



УДК 547.458.057

СИНТЕЗ БАКТЕРИАЛЬНОГО ГАЛАКТОФУРАНАНА, ВХОДЯЩЕГО В СОСТАВ Т1-ЛИПОПОЛИСАХАРИДА

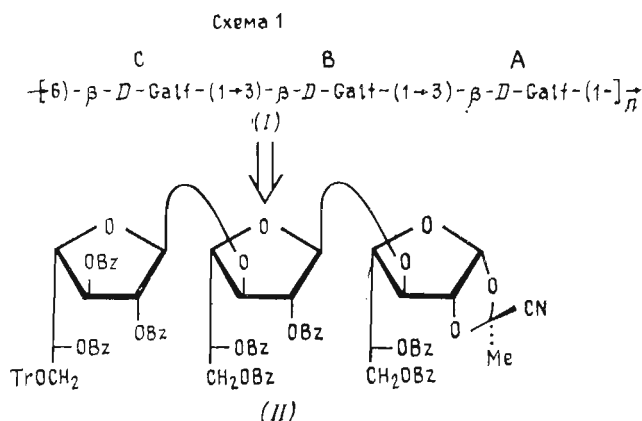
Непогодов С. А., Бакиновский Л. В., Кочетков Н. К.

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

Описан синтез галактана $[\rightarrow 6)\text{-}\beta\text{-D-Gal f-(1}\rightarrow 3)\text{-}\beta\text{-D-Gal f-(1}\rightarrow 3)\text{-}\beta\text{-D-Gal f-(1}\rightarrow]_n$, компонента Т1-липополисахаридов, путем иницируемой трифторметансульфонатом серебра поликонденсации О-(2,3,5-три-О-бензоил-6-О-тритил- $\beta\text{-D-галактофуранозил})$ -(1 $\rightarrow$ 3)-О-(2,5,6-три-О-бензоил- $\beta\text{-D-галактофуранозил})$ -(1 $\rightarrow$ 3)-5,6-ди-О-бензоил-1,2-О-[1-(экзо-циано)этилиден]- $\alpha\text{-D-галактофуранозы}$. Мономер для поликонденсации получен исходя из производных 1,2-О-[1-(экзо-метоксикарбовил)этилиден]- $\alpha\text{-D-галактофуранозы}$.

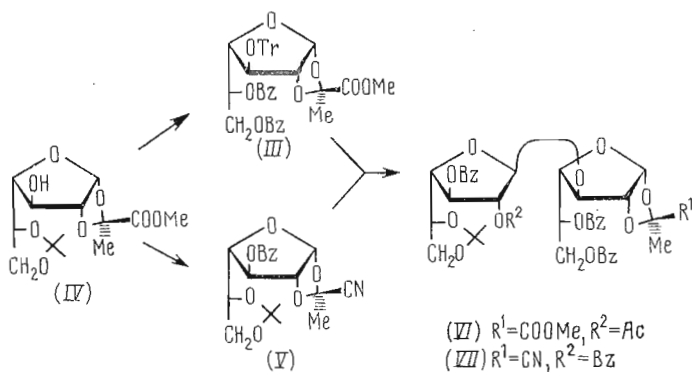
Синтетические бактериальные полисахариды стали доступны благодаря использованию реакции поликонденсации тритиловых эфиров 1,2-О-цианоэтилиденных производных олигосахаридов [4]. Бактериальные полисахариды обычно построены из сахаров, находящихся в пиранозной форме, но иногда встречаются полисахариды, содержащие гликофуранозные звенья (см. обзоры [2, 3]). С целью дальнейшего развития указанного метода получения полисахаридов мы осуществили синтез бактериального полисахарида (I), в состав которого включены только фуранозные остатки. Он был обнаружен в липополисахариде Т1-форм *Salmonella* и представлял собой линейный галактофуранан, имеющий два типа межзвеньевых связей: 1 $\rightarrow$ 3 и 1 $\rightarrow$ 6 [4].

Ранее поликонденсацией 3- и 6-тритиловых эфиров 1,2-О-(1-циано)этилиденных производных $\alpha\text{-D-галактофуранозы}$ мы синтезировали линейные (1 $\rightarrow$ 3)- и (1 $\rightarrow$ 6)- $\beta\text{-D-галактофурананы}$ [5], что позволяло надеяться на успех при получении аналогичным методом полисахарида (I). В качестве мономера для его синтеза было выбрано трисахаридное производное (II) (схема 1), сборку которого можно осуществить на основе единственного синтона.



В качестве гликозил-акцептора в реакциях гликозилирования, необходимых для построения производного (II), использовался тритиловый эфир (III), а в качестве гликозил-доноров — 1,2-О-(1-циано)этилиденные производные моно- и дисахарида (V) и (VII) (схема 2).

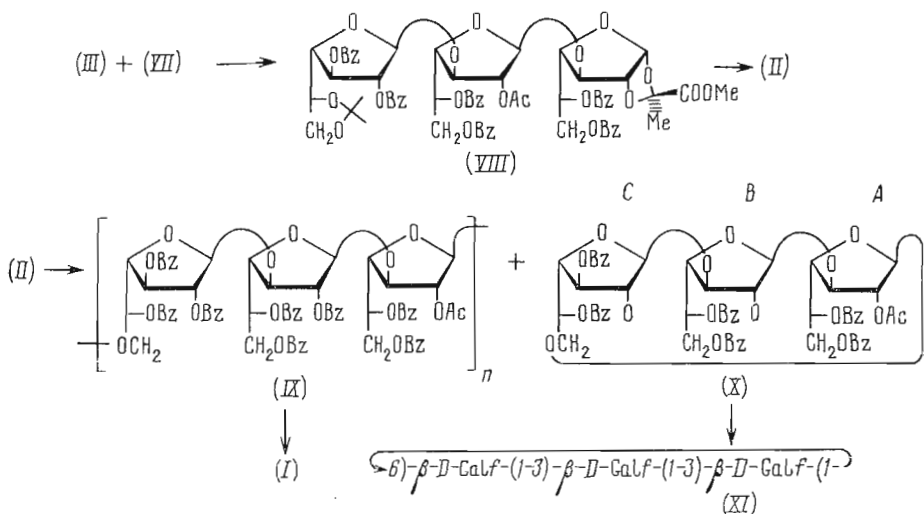
Схема 2



Производные (III) и (V) получены из 5,6-О-изопропилиден-1,2-О-[1-(экзо-метоксикарбонил)этилиден]-α-D-галактофуранозы (IV) [5]. Высокая эффективность и стереоспецифичность гликозилирования 1,2-О-(1-циано)этилиденными производными гликофураноз [6] выявилась и в описываемом синтезе трисахаридного мономера (II). Его особенностью также является применение 1,2-О-(1-метоксикарбонил)этилиденной группы как «временной защиты» 1,2-О-(1-циано)этилиденной функции [7], причем превращение первой во вторую (аммонолиз и обработка бензоилхлоридом в пиридине) протекает в мягких условиях и достаточно эффективно [7, 8]. 5,6-О-Изопропилиденная группа, присутствующая в исходном гликозил-доноре (V), «переходит» в ходе синтеза в концевой невосстанавливающий остаток трисахарида, что обеспечивает возможность легкого избирательного высвобождения 6'-ОН-группы и затем ее тритилирования.

В результате конденсации соединений (III) и (V) в присутствии инициатора — трифлата серебра — образуется дисахаридное производное (VI) с выходом 82%, которое указанным выше методом [7] переводят в дисахаридный гликозил-донор, цианоэтилиденное производное (VII). 2'-О-Ацетильная группа при этом заменяется на бензоильную. Взаимодействие производного (VII) с тритиловым эфиром (III) аналогично реакции (III) с (V) приводит к трисахаридному производному (VIII) с выходом 79% (схема 3). Следует отметить, что изопропилиденный остаток, входящий в состав соединений (V) и (VII), впервые использован в качестве защитной группы в цианоэтилиденных гликозил-донорах. Эффективность проведенных конденсаций указывает на возможность применения данной защиты при гликозилировании 1,2-О-(1-циано)этилиденными производными сахаров.

Схема 3



Дальнейшее превращение трисахарида (VIII) в мономер (II) включает в себя дезацетонирование под действием моногидрата *n*-толуолсульфокислоты в метаноле, избирательное тритилирование по О6'' действием трифенилхлорметана в пиридине, аммонолиз и обработку бензоилхлоридом в пиридине. В результате образуется трисахаридное производное (II) с общим выходом 64%.

Строение мономера (II) (и промежуточных соединений (V) — (VIII)), в частности, наличие $\text{CH}_3 - \text{C} - \text{COOCH}_3$ - или $\text{CH}_3 - \text{C} - \text{CN}$ -групп, положение и конфигурация гликозидных связей, природа защитных групп, установлено с помощью спектроскопии ЯМР.

Поликонденсацию мономера (II) проводили в присутствии трифлата серебра в качестве инициатора аналогично поликонденсации 3,5-ди-*O*-бензоил-6-*O*-тритил-1,2-*O*-[1-(эзо-циано)этилиден]- α -*D*-галактофуранозы, описанной ранее [5]. Продукты реакции отделяли от низкомолекулярных тритилсодержащих соединений колоночной хроматографией и получили 86% защищенного полисахарида (IX). В спектре ^{13}C -ЯМР этого соединения можно выделить сигналы, свидетельствующие о наличии регулярной структуры с трисахаридным повторяющимся звеном (см. «Экспериментальную часть»).

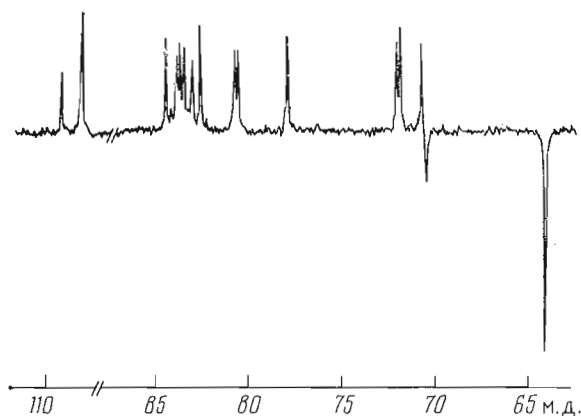
Кроме того, с выходом 3,5% (в расчете на трисахаридное повторяющееся звено) было выделено соединение (X), обладающее циклической структурой. Строение производного (X) подтверждают данные его спектра ^1H -ЯМР, а также спектра ^{13}C -ЯМР свободного олигосахарида (XI), полученного омылением соединения (X). В обоих спектрах присутствует по три набора сигналов, каждый из которых соответствует остатку (1 $\rightarrow$ 3)- или (1 $\rightarrow$ 6)- β -*D*-галактофуранозы. Существенные различия в химических сдвигах между спектрами трисахарида (XI) и полисахарида (I) можно отвести за счет изменения конформации углеводных остатков в макроцикле (XI) в результате большого внутреннего напряжения (ср. [8]). Молекулярный вес олигосахарида (XI) был установлен с помощью гель-хроматографии: объемы элюции этого соединения и цикло-[(1 $\rightarrow$ 6)- β -*D*-галактофурано]триозы [8] совпали.

Удаление защитных групп из полисахарида (IX) действием метилата натрия в метаноле в присутствии боргидрида натрия (во избежание β -элиминирования) приводит к свободному полисахариду (I), который выделили гель-хроматографией с выходом 51%. Профили элюции полученного полисахарида и стандартного декстрана Т-10 (M_w 9300, M_n 5700) при гель-хроматографии были приблизительно одинаковыми. Если принять, что природа полисахарида не оказывает существенного влияния на его хроматографическую подвижность при гель-фильтрации, то среднюю степень полимеризации полисахарида (I) можно оценить как 12 (в расчете на трисахаридное повторяющееся звено).

Из спектра ^{13}C -ЯМР полисахарида (I) (рисунок) видно, что он обладает регулярной структурой и состоит из повторяющихся звеньев, включающих в себя три остатка β -*D*-галактофуранозы. β -Конфигурация гликозидной связи вытекает из низкого значения химических сдвигов всех аномерных атомов углерода (δ 109,4 и 108,4 м.д.). В соответствии со значениями α -эффектов гликозирования, составляющих в случае гликофуранозидов ~ 5 м.д., сигнал С6 остатка С лежит при δ 70,4 м.д., а С6 остатков со свободной 6-ОН-группой — при δ 64,1 м.д. То же относится к сигналам С3 остатков А и В, которые находятся в области 82,6–84,5 м.д., включающей в себя также сигналы С2(С) и С4(А, В и С), тогда как сигнал С3 остатка С лежит при δ 78,0 м.д. Таким образом, синтезированный нами полисахарид (I) обладает структурой, приписанной галактану липополисахарида Т1 мутантов сальмонелл [4].

Экспериментальная часть

Общие методы см. сообщение [5]. Для ТСХ (пластинки Kieselgel-60, Merck) использовали следующие системы растворителей: толуол — этилацетат, 9:1 (А), бензол — этилацетат, 85:15 (Б). Колоночную хромато-



Спектр ^{13}C -ЯМР галактофуранана (I), тест на присоединенные протоны

графию проводили на силикагеле L 40/100 мкм (ЧССР), ступенчатая градиентная элюция от бензола к смеси бензол — этилацетат (3 : 1).

3-О-Бензоил - 5,6 - О-изопропилиден-1,2-О-[1-(экто-циано)этилиден]- α -D-галактофураноза (V). 5,6-О-Изопропилиден-1,2-О-[1-(экто-метоксикарбонил)этилиден]- α -D-галактофуранозу (IV) [5] обрабатывали насыщенным раствором NH_3 в метаноле и затем бензоилхлоридом в пиридине как описано в работе [5]. После колоночной хроматографии в бензоле и кристаллизации из смеси эфир — гексан получили ацеталь (V). Выход 70%, R_f 0,50 (A), т. пл. 110–112°С, $[\alpha]_D +6^\circ$ (с 1, хлороформ). Найдено, %: С 61,06; Н 5,83; N 3,89. $\text{C}_{19}\text{H}_{21}\text{NO}_7$. Вычислено, %: С 60,79; Н 5,64; N 3,73. Спектр ^1H -ЯМР*: 6,24 (д, 1H, $J_{1,2}$ 4,2, H1), 5,18 (ус, 1H, H3), 5,01 (д, 1H, H2), 4,30 (м, 2H, H4, H5), 4,05 (м, 1H, H6a), 4,00 (м, 1H, H6b), 1,90 (с, 3H, CH_3CCN), 1,47; 1,54 (два с, $2 \times 3\text{H}$, Me_2C). Спектр ^{13}C -ЯМР: 165,4 (PhCO), 106,85 (C1), 110,4 (CMe_2), 89,1 (C4), 85,8 (C2), 77,2 (C3), 75,4 (C5), 66,0 (C6), 28,6; 25,4 (Me_2C), 24,7; 100,9; 116,4 ($\text{CH}_3\text{-C-CN}$).

3-О-(2-О-Ацетил-3-О-бензоил-5,6-О-изопропилиден - β -D - галактофуранозил)-5,6-ди-О-бензоил-1,2-О-[1-(экто - метоксикарбонил)этилиден] - α -D-галактофураноза (VI). В один отвод д-образной ампулы помещали раствор 1,88 г (5,0 ммоль) ацетала (V) и 3,57 г (5,0 ммоль) тритилового эфира (III) [5] в 10 мл бензола, в другой — 129 мг (0,5 ммоль) трифлата серебра в 5 мл бензола. Ампулу присоединяли к вакуумной установке и растворы лиофилизировали. В отвод, содержащий углеводные компоненты, перегоняли 20 мл бензола, повторно лиофилизировали, высушивали, перегоняли в ампулу 20 мл хлористого метилена, реагенты растворяли, перемешивали и оставляли на 20 ч. После обработки смеси 1 мл пиридина ее разбавляли 200 мл хлороформа, промывали 10% раствором тиосульфата натрия (2×80 мл), водой (80 мл), растворитель упаривали, остаток хроматографировали на колонке и получили 3,37 г (82%) дисахаридного производного (VI). Аморфный порошок, R_f 0,50 (A), $[\alpha]_D -48^\circ$ (с 0,95, хлороформ). Спектр ^1H -ЯМР: 6,11 (д, 1H, $J_{1,2}$ 3,9, H1), 5,74 (м, 1H, H5), 5,33 (дд, 1H, $J_{3,4}$ 3,8, H3'), 5,29 (с, 1H, H1'), 5,17 (д, 1H, $J_{3,2}$ 1,0, H2'), 4,89 (д, 1H, H2), 4,69 (дд, 1H, $J_{5,6a}$ 3,8, $J_{6a,6b}$ 12,1, H6a), 4,61 (м, 1H, $J_{5,6b}$ 5,8, H6b), 4,54 (д, 1H, $J_{4,5}$ 6,2, H4), 4,52 (с, 1H, H3), 4,35 (м, 1H, H5'), 4,23 (дд, 1H, $J_{4,5}$ 4,5, H4'), 4,03 (дд, 1H, $J_{5,6a}$ 6,8, $J_{6a,6b}$ 8,6, H6a'), 3,88 (дд, 1H, $J_{5,6b}$ 4,1, H6b'), 3,76 (с, 3H, OCH_3), 2,12 (с, 3H, CH_3CO), 1,77 (с, 3H, $\text{CH}_3\text{CCOOSCH}_3$), 1,40; 1,36 (два с, $2 \times 3\text{H}$, Me_2C).

5,6-Ди-О-бензоил-3-О-(2,3-ди-О-бензоил-5,6-О-изопропилиден - β - D-галактофуранозил)-1,2-О-[1-(экто-циано)этилиден]- α - D - галактофураноза (VII). Соединение (VI) обрабатывали аммиаком в метаноле и затем бензоилхлоридом в пиридине как описано в работе [5]. С помощью колоноч-

* Химические сдвиги приведены в миллионных долях относительно Me_4Si , константы спин-спинового взаимодействия — в герцах.

ной хроматографии выделили ЦЭП (VII). Выход 100%, аморфный порошок, R_f 0,72 (A), $[\alpha]_D -14^\circ$ (с 1, хлороформ). Спектр ^1H -ЯМР: 6,16 (д, 1H, $J_{1,2}$ 4,1, H1), 5,69 (м, 1H, H5), 5,55 (дд, 1H, $J_{2,3}$ 0,9, $J_{3,4}$ 4,6, 1H, H3'), 5,45 (с, 1H, H1'), 5,42 (д, 1H, H2'), 4,99 (д, 1H, H2), 4,72–4,56 (м, 4H, H3, H4, H6a, H6b), 4,45 (м, 1H, H5'), 4,28 (т, 1H, $J_{4,5}$ 4,3, H4'), 4,08 (дд, 1H, $J_{5,6a}$ 7,0, $J_{6a,6b}$ 8,8, H6a'), 3,93 (дд, 1H, $J_{5,6b}$ 6,5, H6b'), 1,94 (с, 3H, CH_3CCN), 1,42; 1,39 (два с, 2×3H, Me_2C). Спектр ^{13}C -ЯМР: 165,3–165,9 (PhCO), 110,3 (CMe_2), 106,4 (C1), 105,2 (C1'), 86,0; 85,7 (C2, C4), 83,9 (C4'), 82,0 (C3), 78,5 (C2'), 77,5 (C3'), 75,15 (C5'), 70,4 (C5), 65,6 (C6'), 63,6 (C6), 26,3; 101,65; 116,6 ($\text{CH}_3 - \text{C} - \text{CN}$), 25,4; 24,9 (Me_2C).

O-(2,3-Ди-*O*-бензоил-5,6-*O*-изопропилиден-β-*D*-галактофуранозил)-(1→3)-*O*-(2-*O*-ацетил-5,6-ди-*O*-бензоил-β-*D*-галактофуранозил)-(1→3)-5,6-ди-*O*-бензоил-1,2-*O*-[1-(экзо-метоксикарбонил)этилиден]-α-*D*-галактофураноза (VIII). Тритиловый эфир (III) гликозилировали ацеталем (VII) в условиях синтеза дисахарида (VI) и хроматографией выделили трисахаридное производное (VIII) в виде аморфного порошка. Выход 79%, R_f 0,49 (A), $[\alpha]_D -36^\circ$ (с 1, хлороформ). Спектр ^1H -ЯМР: 6,08 (д, 1H, $J_{1,2}$ 3,9, H1), 5,88; 5,81 (два м, 2H, H5', H5), 5,57 (уд, 1H, $J_{3,4}$ 4,1, H3'), 5,53 (д, 1H, $J_{2,3}$ 1,2, H2''), 5,50 (с, 1H, H1''), 5,32 (с, 1H, H1'), 5,16 (д, 1H, $J_{2,3}$ 1,3, H2'), 4,92 (дд, 1H, $J_{2,3}$ 0,6, H2), 4,76 (дд, 1H, $J_{5,6a}$ 3,3, $J_{6a,6b}$ 12,2, H6a'), 4,64–4,52 (м, 5H, H6a, H6b, H4', H6b', H5''), 4,49 (д, 1H, H4), 4,46 (уд, 1H, $J_{3,4}$ 5,8, H3), 4,43 (т, 1H, $J_{4,5}$ 4,1, H4''), 4,38 (уд, 1H, H3'), 4,14 (дд, 1H, $J_{5,6a}$ 6,8, $J_{6a,6b}$ 8,8, H6a''), 4,03 (дд, 1H, $J_{5,6b}$ 6,7, H6b''), 3,77 (с, 3H, OCH_3), 1,85 (с, 3H, $\text{CH}_3 - \text{C} - \text{COOCH}_3$), 1,75 (с, 3H, CH_3CO), 1,43; 1,40 (два с, 2×3H, Me_2C).

O-(2,3,5-Три-*O*-бензоил-6-*O*-тритил-β-*D*-галактофуранозил)-(1→3)-*O*-(2,5,6-три-*O*-бензоил-β-*D*-галактофуранозил)-(1→3)-5,6-ди-*O*-бензоил-1,2-*O*-[1-(экзо-циано)этилиден]-α-*D*-галактофураноза (II). Раствор 7,77 г (6,0 ммоль) производного (VIII) в 80 мл смеси хлороформа с метанолом (1:1) выдерживали 35 ч при 20°C в присутствии 20 мг моногидрата *n*-толуолсульфокислоты. Смесь, содержащую продукт с $R_f/R_{f\text{исх}}$ 0,3 (бензол – этилацетат, 8:2), а также остатки исходного вещества (VIII), нейтрализовали пиридином, упаривали, растворяли в 20 мл пиридина и добавляли 1,8 г (6,6 ммоль) трифенилхлорметана. Через 20 ч смесь разбавляли 200 мл хлороформа, промывали водой (3×75 мл), упаривали и подвергали остаток аммолизу в 100 мл метанола. Через 17 ч метанол упаривали, остаток соупаривали с пиридином, растворяли в 30 мл пиридина и обрабатывали 8,6 мл (54 ммоль) бензонилхлорида. Через 18 ч смесь обрабатывали обычным образом и после хроматографии получили 6,26 г трисахаридного мономера (II) в виде белого аморфного порошка. Выход 64%, R_f 0,84 (A), $[\alpha]_D -19^\circ$ (с 1, хлороформ). Спектр ^1H -ЯМР: 6,14 (д, 1H, $J_{1,2}$ 4,0, H1), 5,98–5,86 (м, 2H, H5, H5'), 5,75 (м, 1H, H5''), 5,58 (уд, 1H, $J_{3,4}$ 4,6, H3''), 5,61; 5,55; 5,49; 5,41 (четыре с, 4H, H1', H2', H1'', H2''), 5,05 (д, 1H, H2), 4,88 (т, 1H, $J_{2,3} \approx J_{3,4} = 4,7$, H4''), 4,81–4,50 (м, 10H, H3, H3', H4, H4', H6a, H6b, H6a', H6b', H6a'', H6b''), 1,91 (с, 3H, $\text{CH}_3 - \text{C} - \text{CN}$). Спектр ^{13}C -ЯМР: 165,8–165,2 (PhCO), 143,5 (Tr), 133,3–126,8 (Ph), 106,1 (C1), 105,7; 104,8 (C1', C1''), 86,9 (Ph_3CO), 85,5×3 (C2, C4, C4'), 82,7 (C4''), 82,0; 81,75 (C3, C3'), 79,3; 79,2 (C2', C2''), 77,5 (C3''), 72,8 (C5''), 70,1; 69,7 (C5, C5'), 63,4×3 (C6, C6', C6''), 24,8; 101,4; 116,5 ($\text{CH}_3 - \text{C} - \text{CN}$).

Поликонденсация мономера (II). Реакцию проводили с использованием вакуумной техники, описанной ранее [9], в двух Δ-образных ампулах. В один отросток каждой ампулы помещали раствор 340 мг (0,21 ммоль) соединения (II) в 2 мл бензола, а в другой – раствор 6,5 мг (0,025 ммоль) трифлата серебра в 2 мл бензола. Ампулы присоединяли к вакуумной установке и проводили подготовку реагентов как описано в синтезе (VI). В ампулы перегоняли по 2 мл хлористого метилена, растворы смешивали и оставляли на 24 ч при 20°C. Смеси обрабатывали 0,1 мл пиридина, разбавляли хлороформом (по 100 мл каждую), растворы объединяли, промывали 10% раствором тиосульфата натрия (2×50 мл), водой (50 мл), высушивали и после удаления растворителя хроматографировали на колонке. Получили защищенный полисахарид (IX) и соеди-

нение (X). Полисахарид (IX): вывод 490 мг (86%), аморфная пена, R_f 0,2–0,6 (B), $[\alpha]_D -43^\circ$ (с 1, хлороформ). Спектр ^{13}C -ЯМР*: 169,3 (CH₃CO), 166,0–165,0 (PhCO), 107,2 (C1-A), 105,0; 104,55 (C1-B, C1-C), 77,9 (C3-C), 72,1 (C5-C), 69,9×2 (C5-A, C5-B), 67,9 (C6-C), 64,6; 64,0 (C6-A, C6-B), 20,3 (CH₃CO). Соединение (X): выход 20 мг (3,5%), аморфная пленка, R_f 0,7 (B), $[\alpha]_D -58^\circ$ (с 1,5, хлороформ). Спектр ^1H -ЯМР: 6,27 (м, 1H, H5-A), 5,97 (м, 1H, H5-B), 5,68 (м, 1H, H5-C), 5,59 (с, 1H, H1-B), 5,54–5,50 (м, 3H, H2-B, H2-C, H3-C), 5,49–5,45 (м, 2H, H1-A, H4-B), 5,25 (с, 1H, H2-A), 5,23 (с, 1H, H1-C), 5,11–5,07 (м, 2H, H3-B, H4-C), 4,84 (дд, $J_{5,6a}$ 7,8, $J_{6a,6b}$ 11,0, H6a-A), 4,77–4,61 (м, 4H, H4-A, H6b-A, H6a-B, H6b-B), 4,22 (д, 1H, $J_{3,4}$ 3,0, H3-A), 3,91–3,78 (м, 2H, H6a-C, H6b-C), 1,72 (с, 3H, CH₃CO).

Галактофуранан (I). Раствор 490 мг (0,36 ммоль) защищенного полисахарида (IX) в 10 мл смеси хлороформ–метанол (1:1) обрабатывали 5 мг боргидрида натрия и 1 мл 1 М метилата натрия в метаноле, перемешивали 8 ч, смесь упаривали, добавляли 15 мл воды и перемешивали 17 ч. Смесь нейтрализовали уксусной кислотой, добавляли 20 мл воды и промывали гептаном (2×10 мл), водный раствор упаривали, остаток пропускали через колонку с Фрактогелем TSK HW-40 (S) (3×71 см, V_0 115 мл, элюент — 0,1 н. уксусная кислота) и собирали фракции, выходящие от 115 до 150 мл (декстран T-10 выходит на данной колонке от 115 до 145 мл). После профиликации получили свободный полисахарид (I). Выход 90 мг (51%), $[\alpha]_D -43^\circ$ (с 1, вода). Профили элюции полисахарида (I) и декстрана T-10 на колонке с Фрактогелем TSK HW-50(S) (элюент — 0,1 н. уксусная кислота) практически совпадают. Спектр ^{13}C -ЯМР*: 109,4 (C1-A), 108,4×2 (C1-B, C), 84,5; 83,9; 83,7; 83,5; 83,0; 82,6 (C3-A, B, C4-A, B, C2-C, C4-C), 80,8; 80,6 (C2-A, B), 78,0 (C3-C), 72,0; 71,9 (C5-A, B), 70,6 (C5-C), 70,4 (C6-C), 64,1×2 (C6-A, B).

Циклический трисахарид (XI). Дезацелирование защищенного олигосахарид (X) проводили так же, как и в случае полисахарида, и получили соединение (XI). Выход 100%, $[\alpha]_D -114^\circ$ (с 0,7, вода). Спектр ^{13}C -ЯМР: 110,6 (C1-A), 106,7; 106,1 (C1-B, C), 87,9 (C4-C), 85,9×2 (C4-A, B), 85,0 (C2-C), 82,3; 80,9; 80,4; 79,9 (C2-A, B, C3-A, B), 76,8 (C3-C), 72,9; 71,8 (C5-A, B), 66,3 (C5-C), 64,5×2 (C6-A, B), 64,0 (C6-C).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Kochetkov N. K. // Tetrahedron. 1987. V. 43. № 11. P. 2389–2436.
2. Kenne L., Lindberg B. // The polysaccharides. V. 2/Ed. Aspinall G. O. N. Y.: Acad. Press, 1983. P. 287–363.
3. Jann K., Jann B. // Handbook of Endotoxin. V. 1/Ed. Rietschel E. T. Amsterdam: Elsevier Publishers, 1984. P. 138–186.
4. Berst M., Lüderitz O., Westphal O. // Eur. J. Biochem. 1971. V. 18. № 3. P. 361–368.
5. Бакиновский Л. В., Непогодьев С. А., Кочетков Н. К. // Биоорг. химия. 1988. Т. 14. № 9. С. 1234–1241.
6. Backinowsky L. V., Nepogod'ev S. A., Shashkov A. S., Kochetkov N. K. // Carbohydr. Res. 1985. V. 138. P. 41–54.
7. Байрамова Н. Э., Бакиновский Л. В., Кочетков Н. К. // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1987. № 5. С. 1120–1125.
8. Бакиновский Л. В., Непогодьев С. А., Кочетков Н. К. // Биоорг. химия. 1988. Т. 14. № 8. С. 1122–1124.
9. Betanelli V. I., Ovchinnikov M. V., Backinowsky L. V., Kochetkov N. K. // Carbohydr. Res. 1979. V. 76. P. 252–256.

Поступила в редакцию 15.V.1989

SYNTHESIS OF A BACTERIAL GALACTOFURANAN, THE COMPONENT OF T1 LIPOPOLYSACCHARIDE

NEPOGOD'EV S. A., BACKINOWSKY L. V., KOCHETKOV N. K.

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

Synthesis of a galactan, [$\rightarrow 6$]- β -D-Galf-(1 $\rightarrow$ 3)- β -D-Galf-(1 $\rightarrow$ 3)- β -D-Galf-(1 $\rightarrow$)]_n, the component of T1 lipopolysaccharide, was accomplished by silver triflate-initiated polycondensation of O-(2,3,5-tri-O-benzoyl-6-O-trityl- β -D-galactofuranosyl)-(1 $\rightarrow$ 3)-O-(2,5,6-tri-O-benzoyl- β -D-galactofuranosyl)-(1 $\rightarrow$ 3)-5,6-di-O-benzoyl-1,2-O-[1-(*exo*-cyano)ethylidene]- α -D-galactofuranose. This monomer was prepared starting from 1,2-O-[1-(*exo*-methoxycarbonyl)ethylidene]- α -D-galactofuranose derivatives.

* Обозначения остатков А, В и С см. в формуле (I).