

УДК 547.917 + 542.97

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ КИСЛОТ ЛЬЮИСА ПРИ ПОЛУЧЕНИИ ФЕНИЛ-2-АЦЕТАМИДО-3,4,6-ТРИ-О-АЦЕТИЛ-2-ДЕЗОКСИ- α -D- ГЛЮКОПИРАНОЗИДА В КИПЯЩЕМ РАСТВОРИТЕЛЕ

Цикалова В. Н., Сарнит Е. А.

*Таврическая академия (структурное подразделение) ФГАОУ ВО «Крымский федеральный университет им. В. И. Вернадского», Симферополь, Республика Крым, Россия
E-mail: vika.tim@list.ru*

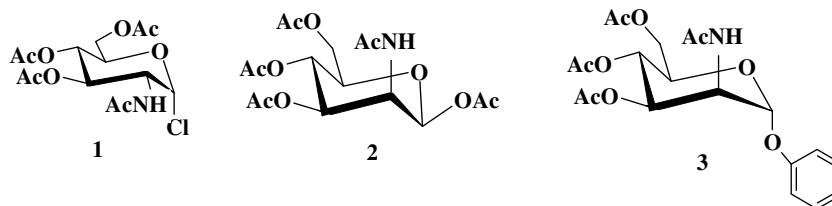
Проведено экспериментальное сравнение синтеза перацетата α -фенил-*N*-ацетил-D-глюкозамина в присутствии кислот Льюиса в кипящем растворителе. В качестве растворителей использовали нитрометан и 1,2-дихлорэтан. Синтезы проводились с использованием двух гликозил-доноров: перацетата α -D-глюкозаминилхлорида и β -пентаацетата D-глюкозамина. В качестве кислот Льюиса были использованы хлорид цинка и хлорид олова(IV). Гликозилирование фенола проводили с его 20-кратном мольным избытком в присутствии водоотнимающих средств – безводного сульфата меди(II) и полуводного сульфата кальция.

Ключевые слова: α -гликозиды *N*-ацетилглюкозамина, кислоты Льюиса, гликозилирование.

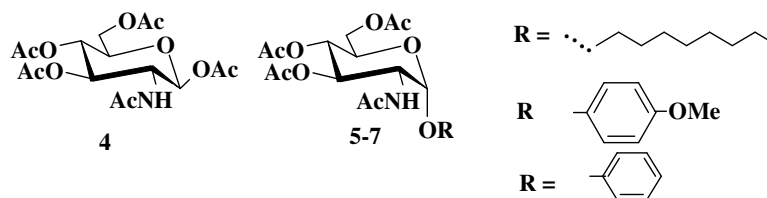
ВВЕДЕНИЕ

Кислоты Льюиса используют как эффективные катализаторы, промоторы или активаторы в органическом синтезе, в частности, в химии углеводов. Как правило, к этой группе веществ относятся апротонные кислоты Льюиса: галогениды, цианиды металлов, катионы которых имеют вакантные орбитали. Показано, что хлориды и бромиды алюминия, железа(II; III), цинка, олова(II; IV), сурьмы(V), ртути(II) достаточно давно и успешно используются в электрофильном катализе [1–3]. Но если вопрос по 1,2-*транс*-глюкозаминидированию в присутствии таких катализаторов успешно решается как для простых, так и сложных агликонов [4], то проблема направленного синтеза 1,2-*цис*-гликозидов для различных сахаров по-прежнему остается сложной синтетической задачей [5].

Для 1,2-*цис*-гликозидного синтеза используется два основных подхода. Во-первых, использование метода сплавления сполна ацетилированных сахаров **1**, **2** или их галогенидов с фенолами или спиртами при высоких температурах в присутствии кислот Льюиса. На примере сплавления пентаацетата маннозамина **2** с фенолом, которое проводили при катализе $ZnCl_2$ при температурах 150 °С, 125 °С и 100 °С или в присутствии *n*-толуолсульфокислоты (TsOH), было показано образование преимущественно 1,2-*цис*-аномера **3** и незначительное количество 1,2-*транс*-изомера [6].



Во-вторых, изучается получение гликозидов на основании тех же гликозил-доноров, гликозил-акцепторов и кислот Льюиса, но уже в среде растворителя либо при кипении, либо при комнатной температуре. В качестве растворителей использовались 1,2-дихлорэтан или нитрометан. Пример варианта получения α -гликозидов в кипящем растворителе описан в работе [7]. К раствору 2-ацетида-1,3,4,6-тетраацетил-2-дезоксид-D-глюкопиранозы в сухом 1,2-дихлорэтано добавляли каталитические количества безводного CaSO_4 , FeCl_3 и двукратный избыток фенола. После реакции и выделения конечных гликозидов **5–7** выходы составили соответственно 72 %, 75 %, 82 %.



Целью данной работы явилось экспериментальное сравнение выходов реакции образования фенил-2-ацетида-3,4,6-три-О-ацетил-2-дезоксид- α -D-глюкопиранозида в условиях кипения растворителя на основе двух исходных гликозил-доноров 2-ацетида-1,3,4,6-тетра-О-ацетил-2-дезоксид- β -D-глюкопиранозы и 2-ацетида-3,4,6-три-О-ацетил-2-дезоксид- α -D-глюкопиранозилхлорида. В качестве гликозил-акцептора использовалось одно соединение – фенол в 20-ти кратном мольном избытке по отношению к гликозил-донору. Для сравнения использовали два растворителя – нитрометан и дихлорэтан. В качестве катализаторов были использованы кислоты Льюиса – хлорид цинка и хлорид олова(IV), поскольку их действие в условиях кипения растворителя не было описано ранее. Дополнительно в реакционную смесь вводили безводный сульфат меди(II) или полуводный сульфат кальция.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

В работе использованы: фенол, хлорид олова(IV), хлорид цинка, сульфат меди(II), полуводный сульфат кальция, 2-ацетида-3,4,6-три-О-ацетил-2-дезоксид- α -D-глюкопиранозилхлорид [8], 2-ацетида-1,3,4,6-тетра-О-ацетил-2-дезоксид- β -D-глюкопиранозид [9].

Анализ состава реакционных смесей, чистоты синтезированных соединений, а также контроль хода реакций осуществляли методом тонкослойной хроматографии

(ТСХ) на пластинках Kieselgel 60-F254 (Merck) в системе растворителей бензол–пропан-2-ол, 10:1. Вещества обнаруживали визуально по люминесценции в УФ (254 нм) и 5 % раствором серной кислоты в этаноле с последующим нагреванием хроматограмм до 200–300 °С.

Препаративную колоночную хроматографию (КХ) проводили стандартно на силикагеле Merck 240–400 меш. Использовали колонку диаметром 14 мм и массу силикагеля 6,0 г. Смесь для разделения смешивали с 1 г силикагеля, упаривали и наносили на колонку сухим способом. Применяли градиентное элюирование: бензол → бензол–пропан-2-ол, 100:1 → 80:1 → 60:1 → 40:1 → 20:1.

Спектр ^1H ЯМР получен на приборе Varian VXR-400 (400 МГц) (Институт живых систем Северо-Кавказского федерального университета, г. Ставрополь), внутренний стандарт – тетраметилсилан, химические сдвиги приведены в δ -шкале.

Фенил-2-ацетиамидо-3,4,6-три-*O*-ацетил-2-дезоксид- α -D-глюкопиранозид (8)

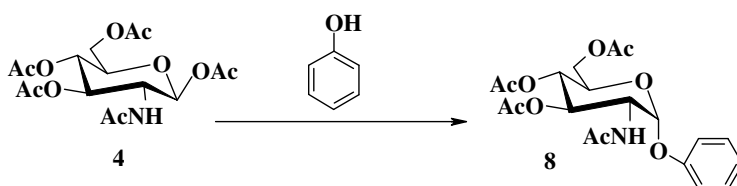


Рис. 1. Схема получения фенил-2-ацетиамидо-3,4,6-три-*O*-ацетил-2-дезоксид- α -D-глюкопиранозид (8) на основе 2-ацетиамидо-1,3,4,6-тетра-*O*-ацетил-2-дезоксид- β -D-глюкопиранозид.

Метод 1. Получение 8 на основе 2-ацетиамидо-1,3,4,6-тетра-*O*-ацетил-2-дезоксид- β -D-глюкопиранозид (рис.1).

К раствору 500 мг (1,28 ммоль) 2-ацетиамидо-1,3,4,6-тетра-*O*-ацетил-2-дезоксид- β -D-глюкопиранозид 4 в 15 мл сухого растворителя добавляли 2,40 г (25,6 ммоль) фенола, 320 мг (2,0 ммоль) CuSO_4 и кислоту Льюиса, взятую в 1,2-кратном мольном избытке по отношению к гликозил-донору. Реакционную смесь перемешивали с добавлением 100 мг молекулярных сит 3 Å при температуре 90–100 °С в течение 4 часов. По окончании реакции (контроль ТСХ) реакционную смесь упаривали, растворяли в 20 мл хлороформа и отмывали 10 % раствором гидроксидом натрия. Органический слой осушали безводным Na_2SO_4 и упаривали. Остаток после упаривания очищали стандартно на силикагеле методом колоночной хроматографии (контроль ТСХ) с использованием градиентного элюирования вышеуказанной системой растворителей.

Вариант а. Синтез проводили аналогично общей методике в присутствии 15 мл сухого нитрометана и 209 мг (1,54 ммоль) хлорида цинка. Синтез протекал в течение 3 часов. Выход: 11 %, т. пл. 113–114 °С; $[\alpha]_{546}^{+169}$ (с 1,0; хлороформ). Лит. данные [10]: т. пл. 119,5–120 °С (пентан), $[\alpha]_{546}^{+150}$ (CHCl_3). Спектр ЯМР ^1H (400 МГц, CDCl_3 , КССВ J, Гц): 1,96 м.д., с (3H, NAc); 2,02 м.д., с; 2,04 м.д., с; 2,06 м.д., с (9H, 3OAc), 4,03 м.д., дд (1H, H-6a, $J_{5,6A}$ 2,4; J_{gem} 12,9); 4,52 м.д., дд (1H, H-5, $J_{4,5}$ 9,6;

$J_{5,6A}$ 2,4; $J_{5,6B}$ 4,8), 4,07 м.д., м (1H, H-2), 4,21 м.д., дд (1H, H-6B, $J_{5,6B}$ 4,8, J_{gem} 12,9), 5,57 м.д., д (1H, H-1, $J_{1,2}$ 3,6), 5,22 м.д., дд (1H, H-4, $J_{3,4}$ 9,6, $J_{4,5}$ 9,6), 5,44 м.д., дд(1H, H-3, $J_{2,3}$ 10,5; $J_{3,4}$ 9,6), 5,82 м.д., д (1H, NH $J_{2,NH}$ 9,3), 7,04–7,38 м.д., м (5H, Ph). Полученные данные по хим. сдвигам и КССВ полностью совпали с литературными данными [11].

Вариант б. Синтез проводили аналогично общей методики в присутствии 15 мл сухого нитрометана и 182 мкл (1,54 ммоль) хлорида олова(IV). По данным ТСХ в течение реакции не исчезало пятно исходного гликозил-донора и не наблюдалось образование нового вещества.

Вариант в. Синтез проводили аналогично общей методики в присутствии 15 мл 1,2-дихлорэтана и 209 мг (1,54 ммоль) хлорида цинка. Реакционную смесь перемешивали в течение 5 часов. Выход: 7,3 %.

Вариант г. Синтез проводили аналогично общей методики в присутствии 15 мл 1,2-дихлорэтана и 182 мкл (1,54 ммоль) хлорида олова(IV). Реакционную смесь перемешивали в течение 2 часов. По данным ТСХ в течение реакции не исчезало пятно исходного гликозил-донора и не наблюдалось образование нового вещества.

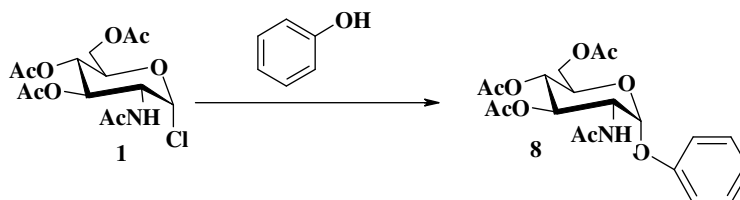


Рис. 2. Схема синтеза перацетата **8** на основе α -D-глюкопиранозилхлорида **1**.

Метод 2. Получение фенил-2-ацетида-3,4,6-три-*O*-ацетил-2-дезоксид- α -D-глюкопиранозид на основании 2-ацетида-3,4,6-три-*O*-ацетил-2-дезоксид- α -D-глюкопиранозилхлорида (рис. 2).

К раствору 500 мг (1,37 ммоль) 2-ацетида-3,4,6-три-*O*-ацетил-2-дезоксид- α -D-глюкопиранозилхлорида **1** в 15 мл сухого растворителя и 2,57 г (27,4 ммоль) фенола добавляли 320 мг (2,0 ммоль) $CuSO_4$, кислоту Льюиса, взятую в 1,2-кратном мольном избытке к гликозил-донору. Реакционную смесь перемешивали с добавлением 100 мг молекулярных сит 3 Å при температуре 90–100 °С в течение 4 часов. По окончании реакции (контроль ТСХ) реакционную смесь упаривали, растворяли в 20 мл хлороформа и отмывали 10 % раствором гидроксидом натрия. Органический слой сушили безводным Na_2SO_4 и упаривали. Остаток после упаривания очищали с использованием градиентного элюирования вышеуказанной системой растворителей.

Вариант а. Синтез проводили аналогично общей методике в присутствии 15 мл сухого нитрометана и 223 мг (1,64 ммоль) хлорида цинка. Реакционную смесь перемешивали в течение 2 часов. Выход: 19 %.

Вариант б. Синтез проводили аналогично общей методике в присутствии 15 мл сухого нитрометана и 194 мкл (1,64 ммоль) хлорида олова(IV). Реакционную смесь

перемешивали в течение 3 часов. По данным ТСХ в течение реакции не исчезало пятно исходного гликозил-донора и не наблюдалось образование нового вещества.

Вариант в. Синтез проводили аналогично общей методике в присутствии 15 мл 1,2-дихлорэтана и 223 мг (1,64 ммоль) хлорида цинка. Реакционную смесь перемешивали в течение 4 часов. Выход: 12 %.

Вариант г. Синтез проводили аналогично общей методике в присутствии 15 мл 1,2-дихлорэтана и 194 мкл (1,64 ммоль) хлорида олова(IV). Реакционную смесь перемешивали в течение 2,5 часов. Выход: 5,4 %.

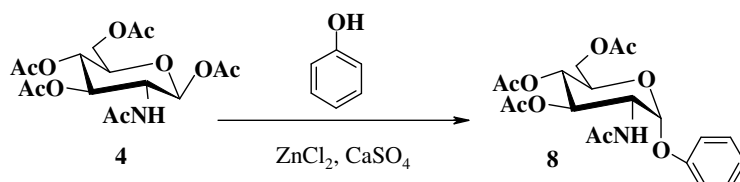


Рис. 3. Схема получения фенил-2-ацетамидо-3,4,6-три-*O*-ацетил-2-дезоксид- α -D-глюкопиранозиды **8** на основе 2-ацетамидо-1,3,4,6-тетра-*O*-ацетил-2-дезоксид- β -D-глюкопиранозиды в присутствии сульфата кальция.

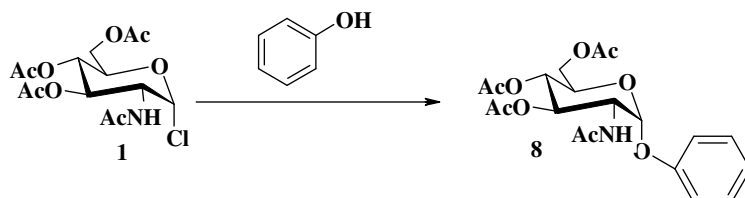


Рис. 4. Схема получения фенил-2-ацетамидо-3,4,6-три-*O*-ацетил-2-дезоксид- α -D-глюкопиранозиды **8** на основе 2-ацетамидо-1,3,4,6-тетра-*O*-ацетил-2-дезоксид- β -D-глюкопиранозиды в присутствии сульфата кальция.

Метод 3. Получение фенил-2-ацетамидо-3,4,6-три-*O*-ацетил-2-дезоксид- α -D-глюкопиранозиды на основании 2-ацетамидо-3,4,6-три-*O*-ацетил-2-дезоксид- α -D-глюкопиранозилхлорида и 2-ацетамидо-1,3,4,6-тетра-*O*-ацетил-2-дезоксид- β -D-глюкопиранозиды в присутствии полуводного сульфата кальция (рис. 3, 4).

Вариант а. К раствору 500 мг (1,28 ммоль) 2-ацетамидо-1,3,4,6-тетра-*O*-ацетил-2-дезоксид- β -D-глюкопиранозиды **4** в 15 мл сухого нитрометана добавляли 209 мг (1,54 ммоль) хлорида цинка, 2,4 г (25,6 ммоль) фенола, 290 мг (2,0 ммоль) CaSO₄·0,5H₂O. Реакционную смесь перемешивали с добавлением 100 мг молекулярных сит 3 Å при температуре 90–100 °С в течение 4 часов. Полученный гликозид **8** выделяли по методу 1. Выход: 18 %.

Вариант б. К раствору 500 мг (1,37 ммоль) 2-ацетамидо-3,4,6-три-*O*-ацетил-2-дезоксид- α -D-глюкопиранозилхлорида **1** в 15 мл сухого нитрометана добавляли 223 мг (1,64 ммоль) хлорида цинка и 2,57 г (27,4 ммоль) фенола, 290 мг (2,0 ммоль) CaSO₄·0,5H₂O. Реакционную смесь перемешивали как в предыдущем варианте. Полученный гликозид **8** выделяли по методу 1. Выход: 28 %.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

На примере синтеза модельного гликозида фенил-2-ацетида-3,4,6-три-*O*-ацетил-2-дезоксид- α -D-глюкопиранозид для сравнения были опробованы варианты получения гликозида в условиях кипения двух растворителей нитрометана и дихлорэтана. Структура полученного фенил-2-ацетида-3,4,6-три-*O*-ацетил-2-дезоксид- α -D-глюкопиранозид была подтверждена методом ПМР спектроскопии. В качестве гликозил-доноров были использованы 2-ацетида-1,3,4,6-тетра-*O*-ацетил-2-дезоксид- β -D-глюкопиранозид и 2-ацетида-3,4,6-три-*O*-ацетил-2-дезоксид- α -D-глюкопиранозидхлорид. В качестве гликозил-акцептора использовалось одно соединение – фенол, в 20-ти кратном избытке по отношению к гликозил-донору. В качестве кислот Льюиса было решено использовать хлорид цинка и хлорид олова(IV), поскольку их действие в условиях кипения растворителя не было описано ранее. Также по примеру научной работы [7] использовали безводный сульфат меди(II) и сульфат кальция. Конечные целевые гликозиды выделялись во всех экспериментах с использованием градиентного элюирования вышеуказанной системой растворителей.

В первой серии экспериментов синтеза протекали в кипящем нитрометане. В случае исходного вещества β -D-глюкозаминпентаацетата выход α -фенилгликозида составил 11 % в присутствии хлорида цинка, а в присутствии хлорида олова(IV) продукт реакции не образовывался. В случае исходного перацетилированного α -хлорида выход α -фенилгликозида составил 19 % в присутствии хлорида цинка и незначительные количества в присутствии хлорида олова(IV).

Для сравнения действия безводного сульфата меди и полуводного сульфата кальция был поставлен дополнительный эксперимент в условиях, давших наивысшие выходы. Получение фенил-2-ацетида-3,4,6-три-*O*-ацетил-2-дезоксид- α -D-глюкопиранозид осуществлялось на основании β -D-глюкозаминпентаацетата и перацетилированного α -хлорида глюкозамина только в опытах с хлоридом цинка в кипящем нитрометане. Выходы гликозида в присутствии полуводного сульфата кальция были соответственно выше выходов гликозида, полученного в присутствии безводного сульфата меди, и составили 18 % и 28 %.

В следующей серии экспериментов синтеза протекали в кипящем 1,2-дихлорэтано. На основе гликозил-донора β -D-глюкозаминпентаацетата выход фенилгликозида в присутствии $ZnCl_2$ составил 7 %, тогда как в присутствии $SnCl_4$ продукт реакции не образовывался. В случае использования в качестве гликозил-донора перацетилированного α -хлорида глюкозамина фенилгликозид образовывался в присутствии $ZnCl_2$ с выходом 12 %, а в присутствии $SnCl_4$ с выходом 5 %.

На основании результатов проделанной работы можно отметить следующее: выбранные в качестве катализаторов кислоты Льюиса $ZnCl_2$ и $SnCl_4$ в условиях кипения растворителей позволяют получить результаты реакции гликозилирования. Однако, гликозилирование в этих условиях требует дополнительного поиска условий или оптимизации соотношений исходных веществ и катализаторов. Также полученные данные полностью согласуются с классификацией использованных хлоридов металлов по теории «ЖМКО»: хлорид олова(IV) – «жесткая» кислота

Льюиса, хлорид цинка – «промежуточная» кислота Льюиса. Так как для кислот Льюиса типа галогенидов металлов кислотность снижается в следующем ряду: $BHal_3 > AlHal_3 > FeHal_3 > SbHal_5 > SnHal_4 > ZnHal_2$ [3], очевидно, что использование более жестких и сильных кислот Льюиса снижает выход целевого продукта. Также можно отметить, что в данных реакциях гликозилирования хлорид олова(IV) уступает как катализатор хлориду цинка и в присутствии различных водоулавливающих компонентов.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. В представленных для сравнения методах синтеза фенил-2-ацетамидо-3,4,6-три-*O*-ацетил-2-дезоксид- α -D-глюкопиранозида наиболее эффективным катализатором, взятым в 1,2-кратном мольном избытке по отношению к гликозил-донору, выступает хлорид цинка по сравнению с хлоридом олова(IV).
2. Отмечено, что замена в эксперименте водоулавливающего компонента с безводного сульфата меди(II) на полуводный сульфат кальция существенно увеличивает выход продукта реакции (18 и 28 % соответственно).
3. Использование в реакциях гликозилирования в качестве катализаторов более «жестких» и сильных кислот Льюиса снижает выход α -фенилгликозида.

Список литературы

1. Днепроvский А. С. Теоретические основы органической химии / А. С. Днепроvский, Т. И. Темникова: Учебник для вузов. – 2-е изд., перераб. – Л.: Химия, 1991. – 560 с.
2. Реутов О. А. Органическая химия / О. А. Реутов, А. Л. Курц, К. П. Бутин: В 4 частях. Ч. 1: Учебник для студентов вузов, обучающихся по направлению и специальности «Химия» – М.: БИНОМ. Лаборатория знаний, 2004. – 567 с.
3. Сайкс П. Механизмы реакций в органической химии. Пер. с англ. под ред. проф. Я. М. Варшавского. – М.: Химия, 1977. – 320 с.
4. Синтез гликозидов 2-ацетамидо-2-дезоксиглюкозы в присутствии HgI_2 / Земляков А. Е., Курьянов В. О., Сидорова Е. А. [и др.] // Биоорган. химия. – 1998. – Т. 24, № 8. – С. 623–630.
5. Земляков А. Е. Гликозилирование перацетатом α -D-глюкозаминилхлорида в присутствии кислот Льюиса / Земляков А. Е., Цикалова В. Н., Земляков С. А. [и др.] // Ученые записки Таврического национального университета имени В.И. Вернадского. Серия "Биология, химия". – 2010. – Т. 23(62), №2. – С. 225–231.
6. Bernard W. Preparation of 2-acetamido-2-deoxy- α -glycopyranosides / W. Bernard // Org. Chem. – 1970. – Vol. 35, №5. – P.1690–1691.
7. Wei G. $FeCl_3$ -catalyzed α -glycosidation of glycosamine pentaacetates / G. Wei, X. Lv, Y. Du // Carbohydrate Research. – 2008. – № 343. – P. 3096–3099.
8. Вейганд-Хильгетаг. Методы эксперимента в органической химии. – М.: Химия, 1969. – 944 с.
9. Cudic P. Synthesis of P(1)-Citronellyl-P(2)- α -D-pyranosyl pyrophosphates as potential substrates for the E. coli undecaprenyl-pyrophosphoryl-N-acetylglucoseaminyl transferase MurG / P. Cudic, D. C. Behenna, M. K. Yu [et al.] // Bioorganic and Medicinal Chemistry Letters – 2001. – № 11(24). – P. 3107–3110.
10. Bernard W. Preparation of 2-acetamido-2-deoxy- α -glycopyranosides / W. Bernard // J. Org. Chem. – 1966. – Vol. 31, № 8. – P. 2505–2509.
11. Земляков А. Е. Синтез α -фенилгликозида N-ацетилмурамоил-L-аланил-D-изоглутамина / А. Е. Земляков, В. Н. Цикалова, В. В. Цикалов // Химия природных соединений. – 2020. – № 2. – С. 173–176.

USE OF LEWIS ACIDS IN OBTAINING PHENYL-2-ACETAMIDO-3,4,6-TRI-O-ACETHYL-2-DESOXY- α -D-GLUCOPYRANOSIDE BY USE OF BOILING SOLVENT

Tsikalova V. N., Sarnit E. A.

*V. I. Vernadsky Crimean Federal University, Simferopol, Russia
E-mail: vika.tim@list.ru*

On the model synthesis of phenyl-2-acetamido-3,4,6-tri-*O*-acetyl-2-deoxy- α -D-glucopyranoside, for comparison, the variants of glycoside production were tested under boiling conditions of two solvents nitromethane and 1,2-dichloroethane. 2-Acetamido-1,3,4,6-tetra-*O*-acetyl-2-deoxy- β -D-glucopyranose and 2-acetamido-3,4,6-tri-*O*-acetyl-2-deoxy- α -D-glucopyranosyl chloride were used as glycosyl donors. As a glycosyl acceptor, we used one compound, phenol, in a 20-fold excess relative to the glycosyl donor. Zinc chloride and tin(IV) chloride were used as Lewis acids, since their action under solvent boiling conditions has not been studied earlier. We also used anhydrous copper(II) sulfate and calcium sulfate as water-trapping agents. The final target glycosides were isolated in all experiments by standard column chromatography.

In the first series of experiments, syntheses were carried out in boiling nitromethane. In the case of the glycosyl donor β -D-glucosamine pentaacetate, the yield of α -phenylglycoside was 11 %, while in the presence of zinc chloride, and in the presence of tin(IV) chloride, the reaction product was not formed. In the case of the initial peracetylated α -chloride, the yield of α -phenylglycoside was 19 % in the presence of zinc chloride and insignificant amounts in the presence of tin(IV) chloride. For a comparative analysis of anhydrous copper sulfate and calcium sulfate, an additional experiment was performed under conditions. The preparation of phenyl-2-acetamido-3,4,6-tri-*O*-acetyl-2-deoxy- α -D-glucopyranoside was carried out on the basis of β -D-glucosamine pentaacetate and peracetylated α -chloride only in experiments with zinc chloride in boiling nitromethane. The yields of the glycoside in the presence of hemihydrate calcium sulfate were, respectively, higher than the yields of the glycoside obtained in the presence of anhydrous copper sulfate, and amounted to 18 % and 28 %.

In the next series of experiments, the syntheses proceeded in boiling 1,2-dichloroethane. Based on the glycosyl donor β -D-glucosamine pentaacetate, the yield of phenylglycoside was also higher in the presence of $ZnCl_2$ and amounted to 7 %. In the presence of $SnCl_4$, no reaction product was formed. In the case of using peracetylated glucosamine α -chloride as a glycosyl donor, phenylglycoside was formed in the presence of $ZnCl_2$ with a yield of 12 %, and in the presence of $SnCl_4$ with a yield of 5 %. The structure of the obtained phenyl-2-acetamido-3,4,6-tri-*O*-acetyl-2-deoxy- α -D-glucopyranoside was confirmed by 1H -NMR spectroscopy. The signals of the carbohydrate fragment and the aryl fragment of aglycon were identified on the spectrum of this glycoside. A mass spectroscopy method was also used to identification of the same substance.

Keywords: α -glycosides of *N*-acetylglucosamine, Lewis acids, glycosylation.

References

1. Dneprovsky A. S., Temnikova T. I. (1991) *Theoretical foundations of organic chemistry*. Leningrad: Chemistry. (in Russ.)
2. Reutov O. A., Kurts A. L., Butin K. P. (2004) *Organic chemistry In 4 parts. Part 1*. Moscow: BINOM. Laboratory of Knowledge. (in Russ.)
3. Sykes P. (1977) *Mechanisms of reactions in organic chemistry*. Moscow: Chemistry. (in Russ.)
4. Zemlyakov A. E., Kuryanov V. O., Sidorova E. A., Chirva V. Ya. Synthesis of 2-acetamido-2-deoxyglucose glycosides in the presence of HgI₂, *Bioorgan. Chemistry*, **24(8)**, 623, (1998). (in Russ.)
5. Zemlyakov A. E., Tsikalova V. N., Zemlyakov S. A., Chirva V. Ya. Glycosylation of α -D-glucosaminyl chloride with peracetate in the presence of Lewis acids, *Scientific notes of the V. I. Vernadsky. Series "Biology, Chemistry"*, **23 (62), 2**, 225, (2010). (in Russ.)
6. Bernard W. Preparation of 2-acetamido-2-deoxy- α -glycopyranosides, *Org. Chem*, **35(5)**, 1690, (1970).
7. Wei G., Lv X., Du Y. FeCl₃-catalyzed α -glycosidation of glycosamine pentaacetates, *Carbohydrate Researche*, **343**, 3096, (2008).
8. Weigand-Khilgetag. (1969) *Experimental methods in organic chemistry*. Moscow: Chemistry. (in Russ.)
9. Cudic P., Behenna D. C., Yu M. K., Kruger R. G., Szwczuk L. M., McCafferty D. G. Synthesis of P(1)-Citronellyl-P(2)- α -D-pyranosyl pyrophosphates as potential substrates for the E. coli undecaprenyl-pyrophosphoryl-N-acetylglucosaminyl transferase MurG, *Bioorganic and Medicinal Chemistry Letters*, **11(24)**, 3107, (2001).
10. Bernard W. Preparation of 2-acetamido-2-deoxy- α -glycopyranosides, *J. Org. Chem.*, **31(8)**, 2505, (1966).
11. Zemlyakov A. E., Tsikalova V. N., Tsikalov V. V. Synthesis of α -phenylglycoside N-acetylmuramoyl-L-alanyl-D-isoglutamine, *Chemistry of natural compounds*, **2**, 173, (2020). (in Russ.)