных групп гидрогенолизом.

Защищенное производное маннозы со свободной 3-ОН-группой для синтеза детерминантных дисахаридов получено следующим образом.

Сокращения: Парг — паратоза, 3,6-дидезокси-D-рибо-гексопираноза; Абе — абеквоза, 3,6-дидезокси-D-ксило-гексопираноза; Тув — тивелоза, 3,6-дидезокси-D-арабино-гексопираноза.

2-(Трифторацетиамидо)этанол с количественным выходом образуется при взаимодействии этаноламина с этиловым эфиром трифторуксусной кислоты по аналогии с работой [8]. Гликозилирование 2-(трифторацетиамидо)-этанола  $\alpha$ -ацетобромманнозой в ацетонитриле в присутствии цианида ртути приводит к (2-трифторацетиамидоэтил)-2,3,4,6-тетра-О-ацетил- $\alpha$ -D-маннопиранозиду (I), строение которого подтверждает спектр  $^1\text{H}$ -ЯМР. О-Деацетилирование соединения (I) метилатом натрия в метаноле с количественным выходом приводит к (2-трифторацетиамидоэтил)- $\alpha$ -D-маннопиранозиду (II), который ацетируют действием метилизопропенилового эфира [9] в диметилформамиде в присутствии безводной *n*-толуолсульфокислоты. Положение изопропилиденового остатка в выделенном 4,6-О-изопропилиденманнозиде (III) следует из спектра  $^{13}\text{C}$ -ЯМР: наличие сигналов при 19,5 (акс.  $\text{CH}_3$ ), 29,6 (экв.  $\text{CH}_3$ ) и 101,1 м.д. (четвертичный C-атом) [10] указывает на образование *m*-диоксанового изопропилиденового цикла. Селективное бензоилирование 4,6-О-изопропилиденманнозида (III) действием бензоилцианида [11] в ацетонитриле в присутствии триэтиламина происходит преимущественно по 2-ОН-группе; выход 2-О-бензоильного производного (IV) составляет 77%. Это подтверждается соответствующим смещением сигналов в спектре  $^{13}\text{C}$ -ЯМР: сигнал C1 смещается в сильное поле (102,5  $\rightarrow$  98,9 м.д.) за счет  $\beta$ -эффекта 2-О-бензоилирования, сигнал C2 — в слабое поле (71,0  $\rightarrow$  74,4 м.д.) за счет  $\alpha$ -эффекта. Наряду с соединением (IV) из реакционной смеси было выделено с выходом 8% 2,3-ди-О-бензоильное производное (V) и с выходом 7,4% 3-О-бензоильное производное (VI), в спектре  $^{13}\text{C}$ -ЯМР которого наблюдается смещение сигналов, характерное для 3-О-замещения (сигнал C3: 69,8  $\rightarrow$  73,2 м.д.). Ацетилирование 2-О-бензоата (IV) с последующим удалением изопропилиденовой защитной группы кислотным гидролизом и бензоилирование (бензоилцианид в присутствии триэтиламина) приводит к (2-трифторацетиамидоэтил)-3-О-ацетил-2,4,6-три-О-бензоил- $\alpha$ -D-маннопиранозиду (IX). Избирательное О-деацетилирование соединения (IX) проводили кислотным метанолизом (20° С, 30 мин) [12] и с выходом 87% выделили (2-трифторацетиамидоэтил)маннозид (X) со свободной 3-ОН-группой. Строение соединений, полученных в результате описанных последовательных превращений, подтверждал сравнительный анализ их спектров  $^1\text{H}$ - и  $^{13}\text{C}$ -ЯМР (см. табл. 1).



- |                                       |                   |
|---------------------------------------|-------------------|
| (I) R=R'=R''=Ac                       | (III) R=R'=H      |
| (II) R=R'=R''=H                       | (IV) R=Bz, R'=H   |
| (VIII) R=Bz, R'=Ac, R''=H             | (V) R=R'=Bz       |
| (IX) R=R''=Bz, R'=Ac                  | (VI) R=H, R'=Bz   |
| (X) R=R''=Bz, R'=H                    | (VII) R=Bz, R'=Ac |
| (XVII) R=R''=Bz, R'=SiMe <sub>3</sub> |                   |

Детерминантный дисахарид, отвечающий группоспецифическому О-фактору 2 О-антигенов сальмонелл (серогруппа А), представляет собой 3-О-(3,6-дидезокси- $\alpha$ -D-рибо-гексопиранозил)- $\alpha$ -D-маннопиранозу (3-О-( $\alpha$ -паратозил)- $\alpha$ -D-маннопиранозу) [13]. Для получения этого  $\alpha$ -связанного дисахарид гликозилирующий паратозилгалогенид должен иметь несоучаствующую защитную группу в положении 2. Такой гликозилгалогенид обычно получают из метил-2,4-ди-О-бензил-3,6-дидезокси- $\alpha$ -D-рибо-гексопиранозид (XIV). Наиболее короткий путь получения метил- $\alpha$ -паратозида (XIII) состоит в обработке метил- $\alpha$ -D-гликопиранозид трибромимидазолом в присутствии трифенилфосфина с последующим восстановлением образующегося 3,6-дибром-3,6-дидезоксигликозида (XI) [14]. Однако при воспроизведении этого синтеза мы столкнулись с трудностью отделения продукта реакции (XI) от значительных количеств образу-

Данные спектров  $^{13}\text{C}$ -ЯМР производных  
2-трифторацетамидоэтил- $\alpha$ -D-маннопиранозид (8, м. д.) \*

Соединение	C1	C2	C3	C4	C5	C6	OCH <sub>2</sub>	CH <sub>2</sub> NH
(I) **	97,8	69,05	69,05	66,2	69,3	62,7	66,2	39,6
(II)	101,8	72,7	72,2	68,7	75,0	63,0	66,5	40,8
(III)	102,5	72,5	69,8	72,3	66,2	63,3	66,1	40,5
(IV)	99,8	74,4	68,4	72,7	66,4	63,1	66,2	40,5
(V)	99,9	71,7	70,5	71,0	66,6	63,2	66,3	40,6
(VI)	102,6	70,1	73,2	69,9	66,5	63,3	66,2	40,5
(VII)	99,9	71,5	70,6	70,2	66,5	63,1	66,3	40,5
(VIII)	99,5	71,9	74,3	66,3	75,4	62,7	67,1	40,6
(IX)	99,9	71,3	70,9	68,3	70,3	63,8	67,0	40,5
(X)	98,9	74,2	68,7	71,1	70,4	64,1	66,8	40,5

\* В  $\text{CD}_3\text{OD}$ ; отнесение сигналов выполнено с помощью селективного гетероядерного резонанса; хим. сдвиги  $\text{C}(\text{CH}_3)_2$  — 101,1—101,4; экв.  $\text{CH}_2$  — 29,4—29,6; акс.  $\text{CH}_2$  — 19,4—19,5;  $\text{CH}_3\text{CO}$  — 20,5—20,8;  $\text{CH}_2\text{CO}$  — 171,4—171,9;  $\text{C}_6\text{H}_5\text{CO}$  — 129,5—134,7;  $\text{C}_6\text{H}_5\text{CO}$  — 166,9—167,5 м. д.; сигналы CO и  $\text{CF}_3$  N-трифторацетильной группы проявляются в спектрах в виде кварцетов, центрированных при 157,6 и 115,9 м. д. с  $J_{\text{C},\text{F}}$  37,01 и 287,6 Гц соответственно.

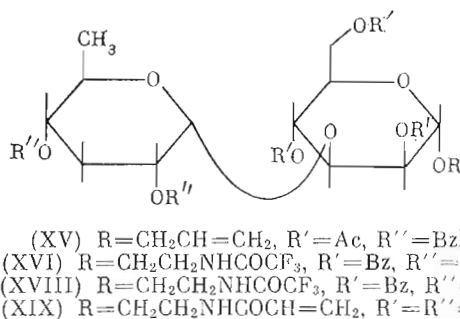
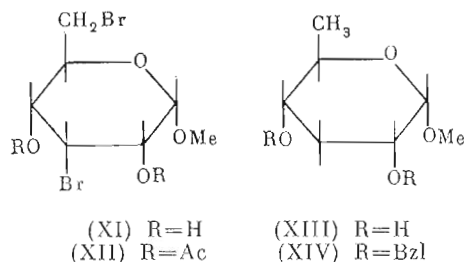
\*\* В  $\text{CDCl}_3$ .

щегося трифенилфосфиноксида. Выделить дибромпроизводное (XI) удалось в виде кристаллического 2,4-ди-O-ацетата (XII) хроматографией реакционной смеси на силикагеле после ее предварительного ацетилирования. Отделения дибромпроизводного (XI) от трифенилфосфиноксида удавалось также добиться хроматографией реакционной смеси на сефадексе LH-20 в хлороформе. При восстановлении 2,4-ди-O-ацетата (XII) трибутилоловогидридом [15] и последующем дезацетилировании с высоким выходом получили метил- $\alpha$ -паратозид (XIII). Бензилированием гликозида (XIII) по методике [16] с выходом 88% получили метил-2,4-ди-O-бензил-3,6-дидезокси- $\alpha$ -D-рибо-гексопиранозид (XIV).

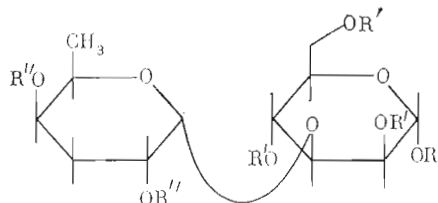
Переведение метилгликозида (XIV) в гликозилбромид действием бромистого водорода в абс. дихлорметане плохо воспроизводимо и сопровождается интенсивным разложением кислотолабильного исходного. Другой вариант использования бромистого водорода в дихлорметане для получения паратозилбромида связан с предварительной заменой метоксила в гликозиде (XIV) на *n*-нитробензоилоксигруппу [17]. Однако при обработке соединения (XIV) водной трифторуксусной кислотой нам не удалось воспроизвести описанного в работе [17] высокого выхода 2,4-ди-O-бензилпаратозы; несмотря на попытки варьирования условий реакции (концентрация кислоты, температура, время реакции), выход на стадии гидролиза не превышал 20%. Поэтому для получения паратозилбромида была применена обработка гликозида (XIV) триметилсилилбромидом [18] в течение 10—20 мин при  $-10^\circ\text{C}$ . Удаление избытка триметилсилилбромида при комнатной температуре сопровождается разложением паратозилбромида в силу его высокой лабильности, поэтому при дальнейшем использовании паратозилбромида в качестве гликозилирующего агента для его получения приходится брать 2—3-кратный избыток метилпаратозид (XIV). Гликозилирование полученным таким образом паратозилбромидом аллил-2,4,6-три-O-ацетил- $\alpha$ -D-маннопиранозид [1] (использованного нами в ранее описанных синтезах) в ацетонитриле в присутствии цианида ртути позволило получить аллил-2,4,6-три-O-ацетил-3-O-(2,4-ди-O-бензил-3,6-дидезокси- $\alpha$ -D-рибо-гексопиранозил)- $\alpha$ -D-маннопиранозид (XV) с выходом 32%.  $\alpha$ -Конфигурацию образовавшейся гликозидной связи подтверждало наличие в спектре  $^1\text{H}$ -ЯМР соединения (XV) дублета H1' с  $J_{1',2'}$  3,5 Гц. Дисахарид (XV) был синтезирован с целью изучения возможности модификации аллильного агликаона и удаления O-бензильных групп после получения полимера.

Чтобы избежать разложения 2,4-ди-O-бензилпаратозилбромида на стадии его выделения, при гликозилировании (2-трифторацетамидоэтил)-маннозида (X) стадия получения гликозилбромида из (XIV) действием триметилсилилбромида была совмещена с реакцией гликозилирования

по аналогии с работой [19]. Гликозилирование маннозида (X) проводили в дихлорметане в присутствии безводного бромида кобальта (II) \*, тетрабутиламмонийбромида и молекулярных сит 4 А. Гликозилирование сопровождается переносом триметилсилильного остатка на ОН-группу гликозилируемого компонента, поэтому из реакционной смеси колоночной хроматографией на силикагеле выделили смесь  $\alpha$ -связанного защищенного дисахарида (XVI) и 3-О-триметилсилилманнозида (XVII). В аномерной области спектра  $^1\text{H}$ -ЯМР смеси присутствовали три дублета аномерных протонов при 4,91 ( $J_{1',2'}$  3,5 Гц, паратоза), 5,02 ( $J_{1,2}$  2 Гц, силилированная манноза) и 5,13 м.д. ( $J_{1,2}$  2 Гц, манноза). Смесь наиболее удобно делить после каталитического дебензилирования над палладием на угле в абс. этаноле, при этом колоночной хроматографией выделили дебензилированный дисахарид (XVIII) (выход 23% при использовании эквимольного соотношения компонентов (X) и (XIV) при гликозилировании) и гликозилируемый компонент (X), который может быть повторно использован для гликозилирования. В спектре  $^1\text{H}$ -ЯМР частично бензолированного дисахарида (XVIII) имеются два дублета аномерных протонов при 4,82 ( $J_{1',2'}$  3,5 Гц,  $\alpha$ -паратоза) и 5,08 м.д. ( $J_{1,2}$  1,7 Гц,  $\alpha$ -манноза).



Гликозилирование трифторацетидаманнозида (X) 3,6-дидезокси-2,4-ди-О-(*n*-нитробензоил)- $\alpha$ -D-ксило-гексопиранозилбромидом [1] в ацетонитриле в присутствии цианида ртути приводит с выходом 63% к защищенной дисахаридной дегерминанте (XX) О-фактора 4 сальмонеллы (серогруппа В).  $\alpha$ -Конфигурация абековидной связи в дисахариде (XX) следовала из спектра  $^1\text{H}$ -ЯМР (дублет H1' при 5,33 м.д.,  $J_{1',2'}$  3,5 Гц), а также из спектра  $^{13}\text{C}$ -ЯМР, аномерная область которого содержала только два сигнала при 97,9 и 97,2 м.д. с одной и той же КССВ 175,8 Гц.



\* Безводный бромид кобальта(II) получен по аналогии с описанным синтезом хлорида кобальта(II) в органическом растворителе [20].



Данные спектров  $^{13}\text{C}$ -ЯМР 3-О-(3,6-дидезоксигексозил)маннозидов ( $\delta$ , м. д.) \*

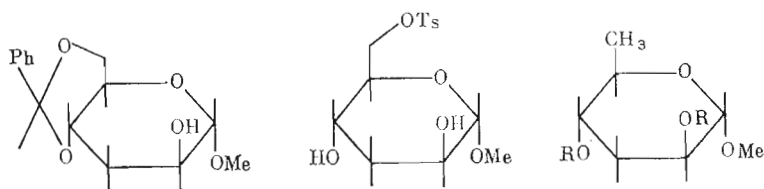
Соединение	Моносахаридный остаток	C1	C2	C3	C4	C5	C6	OCH <sub>2</sub>	-C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> NHCO	CH=	=CH <sub>2</sub>
(XIX)	Par	101,8	69,3	37,2	72,0	70,4	17,8	67,3	40,4	132,1	128,7
	Man	101,4	71,8	81,1	67,7	74,9	62,8				
(XXI)	Abe	102,8	65,6	36,1	70,3	67,9	17,0	67,6	40,7	132,4	127,0
	Man	102,1	72,3	81,7	68,2	75,2	63,1				
(XXVIII)	Tuv	102,2	68,6	34,7	68,2	71,3	17,9	69,3		134,7	119,1
	Man	100,2	71,1	79,3	67,4	74,2	62,1				
(XXIX)	Tuv	99,8	68,9	37,9	68,1	77,5	18,4	69,3		134,7	119,1
	Man	100,1	68,9	79,2	66,6	73,8	62,2				

\* Спектры соединений (XIX) и (XXI) — в  $\text{CD}_3\text{OD}$ , (XXVIII) и (XXIX) — в  $\text{D}_2\text{O}$ ; в спектре (XIX) значения КССВ  $^{13}\text{C}_{\text{C1-H1}}$  имеют величину 168,5 Гц.

Полное удаление защитных групп в дисахаридах (XVIII) и (XX) проводили обработкой анионитом (ОН<sup>-</sup>-форма) в водном метаноле. Полученные аминоэтилгликозиды незащищенных дисахаридов N-ацелировали действием акрилоилхлорида в водном метаноле в присутствии анионита (НСО<sub>3</sub><sup>-</sup>-форма) [21; частное сообщение Н. Э. Байрамовой], контролируя полностью акрилоилирование методом ТСХ (обнаружение пятен нингидрином и содовым раствором перманганата). Хроматографией на силикагеле выделяли детерминантные дисахариды (XIX) и (XXI) (ответчающие О-факторам 2 и 4 О-антигенов сальмонелл) в виде акриламидо-этилгликозидов, удобных для сополимеризации с акриламидом. Строение гликозидов (XIX) и (XXI) подтверждали данные спектров  $^{13}\text{C}$ -ЯМР (см. табл. 2). Использование этих детерминантных дисахаридов для получения сополимеров и их иммунохимические свойства будут описаны отдельно.

Иммунохимические свойства сополимерного искусственного антигена со специфичностью О-фактора 9 сальмонелл (серогруппа D<sub>1</sub>) частично описаны нами ранее [2, 22]. Здесь мы приводим синтез соответствующей дисахаридной детерминанты, полученной гликозилированием производного аллилманнозида [1]. Синтез гликозилирующего компонента осуществлен исходя из метил 4,6-О-бензилиден-3-дезоксид- $\alpha$ -D-арабино-гексопиранозид (XXII) [23] удобной в экспериментальном отношении последовательностью реакций, частично описанных в работе [24]. Удаление бензильденной группы в производном (XXII) каталитическим гидрогенированием с последующим 6-О-тозиллированием и восстановлением алломогидридом лития приводило к метил- $\alpha$ -тивелозиду (XXIV). Полученный далее ацелированием тивелозид (XXIV) *n*-нитробензоилхлоридом в пиридине метил-3,6-дидезокси-2,4-ди-О-(*n*-нитробензоил)- $\alpha$ -D-арабино-гексопиранозид (XXV) [25] использовали для приготовления тивелозилбромид. Гликозилирование последним аллил-2,4,6-три-О-ацетил- $\alpha$ -D-маннопиранозид [1] в ацетонитриле в присутствии цианида ртути приводило к смеси изомерных дисахаридов (XXVI) и (XXVII) с высоким общим выходом. Хроматографией на силикагеле из смеси выделяли аллил-2,4,6-три-О-ацетил-3-О-(3,6-дидезокси-2,4-ди-О-*n*-нитробензоил- $\alpha$ -D-арабино-гексопиранозил)- $\alpha$ -D-маннопиранозид (XXVI) с выходом 66,5 и 29% изомерного  $\beta$ -связанного дисахарида (XXVII). Отнесение изомерных дисахаридов сделано на основании спектров  $^{13}\text{C}$ -ЯМР аллилгликозидов незащищенных дисахаридов (XXVIII) и (XXIX), полученных омылением защищенных дисахаридов (XXVI) и (XXVII) действием окиси бария в метаноле. На основании известной зависимости химического сдвига С1' от структурных факторов в (1→3)-связанных дисахаридах с манно-конфигурацией (аксиальный заместитель при С2) обоих моносахаридных остатков [26], изомер (XXVIII) с сигналом С1' при 102,2 м.д. содержит  $\alpha$ -тивелозидную связь, а изомер (XXIX) с сигналом С1' при 98,8 м.д. отвечает  $\beta$ -тивело-

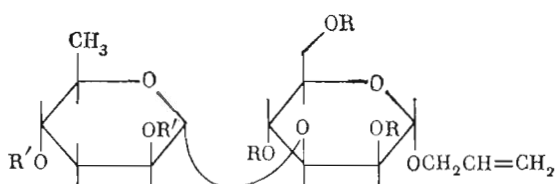
зилманнозиду. На  $\beta$ -конфигурацию остатка тивелопиранозы в дисахариде (XXIX) указывает также слабopольное смещение (см. табл. 2) сигналов C3 (+3,2 м.д.) и C5 (+6,2 м.д.) (по сравнению с их положением в спектрах  $\alpha$ -тивелоидов), хорошо согласующееся со смещением этих сигналов (C3, +3,8 м.д., C5, +6,3 м.д.) в спектрах  $^{13}\text{C}$ -ЯМР 3-дезоксид-1-*арабино*-гексозы при переходе от  $\alpha$ - к  $\beta$ -аномеру [27]. Наконец, со строением изомерных дисахаридов согласуются наблюдаемые эффекты гликозирования на остатке маннозы [28].



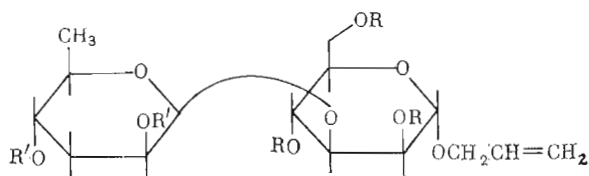
(XXII)

(XXIII)

(XXIV) R=H

(XXV) R=*p*-NO<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>CO(XXVI) R=Ac, R'=*p*-NO<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>CO

(XXVIII) R=R'=H

(XXVII) R=Ac, R'=*p*-NO<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>CO

(XXIX) R=R'=H

Аллилгликозид дисахаридной детерминанты (XXVIII) был использован для получения полиакриламидного сополимера со специфичностью O-фактора 9 сальмонелл [22].

Авторы благодарят д-ра хим. наук А. С. Шашкова за съемку спектров  $^1\text{H}$ - и  $^{13}\text{C}$ -ЯМР.

### Экспериментальная часть

ТСХ выполнена на пластинках Silufol (ЧССР) и DC-Alufolien Kieselgel 60 (Merck, ФРГ) в системах растворителей, приведенных в описании эксперимента для каждого отдельного случая. Для обнаружения веществ пластинки освещали УФ-светом, прокалывали на электролитике или прокалывали с предварительным опрыскиванием 10% водным раствором H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Для обнаружения веществ, содержащих двойную связь, пластинки опрыскивали смесью равных объемов 1% растворов в воде перманганата калия и карбоната натрия, амидную группу обнаруживали при выдерживании влажной пластинки в атмосфере Cl<sub>2</sub> с последующим опрыскиванием 0,5 M водным раствором KI. Препаративное разделение осуществляли на колонках с силикагелем L40/100 мкм (ЧССР), «Силверл» (ЧССР) и «Силасорб-600 (LC)», 10 мкм (ЧССР). Спектры  $^1\text{H}$  и  $^{13}\text{C}$ -ЯМР сняты на приборах Bruker WM-250 и AM-300 (ФРГ), все сдвиги даны в  $\delta$ -шкале, константы спин-спинового взаимодействия – в герцах. При съемке спектров в CDCl<sub>3</sub> и CD<sub>3</sub>OD внутренним эталоном служил тетраметилси-

лап, для растворов в D<sub>2</sub>O – метанол (δ 50,15 м. д.). Спектры гликозидов свободных олигосахаридов сняты в D<sub>2</sub>O при 80° С. Углеводный анализ проводили после предварительного гидролиза образцов (2 н. HCl, 100° С, 4 ч – для определения маннозы, 0,5 н. HCl, 100° С, 2 ч – для определения 3,6-дидезоксигексоз) на углеводном анализаторе (Technicon, США) с использованием колонки (0,6×25 см), заполненной анионообменной смолой DA×4 (Durrum, США) в 0,5 М боратном буфере с pH 9 при 55° С и скорости элюции 60 мл/ч. Удельное вращение определено на поляриметрах Perkin-Elmer, модель 141 (США) и DIP-360 (Jasco, Япония). Температуры плавления определены на микрообложке Кюфлера.

*2-Трифторацетамидоэтанол*. К 6,05 мл свежеперегнанного этаноламина (80,5–81° С/20 мм рт. ст.) при 0° С по каплям добавляли 11,9 мл этилового эфира трифторуксусной кислоты. Реакционную смесь перемешивали 16 ч при 20° С, затем упаривали, получили 15,53 г сиропообразного 2-трифторацетамидоэтанола, который закристаллизовался при стоянии в холодильнике, т. пл. 33–35° С.

*(2-Трифторацетамидоэтил)-2,3,4,6-тетра-О-ацетил-α-D-маннопиранозид (I)*. К 2,14 г (13,6 ммоль) 2-трифторацетамидоэтанола и 3,6 г (14,4 ммоль) Hg(CN)<sub>2</sub> в 10 мл абс. ацетонитрила добавляли по каплям раствор 5,6 г (13,6 ммоль) α-ацетобромманнозы в 7 мл абс. ацетонитрила, содержащего 0,1 мл коллидина. Реакционную смесь перемешивали 24 ч при 20° С, контролируя ход реакции ТСХ (бензол – ацетон, 8:3), затем разбавляли толуолом до 50 мл, промывали водным 1 М KI, содержащим 0,5 г NaHCO<sub>3</sub>, водой, сушили MgSO<sub>4</sub> и упаривали. Полученный сироп (4,65 г) хроматографировали в градиенте ацетона (0–30%) в бензоле, выделили 4,39 г (выход 66%) маннозида (I),  $[\alpha]_D^{20} +41,5^\circ$  (с 1, CHCl<sub>3</sub>). Спектр <sup>1</sup>H-ЯМР: 1,98; 2,03; 2,08; 2,13 (4с, 12Н, 4AcO), 3,59 (м, 4Н, OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>NH), 3,95 (ддд, 1Н, J<sub>5,6a</sub> 5,6, J<sub>5,6b</sub> 2,3, J<sub>4,5</sub> 10, Н-5), 4,08 (дд, 1Н, J<sub>5,6b</sub> 2,3, J<sub>6a</sub>, 6b 12, Н-6b), 4,24 (дд, 1Н, J<sub>5,6a</sub> 5,6, J<sub>6a</sub>, 6b 12, Н-6a), 4,82 (д, 1Н, J<sub>1,2</sub> 1,5, Н-1), 5,24 (м, 3Н, Н-2, Н-3, Н-4), 7,15 (ус, 1Н, NH).

*(2-Трифторацетамидоэтил)-α-D-маннопиранозид (II)*. К раствору 2,34 г (4,85 ммоль) маннозида (I) в 20 мл абс. метанола добавляли 0,8 мл 1 н. раствора MeONa в метаноле, реакционную смесь перемешивали 2 ч при 20° С, контролируя ход реакции ТСХ (этилацетат – этанол, 8:2), затем смесь нейтрализовали K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (H<sup>+</sup>-форма), отфильтровывали смолу, фильтрат упаривали, получали 1,5 г (выход количественный) маннозида (II),  $[\alpha]_D^{20} +78,4^\circ$  (с 1, CH<sub>3</sub>OH). Спектр <sup>13</sup>C-ЯМР см. табл. 1.

*(2-Трифторацетамидоэтил)-4,6-О-изопропилиден-α-D-маннопиранозид (III)*. К раствору 1,5 г (4,85 ммоль) маннозида (II) в 30 мл абс. диметилформамида при 0° С и под аргоном добавляли по каплям 0,66 мл (7 ммоль) метилизопропенилового эфира и 10 мг безводной *n*-толуолсульфокислоты. Реакционную смесь перемешивали 4 ч при 20° С, контролируя ход реакции ТСХ (этилацетат – этанол, 9:1). После образования продукта реакции с R<sub>f</sub> 0,63 к смеси добавляли 0,4 мл триэтиламина и упаривали, остаток хроматографировали, элюируя бензолом (150 мл), этилацетатом (300 мл) и затем 10% этанолом в этилацетате (300 мл). Фракции, содержащие продукт (III), упаривали, остаток (2,2 г) кристаллизовали из смеси ацетон – пентан, получили 1,45 г (выход 86%) маннозида (III). Т. пл. 158–160° С;  $[\alpha]_D^{20} +40^\circ$  (с 0,5, MeOH). Спектр <sup>1</sup>H-ЯМР (CD<sub>3</sub>OD): 1,29; 1,44 (2с, 6Н, C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 3,49 (ддд, 1Н, J<sub>4,5</sub> 9,5, J<sub>5,6</sub> 5,0, Н-5), 3,70 (дд, 1Н, J<sub>2,3</sub> 3,5, J<sub>3,4</sub> 9,5, Н-3), 3,79 (дд, 1Н, J<sub>1,2</sub> 1,5, J<sub>2,3</sub> 3,5, Н-2), 3,92 (т, J<sub>3,4</sub>=J<sub>4,5</sub>=9,5, Н-4), 4,70 (д, 1Н, J<sub>1,2</sub> 1,5, Н-1).

*(2-Трифторацетамидоэтил)-2-О-бензоил-4,6-О-изопропилиден-α-D-маннопиранозид (IV)*. К раствору 1,1 г (3,07 ммоль) ацетонида (III) в 15 мл абс. ацетонитрила добавляли 0,4 г (3,07 ммоль) бензонитрида, смесь перемешивали до полного растворения реагентов, затем добавляли 0,07 мл триэтиламина. Через 15 мин реакцию закончили, добавив 15 мл метанола; по данным ТСХ (гексан – этилацетат, 3:2), образовались три новых компонента с R<sub>f</sub> 0,6; 0,42 и 0,25. Реакционную смесь перемешивали 30 мин, упаривали, остаток хроматографировали аналогично соединению (III), в результате получили 1,7 г смеси, которую рехроматографировали методом ВЭЖХ в смеси гексан – этилацетат, 3:2, в изократическом режиме. В результате выделили 1,32 г (выход 77%) 2-О-бензоата (IV), R<sub>f</sub> 0,42,  $[\alpha]_D^{20} +10,6^\circ$  (с 2, CHCl<sub>3</sub>). Спектр <sup>1</sup>H-ЯМР: 1,44; 1,56 (2с, 6Н, C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 2,88 (ус, 1Н, HO-3), 3,63 (м, OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>NH), 3,69 (м, 1Н, J<sub>4,5</sub> 9, Н-5), 3,84 (м, 2Н, Н-6a, 6b), 3,86 (дд, 1Н, J<sub>2,3</sub> 3,5, J<sub>3,4</sub> 9,5, Н-3), 4,06 (дд, 1Н, J<sub>3,4</sub>=J<sub>4,5</sub>=9,5, Н-4), 4,92 (д, 1Н, J<sub>1,2</sub> 1,5, Н-1), 5,4 (дд, J<sub>1,2</sub> 1,5, J<sub>2,3</sub> 3,5, Н-2), 7,27 (ус, 1Н, NH), 7,42–8,08 (м, 5Н, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>CO).

Кроме того, из смеси выделили 0,136 г (выход 8%) (2-трифторацетамидоэтил)-2,3-ди-О-бензоил-4,6-О-изопропилиден-α-D-маннопиранозид (V), R<sub>f</sub> 0,6,  $[\alpha]_D^{20} -61^\circ$  (с 1, CHCl<sub>3</sub>). Спектр <sup>1</sup>H-ЯМР: 1,4; 1,57 (2с, 6Н, C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 3,6–3,99 (м, 7Н, Н-5, Н-6a, 6b, OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>NH), 4,36 (дд, 1Н, J<sub>3,4</sub> 10, J<sub>4,5</sub> 9, Н-4), 4,98 (д, 1Н, J<sub>1,2</sub> 1,5, Н-1), 5,59 (дд, 1Н, J<sub>2,3</sub> 3,5, J<sub>3,4</sub> 10, Н-3), 5,68 (дд, 1Н, J<sub>1,2</sub> 1,5, J<sub>2,3</sub> 3,5, Н-2), 7,07 (ус, 1Н, NH), 7,3–8,08 (м, 10Н, 2C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>CO).

0,126 г (выход 7,4%) (2-трифторацетамидоэтил)-3-О-бензоил-4,6-О-изопропилиден-α-D-маннопиранозид (VI), R<sub>f</sub> 0,25,  $[\alpha]_D^{20} +7^\circ$  (с 1, этилацетат). Т. пл. 194° С (этилацетат – пентан). Спектр <sup>1</sup>H-ЯМР: 1,27; 1,5 (2с, 6Н, C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 2,92 (с, 1Н, HO-2), 3,58–3,96 (м, 7Н, Н-5, Н-6a, 6b, OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>NH), 4,22 (дд, 1Н, J<sub>1,2</sub> 1,5, J<sub>2,3</sub> 3,5, Н-2), 4,39 (т, 1Н, J<sub>3,4</sub>=J<sub>4,5</sub>=10, Н-4), 4,87 (д, J<sub>1,2</sub> 1,5, Н-1), 5,23 (дд, 1Н, J<sub>2,3</sub> 3,5, J<sub>3,4</sub> 10, Н-3), 7,46–8,08 (м, 5Н, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>CO), 7,7 (ус, 1Н, NH).

(2-Трифторацетамидоэтил)-3-О-ацетил-2-О-бензоил-4,6-О-изопропилиден- $\alpha$ -D-маннопиранозид (VII). К 0,5 г (1,08 ммоль) 2-О-бензоата (IV) при охлаждении добавляли 3 мл смеси  $\text{As}_2\text{O}$  — пиридина, 1:1, реакционную смесь выдерживали 16 ч; по данным ТСХ (бензол — эфир, 8:2), образовался продукт реакции с  $R_f$  0,6. Смесь упаривали и 3 раза упаривали с толуолом, получили 0,55 г (выход количественный) сиропообразного ацетата маннозита (VII),  $[\alpha]_D^{20} -7,25^\circ$  (с 2, этилацетат). Спектр  $^1\text{H}$ -ЯМР ( $\text{CD}_3\text{OD}$ ): 1,42; 1,56 (с, 6H, C( $\text{CH}_3$ )<sub>2</sub>, 2,0 (с, 3H, AcO), 3,58—3,94 (м, 7H, H-5, H-6a, 6b,  $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{NH}$ ), 4,18 (т, 1H,  $J_{3,4}$  10, H-4), 4,91 (д, 1H,  $J_{1,2}$  1,5, H-1), 5,28 (дд, 1H,  $J_{2,3}$  3,5,  $J_{3,4}$  10, H-3), 5,6 (дд, 1H,  $J_{1,2}$  1,5,  $J_{2,3}$  3,5, H-2), 6,97 (ус, 1H, NH), 7,46—8,1 (м, 5H,  $\text{C}_6\text{H}_5\text{CO}$ ).

(2-Трифторацетамидоэтил)-3-О-ацетил-2-О-бензоил- $\alpha$ -D-маннопиранозид (VIII). К раствору 0,55 г (1,05 ммоль) ацетонида (VII) в 2 мл уксусной кислоты добавляли 0,4 мл воды, смесь перемешивали 16 ч при 20°С, упаривали, остаток упаривали с толуолом, получали 0,5 г маннозида (VIII). Т. пл. 163,5°С (этилацетат — гептан, 1:2),  $[\alpha]_D^{23} -13,9^\circ$  (с 0,9, хлороформ — метанол, 10:1),  $R_f$  0,26 (хлороформ — этанол, 95:5). Спектр  $^{13}\text{C}$ -ЯМР см. табл. 1.

(2-Трифторацетамидоэтил)-3-О-ацетил-2,4,6-три-О-бензоил- $\alpha$ -D-маннопиранозид (IX). К раствору 0,5 г (1,07 ммоль) маннозида (VIII) в 2 мл абс. ацетонитрила при интенсивном перемешивании добавляли 0,34 г (2,6 ммоль) бензоилцианида и 72 мкл триэтиламина, реакционную смесь перемешивали 15 мин, контролируя ход реакции ТСХ (бензол — этилацетат, 3:2). Затем добавляли 15 мл метанола, смесь выдерживали 30 мин, упаривали, получали 0,588 г (выход 81%) трибензоата (IX),  $R_f$  0,67,  $[\alpha]_D^{20} -1^\circ$  (с 1,  $\text{CHCl}_3$ ). Спектр  $^1\text{H}$ -ЯМР: 1,9 (с, 3H, AcO), 3,63—4,04 (м, 4H,  $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{NH}$ ), 4,34 (ддд, 1H,  $J_{4,5}$  10,  $J_{5,6a}$  3,  $J_{5,6b}$  4,5, H-5), 4,47 (дд, 1H,  $J_{5,6b}$  4,5,  $J_{6a,6b}$  12, H-6b), 4,68 (дд, 1H,  $J_{5,6a}$  3,  $J_{6a,6b}$  12, H-6a), 5,06 (д, 1H,  $J_{1,2}$  1,5, H-1), 5,59 (дд, 1H,  $J_{1,2}$  1,5,  $J_{2,3}$  3,5, H-2), 5,68 (дд, 1H,  $J_{2,3}$  3,5,  $J_{3,4}$  10, H-3), 5,92 (т,  $J_{3,4}=J_{4,5}=10$ , H-4), 7,14 (ус, 1H, NH), 7,35—8,1 (м, 15H, 3  $\text{C}_6\text{H}_5\text{CO}$ ).

(2-Трифторацетамидоэтил)-2,4,6-три-О-бензоил- $\alpha$ -D-маннопиранозид (X). К раствору 0,588 г (0,87 ммоль) 3-ацетата (IX) в 5 мл абс. метанола при 0°С добавляли по каплям 0,2 мл хлористого ацетила. Реакционную смесь выдерживали 30—40 мин при 20°С. По данным ТСХ (гексан — этилацетат, 3:2), образовался продукт реакции с  $R_f$  0,28. Смесь упаривали, остаток 3 раза упаривали с толуолом для удаления следов уксусной кислоты и хроматографировали на колонке с силикагелем «Силперл», элюируя смесью гексан — этилацетат, 4:1. Получили 0,48 г (выход 87%) маннозида (X),  $[\alpha]_D^{20} +14,8^\circ$  (с 1,  $\text{CHCl}_3$ ). Спектр  $^1\text{H}$ -ЯМР: 3,62—3,98 (м, 4H,  $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{NH}$ ), 4,28 (ддд, 1H,  $J_{5,6a}$  3,  $J_{5,6b}$  4,5,  $J_{4,5}$  10, H-5), 4,39 (дд, 1H,  $J_{2,3}$  3,5,  $J_{3,4}$  10, H-3), 4,49 (дд, 1H,  $J_{5,6b}$  4,5,  $J_{6a,6b}$  12, H-6b), 4,66 (дд, 1H,  $J_{5,6a}$  3,  $J_{6a,6b}$  12, H-6a), 5,08 (д, 1H,  $J_{1,2}$  1,5, H-1), 5,43 (дд, 1H,  $J_{1,2}$  1,5,  $J_{2,3}$  3,5, H-2), 5,68 (т, 1H,  $J_{3,4}=J_{4,5}=10$ , H-4), 7,02 (ус, 1H, NH), 7,35—8,1 (м, 15H, 3  $\text{C}_6\text{H}_5\text{CO}$ ).

Метил-3,6-дибром-3,6-дидезокси- $\alpha$ -D-аллопиранозид (XI) получали по методике [14], выделяя продукт реакции следующими способами:

а) сиропообразную массу коричневого цвета (5,6 г), содержащую дибромпроизводное (XI) и трифенилфосфиноксид, хроматографировали от окрашенных примесей на колонке (3,5×10 см) с силикагелем L100/250 мкм, элюируя в градиенте ацетона (5—30%) в хлороформе (ступенчатый). Выделенную неокрашенную фракцию рехроматографировали на колонке (2,5×60 см) с сефадексом LH-20, элюируя смесью хлороформ — метанол, 98:2; при этом трифенилфосфиноксид элюировался с колонки гораздо раньше, чем дибромпроизводное (XI). При кристаллизации из этанола получили гликозид (XI). Т. пл. 145—148°С (разл.),  $[\alpha]_D^{28} +82,4^\circ$  (с 1,  $\text{CHCl}_3$ ). Лит. данные [14]: т. пл. 150°С (разл.),  $[\alpha]_D^{20} +86^\circ$  (с 1,  $\text{CHCl}_3$ ). Спектр  $^{13}\text{C}$ -ЯМР ( $\text{D}_2\text{O}$ ): 100,3 (C1), 68,2 (C4, C5), 67,4 (C2), 59,9 (C3), 56,9 (OMe), 34,2 (C6). Спектр  $^1\text{H}$ -ЯМР ( $\text{CD}_3\text{}_2\text{CO}$ ): 3,39 (с, 3H, OMe), 3,61 (дд, 1H,  $J_{5,6a}$  7,  $J_{6a,6b}$  11, H-6a), 3,65 (дд, 1H,  $J_{3,4}$  3,5,  $J_{4,5}$  9, H-4), 3,82 (дд, 1H,  $J_{5,6b}$  2,5,  $J_{6a,6b}$  11, H-6b), 3,91 (т, 1H,  $J_{1,2}=J_{2,3}=3,5$ , H-2), 3,98 (ддд, 1H,  $J_{4,5}$  9,  $J_{5,6b}$  2,5,  $J_{5,6a}$  7, H-5), 4,68 (д, 1H,  $J_{1,2}$  3,5, H-1), 4,72 (т, 1H,  $J_{3,4}=J_{2,3}=3,5$ , H-3).

б) Соединение (XI) выделили в виде 2,4-ди-О-ацетата (XII) после ацетилирования смеси (XI) и трифенилфосфиноксида действием  $\text{As}_2\text{O}$ -пиридина и последующей хроматографии на колонке (3,0×50 см) с силикагелем L40/100 мкм при элюировании в градиенте эфира (0—30%) в бензоле. При кристаллизации из этанола получили ацетат (XII), т. пл. 104—105°С,  $[\alpha]_D^{20} +86,6^\circ$  (с 1,  $\text{CHCl}_3$ ). Найдено, %: С 32,8, Н 4,02, Вг 38,8.  $\text{C}_{11}\text{H}_{16}\text{Br}_2\text{O}_6$ . Вычислено, %: С 32,7, Н 3,96, Вг 39,6. Спектр  $^1\text{H}$ -ЯМР: 2,14; 2,18 (с, 6H, 2AcO), 3,48 (с, 3H, OMe), 3,50 (дд, 1H,  $J_{5,6b}$  6,  $J_{6a,6b}$  11, H-6b), 3,61 (дд, 1H,  $J_{5,6a}$  2,5,  $J_{6a,6b}$  11, H-6a), 4,34 (ддд, 1H,  $J_{4,5}$  10,  $J_{5,6a}$  2,5,  $J_{5,6b}$  6, H-5), 4,73 (дд, 1H,  $J_{3,4}$  3,6,  $J_{4,5}$  10, H-4), 4,89 (дд, 1H,  $J_{2,3}$  4,1,  $J_{3,4}$  3,6, H-3), 4,91 (д, 1H,  $J_{1,2}$  4,1, H-1), 5,06 (дд, 1H,  $J_{1,2}=J_{2,3}=4,1$ , H-2).

Метил-3,6-дидезокси- $\alpha$ -D-рибо-гексопиранозид (метил- $\alpha$ -парагозид) (XIII). К раствору 0,05 г (0,16 ммоль) диацетата (XII) в 1 мл абс. толуола добавляли 0,034 мл (0,5 ммоль) трибутилового гидрида и 10—20 мг азо-бис(изобутиронитрила). Реакционную смесь при перемешивании нагревали до 60—70°С, контролируя ход реакции ТСХ (бензол — этанол, 4:1). Через 1 ч смесь перенесли на короткую колонку с силикагелем L100/400 мкм и промывали последнюю 0,5 л гексана для удаления соединений олова, затем смесью толуол — этилацетат, 1:1, элюировали сиропообразное вещество, которое обрабатывали 0,08 мл 1 н. раствора  $\text{MeONa}$  в



2 мл абс. метанола. Реакционную смесь обрабатывали как при получении гликозида (II), остаток хроматографировали на колонке с силикагелем, элюируя в градиенте этианола (0–20%) в бензоле, получили 0,017 г паратозида (XIII) (выход 85%),  $[\alpha]_D^{20} +163^\circ$  (с 1,  $\text{CHCl}_3$ ). Лит. данные [17]:  $[\alpha]_D^{20} +169^\circ$  (с 1,  $\text{CHCl}_3$ ). Спектр  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{D}_2\text{O}$ ): 1,27 (д, 3H,  $J_{5,6}$  6, H-6), 1,66 (к, 1H,  $J_{3a,3e}=J_{3a,4}=J_{2,3a}=11,5$ , H-3a), 2,2 (ддд, 1H,  $J_{3e,3a}=11,5$ ,  $J_{2,3e}=J_{3e,4}=4$ , H-3e), 3,3 (ддд, 1H,  $J_{4,5}$  9,  $J_{3a,4}$  11,5,  $J_{3e,4}$  4,5, H-4), 3,52 (дк, 1H,  $J_{4,5}$  9,  $J_{5,6}$  6, H-5), 4,6 (д, 1H,  $J_{1,2}$  3,5, H-1). Спектр  $^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{D}_2\text{O}$ ): 98,7 (C1), 70,2 (C4), 68,8 (C5), 67,1 (C2), 55,1 (OMe), 33,1 (C3), 17,0 (C6).

*Метил-2,4-ди-О-бензил-3,6-дидезокси- $\alpha$ -D-рибо-гексопиранозид (XIV)*. К суспензии 0,11 г (4,6 ммоль) гидрида натрия в 2 мл абс. тетрагидрофурана добавляли 1 мг тетрабутиламмонийбромида, 0,16 г (1 ммоль) паратозида (XIII) и по каплям 0,26 мл (2,2 ммоль) бромистого бензила. Реакционную смесь перемешивали 16 ч при  $20^\circ\text{C}$ , контролируя ход реакции ТСХ (бензол – ацетон, 8:2). После образования продукта реакции с  $R_f$  0,62 к реакционной смеси добавляли 2 мл метанола для разложения избытка гидрида натрия, смесь упаривали, остаток экстрагировали хлороформом после нейтрализации смеси с помощью КУ-2 ( $\text{H}^+$ -форма). Остаток фильтровали, фильтрат упаривали, получили 0,465 мг сиропа, который хроматографировали на колонке с силикагелем, элюируя в градиенте эфира (0–20%) в бензоле. В результате получили 0,3 г (выход 88%) паратозида (XIV),  $[\alpha]_D^{20} +90^\circ$  (с 1,  $\text{CHCl}_3$ ). Лит. данные [14]:  $[\alpha]_D^{20} +93^\circ$  (с 1,  $\text{CHCl}_3$ ). Спектр  $^1\text{H-NMR}$ : 1,16 (д, 3H,  $J_{5,6}$  6,5, H-6), 1,8 (ддд, 1H,  $J_{3a,4}=J_{2,3a}=J_{3a,3e}=13,4$ , H-3a), 2,18 (м, 1H, H-3e), 2,94 (м, 1H, H-4), 3,54 (м, 1H, H-5), 7,24–7,42 (м, 10H, 2  $\text{C}_6\text{H}_5$ ). Спектр  $^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ): 138,4; 128,4; 127,8; 127,7 (ароматич. C), 97,1 (C1), 78,0; 74,4; 71,0; 70,7; 67,1 (C2, C4, C5, 2  $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2$ ), 54,7 (OMe), 30,1 (C3), 17,8 (C6).

*Аллил-2,4,6-три-О-ацетил-3-О-(2,4-ди-О-бензил-3,6-дидезокси- $\alpha$ -D-рибо-гексопиранозил)- $\alpha$ -D-маннопиранозид (XV)*. К 0,16 г (0,47 ммоль) хорошо высушенного паратозида (XIV) добавляли 0,123 мл (0,94 ммоль)  $\text{Me}_3\text{SiBr}$ , реакционную смесь выдерживали 30 мин при  $20^\circ\text{C}$ , затем упаривали, остаток 3 раза упаривали с абс. дихлорметаном и сушили 15 мин в вакууме масляного насоса. Полученный гликозилбромид растворяли в 1 мл абс. ацетонитрила и добавляли к раствору 0,075 г (0,21 ммоль) аллил-2,4,6-три-О-ацетил- $\alpha$ -D-маннопиранозид [1] и 0,118 г (0,47 ммоль)  $\text{Hg}(\text{CN})_2$  в 2 мл абс. ацетонитрила под аргонном. Реакционную смесь перемешивали 16 ч при  $20^\circ\text{C}$ , контролируя ход реакции ТСХ (толуол – этилацетат, 4:1). По окончании реакции смесь обрабатывали как при получении гликозида (I) и хроматографировали на колонке с силикагелем при элюировании в градиенте эфира (0–20%) в бензоле, получили 0,05 г (выход 32%) дисахарида (XV),  $[\alpha]_D^{20} +56^\circ$  (с 1,  $\text{CHCl}_3$ ). Спектр  $^1\text{H-NMR}$ : 1,15 (д, 3H,  $J_{5,6}$  6,2, H-6, Par), 1,8; 2,1; 2,15 (3с, 9H, 3AcO), 1,8 (к, 1H,  $J_{3a,3e}$  11,5, H-3a, Par), 2,25 (дт, 1H,  $J_{3e,3a}$  11,5,  $J_{2,3e}=J_{3e,4}=4,5$ , H-3e, Par), 3,0 (ддд, 1H,  $J_{3a,4}$  11,5,  $J_{4,5}$  9,  $J_{3e,4}$  4,5, H-4, Par), 3,38 (ддд, 1H,  $J_{2,3a}$  11,5,  $J_{1,2}$  3,5,  $J_{2,3e}$  4,5, H-2, Par), 3,67 (дк, 1H,  $J_{4,5}$  9,  $J_{5,6}$  6,2, H-5, Par), 3,95 (ддд, 1H,  $J_{4,5}$  10,5,  $J_{5,6a}$  5,5,  $J_{5,6b}$  2,5, H-5, Man), 4,0–4,18 (м, 4H, H-3, H-6b, Man,  $\text{CH}_2=\text{CHCH}_2\text{O}$ ), 4,23 (дд, 1H,  $J_{5,6a}$  5,5,  $J_{6a,6b}$  12,5, H-6a, Man), 4,40–4,65 (м, 4H,  $J_{\text{H, H ГЕМ}}$  12, 2  $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2$ ), 4,82 (д, 1H,  $J_{1,2}$  3,5, H-1, Par), 4,92 (д, 1H,  $J_{1,2}$  1,8, H-4, Man), 5,2 (м, 1H,  $J_{2,3}$  3,5,  $J_{1,2}$  1,8, H-2, Man), 5,21–5,29 (м, 2H,  $\text{CH}_2=\text{CHCH}_2$ ), 5,35 (дд, 1H,  $J_{3,4}=J_{4,5}=9,5$ , H-4, Man), 5,93 (м, 1H,  $\text{CH}_2=\text{CHCH}_2$ ), 7,24–7,42 (м, 10H, 2  $\text{C}_6\text{H}_5$ ).

*(2-Трифторацетамидоэтил)-2,4,6-три-О-бензил-3-О-(2,4-ди-О-бензил-3,6-дидезокси- $\alpha$ -D-рибо-гексопиранозил)- $\alpha$ -D-маннопиранозид (XVI)*. К 0,185 г (0,54 ммоль) паратозида (XIV), 0,305 г (0,48 ммоль) маннозида (X), 0,119 г (0,54 ммоль) безводного  $\text{CoBr}_2$ , 0,173 г (0,54 ммоль) тетрабутиламмонийбромида и 200 мг прокаленных молекулярных сит 4 Å в 3 мл абс. дихлорметана добавляли под аргонном 71,2 мкл (0,54 ммоль)  $\text{Me}_3\text{SiBr}$ . Реакционную смесь перемешивали 16 ч при  $20^\circ\text{C}$ , по данным ТСХ (толуол – этилацетат, 4:1), исходные вещества и образовались продукты реакции с  $R_f$  0,46 и 0,66. Смесь разбавляли хлороформом, отфильтровывали осадок, фильтрат упаривали до объема 1–1,5 мл и хроматографировали на колонке с силикагелем «Силперл» при элюировании смесью гексан – этилацетат, 3:2. Выделенную фракцию (0,318 г), содержащую компоненты с  $R_f$  0,46 и 0,66, рехроматографировали методом ВЭЖХ, элюируя смесью гексан – этилацетат, 9:1, выделили 0,09 г (выход 28%) дисахарида (XVI) и 0,2 г 3-О-триметилсилилманнозида (XVII).

Спектр  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ) соединения (XVII): 0,01 (с, 9H,  $\text{Me}_3\text{Si}$ ), 3,6–4,0 (м, 4H,  $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{NH}$ ), 4,27 (ддд, 1H, H-5), 4,4 (дд, 1H,  $J_{2,3}$  3,4,  $J_{3,4}$  9, H-3), 4,48 (дд, 1H,  $J_{5,6a}$  5,  $J_{6a,6b}$  12, H-6a), 4,63 (дд, 1H,  $J_{5,6b}$  3,  $J_{6a,6b}$  12, H-6b), 5,02 (д, 1H,  $J_{1,2}$  1,9, H-1), 5,4 (дд, 1H,  $J_{1,2}$  1,9,  $J_{2,3}$  3,4, H-2), 5,73 (т, 1H,  $J_{3,4}=J_{4,5}=9$ , H-4), 6,89 (ус, 1H, NH), 7,2–8,2 (м, 15H, 3  $\text{C}_6\text{H}_5\text{CO}$ ).

Спектр  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ) дисахарида (XVI): 1,01 (д, 3H,  $J_{5,6}$  6, H-6, Par), 1,68 (ддд, 1H,  $J_{2,3a}=J_{3a,4}=J_{3a,3e}=11,5$ , H-3a, Par), 2,05 (ддд, 1H,  $J_{2,3e}=J_{3e,4}=4,5$ ,  $J_{3e,3a}=11,5$ , H-3e, Par), 2,88 (ддд, 1H,  $J_{3e,4}$  4,5,  $J_{3a,4}$  11,5,  $J_{4,5}$  9, H-4, Par), 3,21 (ддд, 1H,  $J_{1,2}$  3,5,  $J_{2,3e}$  4,5,  $J_{2,3a}$  11,5, H-2, Par), 3,63–3,79 (м, 4H,  $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{NH}$ ), 3,93 (ддд, 1H,  $J_{4,5}$  9,  $J_{5,6}$  6,2, H-5, Par), 4,04 (д, 1H,  $J_{\text{H, H ГЕМ}}$  12,  $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2$ ), 4,28 (д, 1H,  $J_{\text{H, H ГЕМ}}$  12,  $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2$ ), 4,30 (ддд, 1H,  $J_{4,5}$  9,5,  $J_{5,6b}$  5,  $J_{5,6a}$  3, H-5, Man), 4,42 (дд, 1H,  $J_{2,3}$  3,5,  $J_{3,4}$  9, H-3, Man), 4,48 (дд, 1H,  $J_{5,6b}$  5,  $J_{6a,6b}$  11,5, H-6b, Man), 4,63 (дд, 1H,  $J_{5,6a}$  3,  $J_{6a,6b}$  11,5, H-6a, Man), 4,91 (д, 1H,  $J_{1,2}$  3,5, H-1, Par), 5,13 (д, 1H,  $J_{1,2}$  2, H-1, Man), 5,49 (дд, 1H,  $J_{2,3}$  3,5,  $J_{1,2}$  2, H-2, Man), 5,93 (дд, 1H,  $J_{3,4}=J_{4,5}=9$ , H-4, Man), 6,92 (ус, 1H, NH), 7,1–

8,14 (м, 25Н, 5С<sub>6</sub>Н<sub>5</sub>); в спектре содержатся сигналы примеси соединения (XVII), в частности при 5,02 (д, J<sub>1,2</sub> 2, Н-1), 5,4 (дд, J<sub>2,3</sub> 3,5, J<sub>1,2</sub> 2, Н-2), 5,73 м. д. (дд, J<sub>3,4</sub> = J<sub>4,5</sub> = 9, Н-4).

(2-Трифторацетамидоэтил)-2,4,6 - три-О-бензоил-3-О-(3,6-дидезокси-α-D-рибо-гексопиранозил)-α-D-маннопиранозид (XVIII). 0,8 г смеси дисахарида (XVI) и производного маннозы (XVII) гидрировали в 15 мл абс. этанола в присутствии 0,5 г 5% Pd/C в течение 8 ч. Катализатор отделяли фильтрованием, фильтрат пропускали через слой целита (545) для отделения коллоидного угля, упаривали. Из остатка хроматографией на колонке с силикагелем «Силперл» при элюировании смесью гексан – этилацетат, 3 : 2, выделили 0,5 г маннозида (X), R<sub>f</sub> 0,57, и 0,179 г (выход 23%) дисахарида (XVIII), R<sub>f</sub> 0,27 (бензол – ацетон, 4 : 1). Спектр <sup>1</sup>H-ЯМР: 1,16 (д, 3Н, J<sub>5,6</sub> 6, Н-6, Par), 1,41 (к, 1Н, J<sub>2,3a</sub> = J<sub>3,4</sub> = J<sub>3a,3e</sub> = 11,5, Н-3a, Par), 2,03 (дт, 1Н, J<sub>2,3e</sub> = J<sub>3e,4</sub> = 4,5, J<sub>3e,3a</sub> 11,5, Н-3e, Par), 3,14 (ддд, 1Н, J<sub>3a,4</sub> 11, J<sub>3e,4</sub> 4,5, J<sub>4,5</sub> 9, Н-4, Par), 3,45 (м, 1Н, Н-2, Par), 3,51 (дд, 1Н, J<sub>4,5</sub> 9, J<sub>5,6</sub> 6, Н-5, Par), 3,72 (м, 4Н, ОСН<sub>2</sub>СН<sub>2</sub>NH), 4,3 (ддд, 1Н, J<sub>5,6b</sub> 4,5, J<sub>5,6a</sub> 3, J<sub>4,5</sub> 10, Н-5, Man), 4,48 (м, 2Н, Н-3, Н-6b, Man), 4,66 (дд, 1Н, J<sub>5,6a</sub> 3, J<sub>6a,6b</sub> 12, Н-6a, Man), 4,82 (д, 1Н, J<sub>1,2</sub> 3,5, Н-1, Par), 5,08 (д, 1Н, J<sub>1,2</sub> 1,7, Н-1, Man), 5,51 (дд, 1Н, J<sub>1,2</sub> 1,7, J<sub>2,3</sub> 3,5, Н-2, Man), 5,93 (дд, 1Н, J<sub>3,4</sub> = J<sub>4,5</sub> = 10, Н-4, Man), 6,93 (ус, 1Н, NH), 7,36–8,1 (м, 15Н, 3С<sub>6</sub>Н<sub>5</sub>).

(2-Акриламидоэтил)-3-О-(3,6-дидезокси-α-D-рибо-гексопиранозид)-α-D-маннопиранозид (XIX). К раствору 0,17 г дисахарида (XVIII) в 2 мл смеси метанол – вода, 2 : 1, добавляли 0,5 г дауэкса 1×8 (ОН<sup>-</sup>-форма), смесь перемешивали 2 ч при 20°С. По данным ТСХ (бутанол – этанол – пиридин – уксусная кислота – вода, 10 : 100 : 10 : 3 : 10), удаление защитных групп прошло полностью (отсутствие поглощения в УФ, положительная реакция с вингидрином). Анионит отделяли фильтрованием, смолу промывали метанолом, фильтрат упаривали, получили 0,065 г защищенного дисахарида, который сразу вводили в акрилоилрование.

К 0,065 г дисахарида со свободной аминогруппой в 1,5 мл смеси метанол – вода, 4 : 1, прибавляли 0,2 г дауэкса 1×8 (НСО<sub>3</sub><sup>-</sup>-форма) и 20 мкл акрилоилхлорида. Смесь перемешивали 2 ч при 20°С, контролируя ход реакции ТСХ (хлороформ – метанол, 4 : 1), затем отфильтровывали анионит, промывали его метанолом, фильтрат упаривали, остаток хроматографировали на силикагеле, элюируя в градиенте этанола (0–35%) в хлороформе, выделяли компонент с R<sub>f</sub> 0,74, проявляющийся реагентами на двойную связь и амидную группировку. Дисахарид (XIX) растворяли в воде, фильтровали через слой целита (545), упаривали до небольшого объема и лиофилизировали, получили 0,036 г дисахарида (XIX) в виде аморфного порошка, [α]<sub>D</sub><sup>20</sup> +89,5° (с 0,25, вода), [α]<sub>D</sub><sup>22</sup> +126° (с 0,5, MeOH). Спектр <sup>13</sup>C-ЯМР см. табл. 2.

(2-Трифторацетамидоэтил) - 2,4,6-три-О-бензоил-3-О-(3,6-дидезокси-2,4-ди-О-п-нитробензоил-α-D-ксило-гексопиранозил)-α-D-маннопиранозид (XX). Исходя из 0,335 г (0,725 ммоль) метил-3,6-дидезокси-2,4-ди-О-(п-нитробензоил)-α-D-ксило-гексопиранозид получили гликозидбромид как описано в работе [1]. Полученный бромид растворяли в безводном дихлорметане и добавляли к смеси 0,305 г (0,485 ммоль) маннозида (X) и 0,185 г (0,725 ммоль) Hg(CN)<sub>2</sub> в ацетонитриле. Смесь перемешивали 16 ч при 20°С и обрабатывали как при получении гликозида (I). Хроматографией на силикагеле при элюировании в градиенте этилацетата (0–25%) в бензоле выделили 0,3 г (выход 63%) дисахарида (XX), R<sub>f</sub> 0,47 (толуол – этилацетат, 4 : 1), [α]<sub>D</sub><sup>20</sup> +78,3° (с 1, СНСl<sub>3</sub>). Спектр <sup>1</sup>H-ЯМР: 1,06 (д, 3Н, J<sub>5,6</sub> 6,5, Н-6, Abe), 1,96–2,08 (м, 1Н, Н-3a, Abe), 2,25 (ддд, 1Н, J<sub>3a,3e</sub> 12, J<sub>2,3e</sub> = J<sub>3e,4</sub> = 2,5, Н-3e, Abe), 3,58–3,74; 3,82–3,9 (м, 4Н, ОСН<sub>2</sub>СН<sub>2</sub>NH), 4,15 (ддд, 1Н, J<sub>4,5</sub> 9, J<sub>5,6a</sub> 3, J<sub>5,6b</sub> 4,5, Н-5, Man), 4,26 (ддд, 1Н, J<sub>5,6</sub> 6,5, J<sub>4,5</sub> 1, Н-5, Abe) – сигнал, перекрывающийся с сигналом при 4,3 (дд, 1Н, J<sub>5,6b</sub> 4,5, J<sub>6a,6b</sub> 11,5, Н-6b, Man), 4,46 (дд, 1Н, J<sub>5,6a</sub> 3, J<sub>6a,6b</sub> 11,5, Н-6a, Man), 4,52 (дд, 1Н, J<sub>2,3</sub> 3, J<sub>3,4</sub> 9, Н-3, Man), 5,03 (д, 1Н, J<sub>1,2</sub> 1,7, Н-1, Man), 5,12 (ддд, 1Н, J<sub>2,3a</sub> 12, J<sub>1,2</sub> 3,5, Н-2, Abe), 5,18 (м, 1Н, Н-4, Abe), 5,33 (д, 1Н, J<sub>1,2</sub> 3,5, Н-1, Abe), 5,53 (дд, 1Н, J<sub>1,2</sub> 1,7, J<sub>2,3</sub> 3, Н-2, Man), 5,83 (дд, 1Н, J<sub>4,3</sub> = J<sub>4,5</sub> = 9, Н-4, Man), 7,04 (ус, 1Н, NH), 7,1–8,3 (м, 23Н, 3С<sub>6</sub>Н<sub>5</sub>CO, 2NO<sub>2</sub>С<sub>6</sub>Н<sub>4</sub>CO).

(2-Акриламидоэтил) - 3-О-(3,6-дидезокси-α-D-ксило-гексопиранозил)-α-D-маннопиранозид (XXI). Аналогично получению (XIX) исходя из 0,072 г защищенного дисахарида (XX) после удаления защитных групп и акрилоилрования получили 0,015 г дисахарида (XXI), содержащего двойную связь и амидную группировку (данные специфического проявления при ТСХ), [α]<sub>D</sub><sup>22</sup> +60,8° (с 1, MeOH). Спектр <sup>13</sup>C-ЯМР см. табл. 2.

Метил-3-дезоксидеокси-6-О-тозил-α-D-маннопиранозид (XXIII). 2,9 г бензильденевого производного (XXII) гидрировали в 20 мл абс. этанола в присутствии 5% Pd/C (16 ч при 20°С), контролируя ход реакции ТСХ (хлороформ – этанол, 1 : 1). Катализатор отделяли фильтрованием, фильтрат упаривали, остаток хроматографировали на силикагеле при элюировании в градиенте этанола (0–25%) в бензоле, выделили 1,4 г (выход 73%) метил-3-дезоксидеокси-α-D-маннопиранозид, т. пл. 123–125°С, [α]<sub>D</sub><sup>20</sup> +130,4° (с 1, MeOH), R<sub>f</sub> 0,37. Лит. данные [24]: т. пл. 120–124°С.

К раствору 0,1 г (0,56 ммоль) метил-3-дезоксидеокси-α-D-маннопиранозид в 2 мл абс. пиридина при охлаждении и интенсивном перемешивании добавляли 0,13 г (0,68 ммоль) свежеперекристаллизованного п-толуолсульфохлаорида. Смесь выдерживали 24 ч при 20°С, контролируя ход реакции ТСХ (хлороформ – этанол, 95 : 5). После исчезновения исходного добавляли 1 мл воды для разложения избытка п-толуолсульфохлаорида, смесь экстрагировали хлороформом, органический слой промывали водой, сушили и упаривали, остаток (0,162 г) хроматографировали на сили-

кагеле при элюировании в градиенте этанола (0–10%) в бензоле, выделили 0,117 г (выход 63%) тозилата (XXIII),  $[\alpha]_D^{20} +59,3^\circ$  (с 1,  $\text{CHCl}_3$ ).

Метил-3,6-дидезокси-2,4-ди-*O*-(*n*-нитробензоил)- $\alpha$ -*D*-арабино-гексопиранозид (XXV). Восстановление 6-тозилата (XXIII) алюмогидридом лития в смеси бензол–эфир, 1:1, привело к метил- $\alpha$ -тивелозиду (XXIV), т. пл.  $85^\circ\text{C}$ ;  $[\alpha]_D^{20} +120^\circ$  (с 1,  $\text{CHCl}_3$ ). При его последующем ацилировании *n*-нитробензоилхлоридом в пиридине получили ди(*n*-нитробензоат) (XXV),  $[\alpha]_D^{20} -56,4^\circ$  (с 1,  $\text{CHCl}_3$ ). Лит. данные [25]:  $[\alpha]_D^{20} -59^\circ$  (с 1,  $\text{CHCl}_3$ ).

Аллил-2,4,6-три-*O*-ацетил-3-*O*-(3,6-дидезокси-2,4-ди-*O*-*n*-нитробензоил)- $\alpha$ -*D*-арабино-гексопиранозид (XXVI). Раствор 0,3 г (0,54 ммоль) ди(*n*-нитробензоата) (XXV) в 15 мл абс. дихлорметана насыщали сухим НВг при  $-10^\circ\text{C}$  и выдерживали еще 2 ч при  $-10^\circ\text{C}$ ; по данным ТСХ (толуол–этилацетат, 4:1), исходное с  $R_f$  0,72 исчезло и появился гликозилбромид с  $R_f$  0,86. Смесь упарили, остаток упарили с абс. дихлорметаном, сушили в вакууме масляного насоса и сразу использовали в реакции гликозилрования. Полученный гликозилбромид растворили в 1 мл абс. дихлорметана и при перемешивании добавляли по каплям к 0,15 г (0,44 ммоль) аллил-2,4,6-три-*O*-ацетил- $\alpha$ -*D*-маннопиранозид и 0,165 г (0,65 ммоль)  $\text{Hg}(\text{CN})_2$  в 4 мл абс. ацетонитрида в течение 10–15 мин в атмосфере аргона. Через 16 ч реакционную смесь обрабатывали как в случае получения (I), остаток хроматографировали на силикагеле при элюировании в градиенте эфира (0–30%) в бензоле, выделили 0,223 г (выход 66,5%) дисахаряда (XXVI),  $[\alpha]_D^{20} -18^\circ$  (с 2,  $\text{CHCl}_3$ ),  $R_f$  0,76 и 0,098 г (выход 29,3%)  $\beta$ -аномера (XXVII),  $[\alpha]_D^{20} -45,7^\circ$  (с 2,8;  $\text{CHCl}_3$ ),  $R_f$  0,55. Спектр  $^1\text{H}$ -ЯМР дисахаряда (XXVI): 1,3 (д, 3H,  $J_{5,6}$  6,5, H-6, Tuvv), 2,15; 2,23; 2,26 (3с, 9H, 3AcO), 4,33 (к, 1H,  $J_{2,3}$  3,5,  $J_{3,4}$  9,5, H-3, Man), 8,2–8,36 (м, 8H,  $2\text{NO}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{CO}$ ).

Аллил-3-*O*-(3,6-дидезокси- $\alpha$ -*D*-арабино-гексопиранозил)- $\alpha$ -*D*-маннопиранозид (XXVIII). К раствору 0,223 г (0,64 ммоль) защищенного дисахаряда (XXVI) в 10 мл абс. метанола добавляли 0,22 г окиси бария и кипятили 1,5 ч, затем реакционную смесь нейтрализовали, пропуская  $\text{CO}_2$ , центрифугировали осадок. Супернатант упаривали с небольшим количеством силикагеля и наносили на колонку с силикагелем, заполненную в хлороформе, элюировали в градиенте этанола (0–50%) в хлороформе, выделили 0,098 г (выход 97%) дисахаряда (XXVIII), т. пл.  $170\text{--}172^\circ\text{C}$  (из абс. этанола–абс. эфира),  $[\alpha]_D^{20} +108^\circ$  (с 1, вода),  $R_f$  0,4 (хлороформ–метанол, 7:3). Спектр  $^{13}\text{C}$ -ЯМР см. табл. 2.

Аллил-3-*O*-(3,6-дидезокси- $\beta$ -*D*-арабино-гексопиранозил)- $\alpha$ -*D*-маннопиранозид (XXIX). К раствору 0,098 г (0,28 ммоль) защищенного дисахаряда (XXVII) в 5 мл абс. метанола добавляли 0,1 г окиси бария и кипятили 1 ч, затем реакционную смесь обрабатывали как описано выше, хроматографией выделили 42 мг (выход 96%) дисахаряда (XXIX),  $[\alpha]_D^{20} +15,7^\circ$  (с 1,4, MeOH),  $R_f$  0,63 (хлороформ–метанол, 7:3). Спектр  $^1\text{H}$ -ЯМР ( $\text{D}_2\text{O}$ ): 1,13 (д, 3H,  $J_{5,6}$  6, H-6, Tuvv), 1,54 (ддд, 1H,  $J_{2,3a}$  3,  $J_{3a,4}$  11,  $J_{3e,3a}$  13, H-3, Tuvv), 3,38 (дд, 1H,  $J_{5,6a}$  6,5,  $J_{6a,6b}$  11,5, H-6a, Man), 3,48 (дд, 1H,  $J_{5,6b}$  4,  $J_{6a,6b}$  11,5, H-6b, Man), 3,82 (дд, 1H,  $J_{2,3}$  3,  $J_{3,4}$  9, H-3, Man), 3,95 (дд, 1H,  $J_{1,2}$  1,8,  $J_{2,3}$  3, H-2, Man), 4,05–4,12 (м, 2H,  $\text{OCH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$ ), 4,60 (д, 1H,  $J_{1,2}$  0,7, H-1, Tuvv), 4,78 (д, 1H,  $J_{1,2}$  1,8, H-1, Man), 5,1 (м, 2H,  $\text{OCH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$ ), 5,82 (м, 1H,  $\text{OCH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$ ). Спектр  $^{13}\text{C}$ -ЯМР см. табл. 2.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Chernyak A. Ya., Levinson A. B., Dmitriev V. A., Kochetkov N. K. // Carbohydr. Res. 1984. V. 128. № 2. P. 269–282.
2. Покровский В. В., Трегуб А. В., Тендегник Ю. Я., Покровский В. И., Кочетков Н. К., Черняк А. Я., Левинский А. Б. // Иммунология. 1986. № 1. С. 46–50; н цитируемые там ссылки.
3. Тендегник Ю. Я., Овчарова Н. М., Покровский В. И., Грудкова М., Мали Й., Черняк А. Я., Левинский А. Б., Кочетков Н. К. // Иммунология. 1987. № 1. С. 80–82.
4. El Sadek M. M., Warren C. D., Jeanloz R. W. // Carbohydr. Res. 1984. V. 131. № 1. P. 166–174.
5. Kosma P., Grass J., Korosec T., Schulz G., Unger F. M. // Abstracts of XIIIth Int. Carbohydr. Symp., Ithaca, N. Y., U. S. A., 10–15, August, 1986. P. 53 (A44).
6. Бовин Н. В., Иванова И. А., Хорлин А. Я. // Биоорганич. химия. 1985. Т. 11. № 5. С. 662–670.
7. Weigel P. H., Schnaar R. L., Roseman S., Lee Y. C. // Meth. Enzymol. 1982. V. 83. P. 294–299.
8. Buckle F. J., Hear R., Sanders B. C. // J. Chem. Soc. 1949. № 4. P. 912–916.
9. Copeland C., Stick R. V. // Aust. J. Chem. 1978. V. 31. № 6. P. 1371–1374.
10. Buchanan J. G., Chancon-Fuertes M. E., Edgar A. R., Moorhouse S. J., Rawson D. I., Wighman R. H. // Tetrahedron Lett. 1980. № 21. P. 1793–1796.
11. Abbas S. A., Haincs A. H. // Carbohydr. Res. 1975. V. 39. № 2. P. 358–363.
12. Bayramova N. E., Ovchinnikov M. V., Backinovskiy L. V., Kochetkov N. K. // Carbohydr. Res. 1983. V. 124. № 1. P. c8–c11.
13. Lindberg A. A., Le Minor L. // Meth. Microbiol. 1984. V. 15. P. 1–141.
14. Classon B., Garegg P. J., Samuelsson B. // Can. J. Chem. 1981. V. 59. № 2. P. 339–

- 343; Garegg P. J., Johansson R., Ortega C., Samuelsson B. // J. Chem. Soc. Perkin Trans. I. 1982. № 3. P. 681-683.
15. Burger P. J., Nashed M. A., Anderson L. // Carbohydr. Res. 1983. V. 119. P. 221-230.
16. Czerniecki S., Georgoulis C., Provelenghiou C. // Tetrahedron Lett. 1976. № 39. P. 3535-3536.
17. Garegg P. J., Norberg T. // J. Chem. Perkin Trans. I. 1982. № 12. P. 2973-2982.
18. Garegg P. J., Hultberg H., Norberg T. // Carbohydr. Res. 1981. V. 96. № 1. P. 59-67.
19. Koto Sh., Morishima N., Kusuhara Ch., Sekido Sh., Yoshita T., Zen Sh. // Bull. Chem. Soc. Japan. 1982. V. 55. № 9. P. 2995-2999.
20. Воробьева О. И., Дунаева К. М., Ипполитова Е. А., Тамм Н. С. // Практикум по неорганической химии. Изд. МГУ (2-е изд.), 1984. С. 226.
21. Roseman S., Ludwig J. // J. Amer. Chem. Soc. 1954. V. 76. № 1. P. 301-302.
22. Покровский В. И., Тендегник Ю. Я., Покровский В. В., Черняк А. Я., Левинский А. Б., Дмитриев Б. А., Кочетков Н. К. // Журн. микробиол., эпидемиол. и иммунобиол. 1984. № 11. С. 69-72.
23. Prins D. A. // J. Amer. Chem. Soc. 1948. V. 70. № 11. P. 3955-3957.
24. Fouquey C., Polonsky J., Lederer E. // Bull. Soc. chim. France. 1959. № 6. P. 803-810.
25. Ekborg G., Garegg P. J., Gotthammar B. // Acta chem. scand. 1975. V. B29. № 7. P. 765-771.
26. Шашков А. С. // Биоорган. химия. 1983. Т. 9. № 2. С. 246-253.
27. Mortier du C., Lederkremer de R. M. // J. Carbohydr. Chem. 1984. V. 3. № 2. P. 219-228.
28. Шашков А. С., Усов А. И., Книрель Ю. А., Дмитриев Б. А., Кочетков Н. К. // Биоорган. химия. 1981. Т. 7. № 9. С. 1364-1371.

Поступила в редакцию  
2.II.1988

**SYNTHESIS OF DETERMINANT DISACCHARIDES  
OF THE *SALMONELLA* O-ANTIGENS (SEROLOGICAL GROUPS A, B,  
AND D<sub>1</sub>) IN THE FORM OF GLYCOSIDES SUITABLE  
FOR CONVERSION INTO ARTIFICIAL ANTIGENS  
VIA COPOLYMERISATION**

CHERNYAK A. YA., LEVINSKY A. B., KOCHETKOV N. K.

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

The synthesis of 3-O-( $\alpha$ -paratoyl)-, 3-O-( $\alpha$ -abequosyl)-, and 3-O-( $\alpha$ -tyvelosyl)- $\alpha$ -D-mannopyranoses, group-specific disaccharides fragments of the *Salmonella* O-specific polysaccharides (serological groups A, B, and D<sub>1</sub>) is described. Disaccharides were prepared in the form of allyl and 2-acrylamidoethyl glycosides suitable for conversion into artificial antigens via copolymerisation.