



УДК 547.455.6.04

АНОМЕРИЗАЦИЯ β -D-ГЛЮКОПИРАНОЗИДОВ В УСЛОВИЯХ ГЛИКОЗИЛИРОВАНИЯ

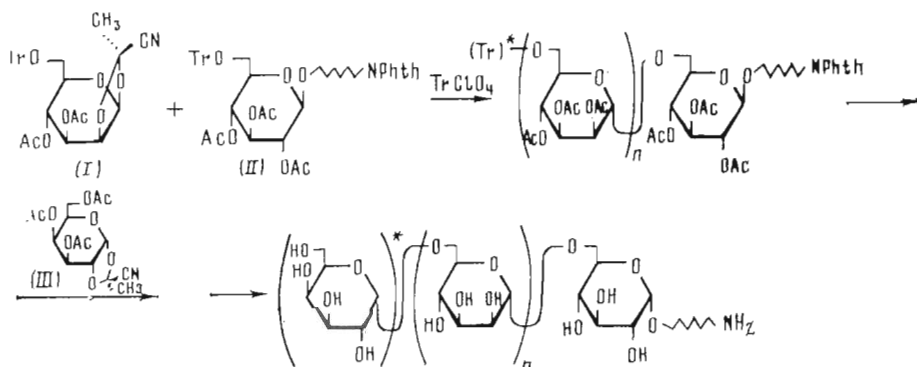
*Китов П. И., Цветков Ю. Е., Бакиновский Л. В.,
Кочетков Н. К.*

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

Обнаружена аномеризация алкил- β -D-глюкопиранозидов под действием систем 1,2-O-цианоалкилиденовое производное моносахарида – TrClO_4 или $\text{AgOSO}_2\text{CF}_3$.

Недавно было показано, что при проведении поликонденсации тритилированных 1,2-O-(1-циано)этилиденовых производных сахаров в присутствии тритилового эфира – терминатора под действием перхлората трифенилметилия образующийся полимерный продукт содержит O-тритильные группы [1], что открыло возможность синтеза блок-полисахаридов [2]. Для совершенствования методов синтеза полисахаридов с блокным строением необходимо оценить степень сохранности тритиловых эфиров в первичном продукте поликонденсации.

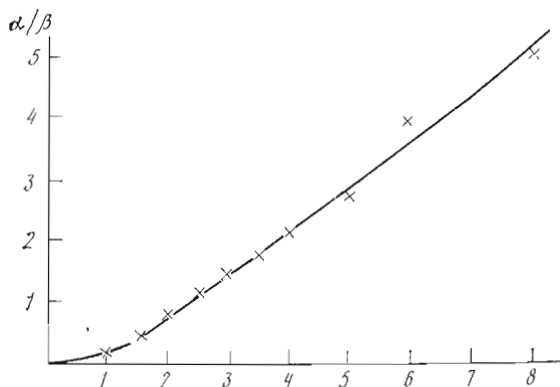
Для ответа на этот вопрос нами была проведена поликонденсация тритилового эфира 1,2-O-(1-циано)этилиденового производного D-маннозы (I) в присутствии 0,1 экв. тритилового эфира глюкозида (II) в качестве терминатора и 0,1 экв. TrClO_4 и затем обработка продукта поликонденсации без его выделения 5-кратным по отношению к исходному терминатору (II) избытком цианоэтилиденового производного D-галактозы (III) (схема). Это должно было привести к включению в полисахаридную цепь остатка β -D-галактопиранозы, причем по соотношению галактоза – глюкоза в конечном продукте можно было бы судить о содержании O-тритильных групп в первичном продукте поликонденсации, имеющем 6-фталимидодексил- β -D-глюкопиранозидный остаток на восстанавливающем конце цепи.



* Данная группа может содержаться в стехиометрическом количестве

После дезацилирования продуктов реакции, гель-хроматографии и ионообменной хроматографии была выделена основная фракция, содержащая галактозу, маннозу и глюкозу в соотношении 0,6 : 3 : 1, что указывало на 60%-ную сохранность O-тритильных групп в первичном продукте поликонденсации.

Неожиданным оказалось то, что спектр ^{13}C -ЯМР выделенной основной фракции заметно отличался от спектров аналогичных фракций, получен-



Кинетика аномеризации метил-2,3,4,6-тетра-О-ацетил- β -D-глюкопиранозида (IV) в системе, содержащей (III) и TrClO_4 (1 : 1 : 0,2) (CH_2Cl_2 , 20° C)

ных в результате поликонденсации мономера (I) в присутствии терминатора (II) [1] или привитой поликонденсации [2]. В области резонанса аномерных атомов углерода практически отсутствовали слабополюсные сигналы β -глюкопиранозидного и β -галактопиранозидного фрагментов ($\delta \sim 103-104$ м.д.), но имелся сигнал с $\delta 99,4$ м.д. ($J_{\text{с,п}} 174$ Гц), отвечающий α -связанным глюкозному и галактозному остаткам. В спектре присутствовали также сигналы С-1—С-6 олиго-($\alpha 1-6$)-маннозидной цепи и сигналы 6-аминогексильного спейсера.

Таким образом, в результате реакции первичного продукта поликонденсации, содержащего О-третилную группу, с избытком цианоэтилиденового производного галактозы (III) как гликозилирующего агента произошло включение остатка галактозы, но не с β -, а с α -гликозидной связью, а также наблюдалась аномеризация ранее присутствовавшей 1,2-транс-глюкозидной связи. Поскольку аномеризации гликозидной связи в условиях синтеза олиго- и полисахаридов с участием цианоэтилиденового производного ранее не наблюдалось (отметим, что концентрация цианоэтилиденового производного как гликозил-донора никогда не превышала концентрации третиллового эфира-акцептора), был проведен ряд экспериментов для выяснения наблюдавшегося явления.

Первоначально было изучено поведение метил-2, 3, 4, 6-тетра-О-ацетил- β -D-глюкопиранозида (IV), моделирующего «восстанавливающий» конец продукта поликонденсации мономера (I) в присутствии глюкозида (II), под действием цианоэтилиденового производного (III) и TrClO_4 (1 : 1 : 0,2). Аликвоты реакционной смеси анализировали через определенные промежутки времени с помощью ГЯХ, зависимость соотношения исходного β -глюкозида (IV) и образующегося α -аномера (V) от времени представлена на рисунке. Среди продуктов, выделенных через 16 ч (окраска,

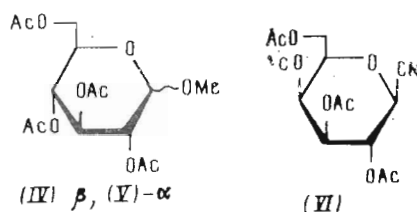
Аномеризация глюкозида (IV) в системе: (IV) — реагент-активатор (5 ч, 20° C) *

Номер опыта	Реагент	Активатор	Соотношение (V)—(IV)
1	—	TrClO_4	Только (IV)
2	(VII)	»	»
3	(III)	»	2,8
4	(VIII)	»	1,3
5	(IX)	»	1,2
6	(X)	»	0,47 **
7	(XI)	$\text{AgOSO}_2\text{CF}_3$	0,16
8	(XII)	»	0,32

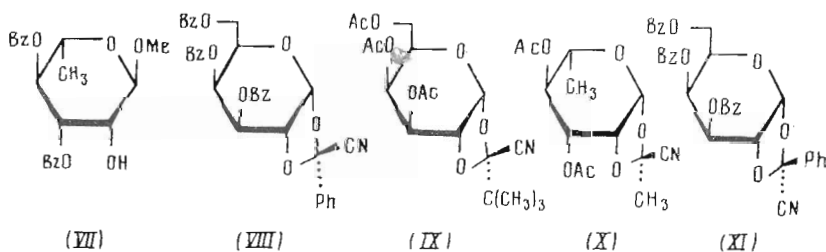
* Соотношение (IV) — реагент-активатор=1 : 1 : 0,2.

** Соотношение (IV)—(X) — TrClO_4 =1 : 0,5 : 0,2.

присущая катиону трифенилметилля, исчезла через несколько минут после смешения реагентов, смесь приобрела темно-желтый цвет), идентифицированы метил-2,3,4,6-тетра-*O*-ацетил- α -*D*-глюкопиранозид (V) и 2,3,4,6-тетра-*O*-ацетил- β -*D*-галактопиранозилцианид (VI) (образование ацетилпированного гликозилцианида из ацетата цианоэтилиденового производного под действием TrClO_4 отмечалось ранее [3]).



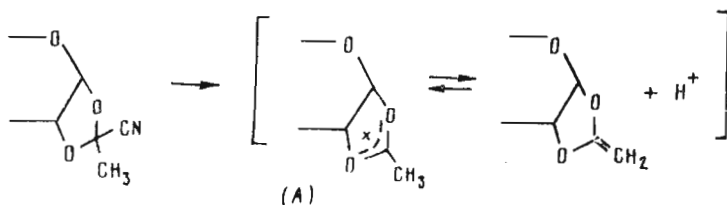
Агентом, вызывающим аномеризацию β -гликозида (IV) в α -гликозид (V), не является перхлорат трифенилметилля, что следовало из контрольного опыта (таблица, опыт 1). В условиях опыта 2 (таблица) могла реализоваться реакция типа $\text{ROH} + \text{TrClO}_4 \rightleftharpoons \text{ROTr} + \text{HClO}_4$ и затем аномеризация под действием образующейся хлорной кислоты, однако и это не имело места. В то же время не только цианоэтилиденное производное (III), но и другие цианоалкилиденные производные (VIII)–(XI) в сочетании с TrClO_4 или трифлатом серебра, а также 2,3,4,6-тетра-*O*-бензонд- α -*D*-галактопиранозилбромид (XII) в присутствии трифлата серебра (опыты 3–8, таблица) образуют агент(ы), способствующие аномеризации.



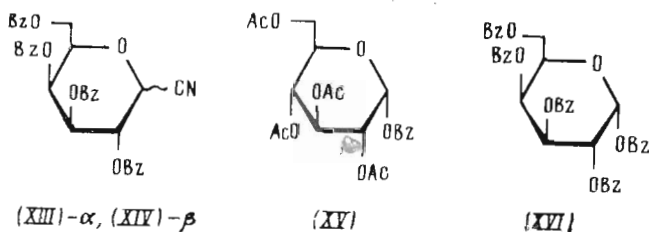
Выбор цианоалкилиденных производных (VIII)–(XI), исследованных в данной работе, обусловлен следующими соображениями. Стабилизация 2-метилдиоксоленевого поля (A), образующегося из цианоэтилиденного производного (III), могла осуществляться за счет выброса протона, который и вызывает аномеризацию. Такой процесс невозможен в цианоалкилиденных производных (VIII) и (XI) с фенильной и производном (IX) с *tert*-бутильной группой в положении 2 диоксоанового цикла вместо метильной. Цианоэтилиденное производное рамнозы (X) [4] отличается от цианоэтилиденного производного галактозы (III) *цис*-расположением заместителей при C-2 и C-3. Изомерные 1,2-*O*[(*S*)- и (*R*)- α -циано]бензиллиденные производные (VIII) и (XI) синтезированы, как описано в работе [5], и индивидуальные изомеры разделены с помощью ВЭЖХ. Синтез соединения (IX) проводили из 1,3,4,6-тетра-*O*-ацетил-2-*O*-пивалонд- α -*D*-галактопиранозы превращением ее в соответствующий гликозилбромид [6] и взаимодействием последнего с NaCN в ацетонитриле в условиях общего метода синтеза цианоалкилиденных производных [4].

Как показали проведенные эксперименты (таблица), аномеризация β -гликозида (IV) протекает независимо от типа заместителя при C-2 диоксоанового цикла и стереохимии C-2-C-3 остатка сахара, правда, в различной степени. Таким образом, агентами, вызывающими аномеризацию, являются, по-видимому, сами 1,2-диоксоленевые ионы типа (A) (или изомерные им гликозилкатионы) либо продукты их превращений. В пользу этого говорит и факт аномеризации глюкозида (IV) под действием ацил-

гликозилбромид (XII) и трифлата серебра, т. е. системы, генерирующей, как показано в работе [7], диоксоленневый ион типа (A).



Следует отметить, что наряду с аномеризацией происходит деструкция метилгликозидов, поэтому суммарный выход гликозидов (IV) и (V) не превышает, по данным ГЖХ, 30%. Кроме того, в опытах 4, 7 и 8 наблюдалось образование 1-О-бензоил-2,3,4,6-тетра-О-ацетил- α -D-гликопиранозы (XV). В спектре ^1H -ЯМР соединения (XV) присутствовали сигналы протонов одной О-бензоильной и четырех О-ацетильных групп; сигнал аномерного протона (δ 6,59 м.д., $J_{1,2}$ 3,7 Гц) заметно смещен в слабое поле по сравнению с его положением в спектре пента-О-ацетил- α -D-гликопиранозы (δ 6,29 м.д.), сигналы остальных протонов пиранозного цикла находятся примерно в тех же областях, что и для α -пентаацетата. Подтверждением структуры соединения (XV) служит и совпадение его температуры плавления и величины $[\alpha]_D$ с описанными в литературе [8]. В масс-спектре монобензоата (XV) присутствовал сигнал с m/z 331, характерный для ацетилированного гликозил-катиона, что подтверждает наличие бензоильной группы при О-1 остатка сахара.



В ряде случаев были выделены и охарактеризованы продукты превращения цианоэтилиденных производных. В опыте 4 (таблица) такими продуктами являются бензоилированные α - и β -галактопиранозилцианиды (XIII) и (XIV), выходы которых составили 46 и 9%. Отметим, что при изомеризации цианоэтилиденных производных сахаров под действием $\text{BF}_3 \cdot \text{Et}_2\text{O}$ [9] преимущественно образуются 1,2-*транс*-гликозилцианиды. Спектры ^1H -ЯМР соединений (XIII) и (XIV) хорошо согласуются со спектрами соответствующих тетра-О-ацетильных аналогов [9] с учетом того, что сигналы $\text{H}-\text{C}-\text{OBz}$ смещены в более слабое поле по сравнению с сигналами $\text{H}-\text{C}-\text{OAc}$. Сходными оказались и спектры ^{13}C -ЯМР указанных пар соединений [9].

В тех случаях, когда в роли «активатора» выступал трифлат серебра (опыты 7 и 8, таблица), образования галактозилцианидов не наблюдалось. Помимо β - и α -гликозидов (IV) и (V) были выделены α -пентабензоат галактопиранозы (XVI) (опыт 7) и исходный галактозилбромид (XII) (опыт 8). Образование сполна ацелированных сахаров, аналогичных соединению (XVI), из 1,2-О-(1-циано)этилиденных производных, но под действием TrClO_4 отмечалось ранее [10].

Обнаруженная нами аномеризация β -гликозидов не реализуется в синтезе олигосахаридов с использованием цианоэтилиденных производных как гликозил-доноров (где обычно применяется небольшой избыток трифлилового эфира-акцептора) или в поликонденсации трифлилованных цианоэтилиденных производных, где содержание гликозил-донорной и гликозил-акцепторной функций одинаково по определению. Однако с возмож-

ностью ее протекания следует считаться в случаях, когда по каким-либо причинам нарушается стехиометрия в пользу гликозил-донорных функций

Экспериментальная часть

Колоночную хроматографию (КХ) проводили на силикагеле L40/100 мкм (ЧССР). Для ТСХ использовали пластинки с силикагелем Kieselgel 60 (Merck) в системах растворителей бензол — этилацетат, 3:1 (А) и гептан — этилацетат, 2:1 (Б), вещества обнаруживали опрыскиванием 70% H_2SO_4 с последующим нагреванием при $\sim 150^\circ C$. Спектры ЯМР снимали на приборах Bruker WM-250 и Bruker AM-300 в $CDCl_3$; приведены химические сдвиги (δ , м.д.) относительно Me_4Si и константы спин-спинового взаимодействия (J , Гц). Оптическое вращение определяли на автоматическом поляриметре JASCO DIP-360 при $25-27^\circ C$ в хлороформе. ГЖХ проводили на хроматографе Hewlett-Packard 5890 с пламенно-ионизационным детектором на колонке Ultra-1 при $185^\circ C$. ВЭЖХ осуществляли на колонке ($2,5 \times 30$ см) с силикагелем Silasorb 600 (10 мкм, ЧССР) в системе растворителей гептан — этилацетат, детектирование — с помощью проточного рефрактометра Knauer 88.00. Перхлорат трифенилметилля готовили по методике [11] и дополнительно очищали как описано в работе [12]. Трифлат серебра получали как описано [13].

Поликонденсацию 557 мг (1 ммоль) мономера (I) [14] проводили в присутствии 77,8 мг (0,1 ммоль) третилового эфира (II) [1] и 34 мг (0,1 ммоль) перхлората трифенилметилля в 3 мл дихлорметана при $20^\circ C$ с использованием вакуумной техники, описанной в работе [12]. Через 16 ч реакционный сосуд заполняли сухим аргоном и добавляли 178,5 мг (0,5 ммоль) цианоэтилиденового производного (III) [4]. Через 16 ч к реакционной смеси добавляли 1 мл пиридина и затем 100 мл хлороформа, раствор промывали водой, 1 М HCl и водой, растворитель упаривали и остаток подвергали КХ (бензол \rightarrow ацетон). Полимерную фракцию подвергали гидролизу и с помощью гель-хроматографии и ионообменной хроматографии на катионите, как описано в работе [2], выделяли основную фракцию. Выход 65 мг (36%), $[\alpha]_D +61^\circ$ (c 0,95, вода). Спектр ^{13}C -ЯМР (D_2O , внутренний стандарт — метанол, δ_{Me_4Si} 50,15 м.д.): 100,56 (C-1), 71,23 (C-2), 71,98 (C-3, 5), 67,91 (C-4), 66,84 (C-6) («внутренние» остатки маннозы); 26,21; 26,60; 27,89; 29,63 ($-CH_2-$), 40,71 ($-CH_2N-$), 69,52 ($-CH_2O-$) (аминогексильный спейсер); 62,21 (C-6 незамещенных остатков Man и Gal); 73,98 (C-5 незамещенного остатка Man); 69,52 (C-2 Gal α); 72,48 (C-2 Glc α); 74,69 (C-3 Gal α); 99,48 ($J_{C,H}$ 174 Гц, C-1 Glc α и Gal α).

Порцию продукта подвергли кислотному гидролизу (2М CF_3COOH , $121^\circ C$, 2 ч), гидролизат упарили, обработали $NaBH_4$, нейтрализовали уксусной кислотой, упарили с метанолом (3×5 мл) и остаток обработали уксусным ангидридом в пиридине. По данным ГЖХ, соотношение ацетатов маннита, глюкозы и галактозы составило 3:1:0,6.

Кинетика аномеризации метил-2,3,4,6-тетра-О-ацетил- β -D-глюкопиранозиды (IV). В один отвод Δ -образной ампулы помещали раствор 160 мг (0,44 ммоль) глюкозида (IV) и 178,5 мг (0,5 ммоль) цианоэтилиденового производного (III) в абс. бензоле, в другой — раствор 34 мг (0,1 ммоль) перхлората трифенилметилля в 2 мл нитрометана. Растворы лиофилизировали при $1 \cdot 10^{-3}$ мм рт. ст. В отросток с глюкозидом и цианоэтилиденовым производным перегоняли с помощью вакуумной техники 2 мл абс. бензола и раствор лиофилизировали повторно. Эту операцию повторяли еще один раз. Затем в сосуд перегоняли 3 мл дихлорметана, растворы смешивали, сосуд заполняли сухим аргоном и закрывали силиконовой пробкой. Пробы раствора (по 0,1 мл) отбирали шприцем. К пробе прибавляли 3 мл хлороформа, 0,01 мл пиридина, промывали водой (2×3 мл), концентрировали в вакууме и раствор остатка в бензоле наносили на патрон Ser-Pak (Silica). Патрон промывали 5 мл смеси бензол — этилацетат, 19:1, и 5 мл смеси бензол — этилацетат, 1:1. Последнюю фракцию концентрировали в вакууме и анализировали с помощью ГЖХ.

3,4,6-Три-О-ацетил-1,2-О-(2,2-диметил-1-цианопропилден)- α -D-галактопираноза (IX). К раствору 2,7 г (7,75 ммоль) 1,3,4,6-тетра-О-ацетил- α -D-галактопиранозы [15] в 5 мл сухого пиридина добавляли 1,9 мл

(15,5 ммоль) пивалоилхлорида. Через 1 ч смесь разбавляли 20 мл хлороформа, промывали водой (3×20 мл) и упаривали в вакууме. После КХ (градиент бензол → этилацетат) получили 3,2 г (95%) 1,3,4,6-тетра-О-ацетил-2-О-пивалоил- α -D-галактопиранозы, т. пл. 80–81° С (этилацетат – гексан), $[\alpha]_D +92,5^\circ$, R_f 0,67 (А). Спектр ^1H -ЯМР: 1,14с (9H, $(\text{C}(\text{CH}_3)_3)_3$), 1,98с, 2,05с, 2,16с, 2,18с (4×3H, CH_3CO), 6,41д (1H, $J_{1,2}$ 4, H-1), 5,49дд (1H, $J_{4,3}$ 3,5, H-4), 5,41дд (1H, $J_{3,2}$ 11, H-3), 5,29 дд (1H, H-2), 4,34 ддд (1H, $J_{5,4}$ 1,5, $J_{5,6a}$ 6,7, $J_{5,6b}$ 7,1, H-5), 4,13дд (1H, $J_{6a,6b}$ 11, H-6a), 4,08дд (1H, H-6b). Спектр ^{13}C -ЯМР: 20,59 (CH_3CO), 26,77 ($\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 38,75 ($\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 61,22 (C-6), 66,32 (C-4), 67,46×2 (C-3,5), 68,76 (C-2), 89,45 (C-1).

К раствору 1,74 г (4 ммоль) полученного 2-пивалоата в 10 мл хлороформа и 4 мл уксусной кислоты добавили 1,1 мл ацетилбромид и при охлаждении – 0,27 мл воды в 2,5 мл уксусной кислоты. Через 3 ч к смеси прибавили 100 мл хлороформа, промыли раствор водой, насыщенным холодным раствором NaHCO_3 и водой (по 100 мл), упарили и остаток высушили в вакууме. Полученный галактозилбромид растворяли в 10 мл сухого ацетонитрила, прибавили 750 мг (2,33 ммоль) бромид тетрабутил-аммония и 1,23 г (25 ммоль) высушенного и измельченного цианида натрия. Смесь перемешивали 20 ч при 20° С, разбавили 100 мл хлороформа и промыли водой (3×100 мл). Раствор упаривали, остаток хроматографировали (градиент гексан → этилацетат) и получали *экзо*- и *эндо*-циано-изомеры (IX).

экзо-Циано-изомер (IX), выход 690 мг (43%), $[\alpha]_D +75^\circ$, R_f 0,73 (А). Спектр ^1H -ЯМР: 1,13с (9H, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 2,06с, 2,08с, 2,11с (3×3H, CH_3CO), 5,89д (1H, $J_{1,2}$ 5,5, H-1), 4,35дд (1H, $J_{2,3}$ 6,5, H-2), 5,02дд (1H, $J_{3,4}$ 3,5, H-3), 5,40дд (1H, $J_{4,5}$ 2, H-4), 4,25ддд (1H, $J_{5,6a}$ 6, $J_{5,6b}$ 7, H-5), 4,16дд (1H, $J_{6a,6b}$ 11,5, H-6a), 4,10дд (1H, H-6b). Предоблучение протонов *трет*-бутильной группы вызывает ЯЭО –8,23% (H-3), –1,93% (H-5) и –0,84% (H-1). Спектр ^{13}C -ЯМР: 20,43 (CH_3CO), 23,63 ($\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 37,17 ($\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 61,01 (C-6), 65,13 (C-4), 69,95 (C-5), 70,82 (C-3), 73,09 (C-2), 98,34 (C-1), 105,54 (CCN), 115,83 (CN), 169,52, 170,06 (CO).

эндо-Циано-изомер (IX), выход 452 мг (28%), $[\alpha]_D +109,7^\circ$, R_f 0,69 (А). Спектр ^1H -ЯМР: 1,08с (9H, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 2,08с, 2,12с (6H, 3H, CH_3CO), 5,72д (1H, $J_{1,2}$ 5, H-1), 5,50м (2H, H-3,4), 4,38м (2H, H-2,5), 4,18дд (1H, $J_{6a,6b}$ 6,5, $J_{6a,6b}$ 11,5, H-6a), 4,11дд (1H, $J_{6a,6b}$ 6,5, H-6b). Предоблучение протонов *трет*-бутильной группы вызывает ЯЭО –7,7% (H-1), –4,25% (H-2) и –1,82% (H-3). Спектр ^{13}C -ЯМР: 20,53; 20,63 (CH_3CO), 23,48 ($\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 39,32 ($\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 61,18 (C-6), 65,98 (C-4), 69,43 (C-3), 69,84 (C-5), 76,00 (C-2), 99,28 (C-1), 107,34 (CCN), 116,95 (CN), 169,58; 169,70; 170,48 (CO).

3,4,6-Три-О-бензоил-1,2-О-(*экзо*- и *эндо*- α -цианобензилиден)- α -D-галактопиранозы (VIII) и (XI) получали как описано в работе [5]. Изомеры разделяли ВЭЖХ. *экзо*-Циано-изомер (VIII): выход 39%, $[\alpha]_D +86^\circ$, R_f 0,41 (Б). Спектр ^{13}C -ЯМР: 62,15 (C-6), 66,27 (C-4), 70,22 (C-5), 70,65 (C-3), 73,8 (C-2), 99,37 (C-1), 125,75–133,39 (C_6H_5), 165,24 (CO). *эндо*-Циано-изомер (XI): выход 16%, $[\alpha]_D +136^\circ$, R_f 0,35 (Б). Спектр ^{13}C -ЯМР: 62,04 (C-6), 67,02 (C-4), 70,06 (C-5), 70,71 (C-3), 76,34 (C-2), 99,31 (C-1), 125,4–133,86 (C_6H_5), 165,13 (CO).

Общая методика аномеризации метил-2,3,4,6-тетра-О-ацетил- β -D-глюкопиранозиды (IV). Реакции проводили с использованием вакуумной техники, описанной выше. После лиофилизации из бензола смеси эквимольных количеств (по 0,5 ммоль) глюкозида (IV) и одного из гликозил-доноров (III) или (VIII), *экзо*-циано-изомера (IX), (XI) или (XII) (0,3 ммоль цианоэтиленового производного (X) или 0,1 ммоль моногидроксильного производного (VII) [6]) ее растворяли в 3 мл дихлорметана и прибавляли 0,1 ммоль перхлората трифенилметилия или 0,1 ммоль трифлата серебра и оставляли при комнатной температуре на 5 ч. Смесь обрабатывали 1 мл пиридина, разбавляли 100 мл хлороформа, промывали водой (3×100 мл) и упаривали. Порцию остатка анализировали с помощью ГЖХ, результаты приведены в таблице.

Метил-2,3,4,6-тетра-*O*-ацетил- α -*D*-глюкопиранозид (V) выделен в опытах 3, 7, 8 с выходами 17; 5,5; 8,3% соответственно. $[\alpha]_D +130,4^\circ$, R_f 0,51 (A). ($[\alpha]_D$: т. пл. 101°C , $[\alpha]_D +134,4^\circ$). Спектр ^{13}C -ЯМР: 61,96 (C-6), 67,17 (C-4), 68,62 (C-5), 70,15 (C-3), 70,83 (C-2), 96,81 (C-1), 20,67 ($\text{C}_6\text{H}_5\text{CO}$), 55,46 (CH_3O) (ср. [17]).

2,3,4,6-Тетра-*O*-ацетил- β -*D*-галактопиранозилцианид (VI) выделен в опыте 3. Выход 12%, т. пл. 172°C , $[\alpha]_D +39^\circ$, R_f 0,51 (A). [9]: т. пл. $169-170^\circ\text{C}$, $[\alpha]_D +35,7^\circ$.

2,3,4,6-Тетра-*O*-бензоил- α -*D*-галактопиранозилцианид (XIII) выделен в опыте 4. Выход 46%, $[\alpha]_D +149,6^\circ$, R_f 0,41 (B). Спектр ^1H -ЯМР: 5,54д (1H, $J_{1,2}$ 6, H-1), 5,90дд (1H, $J_{2,3}$ 11, H-2), 6,03дд (1H, $J_{3,4}$ 3, H-3), 6,20дд (1H, $J_{4,5}$ 1, H-4), 4,81м (1H, H-5), 4,69дд (1H, $J_{6a,5}$ 6, $J_{6b,6c}$ 11,5, H-6a), 4,48дд (1H, $J_{6a,5}$ 5,5, H-6b), 7,2-8,2м (20H, C_6H_5). Спектр ^{13}C -ЯМР: 61,99 (C-6), 66,09 (C-1), 66,29 (C-2), 68,11 (C-4), 69,36 (C-3), 73,31 (C-5), 114,2 (CN).

2,3,4,6-Тетра-*O*-бензоил- β -*D*-галактопиранозилцианид (XIV) выделен в опыте 4. Выход 9%, $[\alpha]_D +108,4^\circ$, R_f 0,34 (B). Спектр ^1H -ЯМР: 4,70д (1H, $J_{1,2}$ 10,5, H-1), 6,13т (1H, $J_{2,3}$ 10,5, H-2), 5,62дд (1H, $J_{3,4}$ 3,2, H-3), 6,06дд (1H, $J_{4,5}$ 0,5, H-4), 4,37-4,49м (2H, H-5, H-6a), 4,63дд (1H, $J_{6a,5}$ 6, $J_{6b,6c}$ 10,7, H-6b), 7,2-8,1м (20H, C_6H_5). Спектр ^{13}C -ЯМР: 62,10 (C-6), 67,45 (C-1), 67,45 (C-2), 68,15 (C-4), 71,92 (C-3), 76,57 (C-5), 114,6 (CN).

1-*O*-Бензоил-2,3,4,6-тетра-*O*-ацетил- α -*D*-глюкопираноза (XV) выделена в опытах 4, 7, 8 с выходами 3, 16, 8% соответственно, т. пл. $66-68^\circ\text{C}$, $[\alpha]_D +103^\circ$, R_f 0,65 (A). Спектр ^1H -ЯМР: 6,59д (1H, $J_{1,2}$ 3,7, H-1), 5,22дд (1H, $J_{2,3}$ 10,5, H-2), 5,62т (1H, $J_{3,4}$ 10,5, H-3), 5,22т (1H, $J_{4,5}$ 10,5, H-4), 4,23м (1H, H-5), 4,32дд (1H, $J_{6a,5}$ 3,7, $J_{6b,6c}$ 12,2, H-6a), 4,11дд (1H, $J_{6b,5}$ 2, H-6b); m/z 331 $[M - \text{Ovz}]^+$. [8]: т. пл. $60-63^\circ\text{C}$, $[\alpha]_D +113,5^\circ$.

1,2,3,4,6-Пента-*O*-бензоил- α -*D*-галактопираноза (XVI) выделена в опыте 7 с выходом 64%, R_f 0,35 (B). Спектр ^{13}C -ЯМР: 61,92 (C-6), 67,84 (C-2), 68,66 (C-3,4), 69,63 (C-5), 90,78 (C-1), 128-134 (C_6H_5), 164-166 (CO).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Цветков Ю. Е., Бакиновский Л. В., Кочетков Н. К. // Биоорган. химия. 1986. Т. 12. № 8. С. 1144-1146.
2. Tsvetkov Yu. E., Bukharov A. V., Backinowsky L. V., Kochetkov N. K. // Carbohydr. Res. 1988. V. 175. № 1. P. C1-C4.
3. Бочков А. Ф., Обручников Н. В., Калинин В. М., Кочетков Н. К. // Биоорган. химия. 1976. Т. 2. № 8. С. 1085-1094.
4. Betanelli V. H., Ovchinnikov M. V., Bakinovskiy L. V., Kochetkov N. K. // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1979. № 12. С. 2751-2758.
5. Пифагьева Н. Э., Бакиновский Л. В., Кочетков Н. К. // Биоорган. химия. 1987. Т. 13. № 7. С. 977-991.
6. Байрамова Н. Э., Бакиновский Л. В., Кочетков Н. К. // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1985. № 5. С. 1122-1128.
7. Garegg P. J., Konradsson P., Kvarnstrom J., Norberg T., Svensson S. C. T., Wigilius B. // Acta chem. scand. 1985. V. B39. № 7. P. 569-577.
8. Fischer K., Bergmann M. // Ber. 1919. B. 52. S. 829-854.
9. Myers R. W., Lee Y. C. // Carbohydr. Res. 1986. V. 154. P. 145-163.
10. Кочетков Н. К., Малышева Н. Н., Стручкова М. И., Климов Е. М. // Биоорган. химия. 1985. Т. 11. № 3. С. 391-402.
11. Dauben P. J., Jr., Nonnen L. R., Harmon K. M. // J. Org. Chem. 1960. V. 25. № 8. P. 1442-1445.
12. Kochetkov N. K., Betanelli V. I., Ovchinnikov M. V., Backinowsky L. V. // Tetrahedron. 1981. V. 37. Suppl. 9. P. 145-156.
13. Russel D. G., Senior J. B. // Can. J. Chem. 1980. V. 58. № 1. P. 22-29.
14. Бакиновский Л. В., Оселедчик Т. А., Кочетков Н. К. // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1981. № 6. С. 1387-1390.
15. Lemieux R. U., Driguez H. // J. Amer. Chem. Soc. 1975. V. 97. № 14. P. 4069-4075.
16. Harris T. L., Hirst E. L., Wood C. E. // J. Chem. Soc. 1932. № 8. P. 2108-2120.
17. Bock K., Pedersen C. // Adv. Carbohydr. Chem. and Biochem. 1983. V. 41. P. 27.

Поступила в редакцию 16.III.1989

ANOMERIZATION OF β -*D*-GLUCOPYRANOSIDES UNDER GLYCOSYLATION CONDITIONS

КИТОВ Р. И., ТSVETKOV YU. E., BACKINOWSKY L. V., KOCHETKOV N. K., N. D. Zelinsky Institute of Organic Chemistry, Academy of Sciences of the USSR, Moscow

Anomerization of alkyl- β -*D*-glucopyranosides was observed under the action of a system 1,2-*O*-cyanoalkylidene sugar derivative - TiCl_4 or $\text{AgOSO}_2\text{CF}_3$.