



УДК 547.458.23.07

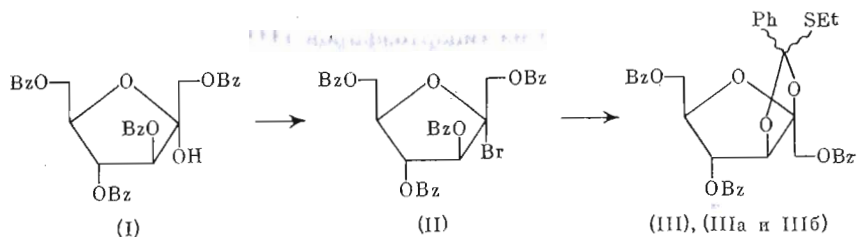
ГЛИКОЗИЛИРОВАНИЕ ТИООРТОЭФИРАМИ И
ТИОГЛИКОЗИДАМИ
D-ФРУКТОФУРАНОЗЫ*Балан Н. Ф., Бакиновский Л. В., Бетанели В. И.,
Кочетков П. Г.**Институт органической химии им. Н. Д. Зелинского
Академии наук СССР, Москва*

Синтезированы 2,3-тиоортобензоаты *D*-фруктофуранозы, использование которых в реакции гликозилирования с тритиловыми эфирами моносахаридов (1,2,3,4-тетра-*O*-ацетил-6-*O*-трифенилметил- β -*D*-глюкопиранозой, 1,2:3,4-ди-*O*-изопропилиден-6-*O*-трифенилметил- α -*D*-галактопиранозой и метил-2,3-*O*-изопропилиден-4-*O*-трифенилметил- α -*L*-рамнопиранозидом) стереоспецифически приводит к α -*D*-фруктофуранозидам. Показано, что тиогликозиды *D*-фруктофуранозы, содержащие бензильные защитные группы, вступают в реакцию с тритиловыми эфирами сахаров в присутствии перхлората трифенилметилия. При этом с высокими выходами образуются смеси аномерных дисахаридов (α - и β -*D*-фруктофуранозидов).

Стереоспецифический синтез *D*-фруктофуранозидов достаточно сложного строения, в частности олигосахаридов, представляет собой сложную и практически нерешенную проблему. Несколько работ посвящено синтезу невосстанавливающих дисахаридов, содержащих *D*-фруктозу [1-4], однако выходы целевых продуктов были крайне незначительные (1-6%). Гликозилирование 2,3-этилортобензоатом *D*-фруктофуранозы позволило значительно повысить выход *D*-фруктофуранозидов, но в этом случае наряду с α -фруктофуранозидом образовывалось сопоставимое количество β -аномера (16 и 6% соответственно) [5].

Тиоортоэфиры сахаров различных классов, образующиеся при взаимодействии ацилгликозилбромидов с тиолами в присутствии оснований, являются, как было показано ранее [6-8], высокоэффективными и стереоспецифически гликозилирующими агентами. Целью настоящей работы было получение тиоортоэфиров *D*-фруктофуранозы и исследование их гликозилирующих свойств.

Для синтеза 2,3-тиоортобензоатов *D*-фруктофуранозы был использован 1,3,4,6-тетра-*O*-бензоил- α -*D*-фруктофуранозилбромид (II). Успешное применение этого бромида для получения кислородных ортоэфиров *D*-фруктофуранозы (2,3-ортобензоатов) было описано ранее [9, 10]. Исходным соединением служил кристаллический тетрабензоат фруктозы (I), который был получен по методу, описанному в работе [11], с небольшими изменениями. Обработка тетрабензоата (I) раствором бромистого водорода в уксусной кислоте в присутствии уксусного ангидрида привела к бромиду (II), который без выделения был введен в реакцию с этантиолом в ацетонитриле в присутствии 2,4,6-коллидина:

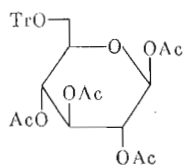


Непосредственной кристаллизацией реакционной смеси был выделен кристаллический продукт (IIIа), выход которого составил 25% (кристаллы в виде розеток). Хроматографированием остатка с последующей кристаллизацией было выделено продукт (IIIб) с 25%-ным выходом (игльчатые кристаллы). Физические свойства продуктов (IIIа) и (IIIб) (температуры плавления, значения оптического вращения, а также спектры ПМР и ^{13}C -ЯМР) довольно близки. Кроме соединений (IIIа) и (IIIб) была получена некристаллическая смесь (25%) тиоортоэфиров и бензоилированных тиогликозидов *D*-фруктофуранозы. Таким образом, общий выход серосодержащих фракций составил 75%.

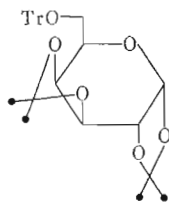
Строение полученных тиоортоэфиров подтверждено их химическим поведением (проба на тиоортоэфиры, см. [7]), данными элементного анализа, ПМР и ^{13}C -ЯМР-спектроскопии. В спектрах ^{13}C -ЯМР соединений (IIIа) и (IIIб) присутствуют сигналы при δ 14,1 и 14,7 м.д. (CH_3 — из SET), а также при δ 24,5 и 24,6 м.д. ($-\text{CH}_2-$ из SET). По-видимому, сигналы 14,7 и 24,5 м.д. относятся к этильной группе экзо-SET-изомера, а сигналы 14,1 и 24,6 м.д. — к этильной группе эндо-SET-изомера соединения (III). Это отнесение было сделано на том основании, что сигналы с δ 14,7 и 24,5 м.д. имеют большие интегральные интенсивности, чем сигналы с δ 14,1 и 24,6 м.д. (соотношение примерно 3 : 1 для (IIIа) и 1,5 : 1 для (IIIб)).

Попытка получить свободные тиоортоэфиры из бензоилированных тиоортоэфиров (IIIа) и (IIIб) не увенчалась успехом. При действии 20% раствора триэтиламина в метаноле, как описано в работе [8], бензоильные группы не затрагиваются. Обработка соединений (IIIа) и (IIIб) 0,1 н. метилатом натрия в абс. метаноле приводит к выделению этантиола, а среди продуктов реакции обнаруживаются соединения, не содержащие серу.

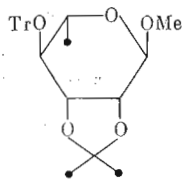
Нами было изучено гликозилирование тиоортоэфирами (III) тритиловых эфиров сахаров (IV)–(VI) в описанных ранее условиях [7], т. е. в хлористом метиле в присутствии перхлората трифенилметилия. Реакция протекает быстро и с хорошими выходами приводит к дисахаридным производным (VII)–(IX).



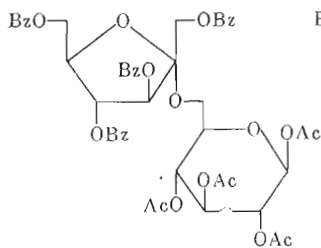
(IV)



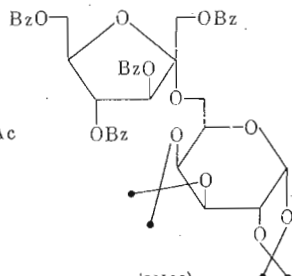
(V)



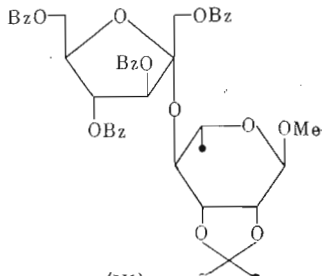
(VI)



(VII)



(VIII)



(IX)

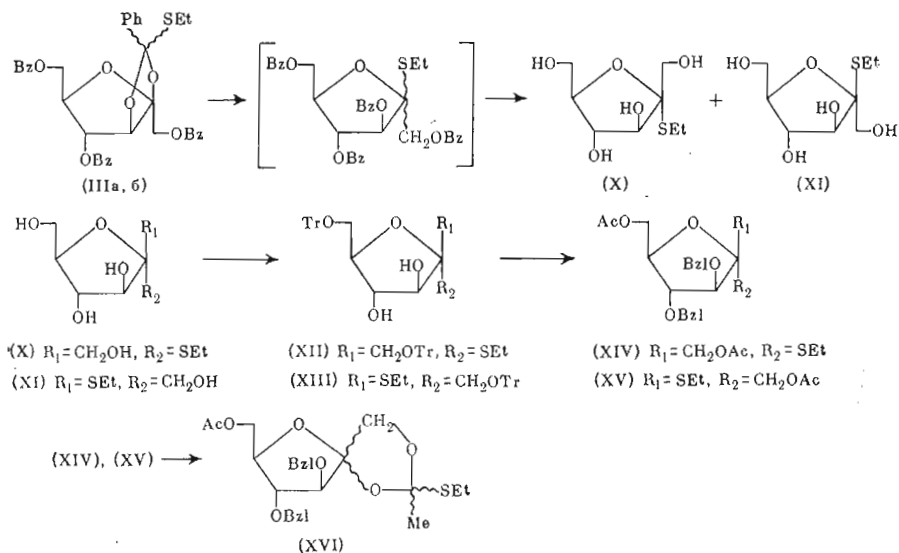
Дисахарид (VII) получен из тиоортоэфиров (IIIa) и (IIIб) и тритилового эфира (IV). Выход его в обоих случаях составил 82%. В спектре ^{13}C -ЯМР этого соединения имелся характерный сигнал С2 α -фруктофуранозидного остатка при δ 107,4 м. д. и отсутствовал сигнал при $\delta \sim 103$ м. д., тогда как оба эти сигнала присутствовали в аномерной смеси защищенных 6-О-фруктофуранозилгликоз, полученной как в работе [5] (см. табл. 2). Деацилирование защищенного дисахарида (VII) привело к свободному дисахариду, идентичному ранее описанному [5].

Дисахариды (VIII) и (IX) получены из тиоортоэфиров (IIIa) и тритиловых эфиров (V) и (VI) с выходами 71 и 73% соответственно. Наличие в спектрах ^{13}C -ЯМР этих соединений сигналов при δ 107,4 и 107, 8 м. д. соответственно и полное отсутствие сигналов при $\delta \sim 103$ м. д. свидетельствовало об α -конфигурации *D*-фруктофуранозидной связи.

Таким образом, тиоортоэфиры *D*-фруктофуранозы приводят к α -*D*-фруктофуранозидам с существенно более высокими выходами по сравнению с ортоэфирами и, что, с нашей точки зрения, более важно, стереоспецифически.

Такая стереоспецифичность образования α -*D*-фруктофуранозидов, очевидно, обусловлена как β -конфигурацией аномерного центра в 2,3-тиоортоэфирах, так и существенно более мягкими условиями реакции гликозилирования по сравнению с использовавшимися ранее (гликозилирование 2,3-этилортобензоатом *D*-фруктофуранозы проводилось в кипящем нитрометане в присутствии бромной ртути [5]). Можно было ожидать, что синтез β -*D*-фруктофуранозидов удастся осуществить, используя тиоортоэфиры *D*-фруктофуранозы с α -конфигурацией гликозидного центра. Очевидно, такие тиоортоэфиры должны обладать спирановой структурой, т. е. должны быть 1,2-тиоортоэфирами. Известны кислородные 1,2-ортоэфиры *D*-фруктопиранозы [12]. Предположение об образовании 1,2-ацилоксониевых ионов спироструктуры было высказано в работе [5] для объяснения нарушения стереоспецифичности при гликозилировании 2,3-этилортобензоатом *D*-фруктофуранозы.

Направленный синтез α -тиоортоэфиров *D*-фруктофуранозы, имеющих спирановую структуру, можно было бы выполнить, применяя β -*D*-фруктофуранозилбромиды, у которых при О3 находится неучаствующая группа. С этой целью была осуществлена следующая серия превращений:



Ранее было отмечено [7], что при гликозилировании тиоортоэфирами сахаров в присутствии перхлората трифенилметилия образуется аномерная смесь тиогликозидов, изомерных исходным тиоортоэфирам. Этот но-

Химические сдвиги ^{13}C (δ , м.д.) защищенных тиогликозидов

Соединение	Аномер	C2	C3	C4	C5	C1	C6	CH_2CH_2	CH_2CH_2	CH_2Ph
(XIV)	α	92,1	90,0	83,0	77,4	63,8 *	63,4 *	22,7	15,0	72,4; 73,2
(XV)	β	92,3	84,5	84,0	79,5	65,9 *	64,8 *	21,0	14,8	73,0
(XVII)	α	92,4	81,5	77,8	78,1	62,7	62,7	22,4	14,7	—
(XVIII)	β	91,9	76,9	76,5	79,3	65,2 *	64,2 *	21,5	14,6	—
(XIX)	α	93,5	82,5	79,0	79,8	63,3 *	62,9 *	22,4	14,8	—
(XX)	β	92,8	78,3	77,9	79,8	65,9 *	64,8 *	21,7	14,6	—
(XXI)	α	93,8	90,0	84,0	79,3	70,8 *	69,8 *	22,3	14,9	72,4; 73,1; 73,3; 73,5
(XXII)	β	94,2	85,2	84,8	80,6	72,5 *	71,5 *	21,0	14,8	72,9; 73,3; 73,6

* Стеснение сигналов может быть изменено на обратное.

вый тип превращения тиоортоэфиров позволил нам осуществить препаративный синтез α - и β -этилтио-*D*-фруктофуранозидов (X) и (XI), которые послужили исходными соединениями для дальнейших синтезов.

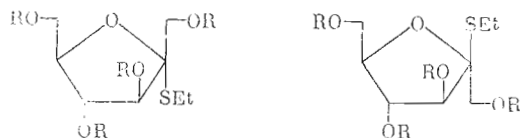
Обработка тиоортоэфиров (IIIa), (IIIб), а также всей серосодержащей фракции, полученной после взаимодействия бромида (II) с этантиолом (см. выше), каталитическими количествами перхлората трифенилметилля привела к полному исчезновению исходного тиоортоэфира и образованию смеси бензоилированных тиогликозидов *D*-фруктофуранозы (данные ТСХ). После обработки реакционной смеси метилатом натрия в метаноле и хроматографического разделения были получены свободные тиогликозиды (X) и (XI), резко различающиеся по значениям R_f и углу вращения. Соединения (X) и (XI) получаются в сопоставимых количествах (примерно 1,6 : 1) с общим выходом 85%, считая на соединение (III).

При взаимодействии тиогликозидов (X) и (XI) с трифенилхлорметаном в пирдине образуются дитритиловые эфиры (XII) и (XIII) с выходами 70 и 91%. Бензилирование дитритиловых эфиров проводилось хлористым бензолом в диметилформамиде в присутствии гидрида натрия при 50°С. Контроль с помощью ТСХ показал, что бензилирование проходит полностью за 3 ч. Обработка полученных соединений смесью трифторуксусной кислоты с метанолом (1:1), последующее ацелирование и хроматографическое разделение дали частично бензилированные ацетаты тиогликозидов (XIV) и (XV) с выходами 60 и 59%. В то же время детритилирование 95% водной трифторуксусной кислотой сопровождалось обессериванием с образованием тритилэтилсульфида (ТСХ), что, по-видимому, связано с повышенной чувствительностью этилтиогруппы в бензилированных тиогликозидах к катиону трифенилметилля, который присутствует в этом случае в реакционной смеси (желтое окрашивание).

Соединения (XIV) и (XV) превратили в соответствующие гликозилбромиды действием брома в четыреххлористом углероде и полученные бромиды вводили в реакцию с этантиолом. В обоих случаях были выделены смеси по меньшей мере трех продуктов, которые обладали большей хроматографической подвижностью, чем исходные тиогликозиды (XIV) и (XV). Эти смеси имели близкие значения угла вращения и идентичные спектры ПМР. Полученные продукты являются тиоортоэфирами, так как они полностью гидролизуются при действии бромной ртути в водном ацетоне, а в их спектрах ПМР присутствуют сигналы CMe -групп. Для спирановых тиоортоэфиров (XVI) характерно их спонтанное превращение

в смесь тиогликозидов (XIV) и (XV). Разделить смесь тиоортоэфиров (XVI) с целью получения α -1,2-тиоортоэфиров не удалось из-за близости их хроматографических подвижностей и их неустойчивости, что заставило нас отказаться от попыток их использования для целей направленного гликозилирования.

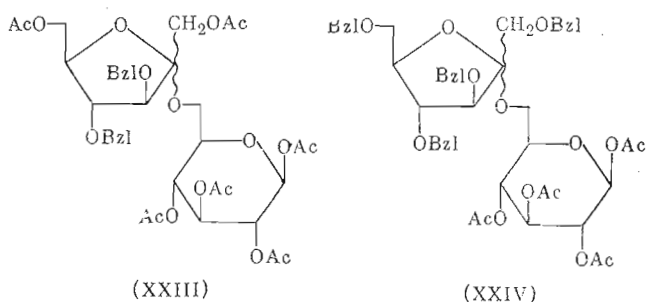
Как было отмечено в ходе данной работы, этилтиогруппа в бензилированных тиогликозидах удаляется под действием катиона трифенилметиллия. Это позволяло надеяться, что при взаимодействии тиогликозидов с тритиловыми эфирами сахаров в присутствии перхлората трифенилметиллия будут образовываться О-гликозиды*. Для проверки этого предположения был синтезирован ряд полностью защищенных тиогликозидов *D*-фруктофуранозы (XVII)–(XXII).



(XVII) R = Ac; (XIX) R = Bz; (XVIII) R = Ac; (XX) R = Bz
(XXI) R = Bzl (XXII) R = Bzl

Эти соединения были получены ацелированием, бензонилированием и бензилированием свободных тиогликозидов (X) и (XI). Данные спектров ^{13}C -ЯМР (табл. 1) однозначно доказывают структуру тиогликозидов (XIV), (XV) (XVII)–(XXII). Основное различие аномерных пар тиогликозидов состоит в положении сигнала атома С3. В соединениях α -ряда он находится в более слабом поле (на 4,2–4,5 м.д.). Интересно, что сигналы аномерных атомов углерода α - и β -тиогликозидов по сравнению с О-гликозидами различаются незначительно. Кроме того, химические сдвиги атомов углерода, непосредственно связанных с атомом серы, находятся в значительно более сильном поле в отличие от таковых для О-гликозидов (ср. с данными табл. 2 или с [14]).

С целью получения дисахаридов все полностью защищенные тиогликозиды были введены в реакцию с тритиловым эфиром (IV) в присутствии перхлората трифенилметиллия (0,25 и 2 моль-экв.)**. Бензилированные тиогликозиды (XIV), (XV), (XXI) и (XXII) дают с выходами, близкими к количественным, дисахариды (XXIII) и (XXIV), которые, по данным спектроскопии ^{13}C -ЯМР, представляют собой смеси α - и β -фруктофуранозидов (в спектрах (XXIII) присутствуют сигналы с δ 107,2 и 103,4 м.д., а в спектрах (XXIV) – при δ 108,0 и 104,4 м.д.).



(XXIII)

(XXIV)

Реакция между тиогликозидами (XIV), (XV) и эфиром (IV) в нитрометане протекает быстрее (0,5 и 2 ч), чем в хлористом метиле (2 и

* Гликозилирование спиртов фенилтиоглюкопиранозидами в присутствии солей ртути (II) описано в работе [13].

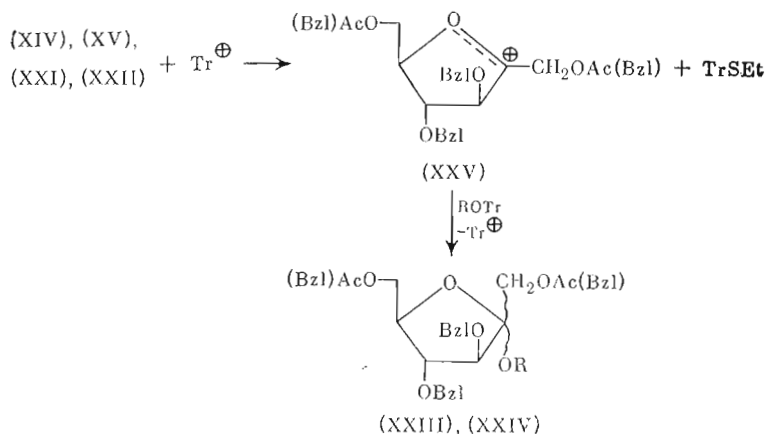
** Применение солей трифенилметиллия как катализаторов гликозилирования тритилового эфира (IV) 1,2-O-(1-цианэтилиден)-3,4,6-три-O-ацетил- α -*D*-глюкопиранозой впервые описано в работе [15].

20 ч). α -Изомер, как видно, реагирует быстрее, чем β -изомер. α и β - (XXIII) образуются в сопоставимых количествах ($\sim 3:1$ из (XIV) и $2:1$ из (XV), по данным спектров ^{13}C -ЯМР, из соотношения интенсивностей сигналов C2 и C3 фруктофуранозидных остатков), причем соотношение аномеров практически не зависит от растворителя.

Соотношение между α - и β - (XXIV), которые были получены в результате реакции полностью бензилированных тиогликозидов (XXI) и (XXII) с тритиловым эфиром (IV) в нитрометане, составило $\sim 1:1$. Реакция в этом случае полностью прошла за 10 мин как для α -изомера (XXI), так и для β -изомера (XXII). Состав аномерных дисахаридов в соединении (XXIV), полученном из соединений (XXI) и (IV) в присутствии каталитических количеств перхлората трифенилметилля (0,25 моль-экв.), был таким же, как и в том случае, когда перхлорат был взят в мольном соотношении.

Намного менее реакционноспособными оказались тиогликозиды (XVII)–(XX). Реакция тиогликозида (XVII) с эфиром (IV) заканчивается в хлористом метиле лишь за 72 ч (данные ТСХ), тогда как соединения (XVIII)–(XX) за это время практически не вступают в реакцию (ср. [13]).

Отсутствие стереоспецифичности при гликозилировании как полностью, так и частично бензилированными тиогликозидами, по-видимому, свидетельствует о том, что реакция гликозилирования протекает через промежуточное образование гликозилкатиона типа (XXV) по схеме



Данные спектров ^{13}C -ЯМР дисахаридов, синтезированных из 2,3-тиоортоэфиров и бензилированных тиогликозидов *D*-фруктофуранозы, приведены в табл. 2.

Отнесение сигналов атомов углерода агликонной части фруктофуранозидов было сделано с использованием данных работы [16], а атомов углерода остатка *D*-фруктофуранозы в этих дисахаридов — с использованием данных табл. 1. Приведенные в табл. 2 данные для β - (VII) получены вычитанием сигналов, относящихся к дисахариду (VII), из спектра аномерной смеси дисахаридов, которая была получена по методике работы [5]. Интересной особенностью α -дисахаридов (VII), (VIII), (IX), (XXIII) и (XXIV) является то, что сигналы атомов углерода «восстанавливающего» конца, к которым присоединен α -*D*-фруктофуранозидный остаток, находятся в аномально сильном поле (ср., например, со сдвигами этих атомов углерода в спектрах дисахаридов β - (VII), β - (XXIII) и β - (XXIV), содержащих остаток β -*D*-фруктофуранозы).

Химические сдвиги ^{13}C (δ , м.д.) защищенных дисахаридов

Соединение	Аномер	C1	C2	C3	C4	C5	C6
(VII)	α'	59,7 *	107,4	81,2	78,9	81,4	63,6
	β	91,8	70,4	73,0	68,7	73,6	60,3 *
β -(VII)	β'	64,8	103,4	78,0	77,8	79,3	64,8
	β	91,8	70,4	73,0	68,7	73,6	68,0
(VIII)	α'	59,7 *	107,4	81,2	79,1	81,5	63,8
	α	96,5	70,7	70,6	71,2	67,1	60,8 *
(IX)	α'	62,6	107,8	81,2	78,4	81,5	64,4 *
	α	98,2	76,1	77,9	75,8	64,2 *	17,6
α -(XXIII)	α'	60,1 *	107,2	87,2	82,8	79,6	63,9
	β	91,8	70,4	73,2	68,7	73,8	60,8 *
β -(XXIII)	β'	65,0 *	103,4	82,5	84,6	77,8	65,6 *
	β	91,8	70,4	73,2	68,7	73,8	68,1
α -(XXIV)	α'	71,9 *	108,0	87,7	83,4	80,4	72,7 *
	β	92,0	70,7	73,4	69,1	73,6	60,2
β -(XXIV)	β'	70,4 *	104,4	82,3	84,8	78,4	72,5 *
	β	92,0	70,7	73,4	69,1	73,6	67,8

* Отнесение сигналов может быть изменено на обратное.

Экспериментальная часть

Температуры плавления определяли на столике Кофлера. Оптическое вращение измеряли на приборе «Perkin-Elmer 141» при $20 \pm 2^\circ \text{C}$. Спектры ПМР сняты на приборах «Varian-DA-60 IL» (США) и «Tesla BS-497» (100 МГц, ЧССР) с тетраметилсиланом или гексаметилдисилоксаном в качестве внутреннего стандарта. Спектры ^{13}C -ЯМР сняты на приборе «Bruker WP-60» (ФРГ) при 20°C в дейтерохлороформе с тетраметилсиланом в качестве внутреннего стандарта. Концентрация веществ примерно 20%, количество накоплений 3000–9000. Рабочая частота прибора по углероду 15,08 МГц. Условия съемки: импульс 5,5 мкс, объем памяти $8/4 \text{ K}$, масштаб 100 Гц/см, частота повторения импульсов 1,1 с.

Ацетонитрил перегоняли над хлористым кальцием и затем над гидридом кальция, 2,4,6-коллиндин и четыреххлористый углерод — над гидридом кальция, нитрометан — над мочевиной (100 мм Hg) и над гидридом кальция. Бром перегоняли над P_2O_5 . Хлористый метилен промывали конц. H_2SO_4 , водой, сушили хлористым кальцием и перегоняли над гидридом кальция. Хроматографию в тонком слое проводили на пластинках с силикагелем 5/40 мкм (ЧССР) в системах А (толуол — этилацетат, 10:1), Б (толуол — этилацетат, 4:1), В (толуол — этилацетат, 3:1), Г (толуол — этилацетат, 2:1), Д (хлороформ — метанол, 4:1), Е (бензол — эфир, 1:1), Ж (бензол). Серосодержащие вещества обнаруживали окрыскиванием насыщенным раствором перманганата калия, углеводсодержащие вещества — 25% раствором H_2SO_4 с последующим нагреванием при $\sim 150^\circ \text{C}$ (в случае необходимости эти два обнаружения можно проводить последовательно на одной и той же хроматограмме). Колоночную хроматографию проводили на силикагеле 100/250 мкм (ЧССР). Хроматографию на бумаге (Filtrak FN-11) выполняли восходящим способом в системе З (*n*-бутанол — пиридин — вода, 6:4:3), обнаружение углеводов — с помощью реагента периодат калия — нитрат серебра — гидроокись натрия [17]. Все растворы упаривали в вакууме при 40°C .

1,3,4,6-Тетра-О-бензоил- α -D-фруктофураноза (I). D-фруктозу (36 г, 0,2 моль) растворяли в 600 мл сухого пиридина, прибавляли 116 мл хлористого бензоила с такой скоростью, чтобы температура реакционной смеси не поднималась выше 65°C . Выдерживали дополнительно 15 мин, при-

бавляли в реакционную смесь 20 мл воды, охлаждали до 20° С, разбавляли хлороформом (1 л), полученный раствор промывали водой (3×1 л), 3% H₂SO₄ (3×1 л), водой (1 л), насыщенным раствором NaHCO₃ (1 л), водой (1 л), органический слой высушивали хлористым кальцием, упаривали досуха, кристаллизацией из метанола (1 л) получили 83 г (69%) соединения (I), т. пл. 121–123° С, [α]_D –2,8° (с 1,0, хлороформ). Лит. данные: т. пл. 122–123° С, [α]_D –4° (с 2,4, хлороформ) [11].

2,3-*O*-Этилтиобензилиден-1,4,6-три-*O*-бензоил-β - *D* - фруктофураноза (III). Тетрабензоат (I) (24 г, 40 ммоль) растворяли в хлороформе (80 мл), прибавляли 60 мл 40% раствора HBr в уксусной кислоте и 20 мл уксусного ангидрида, выдерживали 1,5 ч при 20° С, упаривали до густого сиропа, снова упаривали с толуолом (3×60 мл) и высушивали остаток в вакууме. Полученный бромид (II) растворяли в 80 мл ацетонитрила, прибавляли 8 мл 2,4,6-коллидина и 40 мл этантиола. Реакционную смесь выдерживали 10 ч при 20° С, упаривали наполовину, остаток разбавляли хлороформом (100 мл), промывали водой (2×100 мл), хлороформный раствор упаривали, остаток высушивали, растворяли в эфире (200 мл), прибавляли 200 мл пентана и оставляли на 7 сут. Кристаллическую смесь тиортоэфиров отделяли, промывали небольшим количеством эфира и высушивали в вакууме. Выход тиортоэфира (IIIa) 6,5 г (25%), [α]_D –11,4° (с 2,2, хлороформ), т. пл. 111–113° С, R_f 0,73 (A), ПМР (CDCl₃), δ, м.д.: 0,75–1,25 (3H, –CH₂–CH₃), 2,10–2,75 (2H, S –CH₂–CH₃), 4,00–6,00 (7 H), 6,90–8,20 (20 H, ароматич.). Найдено, %: C 67,58; H 5,00; S 4,78. C₃₆H₃₂O₉S. Вычислено, %: C 67,48; H 5,07; S 5,00.

Маточный раствор упаривали, остаток хроматографировали в системе петролейный эфир – эфир (30%). Продукт (IIIб) начал кристаллизоваться в процессе хроматографии из элюата. Для завершения кристаллизации фракции, содержащие тиортоэфиры, объединяли и оставляли на 10 ч при 0° С, кристаллы отделяли, промывали эфиром и высушивали в вакууме. Выход тиортоэфира (IIIб) 6,5 г (25%), т. пл. 107–109° С, [α]_D –15,2° (с 0,85, хлороформ), R_f 0,73 (A). ПМР-спектр (IIIб) идентичен спектру (IIIa). Найдено, %: C 67,37; H 5,17; S 5,04. C₃₆H₃₂O₉S. Вычислено, %: C 67,48; H 5,07; S 5,00.

Фильтрат после отделения продукта (IIIб) и остальные серосодержащие фракции упаривали, получили 6,5 г (25%) смеси тиортоэфиров (III) с примесью бензоилированных тиогликозидов *D*-фруктофуранозы (XIX) и (XX) (R_f 0,60–0,64 (A)).

Гликозирование тритиловых эфиров (IV)–(VI) тиортоэфирами (III). Общая методика. К перемешиваемому раствору тритилового эфира (1,1 ммоль) и перхлората трифенилметилия (0,4 ммоль) в хлористом метиле (5 мл), содержащем 2,4,6-коллидин (0,2 ммоль), прибавляли в течение 30 мин по каплям раствор тиортоэфира (1,0 ммоль) в хлористом метиле (10 мл). Перемешивание продолжали 10 мин, к реакционной смеси прибавляли смесь пиридина с абс. метанолом (3:1; 0,5 мл), разбавляли хлороформом (20 мл) и промывали органический слой водой (2×20 мл). Органический слой отделяли, упаривали досуха, остаток хроматографировали на колонке с силикагелем, градиентная элюция от бензола к смеси бензола с эфиром (20%).

1,2,3,4-Тetra-*O*-ацетил-6-*O*-(1,3,4,6-тетра-*O*-бензоил-α-*D*-фруктофуранозил)-β-*D*-глюкопираноза (VII) получена из тиортоэфира (IIIa) и 1,2,3,4-тетра-*O*-ацетил-6-*O*-трифенилметил-β-*D*-глюкопиранозы (IV) с выходом 82%, [α]_D +24,0° (с 1,1, хлороформ), R_f 0,43 (B). ПМР (CDCl₃), δ, м.д.: 1,75–2,05 (12 H, 4 OAc), 3,75–6,00 (14 H), 7,10–8,30 (20 H, ароматич.). Найдено, %: C 62,11; H 5,31. C₄₈H₄₆O₁₈. Вычислено, %: C 62,19; H 5,00.

Соединение (VII) было также получено из тиортоэфира (IIIб) и тритилового эфира (IV). Выход 82%, [α]_D +26,0° (с 1,8, хлороформ).

6-*O*-α-*D*-фруктофуранозил-*D*-глюкоза. 300 мг соединения (VII) растворяли в 10 мл 0,1 н. метилата натрия, выдерживали 4 ч при 20° С, нейт-

рализовали смолой КУ-2 в пиридине в форме, упаривали досуха, остаток промывали гексаном (3×5 мл), высушивали над P₂O₅, выход дисахарида 110 мг (100%), $[\alpha]_D +62,5^\circ$ (с 1,0, вода), R_{Glc} 0,73 (З), R_{Fru} 0,60 (З). Лит. данные [5]: $[\alpha]_D +64^\circ$ (с 0,5, вода)

1,2:3,4-Ди-О-изопропилиден-6-О-(1,3,4,6-тетра-О-бензоил- α -D-фруктофуранозил)- α -D-галактопираноза (VIII) получена из тиоортоэфира (IIIa) и 1,2:3,4-ди-О-изопропилиден-6-О-трифенилметил- α -D-галактопиранозы (V) с выходом 71%, $[\alpha]_D -1,2^\circ$ (с 1,0, хлороформ), R_f 0,33 (А). ПМР (CDCl₃), δ , м.д.: 1,08; 1,24; 1,31; 1,33 (4 с, 12 H, 2 CMe₂), 3,80–5,90 (14 H), 7,00–8,20 (20 H, ароматич.). Найдено, %: С 65,76; Н 5,43. С₄₆H₄₆O₁₅. Вычислено, %: С 65,86; Н 5,53.

Метил-2,3-О-Изопропилиден-4-О-(1,3,4,6-тетра-О-бензоил- α -D-фруктофуранозил)- α -L-рамнопиранозид (IX) получен из тиоортоэфира (IIIa) и метил-2,3-О-изопропилиден-4-О-трифенилметил- α -L-рамнопиранозид (VI) с выходом 73%, $[\alpha]_D -11,0^\circ$ (с 1,0, хлороформ), R_f 0,39 (А), ПМР (CDCl₃), δ , м.д.: 1,10–1,30 (6 H, CMe рамнопиранозы и изопропилиденовой группы), 1,58 (с, 3 H, CMe изопропилиденовой группы), 3,30 (с, 3 H, OMe), 3,65–6,20 (12 H), 7,05–8,20 (20 H, ароматич.). Найдено, %: С 66,04; Н 5,50. С₄₄H₄₄O₁₄. Вычислено, %: С 66,32; Н 5,57.

α - и β -Этилтио-D-фруктофуранозиды (X) и (XI). Тиоортоэфир (IIIб) (5,5 г, 8,5 ммоль) растворяли в хлористом метиле (20 мл), прибавляли перхлорат трифенилметилия (170 мг, 0,5 ммоль). После появления исчезнувшего окрашивания (примерно 30 с) реакционную смесь выдерживали 10 мин при 20°С, прибавляли 0,1 мл смеси метанола с пиридином (1:3) и упаривали досуха. Остаток растворяли при 50°С в 15 мл 0,1 н. метилата натрия в абс. метаноле и выдерживали 1 ч при этой температуре. К этому времени в реакционной смеси остаются только свободные тиогликозиды (R_f 0,47 и 0,32 (Д)). Метилат натрия нейтрализовали уксусной кислотой (0,2 мл), в реакционную смесь прибавляли силикагель (6 г), упаривали досуха, остаток перемешивали с хлороформом (20 мл) и полученную массу наносили на колонку с силикагелем. Элюировали смесью метанола с хлороформом (1:9), получили 1,0 г α -этилтио-D-фруктофуранозид (X) (52%), $[\alpha]_D +140^\circ$ (с 1,4, вода), т. пл. 89–91°С (из этилацетата), R_f 0,47 (Д) и 0,64 г β -этилтио-D-фруктофуранозид (XI) (33,5%), $[\alpha]_D -93,5^\circ$ (с 1,7, вода), R_f 0,32 (Д). Найдено, %: для (X) — С 42,69; Н 7,08; S 14,14; для (XI) — С 43,12; Н 7,31; S 14,13. С₈H₁₆O₅S. Вычислено, %: С 42,84; Н 7,31; S 14,30.

Аналогично тиогликозиды (X) и (XI) были получены и из тиоортоэфира (IIIa) (6,4 г, 10 ммоль) с выходами 53 и 33% и из всей серосодержащей фракции, полученной при синтезе тиоортоэфиров (III) из бромида (II) (18 г, 28 ммоль; выходы (X) и (XI) 51,5 и 33,5%).

Этилтио-1,6-ди-О-трифенилметил- α -D-фруктофуранозид (XII). Тиогликозид (X) (2,24 г, 10 ммоль) растворяли в 20 мл пиридина, прибавляли 8 г (28,2 ммоль) трифенилхлорметана, выдерживали 3 ч при 55°С, в реакционную смесь прибавляли 5 мл метанола, через 0,5 ч разбавляли хлороформом (100 мл), промывали водой (2×100 мл), органический слой упаривали. После хроматографии (в системе бензол→бензол-эфир, 9:1) получили 5,0 г (71%) дитритилового эфира (XII), после кристаллизации из метанола (15 мл) выход (XII) составил 4,3 г, т. пл. 157–159°С, $[\alpha]_D +28,8^\circ$ (с 0,85, хлороформ), R_f 0,83 (Е). ПМР (CDCl₃), δ , м.д.: 1,20 (т, 3 H, J 8 Гц, —CH₂—CH₃), 2,50 (к, 2 H, —S—CH₂—CH₃), 7,00–7,60 (30 H, ароматич.). Найдено, %: С 77,95; Н 6,18; S 4,47. С₄₆H₄₄O₅S. Вычислено, %: С 77,94; Н 6,26; S 4,52.

Этилтио-1,6-ди-О-трифенилметил- β -D-фруктофуранозид (XIII) получен тритилированием тиогликозида (XI) (2,1 г, 9,4 ммоль) в условиях синтеза (XII). Выход дитритилового эфира (XIII) 5,97 г (90%), $[\alpha]_D -15,5^\circ$ (с 1,5, хлороформ), R_f 0,72 (Е). ПМР (CDCl₃), δ , м.д.: 0,93 (т, 3 H, J 8 Гц,

$-\text{CH}_2-\text{CH}_3$), 2,33 (к, 2 Н, $-\text{S}-\text{CH}_2-\text{CH}_3$), 7,00–7,50 (30 Н, ароматич.). Найдено, %: С 78,28; Н 6,51; S 4,40. $\text{C}_{16}\text{H}_{14}\text{O}_5\text{S}$. Вычислено, %: С 77,94; Н 6,26; S 4,52.

Этилгио-1,6-ди-О-ацетил-3,4-ди-О-бензил-β-D-фруктофуранозид (XIV). Соединение (XII) (4,25 г, 6 ммоль) растворяли в 25 мл диметилформамида, прибавляли 1 г (40 ммоль) гидрида натрия и 3 мл (30 ммоль) хлористого бензила, перемешивали 3 ч при 50° С, охлаждали до 20° С, прибавляли 1 мл метанола, выдерживали 1 ч, разбавляли полученную густую массу смесью хлороформа с гептаном (1 : 3, 150 мл), промывали водой (3×100 мл), органический слой упаривали. Полученный продукт (R_f 0,7 (Ж)) растворяли в хлороформе (15 мл), прибавляли 15 мл смеси метанол — трифторуксусная кислота (1 : 1), выдерживали 3 ч при 20° С, затем в реакционную смесь приливали 10 мл пиридина, упаривали, прибавляли 20 мл смеси уксусного ангидрида с пиридином (1 : 1), выдерживали 2 ч при 50° С, прибавляли 10 мл этанола, через 0,5 ч упаривали наполовину, разбавляли хлороформом (50 мл), промывали водой (3×50 мл), органический слой упаривали. После хроматографии в системе бензол → бензол — эфир (10%) получили 1,75 г (60%) соединения (XIV), $[\alpha]_D^{+90,1}$ (с 3,4, хлороформ), R_f 0,60 (Б). ПМР (CCl_4), δ, м.д.: 1,15 (т, 3 Н, J 8 Гц, $-\text{CH}_2-\text{CH}_3$), 1,80; 1,82 (2 с, 6 Н, 2 ОАс), 2,55 (к, 2 Н, $-\text{S}-\text{CH}_2-\text{CH}_3$), 7,00–7,25 (10 Н, ароматич.). Найдено, %: С 64,24; Н 6,47; S 6,26. $\text{C}_{26}\text{H}_{32}\text{O}_7\text{S}$. Вычислено, %: С 63,91; Н 6,60; S 6,56.

Этилгио-1,6-ди-О-ацетил-3,4-ди-О-бензил-β-D-фруктофуранозид (XV) получен из соединения (XIII) (3,90 г, 5,5 ммоль) так же, как и соединение (XIV) (дибензилдитритиловый эфир имел R_f 0,87 (Ж)) с выходом 1,6 г (59%), $[\alpha]_D^{-56,9}$ (с 2,1, хлороформ), R_f 0,58 (Б). ПМР (CCl_4), δ, м.д.: 1,13 (т, 3 Н, J 8 Гц, $-\text{CH}_2-\text{CH}_3$), 1,85; 1,87 (2 с, 6 Н, 2 ОАс), 2,50 (к, 2 Н, $-\text{S}-\text{CH}_2-\text{CH}_3$), 7,00–7,20 (10 Н, ароматич.). Найдено, %: С 64,18; Н 6,56; S 6,32. $\text{C}_{26}\text{H}_{32}\text{O}_7\text{S}$. Вычислено, %: С 63,91; Н 6,60; S 6,56.

1,2-О-(1-Этилгиоэтилден)-3,4-ди-О-бензил-6-О-ацетил-D-фруктофураноза (XVI). Соединение (XIV) (490 мг, 1 ммоль) растворяли в 5 мл четыреххлористого углерода, колбу заполняли сухим аргоном и в токе аргона прибавляли по каплям при перемешивании раствор брома (0,55 мл, 1,1 ммоль) в 5 мл четыреххлористого углерода, перемешивание продолжали дополнительно 10 мин при 20° С, потом прибавляли 10 мл ацетонитрила, 0,8 мл 2,4,6-коллидина (5,5 ммоль) и 2 мл этантиола. Реакционную смесь оставляли на 16 ч (20° С), упаривали, остаток растворяли в хлороформе (20 мл), промывали водой (3×20 мл), органический слой упаривали, хроматографировали в системе (бензол → бензол — эфир (10%)). Получили 270 мг (55%) соединения (XVI), R_f основного продукта 0,73, R_f минорных продуктов 0,70 и 0,77 (Б), $[\alpha]_D^{+20,0}$ (с 2,0, хлороформ), ПМР (CCl_4), δ, м.д.: 1,10–1,45 (3 Н, $-\text{CH}_2-\text{CH}_3$), 1,77; 1,82; 1,86 (3 с, 3 Н, СМе), 1,92; 1,98 (2 с, 3 Н, ОАс), 2,33–2,70 (2 Н, $-\text{S}-\text{CH}_2-\text{CH}_3$), 7,20–7,35 (10 Н, ароматич.).

Аналогичную смесь тиортоэфиров (XVI) получили также из β-этилтиогликозида (XV) (490 мг, 1 ммоль), выход 57%, $[\alpha]_D^{+28,5}$ (с 1,85, хлороформ).

Этилгио-1,3,4,6-тетра-О-ацетил-α-D-фруктофуранозид (XVII). 100 мг тиогликозида (X) растворяли в пиридине (1 мл), прибавляли 1 мл уксусного ангидрида, выдерживали 2 ч при 50° С, прибавляли 1 мл этанола, упаривали, снова упаривали с водой (2 мл) и затем с толуолом (2×5 мл), высушивали в вакууме. Получили 170 мг (100%) тетраацетата (XVII), $[\alpha]_D^{+121,0}$ (с 1,1, хлороформ), R_f 0,33 (В).

Этилгио-1,3,4,6-тетра-О-ацетил-β-D-фруктофуранозид (XVIII) получен из 100 мг соединения (XI) по вышеописанной методике с выходом 170 мг (100%), $[\alpha]_D^{-72,1}$ (с 1,28, хлороформ), R_f 0,33 (В).

Этилгио-1,3,4,6-тетра-О-бензоил-α-D-фруктофуранозид (XIX). 100 мг

тиогликозида (X) растворяли в 1 мл пиридина, прибавляли 1 мл хлористого бензоила, выдерживали 2 ч при 50° С, прибавляли 0,3 мл воды, разбавляли хлороформом (10 мл), промывали водой (3×10 мл), органический слой упаривали, остаток хроматографировали на колонке с силикагелем в системе бензол — эфир, 19:1, выделяли 270 мг (94%) тетрабензоата (XIX), $[\alpha]_D + 25,9^\circ$ (с 2,7, хлороформ), R_f 0,64 (A).

Этилглюко-1,3,4,6-тетра-О-бензоил-β-D-фруктофуранозид (XX) получен из 100 мг тиогликозида (XI) аналогично соединению (XIX) с выходом 260 мг (90%), $[\alpha]_D - 54,0^\circ$ (с 2,4, хлороформ), R_f 0,60 (A).

Этилглюко-1,3,4,6-тетра-О-бензил-α-D-фруктофуранозид (XXI). 220 мг (1 ммоль) тиогликозида (X) бензилировали в тех же условиях, что и соединение (XII). Выход продукта (XXI) после хроматографической очистки (в бензоле) 500 мг (86%), $[\alpha]_D + 38,6^\circ$ (с 3,0, хлороформ), R_f 0,68 (A).

Этилглюко-1,3,4,6-тетра-О-бензил-β-D-фруктофуранозид (XXII) получен из 220 мг (1 ммоль) тиогликозида (XI) в тех же условиях, что и соединение (XXI), с выходом 510 мг (88%), $[\alpha]_D - 37,3^\circ$ (с 3,0, хлороформ), R_f 0,60 (A).

Глюкозилирование 1,2,3,4-тетра-О-ацетил-6-О-трифенилметил-β-D-глюкопиранозы (IV) тиогликозидами (XIV), (XV), (XXI) и (XXII). Общая методика. 0,25 ммоль соединения (IV) растворяли в нитрометане или хлористом метиле (2 мл), прибавляли раствор перхлората трифенилметилия (0,4 ммоль) в 2 мл растворителя (нитрометан или хлористый метилен соответственно), содержащего 0,02 мл (0,2 ммоль) 2,4,6-коллидина и раствор тиогликозида (0,2 ммоль) в 1 мл того же растворителя. Реакционную смесь выдерживали до исчезновения тиогликозида (контроль по ТСХ), прибавляли смесь метанола с пиридином (1:3; 0,3 мл), разбавляли хлороформом (10 мл), промывали водой (2×10 мл), органический слой упаривали и хроматографировали на силикагеле (бензол → бензол — эфир (1:4)).

Смесь аномерных 1,2,3,4-тетра-О-ацетил-6-О-(1,6-ди-О-ацетил-3,4-ди-О-бензил-β-D-фруктофуранозил)-β-D-глюкопираноз (XXIII) получали из тиогликозида (XIV) и тритилового эфира (IV) в хлористом метиле (реакция заканчивается за 2 ч) с выходом 96%, $[\alpha]_D + 48,3^\circ$ (с 1,95, хлороформ), R_f 0,31 (Г). ПМР (CDCl₃), δ, м.д.: 1,95—2,05 (18 H, 6 OAc), 3,60—5,20 (17 H), 5,72 (д, 1 H, 1-H глюкопиранозы, $J_{1,2}$ 8 Гц), 7,20—7,40 (10 H, ароматич.). Найдено, %: С 59,05; Н 5,88. С₃₈Н₄₆О₁₇. Вычислено, %: С 58,90; Н 5,98.

Из тиогликозида (XV) и эфира (IV) в хлористом метиле (реакция заканчивается за 20 ч) получали дисахариды (XXIII) с выходом 96%, $[\alpha]_D + 41,0^\circ$ (с 1,0, хлороформ). ПМР этого продукта аналогичен вышеописанному. Найдено, %: С 59,38; Н 5,95. С₃₈Н₄₆О₁₇. Вычислено, %: С 58,90; Н 5,98.

Из тиогликозида (XIV) и тритилового эфира (IV) в нитрометане (реакция заканчивается за 0,5 ч) получали дисахариды с выходом 91%, $[\alpha]_D + 43,0^\circ$ (с 1,0, хлороформ). Найдено, %: С 59,31; Н 6,26. С₃₈Н₄₆О₁₇. Вычислено, %: С 58,90; Н 5,98.

Из тиогликозида (XV) и эфира (IV) в нитрометане (реакция заканчивается за 2 ч) получали дисахариды с выходом 93%, $[\alpha]_D + 34,9^\circ$ (с 1,0, хлороформ). Найдено, %: С 58,93; Н 6,05. С₃₈Н₄₆О₁₇. Вычислено, %: С 58,90; Н 5,98.

Смесь аномерных 1,2,3,4-тетра-О-ацетил-6-О-(1,3,4,6-тетра-О-бензил-β-D-фруктофуранозил)-β-D-глюкопираноз (XXIV) получали из тиогликозида (XXI) и тритилового эфира (IV) в нитрометане (реакция заканчивается за 10 мин) с выходом 94%, $[\alpha]_D + 21,8^\circ$ (с 1,0, хлороформ).

В присутствии каталитических количеств перхлората трифенилметилия (0,25 ммоль на 1 ммоль соединения (XXI)) реакция закончилась также за 10 мин. Выход продукта (XXIV) 91%, $[\alpha]_D + 22,0^\circ$ (с 1,0, хлороформ), R_f 0,44 (В), ПМР (CDCl₃), δ, м.д.: 1,84—2,00 (12 H, 4 OAc), 3,40—

5,20 (21 H), 5,70 (д, 1 H, 1-H глюкопиранозы, $J_{1,2}$ 8 Гц), 7,16–7,33 (20 H, ароматич.). Найдено, %: С 65,81; Н 6,05. $C_{18}H_{24}O_{15}$. Вычислено, %: С 66,19; Н 6,25.

Из тиогликозида (XXII) и эфира (IV) в нитрометане (реакция заканчивается за 10 мин) получали дисахариды (XXIV) с выходом 94%, $[\alpha]_D^{20} + 15,0^\circ$ (с 1,0, хлороформ); ПМР-спектр этого продукта идентичен спектру (XXIV), полученного из соединений (XXI) и (IV). Найдено, %: С 65,90; Н 6,08. $C_{18}H_{24}O_{15}$. Вычислено, %: С 66,19; Н 6,25.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Irvine J. C., Oldham J. W. H., Skinner A. F.* Condensation of glucose and fructose. Synthesis of an iso-sucrose.— *J. Amer. Chem. Soc.*, 1929, v. 51, p. 1279–1293.
2. *Klemer A., Gaupp K., Buhe E.* Synthese eines neuen Saccharose — Isomeren: α -D-Glucopyranosyl- α -D-fructofuranosid.— *Tetrahedron Lett.*, 1969, № 52, S. 4585–4587.
3. *Klemer A., Buntrock U.* Synthese von Octa-O-benzoyl-D-fructofuranosyl-D-fructofuranosid.— *Tetrahedron Lett.*, 1972, № 23, S. 2315–2316.
4. *Newcome G. R., Saner J. D., Majestic V. K., Bhacca N. S., Braymer H. D., Wander J. D.* Isosucrose. Definite structural assignment by spectral correlation to α , β and α,α sucrose octaacetates.— *Carbohydr. Res.*, 1976, v. 48, p. 1–11.
5. *Бочков А. Ф., Кочетков Н. К.* Синтез аномерных 6-O-D-фруктофуранозид-D-глюкоз.— Докл. АН СССР, 1969, т. 189, № 6, с. 1249–1251.
6. *Kochetkov N. K., Backinowsky L. V., Tsvetkov Yu. E.* Sugar thio orthoesters as glycosylating agents.— *Tetrahedron Lett.*, 1977, № 41, p. 3681–3684.
7. *Backinowsky L. V., Tsvetkov Yu. E., Balan N. F., Byramova N. E., Kochetkov N. K.* Synthesis of 1,2-trans-disaccharides via sugar thio-orthoesters.— *Carbohydr. Res.*, 1980, v. 85, p. 209–221.
8. *Балан Н. Ф., Бакиновский Л. В., Кочетков Н. К.* Гликозилирование 1,2-тиоортоэфирами L-арабинозы.— Биоргани. химия, 1980, т. 6, № 11, с. 1657–1666.
9. *Helferich B., Bollenbruch L.* Neue Derivate der Fructofuranose.— *Chem. Ber.*, 1953, B. 86, S. 651–657.
10. *Ness R. K., Fletcher H. J., Jr.* The conversion of 1,4,6-tri-O-benzoyl-2,3-O-(1-benzyloxybenzylidene)- β -D-fructofuranose to 1,4,6-tri-O-benzoyl-2,3-O-(1-ethoxybenzylidene)- β -D-fructofuranose by acidic ethanol.— *J. Amer. Chem. Soc.*, 1957, v. 78, p. 1001–1002.
11. *Brigl P., Schinle R.* Tetrabenzoyl-fructofuranose (Vorläuf. Mitteil).— *Ber.*, 1934, B. 67, S. 127–130.
12. *Steinlin H., Camarda L., Vasella A.* Über die Herstellung des Methyl- α -D-fructopyranosides und die Struktur der dabei gebildeten Orthoesters.— *Helv. chim. acta*, 1979, B. 62, S. 378–390.
13. *Ferrier R. J., Hay R. W., Vethavijayar N.* A potentially versatile synthesis of glycosides.— *Carbohydr. Res.*, 1973, v. 27, p. 55–61.
14. *Angyal S. J., Bethell G. S.* Conformational analysis in carbohydrate chemistry. III. The ^{13}C -N.M.R. spectra of the hexuloses.— *Austral. J. Chem.*, 1976, v. 29, p. 1249–1265.
15. *Bochkov A. F., Kochetkov N. K.* A new approach to the synthesis of oligosaccharides.— *Carbohydr. Res.*, 1975, v. 39, p. 355–357.
16. *Backinowsky L. V., Balan N. F., Shashkov A. S., Kochetkov N. K.* Synthesis and ^{13}C -N.M.R. spectra of β -L-rhamnopyranosides.— *Carbohydr. Res.*, 1980, v. 84, p. 225–235.
17. *Усов А. И., Рехтер М. А.* Обнаружение псевдостанавливающих сахаров при хроматографии на бумаге.— *Ж. общ. химии*, 1969, т. 39, № 4, с. 912–913.

Поступила в редакцию
2.III.1981

GLUCOSYLATION BY D-FRUCTOFURANOSE THIOORTHOESTERS AND THIOGLYCOSIDES

BALAN N. F., BACKINOWSKY L. V., BETANELI V. I., KOCHETKOV N. K.

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

The synthesis of D-fructofuranose 2,3-thioorthobenzoates has been accomplished. Their use in glycosylation reactions with trityl ethers of monosaccharides, such as 1,2,3,4-tetra-O-acetyl-6-O-triphenylmethyl- β -D-glucopyranose, 1,2:3,4-di-O-isopropylidene-6-O-triphenylmethyl- α -D-galactopyranose and methyl-2,3-O-isopropylidene-4-O-triphenylmethyl- α -L-rhamnopyranoside, leads stereospecifically to α -D-fructofuranosides. Benzylated ethyl 2-thiofructofuranosides react with trityl ethers in the presence of triphenylmethylm perchlorate to give anomeric mixtures of fructofuranosides in high yields.