



Данные спектров  $^{13}\text{C}$ -ЯМР ( $\omega$ -трифторацетидамоалкил)рамнозидов ( $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$ , м.д.) \*

Соединение	C1 ( $J_{\text{C}_1, \text{H}_1}$ , Гц)	C2	C3	C4	C5	C6	OCH <sub>2</sub>	CH <sub>2</sub> N	OCH <sub>2</sub> Ph
(III)	97,7	69,7	69,2	71,0	67,0	17,4	65,9	39,6	—
(VII)	97,35	72,4	68,3	74,0	66,65	17,4	65,6	39,6	—
(XIX)	101,4 (156)	72,9 **	75,4	82,3	72,7 **	18,3	68,1	41,0	76,0
(XX)	99,9 (156,2)	71,4 **	74,5	81,6	71,35 **	18,1	69,5	39,9	75,2
(XXIX)	101,7 (156,2)	78,3	74,1	82,0	72,0	17,9	67,7	40,4	75,2; 75,3
(XXXII)	101,8	78,4	74,2	82,4	71,7	18,2	69,7	40,0	75,1; 75,1

\* Спектры соединений (XIX) и (XX) сняты в  $\text{CD}_3\text{OD}$ . Химические сдвиги:  $\text{COCH}_3$  — 20,6—21,0;  $\text{COC}_2\text{H}_5$  — 128,5—138,5;  $\text{OCH}_2\text{C}_6\text{H}_5$  — 128,4—137,3;  $(\text{CH}_2)_4$  — 25,6—29,4 м.д.; сигналы  $\text{NCOCF}_7$ -группы проявляются в спектрах в виде кватрето, центрированных при 115,9 м.д. ( $\text{CF}_2$ ) с  $J_{\text{C}, \text{F}}$  37,01 и 287,6 Гц и 157,6 (CO).

\*\* Отнесение может быть обратным.

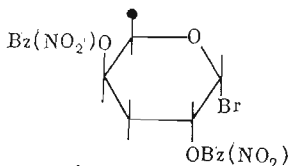
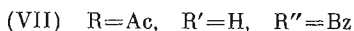
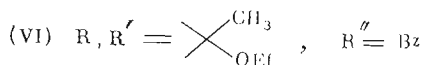
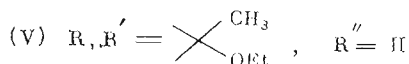
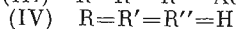
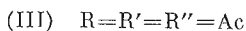
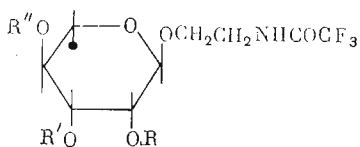
сыворотка оказалась пригодной для идентификации сальмонелл серогрупп  $\text{C}_2$  и  $\text{C}_3$  методом иммунофлуоресценции [8].

Для выяснения роли конфигурации рамнозидной связи в иммунохимии  $\text{O}$ -фактора 8 мы осуществили синтез абеквозил-( $\alpha 1 \rightarrow 3$ )-рамнозидов, аномерных по остатку рамнозы, в форме, удобной для последующего превращения в высокомолекулярный сополимер. В качестве агликона была использована 2-трифторацетидамоэтильная группа, легко превращаемая в 2-акриламидамоэтильную, последняя удобна для сополимеризации с акриламидом [3, 9].

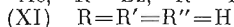
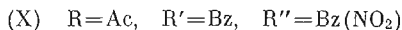
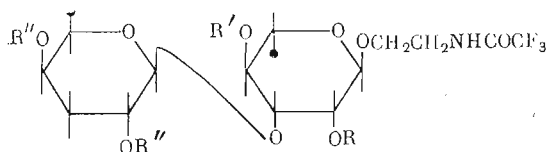
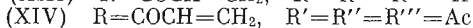
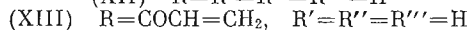
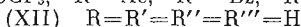
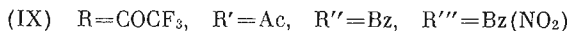
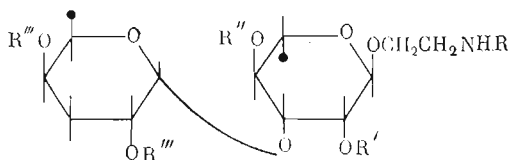
В синтезе 3- $\text{O}$ -( $\alpha$ -абеквозил)- $\alpha$ - $L$ -рамнозида (XIII) для освобождения  $\text{HO}$ -группы в положении 3 рамнозида было использовано избирательное раскрытие 2,3-ортоэфирной группировки в мягких кислотных условиях. Конденсация ацетобромрамнозы и 2-трифторацетидамоэтанола в ацетонитриле в присутствии цианида ртути с выходом 76% приводит к (2-трифторацетидамоэтил)-2,3,4-три- $\text{O}$ -ацетил- $\alpha$ - $L$ -рамнопиранозиду (III). Строение рамнозида (III) следует из данных спектра  $^{13}\text{C}$ -ЯМР (табл. 1). При дезацетилировании триацетата (III) действием метилата натрия получают свободный (2-трифторацетидамоэтил)- $\alpha$ - $L$ -рамнопиранозид (IV). Кипячением с триэтилортоацетатом в ацетонитриле в присутствии  $n$ -толуолсульфокислоты рамнозид (IV) превращают в 2,3- $\text{O}$ -этилортоацетат (V), который без выделения обрабатывают бензоилхлоридом в пиридине\*. Раскрытие ортоэфирной группировки в полученном 4- $\text{O}$ -бензоил-2,3- $\text{O}$ -этилортоацетил- $\alpha$ - $L$ -рамнопиранозиде (VI) 80% уксусной кислотой приводит к соединению (VII) со свободной экваториальной  $\text{HO}$ -группой при  $\text{C}_3$ . Строение 4-бензоата (VII) подтверждают данные спектров  $^1\text{H}$ - и  $^{13}\text{C}$ -ЯМР (табл. 1). В частности, в спектре  $^1\text{H}$ -ЯМР сигнал  $\text{H}_3$  находится в сильнополюсной области ( $\delta$  4,15 м. д.).

Гликозилирование рамнозида (VII) действием 3,6-дидезоксип-2,4-ди- $\text{O}$ -( $n$ -нитробензоил)- $\alpha$ - $D$ -ксило-гексопиранозилбромидом (VIII) [10] в дихлорметане в присутствии цианида ртути под аргоном приводит к смеси  $\alpha$ - и  $\beta$ -связанных дисахаридов (IX) и (X), выделенных хроматографией на силикагеле с выходами 58 и 19% соответственно. Строение изомерных дисахаридов следовало из данных спектров  $^1\text{H}$ - и  $^{13}\text{C}$ -ЯМР. Небольшая величина  $\text{KCCB}$  ( $J_{\text{H}_1, \text{H}_2}$  3,25 Гц) в спектре  $^1\text{H}$ -ЯМР соединения (IX) указывает на  $\alpha$ -конфигурацию абеквозидной связи. В спектре  $^1\text{H}$ -ЯМР изомерного дисахарида (X) величина  $\text{KCCB}$   $J_{\text{H}_1, \text{H}_2}$  7,9 Гц согласуется с  $\beta$ -конфигурацией межгликозидной связи. Кроме того, сигнал аномерного  $\text{C}$ -атома остатка абеквозы в спектре  $^{13}\text{C}$ -ЯМР дезацелированного дисахарида (XI) расположен при 107,8 м. д., что явно указывает на  $\beta$ -конфигурацию абеквозидной связи.

\* Применено бензоилирование 4-ОН-группы, так как, по данным работы [8], ацетилирование 2,3- $\text{O}$ -этилортоацетил- $\alpha$ - $L$ -рамнопиранозидом с последующим кислотным гидролизом сопровождается миграцией ацетильной группы и приводит к 2,3-ди- $\text{O}$ -ацетату.



(VIII)



При удалении O-ацильных защитных групп в соединении (IX) каталитическим количеством метилата натрия в метаноле обнаружилось, что 4-O-бензоильная группа в остатке рамнозы сохранялась (данные спектра  $^{13}C$ -ЯМР) в отличие от соединения (X), в котором в этих условиях O-ацильные группы удалялись полностью (данные спектра  $^{13}C$ -ЯМР продукта омыления (XI) (табл. 2)). В связи с этим для O-дезацелирования соединения (IX) было применено кипячение с оксидом бария в метаноле; при такой обработке происходило также и полное удаление N-трифтор-ацетильной группы.

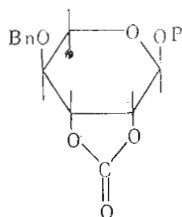
(2-Аминоэтил)гликозид (XII) был выделен хроматографией на сефадексе LH-20 и затем подвергнут акрилоилрованию действием акрилового ангидрида в метаноле [9]. По данным ТСХ, N-акрилоилрование происходило полностью, но при попытках выделения продукта реакции (XIII) хроматографией на силикагеле выход не превышал 20%. В связи с этим

Данные спектров  $^{13}\text{C}$ -ЯМР 3-О-(3,6-дидезокси-*D*-ксило-гексопиранозил)раминозидов и сополимеров на их основе ( $\text{D}_2\text{O}$ , б, м.д.) \*

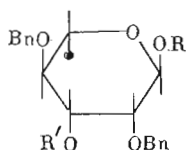
Соединение	Моносахаридный остаток	C1 ( $^1J_{\text{C1, H1}}$ , Гц)	C2	C3	C4	C5	C6	OCH <sub>2</sub>	CH <sub>2</sub> N
(XI)	Abe	107,8 (161,1)	67,1	38,4	71,5	75,5	17,1	66,5	40,75
	Rha	100,8 (170,9)	70,1	81,5	72,6	69,6	18,2		
(XII)	Abe	97,65	64,7	35,6	70,0	67,7	16,6	65,1	40,6
	Rha	101,4	68,9	78,3	72,0	70,3	18,2		
(XIII)	Abe	96,65 (168,5)	64,3	34,2	69,9	67,8	16,4	67,1	40,3
	Rha	100,7 (170,9)	68,4	77,2	71,7	69,6	18,0		
(XXXVII)	Abe	96,1 (168,5)	64,2	34,0	69,5	67,65	16,3	68,9	40,3
	Rha	100,85 (161)	68,5	78,65	71,5	73,2	17,9		
(XXXVIII)	Abe	96,75	64,35	34,25	69,6	67,8	16,6	67,0	40,1
	Rha	100,7	68,4	77,3	71,8	69,9	18,1		
(XXXIX)	Abe	97,0 (168,5)	64,75	34,75	70,0	68,3	16,8	69,3	40,8
	Rha	101,4 (158,7)	69,1	79,6	72,2	73,8	18,6		

\* Спектр соединения (XII) снят в  $\text{CD}_3\text{OD}$ . Химические сдвиги:  $\text{CH}=\text{CH}_2$  — 128,3—128,4;  $\text{CH}=\text{CH}_2$  — 131,1—131,4;  $\text{COCH}=\text{CH}_2$  — 169,3—171,3;  $\text{CONH}_2$  — 180,6—180,95;  $\text{CH}_2\text{N}$  — 42,7—44,1;  $\text{CHCH}_2$  — 35,5—36,95.

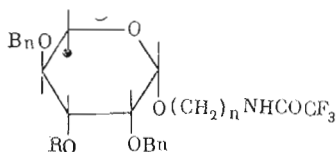
реакционную смесь после акрилоилирования подвергали ацетилированию, перацетат (XIV) выделяли хроматографией на силикагеле, после чего дезацетилировали метилатом натрия и хроматографией на силикагеле выделили (2-акриламидоэтил)гликозид (XIII) с выходом 60%. Со строением гликозида (XIII), представляющего собой один из изомерных углеводных мономеров для сополимеризации, согласуются данные спектра  $^{13}\text{C}$ -ЯМР (табл. 2).



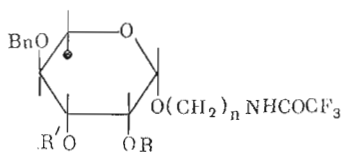
(XV) R = Me  
(XVI) R = Ac



(XXV) R = Me, R' = H  
(XXVI) R = R' = Ac



(XXVII) R = Ac, n = 2  
(XXIX) R = H, n = 2  
(XXX) R = Ac, n = 6  
(XXXII) R = H, n = 6



(XVII) R, R' = C=O, n = 2

(XVIII) R, R' = C=O, n = 6

(XIX) R = R' = H, n = 2

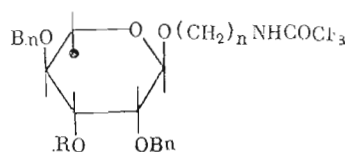
(XX) R = R' = H, n = 6

(XXI) R = Ac, R' = H, n = 6

(XXII) R = H, R' = Ac, n = 6

(XXIII) R = Bz, R' = H, n = 6

(XXIV) R = H, R' = Bz, n = 6



(XXVIII) R = Ac, n = 2  
(XXXI) R = Ac, n = 6

В синтезе изомерного углеводного мономера 3-О-( $\alpha$ -абеквозил)- $\beta$ -*L*-рамнопиранозида (XXXVII) (см. ниже) для получения  $\beta$ -(1,2-*цис*)-*L*-рамнозидной связи испробованы два варианта несоучаствующих защитных групп в положении 2: 2,3-О-циклокарбонильная [11] и 2-О-бензильная группа [12]. Реакция метил-4-О-бензил- $\alpha$ -*L*-рамнопиранозида [13] с этилхлорформиатом в смеси диоксан — бензол в присутствии триэтиламина приводила к 2,3-О-циклокарбонату (XV). При ацетолизе метилгликозида (XV) с высоким выходом был получен кристаллический 1-ацетат (XVI) ( $\alpha$ -аномер). Полученный при обработке ацетата (XVI) бромистым водородом в дихлорметане гликозилбромид был использован для гликозилирования  $\omega$ -трифторацетидаоалканолов в присутствии карбоната серебра и молекулярных сит 3 Å. Гликозилирование 2-трифторацетидадоэтанолола приводит к преимущественному образованию  $\beta$ -гликозида с высоким выходом (кристаллический образец (XVII), по данным спектра  $^1\text{H}$ -ЯМР, содержит до 10%  $\alpha$ -аномера). При гликозилировании 6-трифторацетидадогексанолола [14] получают исключительно  $\beta$ -аномер (XVIII) с выходом 80%.

Омыление рамнозида (XVIII) действием метилата натрия приводит к (6-трифторацетидадогексил)-4-О-бензил- $\beta$ -*L*-рамнопиранозиду (XX), а при омылении смеси (2-трифторацетидадоэтил)-4-О-бензил-2,3-О-циклокарбонил- $\alpha,\beta$ -*L*-рамнопиранозидов (XVII) ( $\alpha/\beta$ , 8:1) чистый  $\beta$ -аномер (XIX) удается получить дробной кристаллизацией.  $\beta$ -Конфигурацию рамнозидов (XIX) и (XX) (а следовательно, и полностью защищенных рамнозидов (XVII) и (XVIII)) подтверждают значения КССВ  $J_{\text{сн,н}}$  156,2 Гц.

Таким образом, использование 2,3-О-циклокарбонильной защитной группы позволяет получить  $\beta$ -*L*-рамнозиды  $\omega$ -трифторацетидаоалканолов с высоким выходом. Однако последующие попытки избирательного введения защитных групп привели к смеси региоизомеров, не поддающихся разделению. Так, обработка  $\beta$ -*L*-рамнозида (XX) триметилортоацетатом в бензоле в присутствии *n*-толуолсульфокислоты с последующим мягким кислотным гидролизом привела к хроматографически однородной смеси 2- и 3-ацетатов (XXI) и (XXII) в соотношении  $\sim 3:1$  (данные спектра  $^1\text{H}$ -ЯМР). При попытке избирательного 2-О-бензоилирования рамнозида (XX) действием бензоилцианида в присутствии триэтиламина [15] также образуется не поддающаяся разделению смесь 2- и 3-бензоатов (XXIII) и (XXIV) в соотношении  $\sim 2:1$  (данные спектра  $^1\text{H}$ -ЯМР).

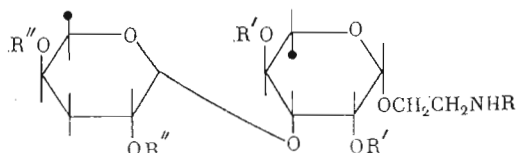
Учитывая полученные результаты, мы решили использовать для создания  $\beta$ -*L*-рамнозидной связи 2-О-бензильное производное рамнозы (с фиксированной защитной группой в положении 4). Ацетолизом метил-2,4-ди-О-бензил- $\alpha$ -*L*-рамнопиранозида (XXV) [16] при 0° С с выходом 90% получен 1,3-диацетат (XXVI), со структурой которого согласуются данные спектра  $^{13}\text{C}$ -ЯМР. Действием бромистого водорода в дихлорметане диацетат (XXVI) превращали в гликозилбромид, который сразу использовали для гликозилирования  $\omega$ -трифторацетидаоалканолов в системе малополярный растворитель — нерастворимый серебряный катализатор. В качестве растворителей использовали дихлорметан, бензол, толуол и смеси последних, а в качестве катализатора — карбокат серебра [17], силикат серебра [17], тетраборат серебра и цеолит серебра [18] (для приготовления последнего использовали молекулярные сита 3 Å фирмы Merck и 4 Å фирмы Union Carbide).

Гликозилирование 2,4-ди-О-бензильным производным рамнозы протекало менее эффективно, чем гликозилирование 2,3-О-циклокарбонильным производным. Во всех случаях образовались смеси аномеров, наиболее удовлетворительные результаты дало использование карбоната серебра и цеолита серебра (на основе молекулярных сит 4 Å фирмы Union Carbide) в смеси толуол — бензол. Катализ цеолитом серебра (на основе молекулярных сит 3 Å фирмы Merck) в смеси толуол — бензол приводил исключительно к  $\alpha$ -аномеру, а тетраборатом серебра — к смеси аномеров ( $\alpha/\beta = 10$ ) с удовлетворительными выходами. Прямой кристаллизацией из смеси аномерных рамнозидов удалось выделить чистый  $\beta$ -аномер (XXVII)

с выходом 24% (при общем выходе смеси рамнозидов 36–38%),  $\beta$ -аномер (XXX) был выделен с выходом 28%.

Строение аномерных рамнозидов (XXVII), (XXVIII) и (XXX), (XXXI) следует из данных  $^1\text{H}$ - и  $^{13}\text{C}$ -ЯМР-спектров. Так, в спектре  $^{13}\text{C}$ -ЯМР аномера (XXVII) величина  $KCC\bar{3} \ ^1J_{C_1, H_1}$  156,2 Гц служит прямым доказательством  $\beta$ -конфигурации аномерного центра, в спектре смеси аномеров из маточного раствора, полученного при кристаллизации (XXVII), величина  $KCC\bar{B} \ ^1J_{C_1, H_1}$  для изомера (XXVIII) составляет 168,4 Гц ( $\alpha$ -аномер). При  $O$ -деацетилировании соединений (XXVI) и (XXX) метилатом натрия в метаноле получают  $\beta$ - $L$ -рамнозиды (XXIX) и (XXXII) со свободной  $3\text{-OH}$ -группой, что подтверждено сильнополюсным сдвигом сигнала  $H_3$  в спектрах  $^1\text{H}$ -ЯМР по сравнению с положением этого сигнала в спектрах исходных соединений ( $\delta$  4,8 $\rightarrow$ 3,6 м. д.).

При гликозилровании рамнозида (XXIX) абеквозилбромидом (VIII) в дихлорметане в присутствии цианида и бромида ртути и молекулярных сит  $4 \text{ \AA}$  под аргоном с выходом 71% был выделен защищенный  $\alpha$ -связанный дисахарид (XXXIII).  $\alpha$ -Конфигурацию дисахаридной связи в нем подтверждает величина  $KCC\bar{B} \ J_{1', 2'}$  3 Гц для сигнала  $H_{1'}$  в спектре  $^1\text{H}$ -ЯМР. Сигналы аномерных  $C$ -атомов в спектре  $^{13}\text{C}$ -ЯМР дисахарида (XXXIII) имеют  $KCC\bar{B} \ ^1J_{C_1', H_1'}$  173,2 Гц (остаток  $\alpha$ -абеквозы) и  $^1J_{C_1, H_1}$  156,2 Гц (остаток  $\beta$ -рамнозы). Последовательное удаление защитных групп в дисахариде (XXXIII) метилатом натрия в метаноле, гидрогенолизом над  $\text{Pd/C}$  и действием анионита ( $\text{OH}^-$ -форма) в водном метаноле (или 25% водным аммиаком) приводило к аминоэтилгликозиду (XXXVI). Акрилоилирование аминогруппы в гликозиде (XXXVI) действием акрилоилхлорида в метаноле в присутствии анионита ( $\text{HCO}_3^-$ -форма) [3] не вызывает затруднений на стадии выделения продукта реакции (см. выше). Хроматографией на силикагеле с выходом 68% был выделен чистый (2-акриламидоэтил)-3- $O$ -( $\alpha$ -абеквозил)- $\beta$ - $L$ -рамнопиранозид (XXXVII), строение которого подтверждают данные спектра  $^{13}\text{C}$ -ЯМР (табл. 2).



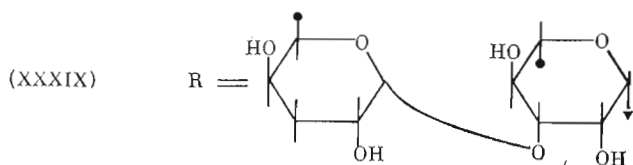
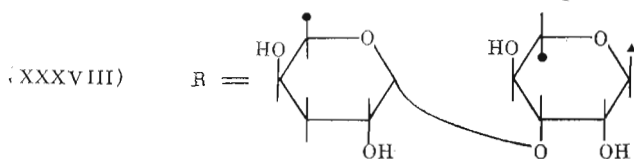
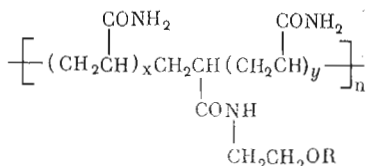
(XXXIII)  $R = \text{COCF}_3$ ,  $R' = \text{Bn}$ ,  $R'' = \text{Bz}(\text{NO}_2)$

(XXXIV)  $R = \text{COCF}_3$ ,  $R' = \text{Bn}$ ,  $R'' = \text{H}$

(XXXV)  $R = \text{COCF}_3$ ,  $R' = R'' = \text{H}$

(XXXVI)  $R = R' = R'' = \text{H}$

(XXXVII)  $R = \text{COCH}=\text{CH}_2$ ,  $R' = R'' = \text{H}$



Для превращения изомерных акриламидоэтилгликозидов (XIII) и (XXXVII) в высокомолекулярные препараты использована сополимеризация с акриламидом в присутствии радикального инициатора. Включение углеводовных мономеров в сополимеры происходило достаточно полно. Сополимеры (XXXVIII) и (XXXIX) были выделены гелем-хроматографией на сефадексе G-50 с выходами более 80%. При варьировании мольного соотношения дисахаридного мономера и акриламида в исходной смеси (1:7, 1:14,5, 1:34 и 1:67) получены сополимеры с тем же соотношением мономеров в полимерной цепи, что отвечает 30, 20, 10 и 5%-ному содержанию углеводовных детерминант в полимере. Содержание углеводов в сополимерах следует из данных спектров  $^{13}\text{C}$ -ЯМР (сравнение интегральных интенсивностей сигналов углеводной части и полиакриламидной линейной цепи, последняя представлена сигналами при 180,6 ( $\text{CONH}_2$ ), 42–45 (CH) и 35–38 м. д. ( $\text{CH}_2$ )) и сравнения величин оптического вращения сополимеров и соответствующих углеводовных мономеров.

Данные о серологической специфичности и активности полученных искусственных антигенов сополимерного типа будут опубликованы отдельно.

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 DC-Alufolien Kieselgel 60F<sub>254</sub> (Merck, ФРГ) с использованием следующих систем растворителей: хлороформ – ацетон, 4:1 (А) и 1:1 (Б), бензол – ацетон, 9:1 (В) и 4:1 (Г), толуол – этилацетат, 4:1 (Д), гептан – этилацетат, 1:1 (Е), этанол – *n*-бутанол – пиридин – уксусная кислота – вода, 100:10:10:3:10 (Ж), хлороформ – метанол, 4:1 (З), бензол – эфир, 4:1 (И) и четыреххлористый углерод – этилацетат, 4:1 (К). Для обнаружения веществ пластинки опрыскивали 25%  $\text{H}_2\text{SO}_4$  и нагревали на электроплитке, амины обнаруживали опрыскиванием 0,3% спиртовым раствором нингидрина с последующим нагреванием, акрилоильные производные детектировали опрыскиванием 1% водно-содовым раствором перманганата калия. Препаративное хроматографическое разделение проводили на колонках с силикагелем L 100/160 мкм (ЧССР). Препаративную ВЭЖХ проводили на колонке (2,5×25 см) с сорбентом «Силасорб-600 (LC)» (10 мкм; ЧССР) с использованием насоса фирмы Gilson, модель 303 (Франция), и дифференциального рефрактометра фирмы Knauer (ФРГ). Спектры  $^1\text{H}$ - и  $^{13}\text{C}$ -ЯМР получены на приборе Bruker WM-250 (ФРГ) с рабочей частотой 250 МГц (протоны) и 62,89 МГц (углерод-13) с внутренним стандартом тетраметилсиланом для растворов в  $\text{CDCl}_3$  и  $\text{CD}_3\text{OD}$  и  $\text{CH}_3\text{OH}$  (δ 50,15 м. д.) – для растворов в  $\text{D}_2\text{O}$ . Температуры плавления определены на микроблоке Кофлера, оптическое вращение – на поляриметре Perkin – Elmer, модель 141 (США). Акриловый ангидрид получен по методике [19]. Для проведения сополимеризации использовали акриламид («ultragrade») фирмы ЛКВ (Швеция).

(2-Трифторацетамидоэтил)-2,3,4-три-*O*-ацетил- $\alpha$ -*L*-рамнопиранозид (III). К смеси 0,587 г (3 ммоль) 2-трифторацетамидоэтанола и 0,760 г (3 ммоль) цианида ртути в 5 мл ацетонитрила прибавляли по каплям раствор 1,06 г (3 ммоль) 2,3,4-три-*O*-ацетил- $\alpha$ -*L*-рамнопиранозилбромида в 5 мл ацетонитрила, содержащего 0,05 мл коллидина, за 30–40 мин при интенсивном перемешивании. Через 16 ч появился продукт реакции с  $R_f$  0,42 (А). Смесь упаривали, разбавляли хлороформом (100 мл), отделяли осадок солей ртути фильтрованием, фильтрат промывали 1 н. раствором KI (3×100 мл), водой (3×100 мл), фильтровали через вату и упаривали. Остаток хроматографировали, элюируя градиентом ацетона (0–17%) в бензоле, выделяли 0,543 г (76,5%) рамнозида (III), т. пл. 70–72°С (эфир – гептан, 2:1),  $[\alpha]_D^{20}$  –38,5° (с 2,  $\text{CHCl}_3$ ). Найдено, %: С 44,86; Н 5,67; F 12,56,  $\text{C}_{16}\text{H}_{22}\text{NO}_9\text{F}_3$ . Вычислено, %: С 44,76; Н 5,17; F 13,27.

(2-Трифторацетамидоэтил)- $\alpha$ -*L*-рамнопиранозид (IV). К раствору 0,5 г (0,83 ммоль) рамнозида (III) в абс. метаноле (4 мл) добавляли 200 мкл 1 М раствора метилата натрия в метаноле. Через 1 ч, по данным ТСХ, исходное исчезло и появился продукт реакции с  $R_f$  0,53 (В). Смесь нейтрализовали катионом КУ-2 ( $\text{H}^+$ ), фильтровали и упаривали, получили 0,256 г (99%) рамнозида (IV), т. пл. 130–132°С (эфир – гептан, 1:1),  $[\alpha]_D^{20}$  –61,5° (с 3,  $\text{CHCl}_3$ ). Найдено, %: С 39,78; Н 5,38; F 17,62,  $\text{C}_{16}\text{H}_{18}\text{NO}_9\text{F}_3$ . Вычислено, %: С 39,61; Н 5,32; F 18,79.

(2-Трифторацетамидоэтил)-2-*O*-ацетил-4-*O*-бензоил- $\alpha$ -*L*-рамнопиранозид (VII). В горячей раствор 2,34 г (78 ммоль) рамнозида (IV) в 37 мл ацетонитрила прибавляли 6 мл триэтилортоацетата и каталитическое количество *n*-толуолсульфокислоты. Смесь перемешивали 2 ч при 90°С до исчезновения исходного. По данным ТСХ, образовался продукт реакции с  $R_f$  0,67 (Д). Смесь нейтрализовали 1,5 мл триэтиламина и упарили. Полученный сиропобразный (2-трифторацетамидоэтил)-2,3-*O*-этилортоацетил- $\alpha$ -*L*-рамнопиранозид (V) (3,17 г) без дополнительной очистки рас-

творяли в 24 мл абс. пиридина и при 0°С и перемешивании медленно добавляли раствор 1,5 мл бензоилхлорида в абс. бензоле (4 мг). Смесь перемешивали 16 ч при 20°С. По данным ТСХ, исходное исчезло и образовался продукт реакции с  $R_f$  0,67 (А). Реакционную смесь выливали в воду со льдом, экстрагировали хлороформом, вытяжки промывали водой, органическую фазу сушили  $MgSO_4$  и упаривали. К полученному (2-трифторацетамидоэтил)-2,3-О-этилортоацетил-4-О-бензоил- $\alpha$ -L-рамнопиранозиду (VI) (4,56 г) добавляли 32 мл уксусной кислоты и 8 мл воды. Смесь выдерживали 16 ч до исчезновения (по данным ТСХ) исходного и появления продукта реакции с  $R_f$  0,45 (А). Реакционную смесь упаривали, остаток упаривали со спиртом и толуолом, полученный сироп хроматографировали, элюируя градиентом ацетона (0–20%) в бензоле. Выделили 2,25 г (60%) рамнозида (VII) в виде хроматографически однородного сиропа,  $[\alpha]_D^{20} -37,6^\circ$  (с 2,  $CHCl_3$ ). Спектр  $^1H$ -ЯМР ( $CDCl_3$ ): 1,28 (д, 3H,  $J_{5,6}$  6,2,  $CH_3$ ), 2,19 (с, 3H, AcO), 2,7 (ус, 1H, HO-3), 3,56–3,65 (м, 4H,  $CH_2CH_2$ ), 3,93 (дк, 1H,  $J_{4,5}$  10,  $J_{5,6}$  6,2, H5), 4,15 (дд, 1H,  $J_{2,3}$  3,5,  $J_{3,4}$  9,7, H3), 4,85 (д, 1H,  $J_{1,2}$  1,7, H1), 5,13 (т, 1H,  $J_{3,4}=J_{4,5}=9,5$ , H4), 5,14 (дд, 1H,  $J_{1,2}$  1,7,  $J_{2,3}$  3,5, H2), 7,01 (ус, 1H, NH), 7,35–8,08 (м, 5H,  $C_6H_5CO$ ).

(2 - Трифторацетамидоэтил)-2-О-ацетил-4-О-бензоил-3-О-(3,6-дидезокси-2,4-ди-О-п-нитробензоил- $\alpha$ - и - $\beta$ -D-ксило-гексопиранозил)- $\alpha$ -L-рамнопиранозиды (IX и X). Через раствор 738 мг (1,45 ммоль) метил-3,6-дидезокси-2,4-ди-О-(п-нитробензоил)- $\alpha$ -D-ксило-гексопиранозид в 10 мл абс. дихлорметана в течение 30 мин пропускали бромистый водород при -10°С, смесь выдерживали 30 мин при -10°С. По данным ТСХ, исходное исчезло и образовался гликозилбромид (VIII) с  $R_f$  0,71 (Е). Смесь быстро упаривали (2 раза) с абс. дихлорметаном (<30°С), остаток сушили в вакууме масляного насоса (5–10 мин) и сразу использовали для гликозилрования.

Раствор бромида (VIII) в 6 мл абс. дихлорметана добавляли под аргоном в течение 10–15 мин при перемешивании к смеси 436 мг (0,97 ммоль) рамнозида (VII) и 366 мг (1,45 ммоль) цианида ртути в абс. дихлорметане (10 мл). Через 16 ч смесь разбавляли 50 мл хлороформа, фильтровали от осадка солей ртути, фильтрат промывали 0,5 М раствором KI (3×100 мл), насыщенным раствором  $NaHCO_3$  (400 мл), водой (100 мл), фильтровали через вату, фильтрат обесцвечивали активированным углем и упаривали. Остаток хроматографировали на колонке Lobar Si60 (40–63 мкм; Merck, ФРГ), элюируя смесью гексан – этилацетат, 1:1; при этом выделили 0,494 г (58%)  $\alpha$ -дисахарида (IX),  $[\alpha]_D^{20} +105^\circ$  (с 2,5,  $CHCl_3$ ),  $R_f$  0,4 (Г). Спектр  $^1H$ -ЯМР ( $CDCl_3$ ): 0,94 (д, 3H,  $J_{5,6}$  6,2, Abe), 1,28 (д, 3H,  $J_{5,6}$  6,1, Rha), 1,58 (с, 3H, AcO), 2,08 (м, 1H, H3e, Abe), 2,23 (ддд, 1H,  $J_{2,3a}$  12,5,  $J_{3e,3a}$  13,6,  $J_{3a,4}$  3, H3a, Abe), 3,55–3,72 (м, 4H,  $CH_2CH_2$ ), 3,90 (дк, 1H,  $J_{4,5}$  9,7,  $J_{5,6}$  6,1, H5, Rha), 3,98 (дк, 1H,  $J_{1,5}$  1,8,  $J_{5,6}$  6,2, H5, Abe), 4,32 (дд, 1H,  $J_{2,3}$  3,  $J_{3,4}$  9,8, H3, Rha), 4,77 (д, 1H,  $J_{1,2}$  1,6, H1, Rha), 5,18–5,26 (м, 2H, H2, H4, Abe), 5,29 (д, 1H,  $J_{1,2}$  3,2, H1, Abe), 5,40 (т, 1H,  $J_{3,4}=J_{4,5}=9,8$ , H4, Rha), 7,02 (ус, 1H, NH), 7,20–8,40 (м, 13H, аром. H).

Кроме того, из смеси выделили 160 мг (19%) изомерного  $\beta$ -дисахарида (X),  $[\alpha]_D^{20} +51^\circ$  (с 2,  $CHCl_3$ ),  $R_f$  0,38 (Г). Спектр  $^1H$ -ЯМР ( $CDCl_3$ ): 1,15 и 1,26 (дд, 2×3H,  $J_{5,6}$  6, H6, Abe и Rha), 1,89 (ддд, 1H,  $J_{2,3a}$  11,6,  $J_{3e,3a}$  13,6,  $J_{3a,4}$  3,2, H3a, Abe), 2,21 (с, 3H, AcO), 2,50 (ддд, 1H,  $J_{2,3e}$  5,  $J_{3e,3a}$  13,6,  $J_{3e,4}$  3, H3a, Abe), 3,55–3,72 (м, 4H,  $CH_2CH_2$ ), 3,87 (м, 1H, H5, Rha), 3,96 (дк, 1H,  $J_{4,5}$  1,  $J_{5,6}$  6, H5, Abe), 4,30 (дд, 1H,  $J_{2,3}$  3,6,  $J_{3,4}$  9,5, H3, Rha), 4,82 (д, 1H,  $J_{1,2}$  1,9, H1, Rha), 4,85 (д, 1H,  $J_{1,2}$  7,5, H1, Abe), 5,12–5,24 (м, 2H, H2 и H4, Abe), 5,30 (т, 1H,  $J_{3,4}=J_{4,5}=9,5$ , H4, Rha), 5,40 (дд, 1H,  $J_{1,2}$  1,9,  $J_{2,3}$  3,6, H2, Rha), 6,90 (ус, 1H, NH), 7,25–8,40 (м, 13H, аром. H).

(2 - Аминоэтил)-3-О-(3,6-дидезокси- $\alpha$ -D-ксило-гексопиранозил)- $\alpha$ -L-рамнопиранозид (XII). Раствор 0,463 г дисахарида (IX) в 10 мл абс. метанола кипятили 24 ч с 330 мг оксида бария. По данным ТСХ, исходное исчезло и появился аминоэтилгликозид (подожительная реакция с нингидрином) с  $R_f$  0,5 (Ж). Смесь нейтрализовали  $CO_2$ , фильтровали, упаривали, остаток хроматографировали на сефадакс LH-20, элюируя смесью хлороформ – метанол, 4:1. Выделили 183 мг (98%) гликозида (XII),  $[\alpha]_D^{20} +36^\circ$  (с 1,  $CH_3OH$ ). Спектр  $^1H$ -ЯМР ( $CD_3OD$ ): 1,14 (д, 3H,  $J_{5,6}$  6,5, Abe), 1,30 (д, 3H,  $J_{5,6}$  6, Rha), 1,89–2,20 (м, 2H, H3a и H3e, Abe), 3,52 (т, 1H,  $J_{3,4}=J_{4,5}=9$ , H4, Rha), 4,29 (дк, 1H,  $J_{5,6}$  6,5,  $J_{4,5}$  1,5, H5, Abe).

(2 - Акриламидоэтил)-3-О-(3,6-дидезокси- $\alpha$ -D-ксило-гексопиранозил)- $\alpha$ -L-рамнопиранозид (XIII). К раствору 118 мг (0,33 ммоль) аминоэтилгликозида (XII) в 10 мл абс. метанола при 0°С порциями добавляли 1 мл акрилового ангидрида. Смесь перемешивали при 20°С в течение 20 ч до исчезновения исходного. По данным ТСХ, появился продукт реакции с  $R_f$  0,37 (З), содержащий двойную связь. Смесь упаривали, остаток ацетилировали ( $Ac_2O$  в пиридине, 20°С, 12 ч), после чего упаривали и остаток многократно упаривали со спиртом и толуолом, затем хроматографировали, элюируя градиентом ацетона (0–6%) в хлороформе. Выделили 118 мг (63%) хроматографически однородного тетраацетата (XIV),  $[\alpha]_D^{20} +21,8^\circ$  (с 1,  $C_6H_6$ ), который дезацетилировали в 4 мл абс. метанола, добавляя 400 мкл 1 н. метилата натрия. Через 2 ч смесь нейтрализовали катионитом КУ-2 ( $H^+$ ), упаривали, остаток хроматографировали, элюируя градиентом метанола (0–30%) в хлороформе, выделили 83 мг (60%), считая на гликозид (XII) хроматографически однородного (система Ж) дисахарида (XIII),  $[\alpha]_D^{20} +37,5^\circ$  (с 1,  $CH_3OH$ ). Спектр  $^{13}C$ -ЯМР см. табл. 2.

Метил-4-О-бензил-2,3-О-циклокарбонил- $\alpha$ -L-рамнопиранозид (XV). К раствору 7 г



метил-4-О-бензил- $\alpha$ -L-рамнопиранозид в 10 мл сухого диоксана добавляли раствор 8,6 мл триэтиламина в 130 мл сухого бензола, затем к смеси при 0° С и перемешивании за 40 мин прибавляли по каплям 26,2 мл этилхлорформиата. По данным ТСХ, исходное превратилось в продукт реакции с  $R_f$  0,61 (И). Реакционную смесь разбавляли бензолом (90 мл), промывали водой (150 мл), 10% соляной кислотой (150 мл) и водой (2×150 мл). Бензольный слой упаривали, остаток упаривали с этанолом и смесью бензол – толуол, 1:1. Полученный сироп кристаллизовали из смеси эфир – гептан, после перекристаллизации получили 4,62 г (64%) циклокарбоната (XV), т. пл. 83–84° С,  $[\alpha]_D^{20}$  –69° (с 1,3,  $\text{CHCl}_3$ ). Спектр  $^1\text{H}$ -ЯМР ( $\text{CDCl}_3$ ): 1,34 (д, 3H,  $J_{5,6}$  5,8, H6), 3,32 (дд, 1H,  $J_{3,4}$  6,5,  $J_{4,5}$  9,5, H4), 3,38 (с, 3H,  $\text{OCH}_3$ ), 3,76 (дк, 1H,  $J_{4,5}$  9,5,  $J_{5,6}$  5,8, H5), 4,63 (д, 1H,  $J_{2,3}$  6,5, H2), 4,62 и 4,87 (2д, 2×1H,  $J_{\text{H, H}_{\text{ГЕМ}}}$  10,7,  $\text{CH}_2\text{Ph}$ ), 4,81 (т, 1H,  $J_{2,3}=J_{3,4}=6,5$ , H3), 4,94 (с, 1H, H1), 7,3–7,4 (м, 5H,  $\text{C}_6\text{H}_5$ ). Спектр  $^{13}\text{C}$ -ЯМР ( $\text{CDCl}_3$ ): 137,3; 128,6; 128,1 (аром. С), 96,2 (С1), 80,0; 79,5; 76,7; 73,5 (С2–С4,  $\text{OCH}_2\text{Ph}$ ), 63,6 (С5), 55,0 ( $\text{OCH}_3$ ), 17,7 (С6).

1-О-Ацетил-4-О-бензил-2,3-О-циклокарбонил- $\alpha$ -L-рамнопираноза (XVI). 3,82 г метилгликозида (XV) обрабатывали смесью уксусной ангидрида (20 мл) с ледяной уксусной кислотой (2 мл) и конц. серной кислотой (200 мкл) при 0° С в течение 1 ч. По данным ТСХ, исходное превратилось в продукт реакции с  $R_f$  0,49 (К). Реакционную смесь разбавляли бензолом (150 мл), промывали водой (3×100 мл), фильтровали через вату и многократно упаривали с толуолом. Полученный сироп кристаллизовали из смеси толуол – гептан, после перекристаллизации выделили 3 г ацетата (XVI) (72%), т. пл. 121–122° С,  $[\alpha]_D^{20}$  –56° (с 4,1,  $\text{CHCl}_3$ ). Спектр  $^1\text{H}$ -ЯМР ( $\text{CDCl}_3$ ): 1,32 (д, 1H,  $J_{5,6}$  5,8, H6), 2,12 (с, 3H,  $\text{AcO}$ ), 3,37 (дд, 1H,  $J_{3,4}$  6,5,  $J_{4,5}$  9,5, H4), 3,84 (дк, 1H,  $J_{4,5}$  9,5,  $J_{5,6}$  5,8, H5), 4,65 и 4,87 (2д, 2×1H,  $J_{\text{H, H}_{\text{ГЕМ}}}$  11,  $\text{CH}_2\text{Ph}$ ), 4,66 (д, 1H,  $J_{2,3}$  6,5, H2), 4,88 (т, 1H,  $J_{2,3}=J_{3,4}=6,5$ , H3), 6,33 (с, 1H, H1), 7,3–7,4 (м, 5H,  $\text{C}_6\text{H}_5$ ). Спектр  $^{13}\text{C}$ -ЯМР ( $\text{CDCl}_3$ ): 178,9 ( $\text{COCH}_3$ ), 168,0 ( $\text{O}_2\text{CO}$ ), 137,0; 128,6; 128,2 (аром. С), 89,0 (С1), 79,5; 78,9; 75,9; 73,7 (С2–С4,  $\text{OCH}_2\text{Ph}$ ), 66,6 (С5), 20,7 ( $\text{COCH}_3$ ), 17,8 (С6).

2 - Трифторацетамидогли) - 4-О-бензил-2,3-О-циклокарбонил- $\beta$ -L-рамнопиранозид (XVII). Раствор 1 г (3,356 ммоль) ацетата (XVI) в 2 мл абс. дихлорметана обрабатывали смесью 0,8 мл бромистого ацетила и 0,4 мл абс. метанола в 15 мл абс. дихлорметана, приготовленной при –15° С. Реакционную смесь выдерживали 30 мин при 20° С, контроль ТСХ (система В). Смесь упаривали, остаток 2 раза упаривали с дихлорметаном и высушивали 40 мин в вакууме. Полученный сироп растворяли в 15 мл абс. толуола и добавляли по каплям и перемешивании к смеси 370 мг (2,356 ммоль) 2-трифторацетамидозанола, 0,8 г карбоната серебра и 0,5 г молекулярных сит 3 А (смесь предварительно перемешивали 30 мин). Реакционную смесь перемешивали 12 ч. По данным ТСХ, в смеси появлялся продукт реакции с  $R_f$  0,29 (В). Смесь фильтровали через слой суперцелла, фильтрат упаривали, остаток (1,16 г) хроматографировали, элюируя градиентом ацетона (0–15%) в бензоле. Выделили 880 мг сиропообразного рамнозида (XVII), который кристаллизовали из смеси толуол – гептан, после перекристаллизации получили 730 мг (72%) рамнозида (XVII) (по данным спектра  $^1\text{H}$ -ЯМР, рамнозид (XVII) содержал ~10% примеси  $\alpha$ -аномера), т. пл. 102–104° С,  $[\alpha]_D^{20}$  +9,85° (с 0,69,  $\text{CHCl}_3$ ). Спектр  $^1\text{H}$ -ЯМР ( $\text{CDCl}_3$ ): 1,36 (д, 3H,  $J_{5,6}$  6, H6), 3,80 (дд,  $J_{3,4}$  5,  $J_{4,5}$  8,8, H4), 3,96 (ддд,  $J_{\text{H, H}_{\text{ГЕМ}}}$  10,  $J_{\text{H, H}_{\text{ВИЦ}}}$  6,  $J_{\text{H, H}_{\text{ВИЦ}}}$  4,  $\text{OCH}_A$  в  $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{N}$ ), 4,61 и 4,80 (2д, 2×1H,  $J_{\text{H, H}_{\text{ГЕМ}}}$  11,  $\text{OCH}_2\text{Ph}$ ), 4,78 (дд,  $J_{1,2}$  2,5,  $J_{2,3}$  8, H2), 4,85 (дд,  $J_{2,3}$  8,  $J_{3,4}$  5, H3), 4,89 (д, 1H,  $J_{1,2}$  2,5, H1); среди сигналов  $\alpha$ -аномера: 1,30 (д,  $J_{5,6}$  6, H6), 3,35 (дд,  $J_{3,4}$  6,5,  $J_{4,5}$  9, H4), 4,05 (дк,  $J_{5,6}$  6,  $J_{4,5}$  9, H5). Спектр  $^{13}\text{C}$ -ЯМР ( $\text{CDCl}_3$ ): 137,1; 128,7; 128,4; 128,1 (аром. С), 96,1 (С1,  $^1J_{\text{C}_1, \text{H}_1}$  168,4 Гц), 79,0; 78,4; 73,0; 70,8 (С2–С5), 73,0 ( $\text{OCH}_2\text{Ph}$ ), 67,6 ( $\text{OCH}_2$ ), 39,9 ( $\text{CH}_2\text{N}$ ), 19,8 (С6); для примеси  $\alpha$ -аномера: 90,3 (С1,  $^1J_{\text{C}_1, \text{H}_1}$  170,9 Гц), 18,2 (С6).

6-Трифторацетамидогексанол. К раствору 5 г 6-аминогексанола в 10 мл этанола при 0° С и перемешивании прибавляли по каплям 5,1 мл этилового эфира трифторуксусной кислоты. Через 10 мин охлаждение снимали и смесь выдерживали 2 сут при 20° С, затем упаривали, остаток несколько раз упаривали с диоксаном, при высушивании в вакууме остаток закристаллизовался, выход 9,32 г (98%), т. пл. 50° С. Лит. данные [14]: т. пл. 54° С.

6 - Трифторацетамидогексил) - 4-О-бензил-2,3-О-циклокарбонил- $\beta$ -L-рамнопиранозид (XVIII) получали аналогично описанному выше для (XVII), после хроматографии выделили 81% рамнозида (XVIII) в виде сиропа,  $[\alpha]_D^{22}$  –1,5° (с 4,7,  $\text{CHCl}_3$ ),  $R_f$  0,83 (В). Спектр  $^1\text{H}$ -ЯМР ( $\text{CDCl}_3$ ): 1,32 (д, 3H,  $J_{5,6}$  6, H6), 1,25–1,43 (м, 4H, –( $\text{CH}_2$ ) $_2$ –), 1,50–1,65 (м, 4H, 2 $\text{CH}_2$ ), 3,27–3,50 (м, 3H,  $\text{OCH}_2\text{N}$ ,  $\text{CH}_2\text{N}$ ), 3,70 (дк, 1H,  $J_{4,5}$  9,5,  $J_{5,6}$  6, H5), 3,87 (дг, 1H,  $J_{\text{H, H}_{\text{ГЕМ}}}$  9,5,  $J_{\text{H, H}_{\text{ВИЦ}}}$  5,4,  $\text{OCH}_A$ ), 3,98 (дд, 1H,  $J_{3,4}$  5,4,  $J_{4,5}$  9,5, H4), 4,62 и 4,83 (2д, 2H,  $J_{\text{H, H}_{\text{ГЕМ}}}$  11,2  $\text{OCH}_2\text{Ph}$ ), 4,75 (дд, 1H,  $J_{1,2}$  2,5,  $J_{2,3}$  8,1 H2), 4,83 (дд, 1H,  $J_{2,3}$  8,1,  $J_{3,4}$  5,4, H3), 4,86 (д, 1H,  $J_{1,2}$  2,5, H1), 6,98 (ус, 1H, NH), 7,25–7,45 (м, 5H,  $\text{C}_6\text{H}_5$ ). Спектр  $^{13}\text{C}$ -ЯМР ( $\text{CDCl}_3$ ): 137,2; 128,6; 128,2 (аром. С), 94,9 (С1,  $^1J_{\text{C}_1, \text{H}_1}$  166 Гц), 79,7; 78,4; 73,0; 69,6 (С2–С5), 72,8 ( $\text{OCH}_2\text{Ph}$ ), 68,7 ( $\text{OCH}_2$ ), 39,8 ( $\text{CH}_2\text{N}$ ), 29,1; 28,7; 28,1; 25,9 (–( $\text{CH}_2$ ) $_4$ –), 20,4 (С6).

2-Трифторацетамидогли) - 4-О-бензил- $\beta$ -L-рамнопиранозид (XIX). К раствору 120 мг рамнозида (XVII) (смесь  $\beta$ ,  $\alpha$ -аномеров, 9:1) в 2 мл абс. метанола добавляли 150 мкл 1 н. раствора метилата натрия, смесь выдерживали 1 ч, нейтрализовали

катионитом КУ-2 (H<sup>+</sup>), фильтровали и упаривали, остаток хроматографировали, элюируя смесью хлороформ – ацетон, 3:2, выделили 102 мг рамнозида (XIX), т. пл. 115° С (изопропанол – гептан),  $[\alpha]_D^{20} +23,5^\circ$  (с 2,55, СН<sub>3</sub>ОН). Спектр <sup>1</sup>H-ЯМР (CD<sub>3</sub>OD+D<sub>2</sub>O): 1,27 (д, 3H, J<sub>5,6</sub> 6, H6), 3,23–3,40 (м, 2H, J<sub>3,4</sub>=J<sub>4,5</sub>=9, H4, H5), 3,45–3,55 (м, 2H, СH<sub>2</sub>N), 3,60 (дд, 1H, J<sub>2,3</sub> 3,2, J<sub>3,4</sub> 9, H3), 3,71 (ддд, 1H, J<sub>11, HГЕМ</sub> 10, J<sub>11, HВИЦ</sub> 4,5, ОСН<sub>B</sub>), 3,85 (дд, 1H, J<sub>1,2</sub> 1, J<sub>2,3</sub> 3,2, H2), 3,87 (ддд, 1H, J<sub>11, HГЕМ</sub> 10, J<sub>11, HВИЦ</sub> 6,2, ОСН<sub>A</sub>), 4,48 (д, 1H, J<sub>1,2</sub> 1, H1), 4,63 и 4,92 (2д, 2×1H, J<sub>11, HГЕМ</sub> 11, ОСН<sub>2</sub>Ph), 7,20–7,42 (м, 5H, С<sub>6</sub>H<sub>5</sub>).

(6-Трифторацетамидогексил)-4-О-бензил-β-L-рамнопиранозид (XX). К раствору 766 мг рамнозида (XVIII) в 5 мл абс. метанола добавляли 300 мкл 1 н. раствора метилата натрия, смесь выдерживали 1 ч, нейтрализовали катионитом КУ-2 (H<sup>+</sup>), фильтровали и упаривали, остаток кристаллизовали из смеси изопропанол – гептан, 1:20, после перекристаллизации получили 663 мг (94,5%) рамнозида (XX), т. пл. 40–41° С,  $[\alpha]_D^{20} +23^\circ$  (с 3, СHCl<sub>3</sub>). Спектр <sup>1</sup>H-ЯМР (CD<sub>3</sub>OD+D<sub>2</sub>O): 1,35 (д, 3H, J<sub>5,6</sub> 6, H6), 1,25–1,44 (м, 4H, СH<sub>2</sub>СH<sub>2</sub>), 1,47–1,67 (м, 4H, 2СH<sub>2</sub>), 3,25–3,30 (м, 4H, H4, H5, СH<sub>2</sub>N), 3,50 (дт, 1H, J<sub>11, HГЕМ</sub> 9,3, J<sub>11, HВИЦ</sub> 6,4, ОСН<sub>B</sub>), 3,64 (дд, 1H, J<sub>2,3</sub> 3,2, J<sub>3,4</sub> 8,8, H3), 3,88 (дт, 1H, J<sub>11, HГЕМ</sub> 9,3, J<sub>11, HВИЦ</sub> 6,4, ОСН<sub>A</sub>), 3,95 (дд, 1H, J<sub>1,2</sub> 1, J<sub>2,3</sub> 3,2, H2), 4,40 (д, 1H, J<sub>1,2</sub> 1, H1), 4,67 и 4,89 (2д, 2×1H, J<sub>11, HГЕМ</sub> 11, ОСН<sub>2</sub>Ph), 6,79 (ус, 1H, NH), 7,20–7,40 (м, 5H, С<sub>6</sub>H<sub>5</sub>).

1,3-Ди-О-ацетил-2,4-ди-О-бензил-α-L-рамнопираноза (XXVI). 4,196 г метил-2,4-ди-О-бензил-α-L-рамнопиранозид (XXV) растворяли при 0° С в 40 мл уксусного ангидрида, при 0° С добавляли 4 мл ледяной уксусной кислоты и 100 мкл конц. серной кислоты. Смесь выдерживали 1 ч при 0° С, контролируя ход реакции ТСХ (система В), после чего выливали в делительную воронку со льдом, разбавляли 100 мл хлороформа и промывали водой (3×200 мл), органический слой фильтровали через вату и упаривали, получили 4,458 г (89%) ацетата (XXVI) в виде сиропа,  $[\alpha]_D^{20} +2,5^\circ$  (с 4,46, СHCl<sub>3</sub>). Спектр <sup>1</sup>H-ЯМР (CDCl<sub>3</sub>): 1,36 (д, 3H, J<sub>5,6</sub> 6, H6), 1,97 и 2,1 (2с, 2×3H, 2AcO), 3,69 (т, 1H, J<sub>3,4</sub>=J<sub>4,5</sub>=9, H4), 3,85 (дд, 1H, J<sub>1,2</sub> 2, J<sub>2,3</sub> 3,4, H2), 3,87 (дк, 1H, J<sub>4,5</sub> 9, J<sub>5,6</sub> 6, H5), 4,57 и 4,75 (2д, 2×1H, J<sub>11, HГЕМ</sub> 1, ОСН<sub>2</sub>Ph), 4,66 и 4,75 (2д, 2×1H, J<sub>11, HГЕМ</sub> 11, ОСН<sub>2</sub>Ph), 5,18 (дд, 1H, J<sub>2,3</sub> 3,4, J<sub>3,4</sub> 9, H3), 6,11 (д, 1H, J<sub>1,2</sub> 2, H1), 7,25–7,40 (м, 10H, 2С<sub>6</sub>H<sub>5</sub>). Спектр <sup>13</sup>C-ЯМР (CDCl<sub>3</sub>): 170,2; 169,2 (СОСН<sub>3</sub>), 138,1; 137,6; 128,5; 128,0; 127,9; 127,7 (аром. С), 91,4 (С1), 78,6 (С4), 75,2; 74,9; 73,2; 73,0 (С2, С3, 2ОСН<sub>2</sub>Ph), 70,4 (С5), 21,1; 21,0 (СОСН<sub>3</sub>), 18,1 (С6).

(2-Трифторацетамидоэтил)-3-О-ацетил-2,4-ди-О-бензил-β-L-рамнопиранозид (XXVII). 2,688 г диацетата (XXVI) в 5 мл сухого дихлорметана обрабатывали смесью 0,8 мл бромистого ацетилла и 0,4 мл метанола в 20 мл сухого дохлорметана, приготовленной при –15° С. Реакционную смесь выдерживали 1 ч в темноте при 20° С (контроль ТСХ в системе В), затем упаривали, несколько раз упаривали с толуолом, остаток высушивали 30 мин в вакууме. Полученный гликозилбромид (R<sub>f</sub> 0,73) растворяли в 20 мл абс. толуола и добавляли по каплям к смеси 890 мг 2-трифторацетамидоэтанолла, 1 г молекулярных сит 3 Å, 1 г карбоната серебра в 10 мл абс. бензола (смесь предварительно перемешивали 1 ч). Реакционную смесь энергично перемешивали 16 ч, затем фильтровали через слой суперцелла, фильтрат упаривали, остаток (3,48 г) хроматографировали при алкопроявлении градиентом ацетона (0,5–8%) в бензоле, выделяя компонент с R<sub>f</sub> 0,49 (В). При кристаллизации выделенного компонента из смеси толуол – гептан с последующей перекристаллизацией получили 800 мг (24,4%) рамнозида (XXVII), т. пл. 136–137° С,  $[\alpha]_D^{20} +67^\circ$  (с 0,75, СHCl<sub>3</sub>). Найдено, %: С 58,72; Н 5,73. С<sub>26</sub>H<sub>30</sub>NO<sub>7</sub>F<sub>3</sub>. Вычислено, %: С 59,42; Н 5,75. Спектр <sup>1</sup>H-ЯМР (CDCl<sub>3</sub>+D<sub>2</sub>O): 1,39 (д, 3H, J<sub>5,6</sub> 6, H6), 1,9 (с, 3H, AcO), 3,41 (дк, 1H, J<sub>4,5</sub> 9, J<sub>5,6</sub> 6, H5), 3,46–3,60 (м, 2H, СH<sub>2</sub>N), 3,64 (т, 1H, J<sub>3,4</sub>=J<sub>4,5</sub>=9, H4), 3,77–3,90 (м, 2H, ОСН<sub>2</sub>), 3,99 (д, 1H, J<sub>1,2</sub> 0,5, J<sub>2,3</sub> 3, H2), 4,51 (д, 1H, J<sub>1,2</sub> 0,5, H1), 4,63 и 4,80 (2д, 2×1H, J<sub>11, HГЕМ</sub> 12,5, ОСН<sub>2</sub>Ph), 4,64 и 4,71 (2д, 2×1H, J<sub>11, HГЕМ</sub> 11, ОСН<sub>2</sub>Ph), 4,78 (дд, 1H, J<sub>2,3</sub> 3, J<sub>3,4</sub> 9,5, H3), 7,14 (ус, 1H, NH), 7,20–7,40 (м, 10H, 2С<sub>6</sub>H<sub>5</sub>). Спектр <sup>13</sup>C-ЯМР (CDCl<sub>3</sub>): 101,0 (С1, <sup>1</sup>J<sub>С1, H1</sub> 156,2 Гц), 78,4 (С4), 75,7 (С2), 75,3; 75,0 (С2, С3, ОСН<sub>2</sub>Ph), 72,2 (С5), 67,8 (ОСН<sub>2</sub>), 40,3 (СН<sub>2</sub>N), 21,0 (СОСН<sub>3</sub>), 17,8 (С6). В маточном растворе осталась смесь (360 мг) аномеров (XXVII) и (XXVIII) в соотношении 3:1, данные спектры <sup>13</sup>C-ЯМР: 101,7 (С1 β-аномера, <sup>1</sup>J<sub>С1, H1</sub> 156,2 Гц), 97,6 (С1 α-аномера, <sup>1</sup>J<sub>С1, H1</sub> 168,4 Гц).

(6-Трифторацетамидогексил)-3-О-ацетил-2,4-ди-О-бензил-β-L-рамнопиранозид (XXX) получили по методике, аналогичной описанной выше для рамнозида (XXVII); после перекристаллизации из смеси эфир – гептан, 1:3, с выходом 28% выделили рамнозид (XXX), т. пл. 97–98° С,  $[\alpha]_D^{20} +71,8^\circ$  (с 2, СHCl<sub>3</sub>), R<sub>f</sub> 0,55 (В). Спектр <sup>1</sup>H-ЯМР (CDCl<sub>3</sub>): 1,40 (д, 3H, J<sub>5,6</sub> 6, H6), 1,25–1,50 (м, 4H, –(СH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>–), 1,50–1,70 (м, 4H, 2СH<sub>2</sub>), 1,86 (с, 3H, AcO), 3,30–3,50 (м, 4H, ОСН<sub>B</sub>, СH<sub>2</sub>N, H5), 3,64 (т, 1H, J<sub>3,4</sub>=J<sub>4,5</sub>=9,5, H4), 3,95 (дт, 1H, J<sub>11, HГЕМ</sub> 9,5, J<sub>11, HВИЦ</sub> 6,4, ОСН<sub>A</sub>), 3,96 (д, 1H, J<sub>2,3</sub> 3,2, H2), 4,48 (ус, 1H, H1), 4,63 и 4,93 (2д, 2×1H, J<sub>11, HГЕМ</sub> 12, ОСН<sub>2</sub>Ph), 4,63 и 4,72 (2д, 2×1H, J<sub>11, HГЕМ</sub> 11, ОСН<sub>2</sub>Ph), 4,76 (дд, 1H, J<sub>2,3</sub> 3,2, J<sub>3,4</sub> 9,5, H3), 6,4 (ус, 1H, NH), 7,20–7,40 (м, 10H, 2С<sub>6</sub>H<sub>5</sub>). Спектр <sup>13</sup>C-ЯМР (CDCl<sub>3</sub>): 170,4 (СОСН<sub>3</sub>), 138,7; 138,3; 128,5; 128,3; 128,2; 127,6 (аром. С), 101,1 (С1, <sup>1</sup>J<sub>С1, H1</sub> 156,3 Гц), 78,7 (С4),

75,9; 75,8; 75,2 и 74,8 (C2, C3, 2OCH<sub>2</sub>Ph), 71,9 (C5), 69,7 (OCH<sub>2</sub>), 40,0 (CH<sub>2</sub>N), 29,5; 29,0; 26,5 и 25,8 (—(CH<sub>2</sub>)<sub>4</sub>—), 21,0 (COCH<sub>3</sub>), 18,0 (C6). Из маточного раствора выделено 12% α-рамнозида (XXXI) (содержит не более 7% β-аномера),  $[\alpha]_D^{20} +4,8^\circ$  (с 3,4, CHCl<sub>3</sub>). Спектр <sup>13</sup>C-ЯМР (CDCl<sub>3</sub>): 170,6 (COCH<sub>3</sub>), 138,3; 138,0; 128,4; 128,2; 127,9 и 127,8 (аром. C), 97,7 (C1, <sup>1</sup>J<sub>C1, H1</sub> 168,5 Гц), 79,2 (C4), 76,5 (C2), 75,1; 74,2; 73,1 (C3, 2OCH<sub>2</sub>Ph), 67,9; 67,8 (C5, OCH<sub>2</sub>), 40,1 (CH<sub>2</sub>N), 29,0; 28,8; 26,6; 26,3 (—(CH<sub>2</sub>)<sub>4</sub>—), 21,1 (COCH<sub>3</sub>), 18,1 (C6).

(2-Трифторацетамидоэтил)-2,4-ди-О-бензил-β-L-рамнопиранозид (XXIX). К раствору 179 мг рамнозида (XXVII) в 5 мл абс. метанола добавляли 500 мкл 1 н. метилата натрия, смесь выдерживали 1 ч, затем нейтрализовали катионитом КУ-2 (H<sup>+</sup>), фильтровали и упаривали, остаток кристаллизovali из смеси толуол — гептан, после перекристаллизации выделяли 136 мг рамнозида (XXIX), т. пл. 113—114° С,  $[\alpha]_D^{20} +43,4^\circ$  (с 2,27, CHCl<sub>3</sub>), R<sub>f</sub> 0,3 (В). Найдено, %: С 59,98; Н 6,04. C<sub>24</sub>H<sub>28</sub>NO<sub>6</sub>F<sub>3</sub>. Вычислено, %: С 59,62; Н 5,84. Спектр <sup>1</sup>H-ЯМР (CDCl<sub>3</sub>+D<sub>2</sub>O): 1,40 (д, 3H, J<sub>5,6</sub> 5,5, H6), 3,24—3,40 (м, 2H, J<sub>3,4</sub>=J<sub>4,5</sub>=8,5, H4, H5), 3,45—3,57 (м, 2H, CH<sub>2</sub>N), 3,64 (дд, 1H, J<sub>2,3</sub> 3,5, J<sub>3,4</sub> 8,5, H3), 3,78—3,96 (м, 2H, OCH<sub>2</sub>), 3,85 (дд, 1H, J<sub>1,2</sub> 0,5, J<sub>2,3</sub> 3,5, H2), 4,48 (д, 1H, J<sub>1,2</sub> 0,5, H1), 4,65 и 4,92 (2д, 2×1H, J<sub>H, H<sub>ГЕМ</sub></sub> 11, OCH<sub>2</sub>Ph), 4,67 и 4,97 (2д, 2×1H, J<sub>H, H<sub>ГЕМ</sub></sub> 12, OCH<sub>2</sub>Ph), 7,25—7,45 (м, 10H, 2C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>).

(6-Трифторацетамидоэтил)-2,4-ди-О-бензил-β-L-рамнопиранозид (XXXII). Рамнозид (XXX) обрабатывали метилатом натрия в метаноле как описано выше, с выходом 95% выделили рамнозид (XXXII) в виде сиропа,  $[\alpha]_D^{20} +58,6^\circ$  (с 1, CHCl<sub>3</sub>), R<sub>f</sub> 0,5 (В). Спектр <sup>1</sup>H-ЯМР (CDCl<sub>3</sub>): 1,40 (д, 3H, J<sub>5,6</sub> 5,5, H6), 1,25—1,50 (м, 4H, CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 1,50—1,70 (м, 4H, 2CH<sub>2</sub>), 2,40 (уд, 1H, J<sub>H, OH</sub> 9, OH), 3,20—3,40 (м, 4H, CH<sub>2</sub>N, H4, H5), 3,46 (дт, 1H, J<sub>H, H<sub>ГЕМ</sub></sub> 9,5, J<sub>H, H<sub>ВНЦ</sub></sub> 6,4, OCH<sub>2</sub>Ph), 3,63 (м, 1H, H3), 3,81 (д, 1H, J<sub>2,3</sub> 3,7, H2), 3,96 (дт, 1H, J<sub>H, H<sub>ГЕМ</sub></sub> 9,5, J<sub>H, H<sub>ВНЦ</sub></sub> 6,4, OCH<sub>2</sub>Ph), 4,45 (ус, 1H, H1), 4,64 и 4,92 (2д, 2×1H, J<sub>H, H<sub>ГЕМ</sub></sub> 11, OCH<sub>2</sub>Ph), 4,65 и 5,08 (2д, 2×1H, J<sub>H, H<sub>ГЕМ</sub></sub> 12, OCH<sub>2</sub>Ph), 6,36 (ус, 1H, NH), 7,25—7,45 (м, 10H, 2C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>).

(2-Трифторацетамидоэтил)-2,4-ди-О-бензил-3-О-(3,6-дидезокси-2,4-ди-О-п-нитробензоил-α-D-ксило-гексопиранозил)-β-L-рамнопиранозид (XXXIII). Раствор 382 мг гликозилбромид (VIII) в 6 мл абс. дихлорметана в течение 10—15 мин добавляли под аргоном к смеси 259 мг рамнозида (XXIX), 157,5 мг цианида ртути, 218 мг бромида ртути и 0,5 г молекулярных сит 4 Å в 8 мл абс. дихлорметана (смесь предварительно перемешивали 30 мин). Смесь энергично перемешивали 16 ч, затем разбавляли бензолом (100 мл), фильтровали, фильтрат промывали водой (3×150 мл) и упаривали. Остаток хроматографировали методом ВЭЖХ при элюировании смесью гексан — этилацетат, 7 : 3. Скорость элюирования 10 мл/мин. Выделили 406 мг (83%) дисахарида (XXXIII) в виде сиропа  $[\alpha]_D^{20} +127^\circ$  (с 0,8, CHCl<sub>3</sub>), R<sub>f</sub> 0,34 (Е). Спектр <sup>1</sup>H-ЯМР (CDCl<sub>3</sub>): 1,0 (д, 3H, J<sub>5,6</sub> 6,5, H6, Abe), 1,44 (д, 3H, J<sub>5,6</sub> 6, H6, Rha), 2,29 (ддд, 1H, J<sub>3e, 3a</sub> 13,5, J<sub>2, 3e</sub> 5, J<sub>3e, 4</sub> 3,5, H3e, Abe), 2,43 (ддд, J<sub>3e, 3a</sub> 13,5, J<sub>2, 3e</sub> 12, J<sub>3a, 4</sub> 3, H3a, Abe), 3,30—3,57 (м, 3H, J<sub>4,5</sub> 9,5, J<sub>5,6</sub> 6, H5, Rha, CH<sub>2</sub>N), 3,71 (т, 1H, J<sub>3,4</sub>=J<sub>4,5</sub>=9,5, H4, Rha), 3,76—3,93 (м, 3H, J<sub>2,3</sub> 2,6, J<sub>3,4</sub> 9,5, H3, Rha, OCH<sub>2</sub>), 4,0 (д, 1H, J<sub>2,3</sub> 2,6, H2, Rha), 4,32 (дк, 1H, J<sub>4,5</sub> 1,5, J<sub>5,6</sub> 6,5, H5, Abe), 4,41 и 4,69 (2д, 2×1H, J<sub>H, H<sub>ГЕМ</sub></sub> 12, OCH<sub>2</sub>Ph), 4,51 (с, 1H, H1, Rha), 4,89 (с, 2H, OCH<sub>2</sub>Ph), 4,97 (м, 1H, H4, Abe), 5,39 (ддд, 1H, J<sub>1,2</sub> 3,5, J<sub>2, 3a</sub> 5, J<sub>2, 3e</sub> 12, H2, Abe), 5,44 (д, 1H, J<sub>1,2</sub> 3,5, H1, Abe), 7,90—8,40 (м, 18H, аром. H). Спектр <sup>13</sup>C-ЯМР (CDCl<sub>3</sub>): 164,7; 151,0; 138,5; 123,6—131,0 (аром. C), 101,5 (C1, <sup>1</sup>J<sub>C1, H1</sub> 156,2 Гц, Rha), 91,0 (C1, <sup>1</sup>J<sub>C1, H1</sub> 173,2 Гц, Abe), 79,5; 76,3; 73,9 (C2—C4, Rha), 75,7 и 74,3 (2OCH<sub>2</sub>Ph), 72,7; 72,5 (C2, Abe, C5, Rha), 68,0 (C4, Abe), 64,9 (C5, Abe), 67,7 (OCH<sub>2</sub>), 40,3 (CH<sub>2</sub>N), 28,8 (C3, Abe), 18,0 (C6, Rha), 16,1 (C6, Abe).

(2-Трифторацетамидоэтил)-2,4-ди-О-бензил-3-О-(3,6-дидезокси-α-D-ксило-гексопиранозил)-β-L-рамнопиранозид (XXXIV). К раствору 406 мг дисахарида (XXXIII) в 20 мл абс. метанола добавляли 2 мл 1 н. метилата натрия, смесь выдерживали 1 ч, нейтрализовали катионитом КУ-2 (H<sup>+</sup>), фильтровали и упаривали, остаток хроматографировали, элюируя смесью хлороформ — ацетон, 5 : 1, выделяли 260 мг (95%) дисахарида (XXXIV) в виде сиропа,  $[\alpha]_D^{20} +75^\circ$  (с 2,6, CHCl<sub>3</sub>), R<sub>f</sub> 0,66 (Б). Спектр <sup>13</sup>C-ЯМР (CDCl<sub>3</sub>): 138,3; 138,0; 127,4—128,8 (аром. C), 101,0 (C1, <sup>1</sup>J<sub>C1, H1</sub> 156,2 Гц, Rha), 91,65 (C1, <sup>1</sup>J<sub>C1, H1</sub> 168,5 Гц, Abe), 79,2; 75,35; 73,6 (C2—C4, Rha), 74,85 и 74,2 (2OCH<sub>2</sub>Ph), 72,2 (C5, Rha), 68,9 (C4, Abe), 67,7 (OCH<sub>2</sub>), 66,1 (C5, Abe), 63,4 (C2, Abe), 40,2 (CH<sub>2</sub>N), 35,45 (C3, Abe), 18,1 (C6, Rha), 16,0 (C6, Abe).

(2-Акриламидоэтил)-3-О-(3,6-дидезокси-α-D-ксило-гексопиранозил)-β-L-рамнопиранозид (XXXVI). 334 мг дисахарида (XXXIV) гидролизовали в 15 мл 95% этанола в присутствии 15% Pd/C. По данным ТСХ (система З), через 4 ч исходное превратилось в продукт реакции с R<sub>f</sub> 0,41. Смесь фильтровали, упаривали, получили 257 мг дисахарида (XXXV) в виде сиропа,  $[\alpha]_D^{20} +43,2^\circ$  (с 0,9, CH<sub>3</sub>OH), который растворяли в 10 мл 25% водного аммиака. Раствор выдерживали 1 ч, упаривали, остаток упаривали с водой (2×5 мл) и сушили в вакууме, получили 258 мг аминоэтилгликозида (XXXVI) в виде сиропа  $[\alpha]_D^{20} +101,5^\circ$  (с 1, CHCl<sub>3</sub>), R<sub>f</sub> 0,39 (Ж). Полученный сироп (XXXVI) растворяли в 10 мл метанола, прибавляли 5 мл воды и 1 мл дауэкса 1×8 (HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>), затем при перемешивании добавляли 300 мкл акрилоилхлорида и перемешивали 3 ч. По данным ТСХ (система З), исходный амин превратился в продукт

реакции с  $R_f$  0,31, содержащий двойную связь. Реакционную смесь фильтровали, фильтрат упаривали, остаток хроматографировали, элюируя градиентом этанола (0–35%) в хлороформе, выделили 170 мг (68%) дисахарида (XXXVII),  $[\alpha]_D^{20} + 111,5^\circ$  (с 1,1,  $\text{CH}_3\text{OH}$ ). Спектр  $^{13}\text{C}$ -ЯМР см. табл. 2.

**Сополимеризация (2-акриламидоэтил)-3-О-(3,6-дидеокси- $\alpha$ -D-ксило-гексопиранозил)- $\alpha$ - и - $\beta$ -L-рамнопиранозидов (XIII и XXXVII) с акриламидом.** Раствор 52,8 мг (0,134 ммоль) углеводного мономера (XIII) и 65 мг (0,915 ммоль) акриламида в 2 мл дистиллированной воды деаэрировали 10–15 мин в вакууме водоструйного насоса, затем к смеси добавляли 4 мкл N,N'-тетраметилэтилендиамина и 2 мг персульфата аммония. Смесь выдерживали при перемешивании 2 ч при 20°С, затем загустевшую смесь разбавляли 1 мл воды и наносили на колодку (2×35 см) с сефадексом G-50 ( $V_0=45$  мл) и элюировали пиридин-ацетатным буфером (рН 5), собирая фракции по 4,5 мл. Анализ фракций проводили с помощью фенол-серной кислоты. Фракции, содержащие сополимер, объединяли, упаривали, несколько раз упаривали с водой и лиофилизировали из небольшого объема. Получили 94 мг (84%) сополимера (XXXVIII) с 30% содержанием углеводов,  $[\alpha]_D^{20} + 12,3^\circ$  (с 0,5, вода). Спектр  $^{13}\text{C}$ -ЯМР см. табл. 2. Аналогичным образом сополимеризация 51 мг (0,13 ммоль) углеводного мономера (XXXVII) с 64 мг (0,9 ммоль) акриламида привела к 109 мг (95%) сополимера (XXXIX) с 30% содержанием углеводов,  $[\alpha]_D^{20} + 38^\circ$  (с 1,8, вода). Спектр  $^{13}\text{C}$ -ЯМР см. табл. 2. При изменении соотношения дисахаридного мономера (XXXVII) и акриламида (1:14,5, 1:34 и 1:67) получены образцы сополимера (XXXIX) (выходы >97%), содержащие 20, 10 и 5% углеводов,  $[\alpha]_D^{20} + 23,4^\circ$  (с 2,66, вода),  $[\alpha]_D^{20} + 11,3^\circ$  (с 3,62, вода) и  $[\alpha]_D^{20} + 5^\circ$  (с 4,05, вода) соответственно.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Тендетник Ю. Я., Овчарова Н. М., Покровский В. И., Грудкова М., Мали И., Черняк А. Я., Левинский А. Б., Кочетков Н. К. // Иммунология. 1987. № 1. С. 80–82.
2. Покровский В. В., Трегуб А. В., Тендетник Ю. Я., Покровский В. И., Кочетков Н. К., Черняк А. Я., Левинский А. Б. // Иммунология. 1986. № 1. С. 46–50 и цитируемые там ссылки.
3. Черняк А. Я., Левинский А. Б., Кочетков Н. К. // Биоорган. химия. 1988. Т. 14. № 8. С. 1047–1058.
4. Hellerqvist C. G., Lindberg B., Lönngren J., Lindberg A. A. // Acta chem. scand. 1971. V. 25. № 2. P. 601–606.
5. Hellerqvist C. G., Hoffman J., Lindberg A. A., Lindberg B., Svensson S. // Acta chem. scand. 1972. V. 26. № 8. P. 3282–3286.
6. Lindberg A. A., Le Minor L. // Methods Microbiol. 1984. V. 15. P. 1–141.
7. Garegg P. J., Hultberg H. // Carbohydr. Res. 1979. V. 72. № 2. P. 276–279.
8. Hultberg H. // Chem. Commun. Univ. Stockholm. 1982. № 2. P. 1–39.
9. Бовин Н. В., Иванова И. А., Хорлиц А. Я. // Биоорган. химия. 1985. Т. 11. № 5. С. 662–670.
10. Eklind K., Garegg P. J., Gotthammar B. // Acta chem. scand. Ser. B. 1976. V. 30. № 4. P. 305–308.
11. Baskinovsky L. V., Balan N. F., Shashkov A. S., Kochetkov N. K. // Carbohydr. Res. 1980. V. 84. № 1. P. 225–235.
12. Paulsen H., Kutschker W., Lockhoff O. // Chem. Ber. 1981. B. 114. № 10. S. 3233–3241.
13. Haines A. H. // Carbohydr. Res. 1969. V. 10. № 3. P. 466–467.
14. Barker R., Olsen K. W., Shaper J. H., Hill R. L. // J. Biol. Chem. 1972. V. 247. № 22. P. 7135–7147.
15. Abbas S. A., Haines A. H. // Carbohydr. Res. 1975. V. 39. № 2. P. 358–363.
16. Pozsgay V. // Carbohydr. Res. 1979. V. 69. P. 284–286.
17. Paulsen H., Lockhoff O. // Chem. Ber. 1981. B. 114. № 9. S. 3102–3114.
18. Garegg P. J., Ossowski P. // Acta chem. scand. 1983. V. B37. № 3. P. 249–250.
19. Brotherton T. K., Smith J., Lynn J. W. // J. Org. Chem. 1961. V. 26. № 4. P. 1283–1284.

Поступила в редакцию 17.V.1988

#### SYNTHESIS OF (2-ACRYLAMIDOETHYL) 3-O-(3,6-DIDEOXY- $\alpha$ -D-xylo-HEXOPYRANOSYL)-

#### AND - $\beta$ -L-RHAMNOPYRANOSIDES FOR PREPARATION OF POLYACRYLAMIDE COPOLYMERS WITH THE SPECIFICITY OF O:8 FACTOR OF SALMONELLA

SHERHYAK A. YA., DEMIDOV I. V., KARMANOVA I. B., CHERNYAK N. V., KOCHETKOV N. K.

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

Condensation of (2-trifluoroacetamidoethyl) 2-O-acetyl-4-O-benzoyl- $\alpha$ -L-rhamnopyranoside and (2-trifluoroacetamidoethyl) 2,4-di-O-benzyl- $\beta$ -L-rhamnopyranoside with 3,6-dideoxy-2,4-di-O-(*p*-nitrobenzoyl)- $\alpha$ -D-xylo-hexopyranosyl bromide followed by deprotection and N-acryloylation gave (2-acrylamidoethyl) 3-O-( $\alpha$ -abequopyranosyl)- $\alpha$ - and - $\beta$ -L-rhamnopyranosides, respectively. The glycosides obtained were converted, via radical copolymerisation with acrylamide, into copolymers having as branches disaccharide determinants of the O:8 factor of Salmonella.