



УДК 547.455.621.07:543.422.23

СИНТЕЗ И СПЕКТРЫ ЯМР НЕКОТОРЫХ ПРОИЗВОДНЫХ МЕТИЛ-6-ДЕЗОКСИ- α - И β -D-АЛЛОФУРАНОЗИДОВ И МЕТИЛ-6-ДЕЗОКСИ- α - И β -L-ТАЛОФУРАНОЗИДОВ

Михайлов С. П., Падюкова Н. Ш.

Институт молекулярной биологии Академии наук СССР, Москва

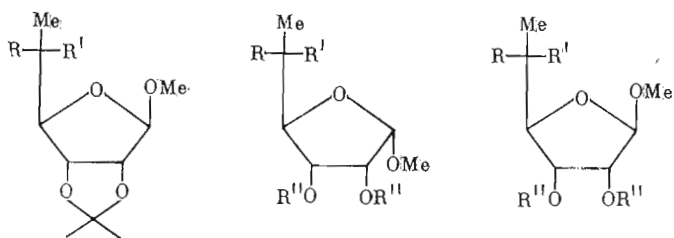
Стручкова М. П., Яроцкий С. В.

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

Исходя из метил-6-дезоксиде-2,3-О-изопропилиден- β -D-аллофуранозидов, синтезированы производные метил-6-дезоксиде-D-аллофуранозидов и метил-6-дезоксиде-L-талофуранозидов. Получены также 1-О-ацетил-2,3,5-три-О-бензоил-6-дезоксиде- β -D-аллофуранозид, соответствующий α -аномер и 1-О-ацетил-2,3,5-три-О-бензоил-6-дезоксиде- α , β -L-талофуранозид, являющиеся исходными соединениями для синтеза 5'-С-метилнуклеозидов. Структура синтезированных соединений подтверждена ^1H - и ^{13}C -ЯМР-спектрами.

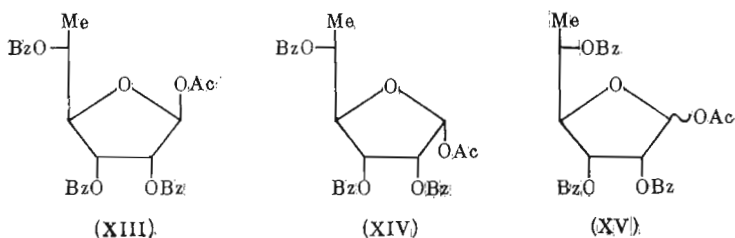
В ходе синтеза 5'-С-метилнуклеозидов [1-3] мы исследовали возможность получения метилфуранозидов 6-дезоксиде-D-аллозы и 6-дезоксиде-L-талозы. Для этого использовали схему, предложенную Бейкером [4, 5]. Однако Бейкер с сотр. не смогли выделить промежуточные вещества в чистом виде и охарактеризовать их. Нам удалось получить все промежуточные соединения в гомогенном состоянии и подтвердить их структуру с помощью спектроскопии ЯМР.

При бензоилировании метил-6-дезоксиде-2,3-О-изопропилиден- β -D-аллофуранозидов (I) бензоилхлоридом в пиридине с последующей обработкой водой получается 5-О-бензоат (II) и бензойный ангидрид, для удаления которого использовалась хроматография на силикагеле. Обработка соединения (I) *n*-толуолсульфохлоридом в пиридине дает 5-О-тозилат (III). В результате кипячения производного (III) с бензоатом натрия в диметилформамиде происходит обращение конфигурации при С5-атоме и образуется 5-О-бензоат (IV) с L-тало-конфигурацией.



- (I) R = OH, R' = H (V) R = OBz, R' = R'' = H (VI) R = OBz, R' = R'' = H
 (II) R = OBz, R' = H (VII) R = R'' = H, R' = OBz (VIII) R = R'' = H, R' = OBz
 (III) R = OTs, R' = H (IX) R = OBz, R' = H, R'' = Bz (X) R = OBz, R' = H, R'' = Bz
 (IV) R = H, R' = OBz (XI) R = H, R' = OBz, R'' = Bz (XII) R = H, R' = OBz, R'' = Bz

Гидролиз фуранозидов (II) и (IV) водной HCl в метаноле приводит к удалению изопропилиденовых групп и образованию смеси 5-бензоатов α - и β -метилфуранозидов, которые хроматографией на силикагеле удалось разделить на индивидуальные метилгликозиды (V), (VI) и (VII), (VIII) в соотношении 1 : 3 в обоих случаях.



Бензоилирование соединений (V)–(VIII) приводит к образованию полностью бензоилированных метилфуранозидов (IX)–(XII). Ацетоллиз бензоатов (IX) или (X) дает смесь ацетатов (XIII) и (XIV). Перекристаллизация этой смеси из метанола позволяет получить кристаллический β -аномер (XIII), а из маточного раствора хроматографией на силикагеле был выделен сиропообразный α -аномер (XIV). Аналогично ацетоллизом бензоатов (XI) или (XII) получают смесь α - и β -аномеров (XV) в соотношении 1 : 1 (данные ПМР-спектроскопии).

Синтезированные соединения (XIII)–(XV) являются исходными соединениями для гликозирования нуклеиновых оснований по методу Форбрюггена [6].

Для характеристики полученных соединений мы использовали спектроскопию ^1H - и ^{13}C -ЯМР. Как можно видеть из табл. 1, значения химических сдвигов сигналов $1'$ -протонов достаточно близки и не позволяют делать однозначных выводов о конфигурации аномерного центра для отдельно взятого аномера. Однако для каждой пары аномеров химические сдвиги сигналов протонов 1-Н и ОМе-группы для 1,2-*цис*-расположенных протонов лежат в более слабом поле, чем в случае 1,2-*транс*-производных. Более информативны величины констант спин-спинового взаимодействия $J_{1,2}$, которые составляют 0–0,5 Гц для β -аномера с *D*-алло- и α -аномера с *L*-гало-конфигурациями и 4–4,5 Гц для α -аномера с *D*-алло- и β -аномера с *L*-гало-конфигурациями. Следует отметить, что значения $J_{1,2}$ не зависят от типа агликона и наличия заместителя в кольце моносахарида. Эти данные находятся в хорошем соответствии с результатами изучения методом ^1H -ЯМР фуранозных форм других моносахаридов [7].

Наиболее важные из синтезированных метилфуранозидов были охарактеризованы также спектрами ^{13}C -ЯМР с шумовым подавлением протонов. Параметры спектров ^{13}C -ЯМР и их интерпретация представлены в табл. 2. Приведенные результаты свидетельствуют, что значение химического сдвига сигнала атома С1 во всех случаях однозначно указывает на конфигурацию аномерного центра. Для сигналов С1-атомов метил- β -*D*-алло- или метил- α -*L*-галофуранозидов характерны химические сдвиги около 108 м. д., тогда как для изомерных им метил- α -*D*-алло- и метил- β -*L*-галофуранозидов значения химических сдвигов С1-атомов лежат около 102 м. д. В меньшей степени различны, но также строго закономерны и положения сигналов С2-атомов.

При отнесении сигналов в спектрах ^{13}C -ЯМР мы пользовались известными закономерностями, в том числе величинами α -, β - и γ -эффектов при О-ацелировании сахаров [8], что позволило нам провести полную интерпретацию спектров путем сравнения спектров производных с одинаковой конфигурацией, но с различной степенью бензоилирования, а также с учетом ориентации соответствующих гидроксильных групп.

Рассмотрение спектров ЯМР изученных соединений позволяет заключить, что использование спектроскопии ^1H - и ^{13}C -ЯМР дает возможность строго установить конфигурацию аномерного центра метилфуранозидов и их производных. Однако нам не удалось найти в спектрах каких-либо принципиальных отличий, на основании которых можно было бы определить конфигурацию при С5-атоме.

Таким образом, в ходе проведенной работы получены и охарактеризованы ранее не описанные промежуточные соединения, которые позволили подтвердить схему Бейкера [4, 5].

Спектры ПМР соединений (II)–(XV) в CDCl_3 при 37°C
Приведены δ , м. д. (J , Гц)

Соединение	1-Н $J_{1,2}$	2-Н $J_{2,3}$	3-Н $J_{3,4}$	4-Н $J_{4,5}$	5-Н $J_{5,6}$	6-Н	Оме	Другие сигналы
(II)	4,97 с (0)	4,59 д (6,0)	4,75 дд (1,0)	4,21 дд (8,5)	5,15 дк (6,5)	1,42 д	3,32 с	8,11–7,30 м (5H, Bz), 1,48 с (3H, Me), 1,28 с (3H, Me)
(III)	4,89 с (0)	4,40 д (6,0)	4,54 дд (0,5)	3,93 дд (10,0)	4,55 дк (6,5)	1,30 д	3,31 с	7,83 д (2H, J 8,0, MePh), 7,34 д (2H, J 8,0, MePh), 2,44 с (3H, MePh), 1,41 с (3H, Me), 1,21 с (3H, Me)
(IV)	5,02 с (0)	4,65 м (2H)	4,07 м (3H)	4,29 дд (8,0)	5,17 дк (6,5)	1,38 д	3,29 с	8,10–7,35 м (5H, Bz), 1,49 с (3H, Me), 1,30 с (3H, Me)
(V)	4,84 д (4,0)			(4,0)	5,29 дк (6,5)	1,41 д	3,45 с	8,01–7,23 (5H, Bz)
(VI)	4,75 с (0)	3,99 м (2H)		4,39 дд (5,0)	5,24 дк (6,5)	1,40 д	3,18 с	8,03–7,22 м (5H, Bz)
(VII)	4,92 д (4,0)	4,02 м (2H)	(4,5)	3,81 дд (4,0)	5,26 дк (6,5)	1,38 д	3,46 с	7,95–7,20 м (5H, Bz)
(VIII)	4,86 с (0)	4,04 м (2H)	(6,0)	4,28 дд (5,0)	5,18 дк (6,5)	1,45 д	3,40 с	8,14–7,38 м (5H, Bz)
(IX)		5,67–5,20 м (4H)	(6,5)	4,51 т (3,7)	(6,5) *	1,53 д	3,50 с	8,20–7,16 м (15H, Bz)
(X)	5,07 д (0,5)	5,60 дд (4,5)	(3,7)	4,52 дд (5,0)	5,39 дк (6,5)	1,47 д	3,31 с	8,04–7,12 м (15H, Bz)
(XI)	5,47 д (4,5)	5,30 дд (7,0)	(7,0)	4,52 т (3,7)	5,55 дк (6,5)	1,52 д	3,52 с	8,27–7,16 м (15H, Bz)
(XII)	5,13 д (0,5)	5,02 дд (5,0)	(3,7)	4,56 дд (5,0)	5,37 дк (6,5)	1,46 д	3,49 с	8,11–7,17 м (15H, Bz)
(XIII)	6,41 д (0,5)	5,78 дд (5,0)	(7,5)	4,63 дд (5,0)	5,53 дк (6,5)	1,44 д		8,16–7,23 м (15H, Bz), 1,86 с (3H, Ac)
(XIV)	6,66 д (4,5)	5,64 дд (6,5)	(6,5)	4,66 дд (3,0)	5,51 дк (6,5)	1,54 д		8,22–7,20 м (15H, Bz), 2,16 с (3H, Ac)
(XV)	6,45 д (0,5)		(2,5)		(6,5) *	1,48 д		2,19 с (1,5H, Ac)
α		5,93–5,35 м (3H)		4,65 м	(6,5) *			8,15–7,23 м (15H, Bz) 2,14 с (1,5H, Ac)
β	6,80 д (4,5)				(6,5) *	1,51 д		

* Сигнал перекрывается с сигналами протонов 2-Н и 3-Н.

Спектры ^{13}C -ЯМР производных метилфуранозидов
δ, м. д.

Соединение	C1	C2	C3	C4	C5	C6	OMe	Другие сигналы
(II)	109,8	89,1	85,3	81,3	70,8	17,6	55,3	112,4; 24,6; 26,5 (изопропилиден) 128,3; 129,7; 130,3; 133,0; 165,7 (Bz)
(IV)	109,5	89,1	85,4	81,5	71,5	16,6	54,7	112,4; 26,5; 24,9 (изопропилиден) 128,2; 129,6; 130,3; 132,8; 165,7 (Bz)
(V)	102,6	71,8	70,4	86,7	69,6	16,2	55,4	128,4; 129,5; 130,1; 133,0; 165,7 (Bz)
(VI)	108,0	75,3	71,8	84,3	71,3	15,8	55,1	128,3; 129,7; 130,2; 133,1; 166,4 (Bz)
(VII)	102,4	71,6	70,4	85,6	70,2	15,9	55,0	128,2; 129,3; 129,9; 132,8; 165,7 (Bz)
(VIII)	107,7	75,2	71,8	84,4	71,4	16,5	54,9	128,4; 129,7; 130,3; 133,1; 166,6 (Bz)
(IX)	101,6	71,6	70,2	83,2	69,6	16,2	55,5	128,2; 128,3; 129,1; 129,6; 129,7; 129,8; 133,0; 133,2; 165,3; 165,6 (Bz)
(X)	106,2	75,5	72,2	82,4	71,0	16,3	55,2	128,2; 128,3; 128,4; 129,1; 129,2; 130,0; 132,9; 133,3; 133,4; 165,1; 165,2; 165,6 (Bz)
(XI)	101,7	71,9	70,6	82,5	70,2	15,9	55,7	128,3; 128,5; 129,7; 129,8; 129,9; 133,1; 133,3; 165,4; 165,7; 165,9 (Bz)
(XII)	106,1	75,5	71,6	82,1	70,7	15,9	55,2	128,4; 129,2; 129,7; 133,2; 133,4; 165,2; 165,8 (Bz)

Экспериментальная часть

Спектры ПМР регистрировали на спектрометре «Varian XL-100» (США) с рабочей частотой 100 МГц; химические сдвиги приведены относительно внутреннего стандарта гексаметилдисилоксана (для растворов в CDCl_3); сокращения: с — синглет, д — дублет, дд — дублет дублетов, дк — дублет кватретонов, м — мультиплет. Спектры ^{13}C -ЯМР получены на спектрометре «Bruker-Physik WP-60» (ФРГ) при 15,08 МГц; химические сдвиги измерены относительно тетраметилсилана (для растворов в CDCl_3). Удельное вращение измеряли на автоматическом поляриметре «Perkin-Elmer 141» (Великобритания). Температуры плавления определены на приборе ТП (СССР) и не исправлены. Колоночную хроматографию проводили на силикагеле Л (40–100 мкм, ЧССР), ТСХ — на пластинках «Silufol UV₂₅₄» (ЧССР) в системах: CHCl_3 (А); CHCl_3 – EtOH , 97,5:2,5 (Б); CHCl_3 – EtOH , 9:1 (В). Пятна на хроматограммах проявляли нагреванием пластинок до 150–200° С или наблюдали в УФ-свете.

Метил-5-О-бензоил-β-Д-дезоксид-2,3-О-изопропилиден-β-Д-аллофуранозид (II). К раствору 15,2 г (70 ммоль) соединения (I) в 80 мл абс. пиридина при –20° С и перемешивании добавляли 15 мл (125 ммоль) бензоилхлорида и оставляли смесь при 0° С на 16 ч. После добавления 50 г льда смесь перемешивали 1 ч, экстрагировали хлороформом (2×75 мл), органический слой промывали насыщенным раствором NaHCO_3 (2×30 мл), водой (30 мл), сушили Na_2SO_4 и фильтровали. Фильтрат упаривали в вакууме досуха, упаривали с толуолом (2×20 мл) и остаток хроматографировали на силикагеле (500 г) в системе А. Фракции, содержащие продукт, объединяли и упаривали в вакууме. Выход 21,8 г (97%), сироп. R_f 0,85 (А). $[\alpha]_D^{22}$ –84,4 (с 0,9, CHCl_3). Найдено, %: С 63,04; Н 6,51. $\text{C}_{17}\text{H}_{22}\text{O}_6$. Вычислено, %: С 63,34; Н 6,88.

Метил-β-Д-дезоксид-2,3-О-изопропилиден-5-О-п-толуолсульфонил-β-Д-аллофуранозид (III). К раствору 10,9 г (50 ммоль) соединения (I) в 80 мл абс. пиридина при 0° С и перемешивании добавляли 17,2 г

(90 ммоль) *n*-толуолсульфохлорида и оставляли смесь при 20°С на 16 ч. К смеси добавляли 50 г льда и 50 мл насыщенного раствора NaHCO₃, перемешивали 30 мин и экстрагировали хлороформом (2×50 мл). Объединенные органические экстракты промывали последовательно насыщенным раствором NaHCO₃ (20 мл) и водой (20 мл), сушили Na₂SO₄, фильтровали, упаривали в вакууме досуха и упаривали с толуолом (2×20 мл). Остаток растворяли в метаноле (~20 мл), при перемешивании добавляли воду до помутнения и оставляли при 0°С на 16 ч. Кристаллический осадок отфильтровывали, промывали водным метанолом и сушили. Выход 14,1 г (76%). Т. пл. 90–92°С. $[\alpha]_D^{25} -49,5$ (с 1, CHCl₃). R_f 0,80 (А). Лит. данные [4]: т. пл. 91–92°С (метанол); $[\alpha]_D^{25} -41$ (с 0,34, MeOH).

Метил-5-О-бензоил-6-дезоксидеокси-2,3-О-изопротимиден-α-L-галофуранозид (IV) получали как в работе [5]. Выход 82%. Т. пл. 94–95°С (MeOH). $[\alpha]_D^{22} -36,5$ (с 1, CHCl₃). R_f 0,86 (А). Лит. данные [5]: т. пл. 93,5–95°С (MeOH); $[\alpha]_D^{27} -38$ (с 2,86, MeOH).

Метил-5-О-бензоил-6-дезоксидеокси-α-D-аллофуранозид (V) и *метил-5-О-бензоил-6-дезоксидеокси-β-D-аллофуранозид (VI)*. Раствор 18,8 г (58,5 ммоль) соединения (II) в 175 мл метанола и 3,9 мл конц. HCl кипятили 2 ч и упаривали в вакууме досуха. Остаток растворяли в 200 мл хлороформа, органический слой промывали последовательно холодным насыщенным раствором NaHCO₃ (40 мл), водой (40 мл), сушили Na₂SO₄, фильтровали, упаривали в вакууме досуха и остаток хроматографировали на силикагеле (400 г) в системе А. Фракции, содержащие соединения (V), объединяли, упаривали в вакууме досуха и остаток перекристаллизовывали из смеси хлороформ–гексан. Выход 3,5 г (21%). Т. пл. 78–80°С. $[\alpha]_D^{22} +48,8$ (с 0,8, CHCl₃). R_f 0,12 (А), 0,78 (В). Найдено, %: С 59,51; Н 6,50. C₁₄H₁₈O₆. Вычислено, %: С 59,57; Н 6,43.

Дальнейшая элюция системой В приводила к соединению (VI). Выход 10 г (61%). Т. пл. 80–81°С (хлороформ–гексан). $[\alpha]_D^{22} -87,9$ (с 0,8, CHCl₃). R_f 0,04 (А), 0,62 (В). Найдено, %: С 59,68; Н 6,37. C₁₄H₁₈O₆. Вычислено, %: С 59,57; Н 6,43.

Метил-5-О-бензоил-6-дезоксидеокси-β-L-галофуранозид (VII) и *метил-5-О-бензоил-6-дезоксидеокси-α-L-галофуранозид (VIII)* получали аналогично соединениям (V) и (VI) исходя из ацетонида (IV). β-Аномер: (VII): выход 20%, сироп, $[\alpha]_D^{22} +106,8$ (с 1, CHCl₃). R_f 0,11 (А), 0,76 (В). Найдено, %: С 59,21; Н 6,09. C₁₄H₁₈O₆. Вычислено, %: С 59,57; Н 6,43. α-Аномер (VIII): выход 65%; т. пл. 71–73°С (хлороформ–гексан); $[\alpha]_D^{22} -36,7$ (с 0,8, CHCl₃). R_f 0,03 (А), 0,61 (В). Найдено, %: С 59,63; Н 6,39. C₁₄H₁₈O₆. Вычислено, %: С 59,57; Н 6,43.

Метил-2,3,5-три-О-бензоил-6-дезоксидеокси-α-D-аллофуранозид (IX). К раствору 1,5 г (5,3 ммоль) соединения (V) в 20 мл абс. пиридина при –20°С и перемешивании добавляли 1,8 мл (15,5 ммоль) бензоилхлорида и оставляли смесь при 0°С на 16 ч, затем добавляли 20 г льда и 20 мл насыщенного раствора NaHCO₃, экстрагировали эфиром (2×50 мл), объединенные экстракты промывали последовательно насыщенным раствором NaHCO₃ (2×20 мл), водой (20 мл), сушили Na₂SO₄ и фильтровали. Фильтрат упаривали в вакууме досуха, остаток упаривали с толуолом (2×10 мл) и хроматографировали на силикагеле (50 г) в системе А. Фракции, содержащие продукт, объединяли и упаривали в вакууме. Выход 1,9 г (73%), сироп. $[\alpha]_D^{22} +77,1$ (с 0,8, CHCl₃). R_f 0,63 (А). Найдено, %: С 68,18; Н 5,05. C₂₈H₂₆O₈. Вычислено, %: С 68,56; Н 5,34.

Приведенным выше методом бензоилированием соединений (VI), (VII), (VIII) соответственно получали фуранозиды (X)–(XII).

Метил-2,3,5-три-О-бензоил-6-дезоксидеокси-β-D-аллофуранозид (X). Выход 81%. Т. пл. 91–92°С (MeOH). $[\alpha]_D^{22} +76,7$ (с 1, CHCl₃). R_f 0,60 (А). Найдено, %: С 68,63; Н 5,41. C₂₈H₂₆O₈. Вычислено, %: С 68,56; Н 5,34.

Метил-2,3,5-три-О-бензоил-6-дезоксидеокси-β-L-галофуранозид (XI). Выход 68%, сироп. $[\alpha]_D^{22} +85,0$ (с 2,7, CHCl₃). R_f 0,65 (А). Найдено, %: С 68,20; Н 5,13. C₂₈H₂₆O₈. Вычислено, %: С 68,56; Н 5,34.

Метил-2,3,5-три-*O*-бензоил-6-дезоксид- α -*L*-галофуранозид (XII). Выход 79%, сироп. $[\alpha]_D^{22} +53,3$ (*c* 1, CHCl₃). R_f 0,58 (A). Найдено, %: С 68,18; Н 5,08. C₂₈H₂₆O₈. Вычислено, %: С 68,56; Н 5,34.

1-*O*-Ацетил-2,3,5-три-*O*-бензоил-6-дезоксид- β -*D*-аллофураноза (XIII) и 1-*O*-ацетил-2,3,5-три-*O*-бензоил-6-дезоксид- α -*D*-аллофураноза (XIV). К раствору 9,4 г (19,2 ммоль) соединения (X) в 70 мл ледяной АсОН и 8 мл уксусного ангидрида при 10° С и перемешивании добавляли 4,1 мл конц. H₂SO₄ и оставляли смесь при 20° С на 18 ч, после чего добавляли 100 мл хлороформа, органический слой промывали холодной водой (50 мл) и водный слой экстрагировали хлороформом (50 мл). Объединенные экстракты последовательно промывали насыщенным раствором NaHCO₃ (3×30 мл), водой (30 мл), сушили Na₂SO₄, фильтровали, упаривали в вакууме досуха и остаток перекристаллизовывали из метанола. Выход соединения (XIII) 6 г (60%). Т. пл. 150–151° С. $[\alpha]_D^{22} +42,5$ (*c* 1,2, CHCl₃). R_f 0,42 (A). Лит. данные [4]: т. пл. 155–157° С (MeOH); $[\alpha]_D^{24} +39,6$ (*c* 1,946, CHCl₃).

Фильтрат упаривали в вакууме досуха и остаток хроматографировали на колонке с силикагелем (100 г) в системе А. Фракции, содержащие продукт, объединяли и упаривали в вакууме. Выход соединения (XIV) 3,5 г (35%), сироп. $[\alpha]_D^{22} +22,2$ (*c* 1,6, CHCl₃). R_f 0,45 (A). Найдено, %: С 66,85; Н 4,81. C₂₉H₂₆O₉. Вычислено, %: С 67,18; Н 5,05.

Аналогично протекал ацетолит производного (IX).

1-*O*-Ацетил-2,3,5-три-*O*-бензоил-6-дезоксид- α,β -*L*-галофураноза (XV). К раствору 1,1 г (2,25 ммоль) соединения (XII) в 10 мл ледяной АсОН и 1,1 мл уксусного ангидрида при 10° С и перемешивании добавляли 0,6 мл конц. H₂SO₄ и оставляли смесь при 20° С на 18 ч, после чего добавляли 50 мл хлороформа, органический слой промывали водой (20 мл) и водный слой экстрагировали хлороформом (30 мл). Объединенные экстракты последовательно промывали насыщенным раствором NaHCO₃ (3×20 мл), водой (30 мл), сушили Na₂SO₄, фильтровали и упаривали в вакууме. Выход 1,1 г (94%), сироп. R_f 0,50 (A). Соотношение α - и β -аномеров, по данным ПМР-спектроскопии, составляло 1 : 1.

Аналогично протекал ацетолит метилфуранозид (XI).

Авторы благодарят М. Я. Карнейского и А. И. Усова за постоянный интерес к настоящей работе и ряд ценных критических замечаний, Л. И. Колобушкину и Е. Ш.-Б. Горелик за препаративное получение исходных соединений.

ЛИТЕРАТУРА

1. Карнейский М. Я., Михайлов С. Н. Биоорган. химия, 1979, т. 5, № 6, с. 895–905.
2. Padyukova N. Sh., Smrt J. Collect. Czech. Chem. Commun., 1980, v. 45, № 9, p. 2550–2557.
3. Karpeisky M. Ya., Mikhailov S. N., Padyukova N. Sh., Smrt J. Nucléic Acids Res., Symp. Ser., 1981, № 9, p. 157–161.
4. Reist E. J., Goodman L., Spencer R. R., Baker B. R. J. Amer. Chem. Soc., 1958, v. 80, № 15, p. 3962–3966.
5. Reist E. J., Goodman L., Baker B. R. J. Amer. Chem. Soc., 1958, v. 80, № 21, p. 5775–5779.
6. Vorbruggen H. In: Nucleoside analogues. Chemistry, Biology and Medical Applications. NATO Adv. Study Inst. New York – London: Plenum Press, 1979, v. 26, ser. A, p. 35–69.
7. Stevens J. D., Fletcher H. G., Jr. J. Org. Chem., 1968, v. 33, № 5, p. 1799–1805.
8. Шашков А. С., Чижов О. С. Биоорган. химия, 1976, т. 2, № 4, с. 437–497.

Поступила в редакцию
1.11.1982

SYNTHESIS AND NMR SPECTRA OF SOME DERIVATIVES OF METHYL
6-DEOXY- α - AND β -D-ALLOFURANOSIDES AND METHYL
6-DEOXY- α - AND β -L-TALOFURANOSIDES

MIKHAILOV S. N., PADYUKOVA N. Sh., STRUCHKOVA M. I.,
YAROTSKY S. V.

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

Starting from methyl 6-deoxy-2,3-O-isopropylidene- β -D-allofuranoside, the derivatives of methyl 6-deoxy-D-allofuranosides and methyl 6-deoxy-L-talofuranosides were prepared. Synthesis of intermediates for the preparation of 5'-C-methylnucleosides, namely 1-O-acetyl-2,3,5-tri-O-benzoyl-6-deoxy- β -D-allofuranose, the corresponding α -anomer, and 1-O-acetyl-2,3,5-tri-O-benzoyl-6-deoxy- α , β -L-talofuranose was also described. The structure of the synthesized compounds was confirmed by the data of ^1H - and ^{13}C NMR spectra.