



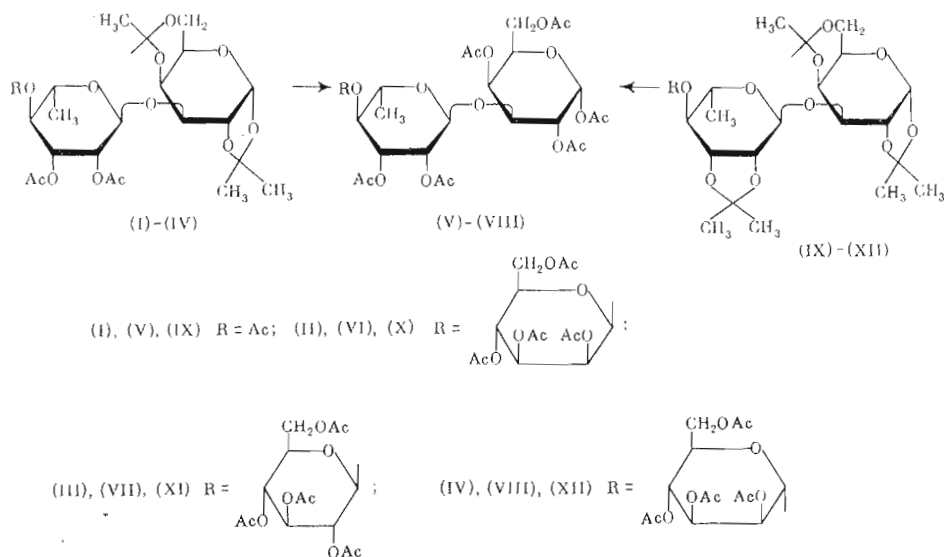
УДК 547.458.07

ЭФФЕКТИВНЫЙ СПОСОБ УДАЛЕНИЯ 4, 6-О-ЭТИЛИДЕНОВОЙ ГРУППИРОВКИ С ОСТАТКОВ D-ГАЛАКТОПИРАНОЗЫ, ВХОДЯЩИХ В ГЕТЕРООЛИГОСАХАРИДЫ

**Овчинников М. В., Бетанели В. П., Бакиновский Л. В.,
Кочетков Н. К.**

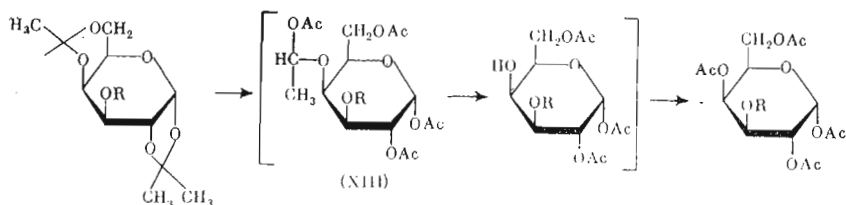
*Институт органической химии им. Н. Д. Зелинского
Академии наук СССР, Москва*

При разработке препаративного химического синтеза 3-О-[4-О-(β-D-маниопиранозил)-α-L-рамнопиранозил]-D-галактозы — повторяющегося звена О-специфического полисахарида *Salmonella newington*, а также олигосахаридов, являющихся его аналогами, нам необходимо было осуществить переход от соединений (II) — (IV) и (X) — (XII), содержащих 4,6-О-этилиденную группировку в остатках D-галактопиранозы, к полным ацетатам трисахаридов (VI) — (VIII) и далее к свободным олигосаха-ридам.



На примере модельных соединений (I) и (IX) мы обнаружили, что нагревание с 80% уксусной кислотой (100° С, 3 ч) приводит к появлению заметных количеств продуктов гидролиза гликозидных связей, а обработка дисахарида (I) 90% трифторуксусной кислотой (20° С, 70 ч) приводит к отщеплению лишь 1,2-О-изопропилиденовой группировки.

Предлагаемый способ основан на превращении 4,6-О-этилиденовой группировки в ацилаль-ацеталь типа (XIII) (ср.с [1, 2]) в условиях протонно-катализируемого ацетолиза с последующим гидролизом и ацетилированием по схеме



Раствор 1,5 г (2,9 ммоль) дисахарида (I) в смеси 6 мл уксусного ангидрида с 1,5 мл раствора конц. H_2SO_4 в уксусной кислоте (0,1 мл H_2SO_4 в 25 мл уксусной кислоты) выдерживали 15 ч при $20^\circ C$, прибавляли 3 мл воды и нагревали 30 мин при $80^\circ C$. Растворители упаривали досуха (здесь и далее упаривание растворов в вакууме при $\leq 40^\circ C$), остаток упаривали со смесью толуол—этанол—гептан (5 : 1 : 1; 2×20 мл), прибавляли 4 мл уксусного ангидрида и выдерживали 1 ч при $20^\circ C$. Реакционную смесь обрабатывали 1 ч 60 мл воды при перемешивании, экстрагировали $CHCl_3$ (2×50 мл), экстракт промывали водой (2×70 мл), насыщ. водным $NaHCO_3$ (2×100 мл), 70 мл воды, упаривали досуха и получали 1,75 г (98%) производного (V), R_f 0,50 [ТСХ на силикагеле, система бензол—этилацетат, 1 : 1, (A)], $[\alpha]_D^{22} +26,1^\circ$ (с 2,44; $CHCl_3$). Найдено, %: С 50,27; Н 5,92. $C_{26}H_{36}O_{17}$. Вычислено, %: С 50,32; Н 5,85.

Аналогично, исходя из соединений (II)—(IV) после колоночной хроматографии на силикагеле (бензол—этилацетат), получали производные (VI)—(VIII): (VI), выход 4,5 г (80%) из 5,0 г (II), R_f 0,56 [ТСХ на силикагеле, система бензол—этилацетат, 1 : 2 (Б)], $[\alpha]_D^{22} -1,0^\circ$ (с 2,87; $CHCl_3$), лит. данные [3]; (VII), выход 4,0 г (80%) из 4,4 г (III), R_f 0,58 (Б), $[\alpha]_D^{22} +6,3^\circ$ (с 1,87; $CHCl_3$), лит. данные [4]; (VIII), выход 3,3 г (72%) из 4,0 г (IV), R_f 0,59 (Б), $[\alpha]_D^{22} +31,8^\circ$ (с 1,67; $CHCl_3$). Найдено, %: С 50,24; Н 6,21. $C_{38}H_{52}O_{25}$. Вычислено, %: С 50,22; Н 5,77.

Описанные операции—ацетолиз, гидролиз и ацетилирование—осуществляются в одном сосуде, что методически облегчает синтез.

В случае соединений (IX)—(XII) этим трем стадиям предшествовала обработка водной трифторуксусной кислотой.

475 мг (1,0 ммоль) дисахарида (IX) растворяли в 1 мл $CHCl_3$, прибавляли 3 мл 90% трифторуксусной кислоты, 1 мл этанола и выдерживали 5—10 мин при $20^\circ C$. Растворители упаривали досуха, остаток упаривали со смесью толуол—этанол—гептан (5 : 1 : 1, 3×20 мл) и сушили в вакууме. Далее проводили все обработки предыдущего опыта и получали 620 мг (100%) производного (V), R_f 0,50 (A), $[\alpha]_D^{22} +30,0^\circ$ (с 4,34; $CHCl_3$). Аналогично, исходя из трисахаридов (X)—(XII), после колоночной хроматографии на силикагеле (бензол—этилацетат) получали производные (VI)—(VIII): (VI), выход 520 мг (88%) из 490 мг (X), R_f 0,56 (Б), $[\alpha]_D^{22} -1,8^\circ$ (с 1,60; $CHCl_3$), лит. данные [3]; (VII), выход 2,36 г (80%) из 2,5 г (XI), R_f 0,58 (Б), $[\alpha]_D^{22} +6,2^\circ$ (с 1,52; $CHCl_3$), лит. данные [4]; (VIII), выход 1,06 г (76%) из 1,17 г (XII), R_f 0,59 (Б), $[\alpha]_D^{22} +32,0^\circ$ (с 1,84; $CHCl_3$).

ПМР-спектры соединений (V)—(VIII), полученных по обоим методам, соответствовали их строению. Кроме того, их дезацетилирование (0,01 М метилат натрия в абс. MeOH, 45—60 мин, $20^\circ C$) привело к свободным олигосахаридам (выходы 90—97%), свойства которых совпали с описанными в литературе.

ЛИТЕРАТУРА

1. Bell D. J., Syngé R. L. M. (1937) *J. Chem. Soc.*, 1711-1718.
2. Hall D. M., Lowler T. E., Childress B. C. (1974) *Carbohydr. Res.*, **38**, 359-363.
3. Кочетков Н. К., Дмитриев Б. А., Николаев А. В. (1977) *Изв. АН СССР. Сер. хим.*, 2578-2581.
4. Кочетков Н. К., Дмитриев Б. А., Николаев А. В., Байрамова Н. Э. (1977) *Изв. АН СССР. Сер. хим.*, 1609-1613.

Поступило в редакцию
28.IX.1979

**EFFICIENT REMOVAL OF 4,6-O-ETHYLIDENE GROUP FROM
D-GALACTOPYRANOSE RESIDUES IN HETEROOLIGOSACCHARIDES**

OVCHINNIKOV M. V., BETANELI V. I., BACKINOWSKY L. V., KOCHETKOV N. K.

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

Acid-catalysed acetolysis of heterooligosaccharides containing 4,6-O-ethylidene group in *D*-galactopyranose residues followed by mild acid hydrolysis and acetylation (one-pot procedure) results in high-yield substitution of the ethylidene group for acetates.
