



УДК 547.458.223.342/222.07+543.422.23

РЕАКЦИЯ β -МЕТИЛЦЕЛЛОБИОЗИДА
С ХЛОРИСТЫМ СУЛЬФУРИЛОМ

Крылова Р. Г., Усов А. И., Шапков А. С.

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

При действии хлористого сульфурита на β -метилцеллобиозид в мягких условиях (0°C или 20°C) получены его 6-моно- и 6,6'-дихлорзамещенные, а также метил-4-О-(3,6-дидезокси-3,6-дихлор- β -D-аллопиранозил)-6-дезоксиглюкопиранозид, метил-3,6-дидезокси-3,6-дихлор-4-О-(4,6-дидезокси-4,6-дихлор- β -D-галактопиранозил)- β -D-аллопиранозид и метил-3,6-дидезокси-3,6-дихлор-4-О-(3,6-дидезокси-3,6-дихлор- β -D-аллопиранозил)- β -D-аллопиранозид. Показано, что первичные гидроксильные группы в молекуле β -метилцеллобиозиды обмениваются на атомы хлора в первую очередь; замещение вторичных гидроксильных групп сопровождается обращением конфигурации; гидроксильные группы при С2 инертны к действию реагента. Получены и интерпретированы спектры ^{13}C -ЯМР для перечисленных соединений и их ацетатов, подтверждающие их строение.

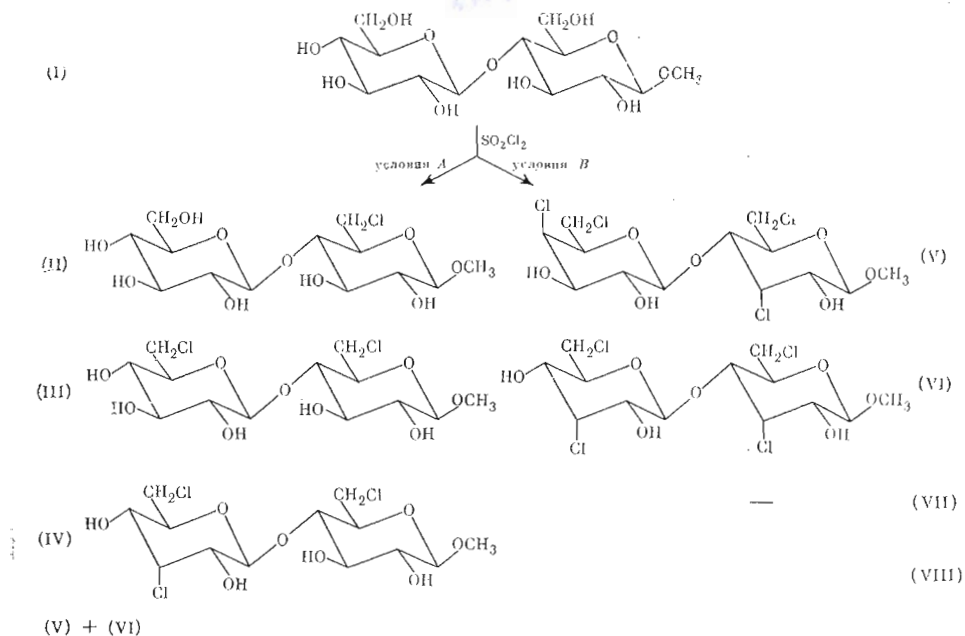
Хлордезоксисахара представляют интерес как промежуточные продукты в синтетической химии моно- и олигосахаридов и как аналоги природных субстратов при исследовании метаболизма углеводов. Для замещения гидроксильных групп в сахарах на атомы хлора в последние годы широко используется обработка хлористым сульфуритом, которая первоначально приводит к образованию хлорсульфатов. В зависимости от пространственного расположения и окружения хлорсульфатные группы вступают далее в реакцию бимолекулярного нуклеофильного замещения с анионом хлора, давая хлордезоксигруппы, могут превращаться в циклосульфаты или же сохраняются неизменными [1-3]. Как и в других S_N2 -реакциях, первичные гидроксильные группы обмениваются на хлор легче вторичных, вторичные замещаются с обращением конфигурации, но гидроксильные группы при С2 в различных гликозидах и олигосахаридах, как правило, устойчивы к такому замещению.

Мы исследовали реакцию β -метилцеллобиозиды (I) с хлористым сульфуритом для получения набора хлордезоксипроизводных, различающихся по степени замещения и расположению атомов хлора. Эти соединения были необходимы как модели для установления строения хлордезоксипроизводных целлюлозы*. Такая реакция ранее не была описана; в литературе имеются лишь сведения о действии хлористого сульфурита на β -бензилцеллобиозид в условиях, позволивших получить два тетрахлор- и смесь двух трихлорпроизводных этого дисахарида [4].

Реакцию целлобиозиды (I) с хлористым сульфуритом проводили в смеси хлороформ — пиридин при соотношении $\text{OH} - \text{SO}_2\text{Cl}_2$ 1 : 1,85 в две стадии: вначале 2 ч при -78°C для образования хлорсульфата (I) (ср. [5]),

* См. наше следующее сообщение в этом же номере журнала.

Схема 1



Продукты реакции β -метилцеллобиозида с хлористым сульфуром

а затем 5 ч при 0°C (условия *A*) либо 1 сут при 20°C (условия *B*) для введения хлордезоксигрупп (см. схему).

Сохранившиеся в продуктах реакции хлорсульфатные группы отщепляли обработкой иодистым натрием [5] и полученные хлордезоксипроизводные выделяли хроматографией на силикагеле (в условиях *B* после предварительного ацетилирования). Для установления строения полученных соединений (см. схему 1 и табл. 1) использовали элементный анализ, хроматографию на бумаге продуктов их кислотного гидролиза, масс-спектры их ацетатов и спектроскопию ^{13}C -ЯМР.

Было установлено, что в условиях *A* общий выход хлорированных составляет 72%; среди них были найдены соединения (II)–(VI), но 94% суммы этих веществ приходится на два основных продукта реакции – (III) и (IV). В условиях *B* главными продуктами реакции оказались хлорзамещенные (V) и (VI), выделенные в виде их полных ацетатов (Va) и (VIa). Кроме того, были получены соединения (VIIa) и (VIIIa), содержащие, по данным ИК-, УФ- и ^{13}C -ЯМР-спектров (см. ниже), двойные связи. Последние соединения образуются, очевидно, в результате реакций элиминирования, сопровождающих нуклеофильное замещение в условиях *B*; строение ацетатов (VIIa) и (VIIIa) подробнее не исследовалось.

Степень замещения гидроксильных групп на атомы хлора в хлорированных (II)–(VI) следовала из данных элементного анализа. В соответствии с этим при кислотном гидролизе продуктов были обнаружены: для (II) глюкоза и 6-дезоксиглюкоза ($R_{\text{Cl}} 2,1$, сравнение с заводским образцом), для (III) – только 6-дезоксиглюкоза, для (IV) – 6-дезоксиглюкоза и более подвижная зона с $R_{\text{Cl}} 2,6$. Последнее вещество является единственным продуктом гидролиза ацетата (VIa), а также образуется наряду с соединением, имеющим $R_{\text{Cl}} 2,8$, при гидролизе ацетата (Va). Из этих данных следовало, что единственный атом хлора в продукте (II) находится у атома C6 одного из моносахаридных остатков, а в соединении (III) на атомы хлора замещены обе первичные гидроксильные группы. Можно было ожидать, что в более высокозамещенных хлордезоксипроизводных (IV)–(VI) два атома хлора также находятся в

Продукты реакции β -метилцеллобиозид (I) с хлористым сульфурилом*

Соединение	Выход, % в условиях		R_f при ТСХ в сис- теме		R_{Glc} продук- тов гид- ролиза при БХ	Т. пл., °С	$[\alpha]_D^{22}$, град
	А	В	Б	Г			
(II)	1-2	—	0,26	—	1 и 2,1	—	—
(III)	52	—	0,41	—	2,1	216-221	-15,5 (с1, C ₂ H ₅ OH)
(IV)	16	—	0,64	—	2,1 и 2,6	228-232	-13,1 (с1, C ₂ H ₅ OH)
(V)	1-2	—	0,9	—	2,6 и 2,8	—	—
(VI)	1-2	—	0,8	—	—	—	—
(Va)	—	35	—	0,4	2,6 и 2,8	144-145	+2,4 (с1 и с10, CHCl ₃)
(VIa)	—	8	—	0,45	2,6	200-201,5	-29,1 (с1, CHCl ₃)
(VIIa)	—	14	—	0,61	2,6	199-200	—
(VIIIa)	—	4	—	0,7	2,6	—	—

* Здесь и далее (Ia)–(VIIIa) — полные О-ацетаты соединений (I)–(VIII).

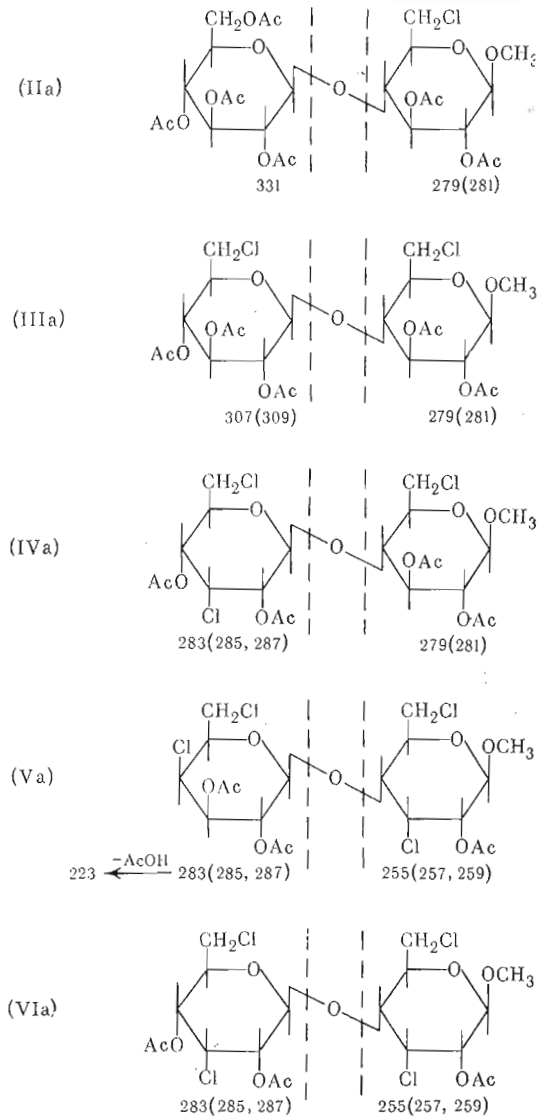
положения б и б'; кроме того, из данных БХ продуктов их гидролиза вытекало, что моносахаридные звенья в соединении (VI), по всей вероятности, идентичны, и по одному такому же звену имеется в составе производных (IV) и (V).

Для надежного определения положения атомов хлора мы рассмотрели масс-спектры ацетилированных производных (IIa)–(VIa). При расшифровке масс-спектров использовали известные закономерности фрагментации ацетилированных дисахаридов под электронным ударом [6]; кроме того, интерпретация масс-спектров облегчалась их близким сходством с описанными в литературе масс-спектрами хлорпроизводных, полученных из β -метилмальтозида [4]. В масс-спектре ацетата (IIa) присутствовали пики фрагментов с m/z 566 ($M-AcOH$), 542 ($M-2CH_2CO$), 531 ($M-AcO^+-HCl$) и 482 ($M-AcOH-2CH_2CO$), подтверждающие, что соединение (IIa) содержит единственный атом хлора в молекуле. Положение этого атома хлора следовало из наличия в спектре интенсивного пика фрагмента с m/z 331, образующегося из концевого невосстанавливающего остатка тетра-О-ацетил-*D*-глюкопиранозы, и двух пиков фрагментов с m/z 279 и 281, содержащих разные изотопы хлора и образующихся из монохлорзамещенного моносахаридного остатка, расположенного на восстанавливаемом* конце дисахарида (схема 2).

В масс-спектре ацетата (IIIa) присутствовали интенсивные пики фрагментов с m/z 307 и 309 из невосстанавливающей половины молекулы и 279 и 281 — из восстанавливающей. Это означало, что в каждом моносахаридном остатке находится по одному атому хлора. В отличие от масс-спектра ацетилированного β -метил-6,6'-дидезокси-6,6'-дихлормальтозида [4] в масс-спектре соединения (IIIa) отсутствовали пики фрагментов с m/z 507 ($M-AcO^+-HCl$) и 483 ($M-AcO^+-AcOH$), но были обнаружены пики более тяжелых ионов с m/z 542 ($M-AcOH$) и 518 ($M-2CH_2CO$), подтверждающие элементный состав (IIIa).

В масс-спектре ацетата хлорпроизводного (IVa) присутствовали интенсивные пики фрагментов с m/z 283, 285 и 287 из невосстанавливающей половины молекулы и 279 и 281 — из восстанавливающей. Это означало, что соединение (IVa) является трихлортридезоксипроизводным, причем два атома хлора расположены в концевом невосстанавливаемом моносахаридном остатке. В спектре практически отсутствовал пик иона с m/z

* Название «восстанавливающий» сохранено за моносахаридным остатком, который является восстанавливающим в родоначальном дисахариде — целлобиозе.



Происхождение важнейших пиков, позволяющих определить степень замещения и расположение атомов хлора, в масс-спектрах соединений (IIa)–(VIa) (в скобках даны значения m/z фрагментов, содержащих ^{37}Cl вместо ^{35}Cl)

223, образующегося в результате отщепления ацетоксильной группы от C3-фрагмента с m/z 283, откуда следовало, что один атом хлора находится у C3'; второй атом хлора, очевидно, занимает положение 6'. Пик иона с m/z 518 ($M-\text{AcOH}$) подтверждает состав (IVa).

Из масс-спектров ацетатов (Va) и (VIa) следовало, что оба вещества являются тетрахлорпроизводными (пики ионов с m/z 519 ($M-\text{Cl}^+$) и 459 ($M-\text{AcO}^+-\text{HCl}$) в спектре (Va) и 554 (M) в спектре (VIa). Оба вещества давали сходные фрагменты из восстанавливающей половины молекулы (пики ионов с m/z 255), доказывающие наличие в ней двух атомов хлора. На этом основании и учитывая известную инертность к реакции с SO_2Cl_2 гидроксильной группы при C2 [1] для восстанавливающего моносахаридного остатка соединений (Va) и (VIa) было предположено замещение

атомом хлора по С6 и С3. Из невосстанавливающей половины молекулы (Va) образовались фрагменты с m/z 283 и 223 в соотношении 1 : 2,9, что указывало на присутствие в исходном соединении легко отщепляющейся ацетоксильной группы при С3'. На этом основании для невосстанавливающего моносахаридного остатка в ацетате (Va) было предположено строение 4,6-дидезокси-4,6-дихлорпроизводного. Напротив, в масс-спектре ацетата (VIa) пик иона с m/z 223 практически отсутствовал, а наблюдался только интенсивный пик иона с m/z 283. Поэтому, как и в случае соединения (IVa), невосстанавливающему концевому моносахаридному остатку ацетата (VIa) было приписано строение 3,6-дидезокси-3,6-дихлорпроизводного.

Из масс-спектров ацетатов (VIIa) и (VIIIa) следовало, что эти соединения являются тетрахлортетрадезоксипроизводными дисахаридов, но по сравнению с соединениями (Va) или (VIa) в молекуле (VIIa) (M 494) не хватает одной, а в молекуле (VIIIa) (M 434) — двух ацетильных групп. Поскольку все четыре соединения (Va) — (VIIIa) давали одинаковые фрагменты из восстанавливающей половины молекулы (m/z 255), можно предполагать, что соединение (VIIa) содержит одну, а (VIIIa) — две двойные связи в невосстанавливающем моносахаридном остатке (наряду с двумя атомами хлора).

Окончательное установление строения хлордезоксипроизводных (III) — (VI) было проведено с помощью спектроскопии ^{13}C -ЯМР. Одновременно было выяснено влияние замещения отдельных гидроксильных групп атомами хлора в молекуле β -метилцеллобиозида на химические сдвиги ближайших атомов углерода в спектрах ^{13}C -ЯМР. С этой целью были сняты, сопоставлены и расшифрованы спектры ^{13}C -ЯМР соединений (I), (III) — (VI), а также их полных ацетатов (Ia), (IIIa) — (VIa) (табл. 2). Все спектры снимали в идентичных условиях (см. «Экспериментальную часть») для растворов веществ в DMSO-d_6 .

Расшифровка спектров соединений (I) и (Ia) аналогична таковой в работах [7, 8] и [9] соответственно. При переходе от производного (I) к соединению (III) существенно изменяются химические сдвиги сигналов С6 и С6' за счет различия в индуктивном эффекте заместителей ОН-группы и С1 (−16,2 и −16,3 м.д. соответственно). Влияние замены группы ОН на атом хлора прослеживается и на сигналах атомов С5 и С5' (−1,6 и −1,45 м.д. соответственно). Некоторое смещение сигналов других атомов углерода в спектре соединения (III) по сравнению с соединением (I) связано, вероятно, с конформационными изменениями в пиранозном цикле (III) и с перераспределением заселенности ротамеров вокруг его гликозидной связи за счет удаления двух групп ОН, способных образовывать водородные связи. Отметим, что замещение ОН-группы на С1 при С6 в большей мере влияет на химический сдвиг аномерного атома углерода С1' в соседнем моносахаридном остатке, чем в собственном (смещение сигнала С1' на −0,75 м.д., С1 на −0,25 м.д.).

Расшифровка спектра хлорпроизводного (IV) осуществлена при сопоставлении его со спектрами соединения (III) и метил-3,6-дидезокси-3,6-дихлор- β -D-аллопиранозида [10]. Как видно из сравнения спектров (III) и (IV), введение атома хлора в положение 3' практически не влияет на химические сдвиги сигналов атомов углерода соседнего моносахаридного остатка (С1—С6), но весьма существенно изменяет химические сдвиги атомов углерода невосстанавливающего остатка, причем новое расположение сигналов (см. табл. 2) можно объяснить, только если принять, что реакция замещения сопровождалась обращением конфигурации. На этом основании соединение (IV) является метил-4-О-(3,6-дихлор-3,6-дидезокси- β -D-аллопиранозил)-6-дезоксиглюкопиранозидом.

Отнесение сигналов в спектре (VI) очевидно при сопоставлении его со спектром (IV). Обращает на себя внимание изменение химического сдвига сигнала атома С1' на +2,2 м.д. при изменении структуры и configura-

Химические сдвиги (м.д.) в спектрах ^{13}C -ЯМР соединений (I), (III)–(VI) и их полных ацетатов (Ia), (IIIa)–(VIa) ДМСО- d_6 , внутренний эталон – TMC, 80° С *

Соединение	C1	C2	C3	C4	C5	C6	C1'	C2'	C3'	C4'	C5'	C6'
(I)	103,95	73,5	75,2	80,6	75,2	61,0	103,3	73,7	76,9	70,6	77,05	61,4
(III)	103,7	73,3	74,4	80,2	73,6	44,8	102,55	73,3	76,2	71,0	75,6	45,1
(IV)	103,7	73,3	74,45	79,9	73,6	44,8	100,0	68,7 **	68,4 **	67,0	73,6	45,1
(V)	101,4	69,1	67,5	76,6	72,1	44,9	106,0	70,2	71,8	63,6	73,4	43,7
(VI)	101,3	68,9	67,5	76,2	72,1	44,95	102,2	68,9	68,9	67,35	73,4	45,3
(Ia)	100,5	71,7	72,8	76,5	72,8	62,0	99,8	71,7	73,3	68,5	72,3	62,4
(IIIa)	100,4	71,7 **	72,5	77,3	73,65	43,9	99,5	71,6 **	72,7	69,2	72,1	43,6
(IVa)	100,55	71,9	71,4	77,4	73,7	43,9	97,95	69,8	59,9	67,65	69,8	44,0
(Va)	98,9	71,1	62,7	75,15	71,1	44,4	102,0	68,7	69,65	59,5	73,1	43,0
(VIa)	99,0	71,6	63,0	75,9	71,6	44,4	99,5	69,65	60,0	68,25	69,4	44,1

* Химические сдвиги CH_2O в (I), (III)–(VI) 56,1–56,3 м.д., в (Ia), (IIIa)–(VIa) 56,05–56,4 м.д. Химические сдвиги CH_3CO в (Ia), (IIIa)–(VIa) 20,1–20,6 м.д.; CH_2CO 169,0–170,25 м.д.

** Отнесение может быть обратным.

ции «агликона». Отличия в положении сигналов C3, C4 и C5 восстанавливающего остатка от аналогичных сигналов невосстанавливающего в дисахариде (VI) объясняются α - и β -эффектами гликозилирования по C4 (+8,85 м.д. на C4, –1,3 м.д. на C5 и –1,4 м.д. на C3). В целом спектр ^{13}C -ЯМР доказывает для соединения (VI) строение метил-3,6-дихлор-3,6-дидезокси-4-О-(3,6-дидезокси-3,6-дихлор- β -D-аллопиранозил)- β -D-аллопиранозид.

Расшифровка спектра ^{13}C -ЯМР и установление строения соединения (V) выполнены при сопоставлении его спектра со спектрами (VI) и метил-4,6-дидезокси-4,6-дихлор- β -D-галактопиранозид [10]. При переходе от хлорирующего (VI) к (V), как и при переходе от соединения (III) к (IV), химические сдвиги сигналов атомов углерода моносахаридного остатка, расположенного на восстанавливаемом конце молекулы (C1–C6), практически не изменяются.

Спектры ^{13}C -ЯМР ацетилированных производных (IIIa)–(VIa) (табл. 2) были расшифрованы при сопоставлении их со спектрами ацетата (Ia) и последовательно друг с другом. Правильность отнесения сигналов контролировали сравнением спектров ацетатов и соответствующих неацетилированных производных с учетом известных α - и β -эффектов ацетилирования [11].

Таким образом, реакция β -метилцеллобиозид с хлористым сульфуром легко позволяет получать хлордезоксипроизводные до тетрахлоридов включительно; при этом гидроксил при C6 замещается несколько легче, чем при C6', а при C3' — легче, чем при C3 и C4'; гидроксильные группы при C2 и C2' на атомы хлора не обмениваются. Замещение вторичных гидроксильных групп сопровождается обращением конфигураций.

Экспериментальная часть

ТСХ проводили на пластинках с незакрепленным слоем силикагеля L 5–40 мкм (ЧССР) в системах растворителей бензол – этилацетат, 8:1 (А), этилацетат – этанол – вода, 45:5:3 (Б), хлороформ – метанол, 3:1 (В), циклогексан – этилацетат, 2:1 (Г) и петролейный эфир – этилацетат, 3:1 (Д); зоны веществ обнаруживали конц. H_2SO_4 при нагревании. Для специфического обнаружения хлорсульфатов пластинки обрабатыва-

ли смесью пиридин — анилин — бутанол, 2 : 2 : 5 (по объему) [12]. Препаративное разделение проводили на силикагеле L 40—100 мкм (ЧССР) с использованием сухой колонки [13] и систем растворителей Б или Д. БХ проводили нисходящим способом на бумаге «Filtrak FN 11» или FN 15 (ГДР) в системе растворителей *n*-бутанол — пиридин — вода, 6 : 4 : 3; зоны восстанавливающих сахаров обнаруживали анилинфталатом. Гидролиз образцов проводили нагреванием с 2 н. H₂SO₄ в течение 15—17 ч при 100°С, нейтрализовали BaCO₃ и растворы использовали для БХ. Для ацетилирования вещества обрабатывали 2 сут смесью Ac₂O — пиридин, 1 : 1, при 20°С. Дезацетилирование проводили каталитическим количеством MeONa в метаноле при 20°С.

Температуры плавления определяли на приборе Кофлера, оптическое вращение — на поляриметре «Perkin-Elmer-141». Масс-спектры снимали на масс-спектрометре «Varian CN-6 MAT» с прямым вводом образца в полный источник при ионизирующем напряжении 70 эВ, температуре полного источника 180°С. Спектры ¹³C-ЯМР снимали на спектрометре «Bruker-Physik WP-60» с рабочей частотой 15,08 МГц для 7—18% растворов веществ в DMSO-d₆ при 80°С с тетраметилсилианом в качестве внутреннего эталона. Химические сдвиги приведены относительно DMSO (сдвиг DMSO относительно тетраметилсилана 39,95 м.д.).

Реакция β-метилцеллобиозида (I) с хлористым сульфурилом. 1 г высушенного целлобиозида (I) растворяли в 5 мл сухого пиридина, прибавляли 10 мл сухого хлороформа, охлаждали до -78°С и при интенсивном перемешивании медленно приливали 2,5 мл SO₂Cl₂. Смесью выдерживали 2 ч при -78°С, после чего обрабатывали двумя способами.

Условия А. Реакционную смесь нагревали 0,5 ч до 0°С, выдерживали при этой температуре 5 ч и выливали в 50 мл метанола, содержащего 0,1 г NaI и 4 г BaCO₃. После перемешивания в течение 1,5 ч смесь фильтровали, фильтрат упаривали, пиридин отгоняли с толуолом и остаток экстрагировали сухим метанолом. По данным ТСХ (системы А и В), десульфатирование было неполным, поэтому метанольный раствор кипятили 8 ч (в другом опыте обрабатывали NaI в водном метаноле в присутствии BaCO₃ (ср. [5]) и выделяли вещества, как описано выше). Продукты реакции (1,06 г) хроматографировали на колонке (44×2,3 см) с силикагелем в системе Б, получали соединения (II) — (IV) и смесь (V) и (VI) (выходы и константы см. в табл. 1). Для продукта (III) после трехкратной кристаллизации из смеси бензол — метанол найдено, %: С 39,68; Н 5,6; Cl 17,9. C₁₃H₂₂O₉Cl₂. Вычислено, %: С 39,69; Н 5,6; Cl 18,1.

Для соединения (IV), перекристаллизованного из смеси бензол — метанол, найдено, %: С 38,4; Н 5,4; Cl 25,77. C₁₃H₂₁O₈Cl₃. Вычислено, %: С 37,9; Н 5,4; Cl 25,88.

Условия В. Реакционную смесь нагревали до 20°С и выдерживали при этой температуре 24 ч. Затем прибавляли 50 мл метанола, 4 г BaCO₃ и 20 мл 10% раствора NaI в водном метаноле (1 : 1), выделение пода не наблюдалось. Через 3 ч смесь, содержащую, по данным ТСХ в системе Б, две основные зоны с R_f 0,8 и 0,9, фильтровали, упаривали, пропускали через колонку (42×1,5 см) с силикагелем при промывании системой Б, элюат упаривали и полученные вещества (1,19 г) ацетилировали. Реакционную смесь выливали в воду, осадок ацетатов промывали водой и высушивали, выход 0,92 г. После разделения на колонке (46×2,3 см) с силикагелем в системе Д получили вещества (Va) — (Vlla) (выходы и константы см. в табл. 1).

Для соединения (Va), дважды перекристаллизованного из метанола, найдено, %: С 41,1; Н 4,79; Cl 24,98. C₁₉H₂₆O₁₀Cl₄. Вычислено, %: С 41,0; Н 4,68; Cl 25,54.

Для продукта (Vla), трижды перекристаллизованного из метанола, найдено, %: С 41,9; Н 4,85; Cl 25,95. C₁₅H₂₀O₁₀Cl₄. Вычислено, %: С 41,0; Н 4,68; Cl 25,54.

Для соединения (VIIa) УФ-спектр, $\lambda_{\text{макс}}$, нм (ϵ): 205 (6900), 265 (80); ИК-спектр: 1660, 3080 cm^{-1} (C=C).

Для соединения (VIIIa) УФ-спектр, $\lambda_{\text{макс}}$, нм (ϵ): 207 (8500), 270 (220); ИК-спектр: 1647, 3080 cm^{-1} (C=C).

Небольшие количества ацетатов (Va) и (VIa) дезацетилювали для снятия спектров ^{13}C -ЯМР хлорпроизводных (V) и (VI).

ЛИТЕРАТУРА

1. Haines A. H. Relative reactivities of hydroxyl groups in carbohydrates.— In: Advances in carbohydrate chemistry and biochemistry. New York, San Francisco, London: Acad. Press, 1976, v. 33, p. 11–109.
2. Szarek W. A. Deoxyhalogeno sugars.— In: Advances in carbohydrate chemistry and biochemistry. New York—London: Acad. Press, 1973, v. 28, p. 225–306.
3. Barnett J. E. G. Halogenated carbohydrates.— In: Advances in carbohydrate chemistry. New York—London: Acad. Press, 1967, v. 22, p. 177–227.
4. Edwards R. G., Hough L., Richardson A. C., Tarelli E. The stereoselective replacement of hydroxyl groups by chlorine using the mesyl chloride—N,N-dimethylformamide reagent.— Carbohydr. Res., 1974, v. 35, p. 111–129.
5. Jennings H. J., Jones J. K. N. Reactions of sugar chlorosulfates. Part V. The synthesis of chlorodeoxy sugars.— Can. J. Chem., 1965, v. 43, № 8, p. 2372–2386.
6. Kochetkov N. K., Chizhov O. S. Mass spectrometry of carbohydrate derivatives.— In: Advances in carbohydrate chemistry. New York—London: Acad. Press, 1966, v. 21, p. 39–95.
7. Usui T., Yamaoka N., Matsuda K., Tuzimura K., Sugiyama H., Seto S. ^{13}C Nuclear magnetic resonance of glucobioses and glucans.— J. Chem. Soc. Perkin I, 1973, № 20 p. 2425–2432.
8. Batza F., Syr N., Hamer G. K., Perlin A. S., Koch H. J., Stuart R. S. Applications of catalytic hydrogen-deuterium exchange in ^{13}C -n.m.r. spectroscopy.— Carbohydr. Res., 1977, v. 59, № 1, p. C7–C11.
9. Gagnaire D. Y., Taravel F. R., Vignon M. R. Attribution des signaux de résonance magnétique nucléaire — ^{13}C de disaccharides peracétylés dans la série du D-glucose.— Carbohydr. Res., 1976, v. 51, № 2, p. 157–167.
10. Szarek W. A., Vyas D. M., Gero S. D., Lukacs G. Application of carbon-13 nuclear magnetic resonance spectroscopy to the structural determination of chlorodeoxy sugars.— Can. J. Chem., 1974, v. 52, № 19, p. 3394–3400.
11. Шауков А. С., Чижов О. С. Спектроскопия ^{13}C -ЯМР в химии углеводов и родственных соединений.— Биоорг. химия, 1976, т. 2, № 4, с. 437–497.
12. Jennings H. J., Jones J. K. N. The reaction of sulphuryl chloride with reducing sugars.— Can. J. Chem., 1962, v. 40, № 7, p. 1408–1414.
13. Hough L., Palmer A. K., Richardson A. C. Chemical modification of trehalose. Part XI. 6,6'-dideoxy-6,6'-difluoro- α -trehalose and its galacto-analogue.— J. Chem. Soc. Perkin I, 1972, № 20, p. 2513–2517.

Поступила в редакцию
9.IV.1981

REACTION OF β -METHYL CELLOBIOSIDE WITH SULPHURYL CHLORIDE

KRYLOVA R. G., USOV A. I., SHASHKOV A. S.

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

Treatment of β -methyl cellobioside with sulphuryl chloride under mild conditions (at 0° or 20°) afforded its 6-mono- and 6,6'-dichloro substituted derivatives, as well as methyl-4-O-(3,6-dideoxy-3,6-dichloro- β -D-allopyranosyl)-6-deoxy-6-chloro- β -D-glucopyranoside, methyl-3,6-dideoxy-3,6-dichloro-4-O-(4,6-dideoxy-4,6-dichloro- β -D-galactopyranosyl)- β -D-allopyranoside and methyl-3,6-dideoxy-3,6-dichloro-4-O-(3,6-dideoxy-3,6-dichloro- β -allopyranosyl)- β -D-allopyranoside. The primary hydroxyl groups in β -methyl cellobioside were the first to be replaced by chlorine. The replacement of secondary hydroxyl groups proceeded with inversion of configuration; the hydroxyl groups at C-2 were unreactive. The structures of the obtained compounds were confirmed by the ^{13}C NMR spectra of chlorodeoxy derivatives and their acetates.