



УДК 547.455.057 : 542.953.3

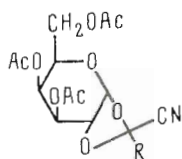
© 1992 г. В. И. Бетанели, И. А. Крижевских, Н. К. Кочетков

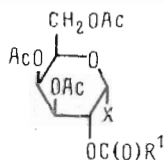
ГЛИКОЗИЛИРОВАНИЕ 1,2-О-ЦИАНОБЕНЗИЛИДЕНОВЫМИ ПРОИЗВОДНЫМИ С ЗАМЕСТИТЕЛЯМИ В АРОМАТИЧЕСКОМ ЯДРЕ

Институт органической химии им. Н. Д. Зелинского РАН, Москва

Проведено гликозилирование первичного и вторичного тритиловых эфиров *D*-галактопиранозы 1,2-О-цианобензилиденновыми производными, содержащими в фенильном ядре электронодонорный или электроноакцепторный заместители. Подтверждена ранее установленная зависимость эффективности и стереоспецифичности реакции от природы заместителя.

Ранее было показано [1], что эффективность и стереоспецифичность гликозилирования тритиловых эфиров галактозы 1,2-О-цианобензилиденновыми производными зависит от природы заместителя в фенильном ядре. Обнаружено, что стереоселективность гликозилирования тритиловых эфиров вторичных гидроксильных групп сахара возрастает весьма существенно для гликозил-доноров, содержащих в ядре электронодонорный заместитель. С целью подтверждения этой закономерности нами проведено гликозилирование гликозил-донорами, содержащими в фенильном ядре три электронодонорных заместителя (3,4,6-три-О-ацетил-1,2-О-[α -(*экзо*- и *эндо*-циано)-(3,4,5-триметоксibenзилиден)]- α -*D*-галактопиранозой (I) и электроноакцепторный заместитель (2,4,6-три-О-ацетил-1,2-О-[α -(*экзо*- и *эндо*-циано)-(4-цианобензилиден)]- α -*D*-галактопиранозой (II)). Соединения (I) и (II) были получены по ранее разработанной схеме [2], включающей в себя ацилирование 1,3,4,6-тетра-О-ацетил- α -*D*-галактозы (III) соответствующими замещенными бензоилхлоридами с последующим превращением бензоатов (IV), через бромиды (V), в производные (I) и (II).


 (I) $R = 3,4,5-(CH_3O)_3C_6H_2$

 (II) $R = 4-CNC_6H_4$

 (III) $R^1 = OH$; $X = OAc$

 (IVa) $R^1 = 3,4,5-(CH_3O)_3C_6H_2$; $X = OAc$

 (IVb) $R^1 = 4-CNC_6H_4$; $X = OAc$

 (Va) $R^1 = 3,4,5-(CH_3O)_3C_6H_2$; $X = Br$

 (Vb) $R^1 = 4-CNC_6H_4$; $X = Br$

 (VIII) $R^1 = 4-CNC_6H_4$; $X = CN$

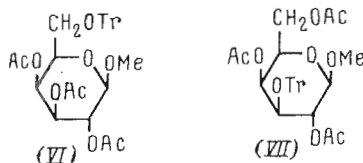
 (XV) $R^1 = 4-CNC_6H_4$; $X = OC(C_6H_5)_2$

В качестве гликозил-акцепторов использованы описанные ранее метил-2,3,4-три-О-ацетил-6-О-третил- β -*D*-галактопиранозид (VI) [3] и метил-2,4,6-три-О-ацетил-3-О-третил- β -*D*-галактопиранозид (VII) [1].

Выходы и соотношение продуктов гликозилирования тритиловых эфиров (VI) и (VII) ацетальми (I) и (II)

Ацеталь	Тритиловый эфир	Дисахариды				Побочные продукты (шифр), выход, %; ТСХ: R_f (система)
		Шифр	Выход, %	Соотношение $\beta : \alpha$	ТСХ R_f (B)	
I	(VI)	(IX)	98	*	0,55	(VIII) 20; 0,47 (B)
	(VI)	(X)	57	*	0,62	
II	(VII)	(XI)	90	8,3	0,41	(XVI) 9; 0,42 (B)
		(XIII)		1	0,54	
	(VII)	(XII)	53	3,5	0,44	(XV) 17; 0,57 (B)
		(XIV)		1	0,58	

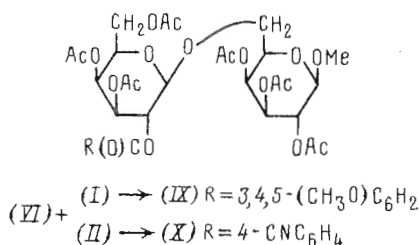
* Существующими методами ЯМР-спектроскопии α -изомер обнаружить не удалось.



Гликозилирование ацетальми (I) и (II) тритиловых эфиров (VI) и (VII) проводили в описанных ранее [1] условиях: в реакцию вводили 10% мольный избыток гликозил-акцептора в присутствии 10% катализатора ($\text{Tr}^+\text{ClO}_4^-$) в хлористом метиле при 20°C в течение 17 ч с использованием вакуумной техники. Продукты выделяли колоночной хроматографией. Соотношение образующихся дисахаридов определяли на основании данных ^1H -ЯМР-спектров (см. табл. 1).

Найдено, что эффективность реакции гликозилирования акцептора (VI), содержащего тритильную группу у первичного гидроксила, донором (I) высокая (98%), а донором (II) — умеренная (57%). При реакции с донором (II) отмечено побочное образование 2-O-(4-цианобензоил)-3,4,6-три-O-ацетил- α -D-галактопиранозилцианида (VIII).

Схема 1



Независимо от природы заместителя в гликозил-донорах (I) и (II) гликозилирование первичного тритилового эфира (VI) протекает стереоспецифично (схема 1).

Взаимодействие вторичного тритилового эфира (VII) с гликозил-донором (II) осуществляется с умеренным выходом (53%) и невысокой стереоселективностью: соотношение дисахаридов (XII):(XIV) составляет 3,5:1. В то же время гликозилирование того же акцептора (VII) доно-

Спектры ¹H-ЯМР (CDCl₃, δ, м. д.) дисахаридных производных (IX) – (XIV)

Таблица 2

Шифр	Остаток	H-1 (J _{1,2})	H-2 (J _{2,3})	H-3 (J _{3,4})	H-4 (J _{4,5})	H-5	H-6a (J _{6a,5})	H-6b (J _{6b,5})	-OMe	-OAc	Другие сигналы
(IX)	-6Galβ1-OMe	4,21д (8,0)	5,08д (10,5)	4,90д (3,4)	5,34д (1,0)	3,79г	3,86дд J _{6a,5b} (3,5)	3,65дд 9,75 (6,75)	3,2с	1,88с 1,92с 2,00с	C ₆ H ₂ (OCH ₃) ₃ 7,18с (2H) 3,86с (3×OCH ₃)
	Galβ1-	4,65д (8,0)	5,38д (10,5)	5,22д (3,4)	5,40д (1,2)	3,95г	4,18дд J _{6a,5b} (7,0)	4,12дд 11,45 (6,5)		2,03с 2,10с 2,17с	
(X)	-6Galβ1-OMe	4,23д (8,0)	5,09д (10,5)	4,91д (3,5)	5,30уд	3,78г	3,85дд J _{6a,5b} (4,5)	3,67дд 9,5 (6,5)	3,22с	1,89с 1,91с 2,00с	C ₆ H ₄ CN 7,73д (2H) 8,07д (2H)
	Galβ1-	4,65д (8,0)	5,41д (10,5)	5,19д (3,5)	5,42д (1,0)	3,97г	4,19дд J _{6a,5b} (6,75)	4,13дд 11,5 (6,5)		2,04с 2,10с 2,18с	
(XI)	-3Galβ1-OMe	4,23д (8,0)	5,10д (10,0)	3,82дд (3,75)	5,43уд	3,78г	4,18дд J _{6a,5b} (5,5)	4,02дд 11,9 (7,25)	3,41с	1,62с 1,88с 2,05с	C ₆ H ₂ (OCH ₃) ₃ 7,19с (2H) 2,17с
	Galβ1-	4,71д (7,5)	5,34д (11,0)	5,20д (3,5)	5,37д (1,0)	3,93г	4,19дд J _{6a,5b} (6,5)	4,09дд 11,25 (7,0)	3,89с (3×OCH ₃)	2,06с 2,11с 2,17с	
(XIII)	-3Galβ1-OMe	4,31д (8,0)	5,23д (10,5)	3,90дд (3,4)	5,34–5,38м	3,78г	4,14дд J _{6a,5b} (6,75)	4,02дд 11,5 (7,0)	3,5с	1,55с 1,92с 2,01с	C ₆ H ₂ (OCH ₃) ₃ 7,19с (2H) 2,17с
	Galα1-	5,44–5,47м	5,34–5,38м		5,5м	4,29г	4,23дд J _{6a,5b} (7,0)	10,5 (6,0)	3,9с (OCH ₃) (2×OCH ₃)	2,16с 3,92с 2,17с	
(XII)	-3Galβ1-OMe	4,21д (8,0)	5,04д (10,0)	3,83дд (3,5)	5,41д (1,0)	3,79г	4,16дд J _{6a,5b} (6,0)	4,04дд 11,75 (7,0)	3,39с	1,66с 1,87с 2,04с	C ₆ H ₄ CN 7,74д (2H) 8,03д (2H)
	Galβ1-	4,69д (8,0)	5,33д (10,5)	5,16д (3,5)	5,38д (1,0)	3,93г	4,21дд J _{6a,5b} (6,5)	4,10дд 11,25 (7,0)		2,05с 2,11с 2,18с	
(XIV)	-3Galβ1-OMe	4,31д (8,0)	5,21д (10,5)	3,94дд (3,0)	5,51д (1,0)	3,79г	4,15дд J _{6a,5b} (6,9)	4,02дд 11,25 (7,0)	3,49с	1,42с 1,90с 2,02с	C ₆ H ₄ CN 7,78д (2H) 8,14д (2H) (2×OCH ₃)
	Galα1-	5,29–5,38 м		5,41–5,47м		4,33г	4,23дд J _{6a,5b} (6,5)	4,07дд 11,0 (6,0)		2,08с 2,17с	

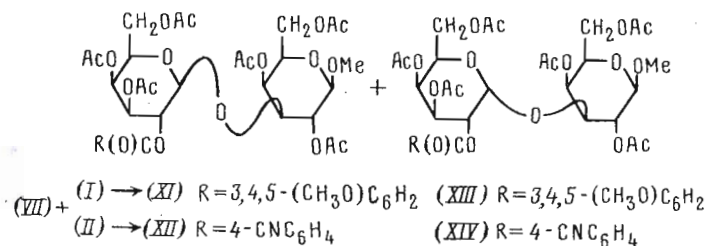
Спектры ^{13}C -ЯМР (CDCl_3 , δ , м. д.) дисахаридных производных (IX) – (XIV)

Рассматриваемые атом или группа	(IX)	(X)	(XIII)	(XII)	(XIV)
C-1/C-1'	101,8/101,2	101,9/100,7	102,2/93,4	101,7/100,9	102,3/92,9
C-2/C-2'	68,9/69,5	68,8/70,2	69,6/67,2	70,5/70,3	69,5/67,2
C-3/C-3'	70,9*/70,5	70,9*/70,6	73,3/67,2	76,5/70,3	72,9/67,2
C-4/C-4'	67,8/67,1	67,7/67,0	64,9/67,9	68,8/66,8	65,0/67,9
C-5/C-5'	72,5/70,9*	72,2/70,9*	70,8/67,0	71,2/70,9	70,6/67,1
C-6/C-6'	67,7/61,2	67,3/61,1	61,5/61,5	62,3/60,9	61,5/61,5
C=O (ацетаты)	169,4; 169,9 170,0; 170,1 170,2; 170,3	169,4; 170,0 170,1; 170,3	169,2; 169,9 170,3	168,7; 169,9 170,7	169,8
C=O (бензоат)	164,6	163,5	165,4	163,4	164,2
OCH_3	56,6	56,6	56,9	56,6	56,8
$\text{C}_6\text{H}_5\text{CN}$ или $\text{C}_6\text{H}_5(\text{OCH}_3)_3$	56,2 (OCH_3) ₃ 107,1; 124,1 152,9	116,9; 117,7 (CN), 130,2 132,3; 133,1	56,3 (OCH_3) ₃ 107,1; 124,2 152,9	117,8 (CN) 130,2; 132,3 133,2	117,7 (CN) 130,5; 132,4
CH_3CO	20,5; 20,6; 20,7	20,5; 20,6; 20,7	19,8; 20,6; 20,7	20,4; 20,7	19,9; 20,5; 20,7

* Отнесение сигналов для данного производного может быть иным.

ром (I) протекает эффективно (90%) и с достаточно высокой стереоселективностью: соотношение дисахаридов (XI) : (XIII) = 8,3 : 1.

Схема 2



В качестве побочных продуктов реакции соединений (II) и (VII) обнаружены тритил-2-O-(4-цианобензоил)-3,4,6-три-O-ацетил- α -D-галактопиранозид (XV) и продукт детритилирования — метил-2,4,6-три-O-ацетил- β -D-галактопиранозид (XVI) (14%). При реакции (I) и (VII) — только (XVI) (9%). Спектральные характеристики полученных соединений см. в табл. 2, 3.

Таким образом, подтверждена найденная ранее закономерность о влиянии природы заместителей в фенильном ядре 1,2-O-цианобензилиденовых производных галактозы на синтез дисахаридов: введение электроноакцепторного заместителя (производное (II)) мало изменяет стереоселективность гликозилирования, тогда как использование производного с донорным заместителем (производное (I)) значительно повышает ее. Отметим, что введение трех метоксигрупп в фенильное ядро не дает значительного повышения стереоселективности по сравнению с метоксипроизводным.

Экспериментальная часть

Оптическое вращение измеряли на поляриметре DIP-360 (Jasco, Япония) в хлороформе. Температуры плавления определены на столике Кофлера без поправок. Спектры ЯМР сняты при $\sim 30^\circ\text{C}$ в дейтерохлороформе (если специально не оговорено) на приборах Bruker WM-250 и AM-300 с рабочей частотой 250 и 300 МГц по ^1H и 62,89 и 75 МГц по ^{13}C (внутренний стандарт — тетраметилсилан, δ -шкала, константы спин-спиновой взаимодействия приведены в герцах). Отнесение ключевых сигналов в спектрах ^1H -ЯМР выполнено при помощи селективного гомоядерного резонанса, в спектрах ^{13}C -ЯМР — методом селективного гетероядерного резонанса.

Хроматографию в тонком слое осуществляли на пластинках с закрепленным слоем силикагеля 60 F₂₅₄ (Merck, Германия) в системах растворителей: бензол — этилацетат, 7 : 3 (А), бензол — этилацетат, 1 : 1 (Б), бензол — этилацетат, 17 : 3 (В).

Зоны обнаруживали (в случае необходимости в УФ-свете) опрыскиванием $\sim 10\%$ H_2SO_4 в этаноле с последующим нагреванием при $\sim 150^\circ\text{C}$.

Колоночную хроматографию проводили на силикагеле L 100/250 мкм (Chemapol, ЧСФР) с градиентным элюированием.

Подготовку растворителей и реагентов осуществляли как в работе [1]. 4-Цианобензоилхлорид и 3,4,5-триметоксибензоилхлорид — препараты фирмы Merck.

Синтез соединений (I) — (V) проводился по методикам, описанным в сообщении [2].

1,3,4,6-Тетра-O-ацетил-2-O-(3,4,5-триметоксибензоил)- α -D-галактопираноза (IVa), выход 73%, R_f 0,37 (А), $[\alpha]_D^{22} +97^\circ$ (с 2,15). ^1H -ЯМР:

1,96; 2,05; 2,14 и 2,19 (4с, 3Н каждый), 3,87с (6Н, 2×ОМе), 3,89с (3Н, ОМе), 4,10дд (1Н, $J_{6b,6a}$ 11,5 Гц, Н-6b), 4,16дд (1Н, $J_{6b,5} = J_{6a,5}$ 7,0 Гц, Н-6a), 4,38т (1Н, Н-5), 5,48дд (1Н, $J_{2,3}$ 10,75 Гц, Н-2), 5,54дд (1Н, $J_{4,5}$ 1,5 Гц, Н-4), 5,59дд (1Н, $J_{3,4}$ 3,25 Гц, Н-3), 6,53д (1Н, $J_{1,2}$ 3,75 Гц, Н-1), 7,19 (2Н, аром.). ^{13}C -ЯМР: 20,6 и 20,8 (CH_3CO), 56,2 (ОМе), 61,2 (С-6), 67,3 (С-4), 67,6 (С-3 и С-2), 68,9 (С-5), 89,2 (С-1), 107,4; 128 и 153,1 (аром.), 165,0 (аром. СО), 168,6; 170,1 и 170,3 (СО).

3,4,6-Три-О-ацетил-2-О-(3,4,5-триметоксибензоил)- α -D-галактопиранозилбромид (Va), выход 88%, R_f 0,54; $R_{(IVa)}$ 1,46 (А), $[\alpha]_D^{23} +148^\circ$ (с 2,2). ^1H -ЯМР: 2,00; 2,10 и 2,21 (3с, 3Н каждый, Ас), 4,91 (6Н, 2×ОМе), 4,93 (3Н, ОМе), 4,07дд (1Н, $J_{6b,5}$ 6,75 Гц, Н-6b), 4,16дд (1Н, $J_{6a,5}$ 6,0 и $J_{6a,6b}$ 11 Гц, Н-6a), 4,48т (1Н, Н-5), 5,22дд (1Н, $J_{2,3}$ 10 Гц, Н-2), 5,50дд (1Н, $J_{4,5}$ 1,5 Гц, Н-4), 5,57дд (1Н, $J_{3,4}$ 3,4 Гц, Н-3), 6,71 (1Н, $J_{1,2}$ 4,0 Гц, Н-1), 7,29с (2Н, аром.).

3,4,6-Три-О-ацетил-1,2-О-[α -(экзо- и эндо-циано)-(3,4,6-триметоксибензилден)]- α -D-галактопираноза (I), выход 71%, соотношение экзо-/эндо-СН-изомеров равно 2,9:1, R_f 0,43/0,36 (А), $[\alpha]_D^{28} +68^\circ$ (с 1,7). ^1H -ЯМР: (экзо-/эндо-): 2,04/2,10; 2,09/2,11; 2,15/2,14 (6с, 9Н, Ас), 3,87/3,86 (2с, 3Н, ОМе), 3,90/3,89 (2с, 6Н, 2×ОМе), 4,11/4,16м (1Н, $J_{6b,5}$ 6,5 Гц, Н-6b), 4,18/4,24дд (1Н, $J_{6a,5}$ 6,25/6,5, $J_{6a,6b}$ 11,0/11,25, Н-6a), 4,29дд/4,5м (1Н, Н-5), 5,35дд/5,56–5,61м (1Н, $J_{4,5}$ 1,6 Гц, Н-4), 5,07дд/5,56–5,61м (1Н, $J_{3,4}$ 3,45 Гц, Н-3), 4,51дд/4,51м (1Н, $J_{2,3}$ 7 Гц, Н-2), 6,07/5,83д (1Н, $J_{1,2}$ 5,0/4,6 Гц, Н-1), 6,86с (2Н, аром.). ^{13}C -ЯМР (экзо-/эндо-): 20,4 и 20,5 (CH_3CO), 56,3 (ОМе), 61,2/60,8 (С-6), 65,3/65,9 (С-4), 69,9/70,1 (С-5), 70,6/69,4 (С-3), 73,0/75,4 (С-2), 99,4/99,1 (С-1), 98,5/99,4 (CCN), 102,9/102,5 (аром.), 116,5/117,0 (CN), 129,0/м. п., 152,6/м. и. (аром.), 169,6 и 170,2 (СО).

1,3,4,6-Тетра-О-ацетил-2-О-(4-цианобензоил)- α -D-галактопираноза (IVб), выход 90%, R_f 0,46 (А), т. пл. 133–134,5° (эфир – гексан), $[\alpha]_D^{28} +124^\circ$ (с 2,84). ^1H -ЯМР: 1,95; 2,03; 2,11 и 2,18 (4с, 3Н каждый, Ас), 4,09 (1Н, $J_{6b,5}$ 7,0 Гц, Н-6b), 4,15дд (1Н, $J_{6a,5}$ 6,5 и $J_{6a,6b}$ 11,0 Гц, Н-6a), 4,39т (1Н, Н-5), 5,52–5,56м (3Н, Н-2, Н-3 и Н-4), 6,50уш. д** (1Н, Н-1), 7,72д (2Н, аром.), 8,02д (2Н, аром.). ^{13}C -ЯМР: 20,6 и 20,8 (CH_3CO), 61,2 (С-6), 67,3 (С-4), 67,6 (С-2), 68,2 (С-3), 68,9 (С-5), 89,6 (С-1), 117,2 (CN), 117,8; 130,2; 132,4 и 132,7 (аром.), 163,9 (аром. СО), 168,7 и 170,0 (СО). Найдено, %: С 54,89; Н 4,84; N 2,99. $\text{C}_{22}\text{H}_{23}\text{NO}_{11}$. Вычислено, %: С 55,35; Н 4,82; N 2,9.

3,4,6-Три-О-ацетил-2-О-(4-цианобензоил)- α -D-галактопиранозилбромид (Vб), выход 89%, R_f 0,59; $R_{(IVb)}$ 1,27 (А), $[\alpha]_D^{28} +175^\circ$ (с 1,3). ^1H -ЯМР: 1,97; 2,08 и 2,19 (3с, 3Н каждый, Ас), 4,15дд (1Н, $J_{6b,5}$ 6,5 Гц, Н-6b), 4,23дд (1Н, $J_{6a,5}$ 6,0 и $J_{6a,6b}$ 11,45 Гц, Н-6a), 4,56т (1Н, Н-5), 5,34дд (1Н, $J_{2,3}$ 10,25 Гц, Н-2), 5,58дд (1Н, Н-4), 5,63дд (1Н, $J_{3,4}$ 3,45 Гц, Н-3), 6,79д (1Н, $J_{1,2}$ 4,0 Гц, Н-1), 7,78д (2Н, аром.), 8,13д (2Н, аром.). ^{13}C -ЯМР: 20,5 (CH_3CO), 60,8 (С-6), 67,0 (С-4), 67,9 (С-3), 68,8 (С-2), 71,35 (С-5), 87,7 (С-1), 117,3; 117,8; 130,4; 132,5 (аром.), 163,8 (аром. СО), 169,7; 169,8 и 170,3 (СО).

3,4,6-Три-О-ацетил-1,2-О-[α -(экзо- и эндо-циано)-(4-цианобензилден)]- α -D-галактопираноза (II), выход 7,2%, соотношение экзо- и эндо-СН-изомеров равно 4,2:1, R_f 0,54 (А), $[\alpha]_D^{28} +108^\circ$ (с 1,5). ^1H -ЯМР (экзо-/эндо-): 2,05/2,11; 2,09/2,12; 2,15/2,14 (6с, 9Н, Ас), 4,11/4,15дд (1Н, $J_{6b,5}$ 6,5/6,75 Гц, Н-6b), 4,19/4,25дд (1Н, $J_{6a,5}$ 6,5/7,0 и $J_{6a,6b}$ 11,0/11,25 Гц, Н-6a), 4,27дд/4,53м (1Н, Н-5), 4,55/4,54дд (1Н, $J_{2,3}$ 7,0/6,75 Гц, Н-2), 4,92дд/5,51–5,60м (1Н, $J_{4,5}$ 1,75 Гц, Н-4), 6,10/5,83д (1Н, $J_{1,2}$ 5,0/

* м. и. – сигнал малой интенсивности.

** уш. д – уширенный дублет.

/4,75 Гц, Н-4), 7,79/7,77 (с, 4Н, аром.). ^{13}C -ЯМР (экзо-/эндо-): 20,5 и 20,6 (CH_3CO), 61,4 (С-6), 65,3/65,9 (С-4), 70,3/70,4 (С-5), 70,6/69,3 (С-3), 73,8/76,1 (С-2), 99,6/99,4 (С-1), 99,0/м. и. (CCN), 117,7 (CN), 126,5/126,2; 132,9/132,8 (аром.), 169,6 (CO).

Синтез производных дисахаридов (IX)–(XVI). Гликозилирование тритиловых эфиров (VI) и (VII) ацетальми (I) и (II) проведено по методике, подробно описанной в работе [1].

Побочные продукты (VIII) и (XV)

2-O-(4-Цианобензоил)-3,4,6-три-O-ацетил- α -D-галактопиранозилидирид (VIII). ^1H -ЯМР (C_6D_6): 1,67; 1,70; 1,71 (3с, 3H каждый, Ac), 4,06м (3H, H-5 и H-6b и H-6a), 4,64д (1H, $J_{1,2}$ 5,6 Гц, H-4), 5,52ум.д (1H, H-4), 5,63дд (1H, $J_{2,3}$ 11,0 Гц, H-2), 5,73дд (1H, $J_{3,4}$ 3,0 Гц, H-3), 6,88д (2H, аром.), 7,77д (2H, аром.). ^{13}C -ЯМР: 20,5 и 20,6 (CH_3CO), 61,4 (С-6), 65,8 (С-4), 66,3 (С-2), 67,0 (С-4), 68,4 (С-3), 72,8 (С-5), 113,9 (CN), 117,6 (CN), 130,5; 131,8; 132,6 (аром.), 163,8 (аром. CO), 169,6; 169,8; 170,3 (CO).

Тритил-2-O-(4-цианобензоил)-3,4,6-три-O-ацетил- α -D-галактопиранозид (XV). ^1H -ЯМР: 1,95; 1,99 и 2,09 (3с, 3H каждый, Ac), 3,09дд (1H, $J_{6b,5}$ и $J_{6b,6a}$ 11,0 Гц, H-6b), 3,57дд (1H, $J_{6a,5}$ 9 Гц, H-6a), 4,13дд (1H, H-5), 5,43дд (1H, $J_{2,3}$ 11,0 Гц, H-2), 5,53дд (1H, H-4), 5,56д (1H, $J_{1,2}$ 3,75 Гц, H-4), 5,95дд (1H, $J_{3,4}$ 3,5 Гц, H-3), 7,18м (9H, Ph), 7,42м (6H, Ph), 7,83 (2H, аром.), 8,20 (2H, аром.).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Бетанели В. И., Кряжевский И. А., Отт А. Я., Кочетков Н. К. // Биоорганич. химия. 1989. Т. 15. № 2. С. 217–230.
2. Бетанели В. И., Кряжевский И. А., Отт А. Я., Кочетков Н. К. // Биоорганич. химия. 1988. Т. 14. № 4. С. 2151–2158.
3. Betanelli V. I., Ott A. Ya., Brukhanova O. V., Kochetkov N. K. // Carbohydr. Res. 1988. V. 179. P. 37–50.

Поступила в редакцию
20.XII.1991

V. I. BETANELI, I. A. KRYAZHEVSKIKH, N. K. KOCHETKOV

AROMATIC RING SUBSTITUTED 1,2-O-CYANOBENZYLIDENE DERIVATIVES OF D-GALACTOSE AS GLYCOSYLATING AGENTS

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

Glycosylation of 3- and 6-trityl ethers of galactopyranoside with 1,2-O-cyanobenzylidene derivatives bearing electron donor and electron acceptor substituents at the ring has been carried out. Previously found dependence of efficiency and stereoselectivity of glycosylation on the nature of C-2 substituent at the dioxolane ring has been proved.