

**ХИМИЯ**  
**CHEMISTRY**УДК 547.455.52; 547.46,052.1  
<https://doi.org/10.29235/1561-8323-2021-65-5-558-567>Поступило в редакцию 24.05.2021  
Received 24.05.2021**Г. Г. Сивец, А. В. Сивец***Институт биоорганической химии Национальной академии наук Беларуси, Минск, Республика Беларусь***СИНТЕЗ N-ПЕНТОФУРАНОЗИЛОКСАЗОЛИНОВ И АМИДОВ  
ЧЕРЕЗ СЕЛЕКТИВНЫЕ ТРАНСФОРМАЦИИ АЦЕТОНИДОВ D-САХАРОВ***(Представлено членом-корреспондентом И. А. Михайлопуло)*

**Аннотация.** Метод синтеза N-гликозилоксазолинов разработан из блокированных 1,2-O-ацетонидов D-ксилофуранозы, -рибофуранозы и -арабинофуранозы с использованием ацетонитрила, эфира трифтористого бора и гидрофторида калия. Возможный механизм реакции 3,5-ди-O-бензоилированных ацетонидов пентофураноз с ацетонитрилом в присутствии кислоты Льюиса в качестве катализатора рассмотрен через активацию, раскрытие 1,3-диоксаланового фрагмента производного ксилофуранозы и последующие превращения интермедиатов в  $\alpha$ -изооксазолин. Реакции гидролиза N- $\alpha$ -гликозилоксазолинов изучены в кислых и нейтральных условиях. В результате селективного гидролиза блокированных  $\alpha$ -ксилофуранозилизооксазолинов в нейтральных условиях были получены производные N- $\alpha$ -ксилофуранозилацетамида с высокими выходами.

**Ключевые слова:** ацетониды D-сахаров, нитрилы, стереоселективные катализируемые реакции, N-пентофуранозилоксазолины, гидролиз, N-ксилофуранозиламиды

**Для цитирования.** Сивец, Г. Г. Синтез N-пентофуранозилоксазолинов и амидов через селективные трансформации ацетонидов D-сахаров / Г. Г. Сивец, А. В. Сивец // Докл. Нац. акад. наук Беларуси. – 2021. – Т. 65, № 5. – С. 558–567. <https://doi.org/10.29235/1561-8323-2021-65-5-558-567>

**Grigorii G. Sivets, Aleksey V. Sivets***Institute of Bioorganic Chemistry of the National Academy of Sciences of Belarus, Minsk, Republic of Belarus***SYNTHESIS OF N-PENTOFURANOSYL OXAZOLINES AND AMIDES THROUGH THE SELECTIVE  
TRANSFORMATIONS OF D-SUGAR ACETONIDES***(Communicated by Corresponding Member Igor A. Mikhailopulo)*

**Abstract.** The method for synthesis of N-pentofuranosyl oxazolines was developed from the protected 1,2-O-acetonides of D-xylofuranose, -ribofuranose, and -arabinofuranose using boron trifluoride diethyl etherate, acetonitrile, and potassium hydrogen difluoride. A possible mechanism of the catalyzed reaction of acylated acetonides with acetonitrile in the presence of Lewis acid was considered in terms of the activation and cleavage of the 1,3-dioxalane part of the xylose derivative followed by the conversions of intermediates to  $\alpha$ -isooxazoline. The hydrolysis reactions of N- $\alpha$ -glycosyl oxazolines were studied in the acidic and neutral conditions. N- $\alpha$ -xylofuranosyl acetamide derivatives were prepared in high yields as a result of selective hydrolysis of protected  $\alpha$ -xylofuranosyl isooxazolines in the neutral conditions.

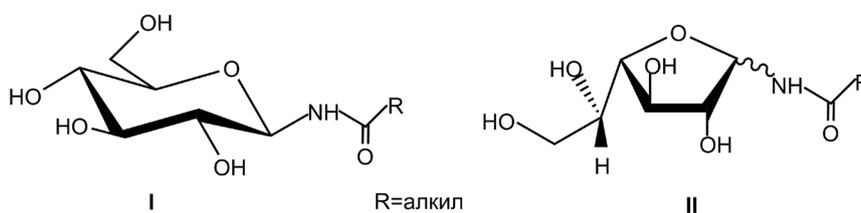
**Keywords:** acetonides of D-sugars, nitriles, stereoselective catalyzed reactions, N-pentofuranosyl oxazolines, hydrolysis, N-xylofuranosyl amides

**For citation.** Sivets G. G., Sivets A. V. Synthesis of N-pentofuranosyl oxazolines and amides through the selective transformations of D-sugar acetonides. *Doklady Natsional'noi akademii nauk Belarusi = Doklady of the National Academy of Sciences of Belarus*, 2021, vol. 65, no. 5, pp. 558–567 (in Russian). <https://doi.org/10.29235/1561-8323-2021-65-5-558-567>

**Введение.** Среди многочисленных известных моносахаридов N-гликозиды (1-аминосахара и их производные) являются интересным классом соединений с химиотерапевтическим потенциалом для медицинской химии [1; 2], некоторые из них входят в состав природных антибиоти-

ков и гликопептидов, которые могут выступать ингибиторами/модуляторами ряда ферментов. Так, N-замещенные гликозиламины обладают метаболической стабильностью, проявляют ингибирующие свойства в отношении гликозидаз, гликогенфосфорилаз и являются важной составляющей N-гликопротеинов, конъюгатов моносахаридов и пептидов/белков через амидную связь, которые выполняют важную функцию в биологических процессах и регулируют биосинтез иммуноглобулинов [2; 3].

Несколько синтетических подходов было разработано для синтеза различных N-гликозидов [4], однако их получение менее изучено чем O- и C-гликозидов, и стереоселективный синтез индивидуальных аномеров остается проблематичным. Производные глюкопиранозы способны селективно ингибировать гликогенфосфорилазу и широко исследуются для поиска новых подходов в терапии диабета 2 типа [5]. Показано, что N-β-моноамидные производные глюкопираноз (**I**) (рисунок) являются эффективными ингибиторами гликогенфосфорилазы в enzymатических тестах [5; 6], а производные галактофуранозы в низких микромолярных концентрациях ингибируют рост бактерий. N-α и β-Галактофуранозиламиды (**II**) представляют интерес в качестве ингибиторов галактофуранозидаз и галактофуранозилтрансфераз, и обладают потенциалом для создания антимикобактериальных агентов [7].



N-β и α-гликозиламины – ингибиторы гликогенфосфорилазы и микобактерий

N-β и α-glycosyl amides as inhibitors of glucogen phosphorylase and micobacterium

Синтез N-гликозиламинов был изучен в рамках двух основных подходов: а) получение гликозиламинов конденсацией неблокированных сахаров с аммиаком [8], N,O-диалкилгидроксиламины или ацилгидразидами с образованием смеси α- и β-N-гликозиламинов [9], которые подвергаются изомеризации при аномерном центре, с последующим ацилированием, разделением изомерных амидов сахаров и удалением защитных групп; б) стереоселективное получение α- или β-N-гликозиламинов из перацильных производных сахаров и последующее восстановление-ацилирование с использованием реакции Штаудингера, включающее восстановление азидогруппы сахара производными фосфинов в присутствии карбоновых кислот или их активированных производных [10]. Важно отметить, что второй подход, несмотря на его многостадийность, в настоящее время является наиболее предпочтительным для стереоселективного синтеза ряда N-β- или α-гликозиламинов. Синтез N-гликозиламинов возможен также из N-гликооксазолинов [11], однако методы получения оксазолинов сахаров с C1-N гликозидной связью (гликоизоксазолинов) мало изучены в особенности в ряду D-пентофураноз [12]. 2-Оксазолин производные сахаров являются ценными углеводными предшественниками для получения различных модифицированных сахаров (гликозиламинов, -изотиоцианатов, -мочевин) и N-гликопептидов.

**Результаты и их обсуждение.** Целью настоящего исследования являлось исследование новых стереоселективных подходов к синтезу N-пентофуранозилоксазолинов и на их основе N-гликозиламинов из доступных 1,2-O-изопропропилиденовых производных D-пентофураноз. Ацетониды этого класса соединений широко используются для защиты гидроксильных групп углеводов, устойчивы в реакциях с щелочными агентами, проявляют реакционную способность в кислых условиях и присутствии кислот Льюиса. Синтез 1,2-O-изопропропилиден- (**1**) и 1,2,3,5-ди-O-изопропропилиден-α-D-ксилофуранозы (**2**) был осуществлен из D-ксилозы, используя известный метод получения, описанный ранее в [13]. Тозилат **4** синтезирован в две стадии из моноацетонида (**1**) через селективное бензоилирование и последующее тозилрование промежуточного 5-O-бензоата 1,2-O-изопропропилиден-D-ксилофуранозы (**3**) с выходом 64 % (схема 1).

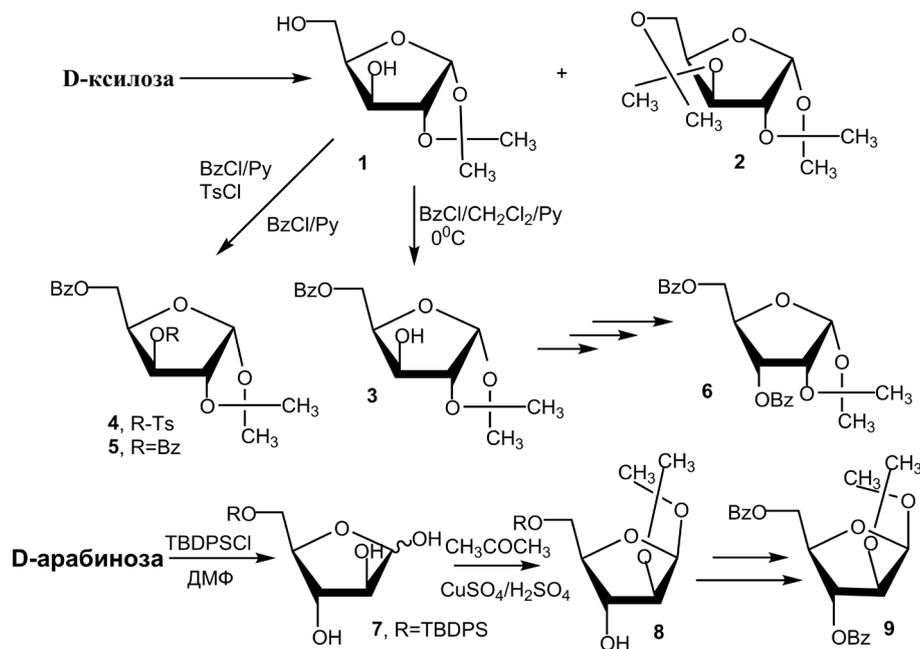


Схема 1. Синтез блокированных производных 1,2-О-ацетонидов D-пентофураноз

Scheme 1. Synthesis of protected derivatives of D-pentofuranose 1,2-O-acetonides

Моно- и дибензоильные производные 1,2-О-ацетонида D-ксилофуранозы **3** и **5** (67–95 %) получены бензоилированием ацетонида (**1**) хлористым бензоилом в пиридине или смеси хлористого метилена/пиридина. 3,5-Ди-О-бензоильное производное моноацетонида D-рибофуранозы **6** синтезировано в три стадии через окисление 5-О-бензоата **3**, восстановление промежуточного кетона и бензоилирование ацетонида рибофуранозы [14]. Дибензоильное производное 1,2-ацетонида D-арабинофуранозы **9** было синтезировано с суммарным выходом 56 % через селективное введение силильной защитной группы при С-5 атоме арабинофуранозы с использованием трет-бутилдифенилхлорсилана в N,N-диметилформамиде, последующую обработку промежуточного сахара ацетоном в присутствии серной кислоты и сульфата меди, удаление 5-О-силильной группы в **8** аммонием фтористым, и бензоилирование 1,2-О-ацетонида-β-D-арабинофуранозы бензоилом хлористым в пиридине.

Исследованы реакции производных 1,2-О-ацетонидов D-пентофураноз (схема 2) в ацетонитриле в присутствии 3,0–3,5 экв. гидрофторида калия и эфирата трехфтористого бора при комнатной температуре. Обработка 5-О-бензоил-3-О-п-толуолсульфонил-1,2-О-изопропиден-α-D-ксилофуранозы (**4**) бифторидом калия в безводном ацетонитриле в присутствии катализатора при комнатной температуре, последующая хроматография на силикагеле приводили к производному α-D-ксилофуранозилизоксазолина **10** с выходом 76 % без образования продуктов нуклеофильного замещения *p*-толуолсульфонилоксигруппы. N-α и β-Пентофуранозилоксазолины **11** и **12** были получены в результате похожей трансформации 1,3-диоксаланового фрагмента ацильных производных ацетонидов D-рибофуранозы **6** и арабинофуранозы **9** с ацетонитрилом при комнатной температуре в присутствии эфирата трехфтористого бора и неорганической соли с выходом после хроматографии на силикагеле 85 и 89 % соответственно. В развитие исследования нового подхода в ряду изомерных бензоилированных 1,2-ацетонидов D-пентофураноз реакция 3,5-ди-О-бензоил-1,2-О-изопропилиден-α-D-ксилофуранозы (**5**) изучена с ацетонитрилом и *n*-бутиронитрилом (схема 3). В результате трансформации ацетонида D-ксилофуранозы (**5**) с ацетонитрилом в присутствии эфирата BF<sub>3</sub>·Et<sub>2</sub>O/KHF<sub>2</sub> и последующей хроматографии на силикагеле с использованием смеси этилацета/петролейного эфира были получены изооксазолин **13** (78 %) и 1-α-N-амидное производное ксилофуранозы **15** (9 %), которое образуется в результате гидролиза оксазолина на силикагеле (схема 3). Трансформация ацетонида **5** с бутиронитрилом в присут-

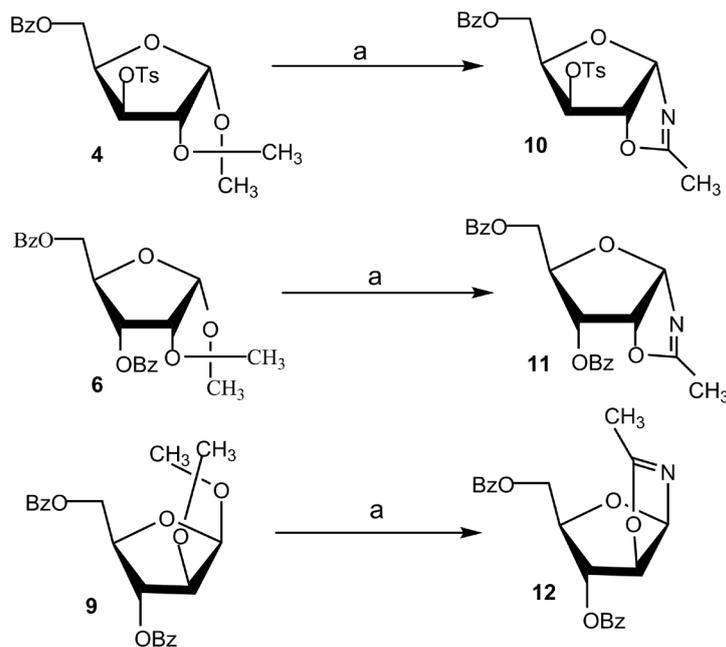


Схема 2. Синтез N- $\alpha$  и  $\beta$ -пентофуранозилоксазолинов **10–12** из ацилированных 1,2-O-ацетонидов D-сахаров **4, 6, 9**.  
Реагенты и условия: а – ацилированные 1,2-O-ацетониды **4, 6, 9**/ $\text{BF}_3 \cdot \text{Et}_2\text{O}$ ,  $\text{KHF}_2/\text{CH}_3\text{CN}$ , ком. т. 18 ч,  
выход оксазолинов **10–12** 76–89 %

Scheme 2. Synthesis of N- $\alpha$  and  $\beta$ -pentofuranosyl oxazolines **10–12** from acylated 1,2-O-acetonides of D-sugars **4, 6, 9**.  
Reagents and conditions: а – acylated 1,2-O-acetonides **4, 6, 9**/ $\text{BF}_3 \cdot \text{Et}_2\text{O}$ ,  $\text{KHF}_2/\text{CH}_3\text{CN}$ , rt, 18h,  
yields of oxazolines **10–12** 76–89 %

ствии эфирата трехфтористого бора и избытка бифторида калия, и хроматография на силикагеле продуктов реакции также приводили к бензоильным производным 2-этил-1,3-оксазолина **14** (44 %) и N- $\alpha$ -ксилофуранозиламида **16** (18 %). Следует подчеркнуть, что оксазолин **14** с этильной группой в цикле оказался менее стабильным, чем оксазолин **13** с метильной группой, что приводило к его легкому гидролизу в процессе хроматографии и образованию бензоилированного N-бутаноил- $\alpha$ -D-ксилофуранозиламида **16** с более высоким выходом. Деацилирование последнего аммиаком в метаноле давало новый N- $\alpha$ -гликозиламид **18** (81 %). Удаление ацильных групп N-ксилофуранозилоксазолина **13** в аналогичных условиях приводило к оксазолину **19** и N- $\alpha$ -гликозиду **17** с выходами после хроматографии на силикагеле 72 и 6 % соответственно. Гидролиз оксазолина **19** в нейтральных условиях (схема 3, условия *c*, длительное хранение) или его обработка водной уксусной кислотой (схема 3, условия *d*<sub>1</sub>) и последующая хроматография на силикагеле давали N-ксилофуранозиламид **17** с выходом 80 и 27 % соответственно.

Важно отметить, что в обоих случаях наблюдалось образование побочных ациклических продуктов (согласно  $^1\text{H}$  и  $^{13}\text{C}$  ЯМР данным реакционных смесей), вероятно, через раскрытие фуранозного цикла в интермедиате **20**, который получается после гидратации/протонирования оксазолина **19** со свободными гидроксильными группами. Реакция диацетонида **2** в безводном ацетонитриле в присутствии эфирата трехфтористого бора и  $\text{KHF}_2$ , обработка реакционной смеси давали 3,5-O-селективно блокированный оксазолин **21** с выходом 79 %. Мягкое удаление 3,5-O-изопропилиденовой группы в блокированном оксазолине **21** 73 %-ной водной уксусной кислотой при комнатной температуре не сопровождалось его гидролизом с образованием 1- $\alpha$ -N-ацетамида **17** (схема 3, условия *d*<sub>2</sub>) и были получены только ациклические продукты согласно ПМР спектральным данным реакционной смеси через образование промежуточного полупродукта **20**, как и в случае оксазолина **19**. При хранении блокированного изооксазолина **21** в результате селективной реакции гидролиза оксазолинового кольца моносахарида нами наблюдалось его полное превращение в 1- $\alpha$ -N-ацетамидное производное 3,5-O-изопропилиден-ксилофуранозы **22**, которое было получено с выходом 90 % после хроматографии на силикагеле.

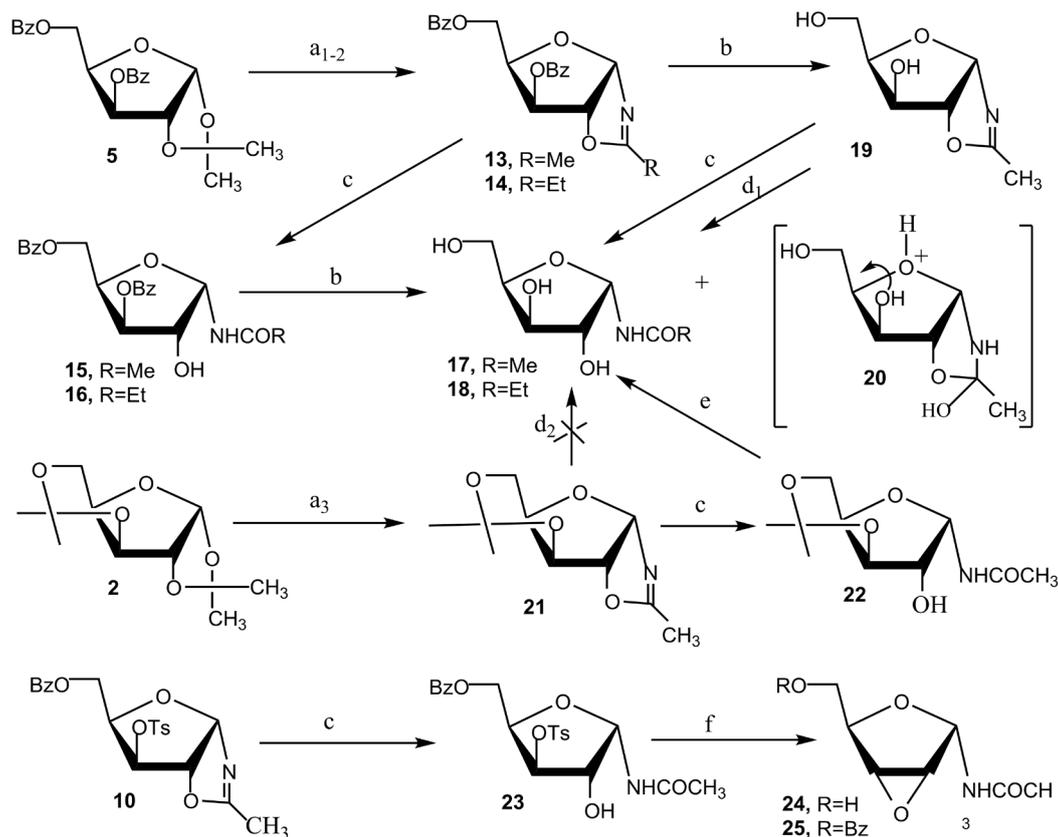


Схема 3. Синтез N- $\alpha$ -ксилофуранозилоксазолинов **13**, **14**, **19** и **21** из ацетонидов **5** и **2**, получение N- $\alpha$ -ксилофуранозиламидов **17–18**, **22–25**. Реагенты и условия:  $a_1$  – **5**,  $\text{CH}_3\text{CN}$ ,  $\text{KHF}_2$ ,  $\text{BF}_3 \cdot \text{Et}_2\text{O}$ , ком. т., 18 ч, **13**, 78 %, **15**, 9 %;  $a_2$  – **5**,  $\text{EtCN}$ ,  $\text{KHF}_2$ ,  $\text{BF}_3 \cdot \text{Et}_2\text{O}$ ,  $0^\circ \rightarrow$  ком. т., 18 ч, **14**, 44 %, **16**, 18 %;  $b$  – **13**,  $\text{NH}_3/\text{MeOH}$ , ком. т., 6 ч, **19**, 72 %, **17**, 6 %; **16**,  $\text{NH}_3/\text{MeOH}$ , ком. т., 18 ч, **18**, 81 %;  $c$  – **13**, длительное хранение при 5–8  $^\circ\text{C}$ , **15**, 67 %;  $c$  – **19**, длительное хранение при 5–8  $^\circ\text{C}$ , **17**, 80 %;  $d_1$  – **19**,  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , 73 %-ная водная  $\text{CH}_3\text{COOH}$ , ком. т., соупаривание с толуолом при 80–90  $^\circ\text{C}$ , **17**, 27 %;  $a_3$  – **2**,  $\text{CH}_3\text{CN}$ ,  $\text{KHF}_2$ ,  $\text{BF}_3 \cdot \text{Et}_2\text{O}$ , ком. т., **21**, 79 %;  $d_2$  – **21**, 73 %-ная водная  $\text{CH}_3\text{COOH}$ , ком. т., соупаривание с толуолом при 25–30  $^\circ\text{C}$ ;  $c$  – **21**, длительное хранение при 5–8  $^\circ\text{C}$ , **22**, 90 %;  $e$  – **22**, 75 %-ная водная  $\text{CH}_3\text{COOH}$ , ком. т., 20 ч, **17**, 90 %;  $c$  – **10**, длительное хранение при 5–8  $^\circ\text{C}$ , **23**, 99 %;  $f$  – **23**,  $\text{K}_2\text{CO}_3/\text{MeOH}$ , ком. т., 4 ч, **24**, 22 %, **25**

Scheme 3. Synthesis of N- $\alpha$ -xylofuranosyl oxazolines **13**, **14**, **19** and **21** from acetonides **5** and **2**, preparation of N- $\alpha$ -xylofuranosyl amides **17–18**, **22–25**. Reagents and conditions:  $a_1$  – **5**,  $\text{CH}_3\text{CN}$ ,  $\text{KHF}_2$ ,  $\text{BF}_3 \cdot \text{Et}_2\text{O}$ , rt, 18 h, **13**, 78 %, **15**, 9 %;  $a_2$  – **5**,  $\text{EtCN}$ ,  $\text{KHF}_2$ ,  $\text{BF}_3 \cdot \text{Et}_2\text{O}$ ,  $0^\circ \rightarrow$  rt 18 h, **14**, 44 %, **16**, 18 %;  $b$  – **13**,  $\text{NH}_3/\text{MeOH}$ , rt, 6 h, **19**, 72 %, **17**, 6 %; **16**,  $\text{NH}_3/\text{MeOH}$ , rt, 18 h, **18**, 81 %;  $c$  – **13**, long storing at 5–8  $^\circ\text{C}$ , **15**, 67 %;  $c$  – **19**, long storing at 5–8  $^\circ\text{C}$ , **17**, 80 %;  $d_1$  – **19**,  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , 73 %-aq.  $\text{CH}_3\text{COOH}$ , rt, coevaporation with toluene at 80–90  $^\circ\text{C}$ , **17**, 27 %;  $a_3$  – **2**,  $\text{CH}_3\text{CN}$ ,  $\text{KHF}_2$ ,  $\text{BF}_3 \cdot \text{Et}_2\text{O}$ , rt, **21**, 79 %;  $d_2$  – **21**, 73 %-aq.  $\text{CH}_3\text{COOH}$ , rt, coevaporation with toluene at 25–30  $^\circ\text{C}$ ;  $c$  – **21**, long storing at 5–8  $^\circ\text{C}$ , **22**, 90 %;  $e$  – **22**, 75 %-aq.  $\text{CH}_3\text{COOH}$ , rt, 20 h, **17**, 90 %;  $c$  – **10**, long storing at 5–8  $^\circ\text{C}$ , **23**, 99 %;  $f$  – **23**,  $\text{K}_2\text{CO}_3/\text{MeOH}$ , rt, 4 h, **24**, 22 %, **25**

Удаление 3,5-О-изопропилиденовой защитной группы блокированного N-ксилофуранозилацетамида **21** 75 %-ной водной уксусной кислотой при комнатной температуре давало целевой N- $\alpha$ -гликозид **17** с выходом 90 % (схема 3, условия  $e$ ). Таким образом, нами показано, что селективные реакции по 1,2-О-изопропилиденовой группе моноацетонида **5** и диацетонида ксилофуранозы **2** с ацетонитрилом в похожих реакционных условиях приводили к образованию блокированных изооксазолинов **13** и **21**, которые, после гидролиза в нейтральных условиях и последующего удаления защитных групп, могут быть использованы для получения N-( $\alpha$ -ксилофуранозил)ацетамида (**17**). 3-О-Тозильное производное N- $\alpha$ -ксилофуранозилоксазолина **10** при хранении, также как оксазолин **21**, практически нацело превращается в 1-N- $\alpha$ -ацетамидное производное 5-О-бензоил-3-О-п-толуолсульфонил-D-ксилофуранозы **23** (99 %). Мягкая обработка тозилата **23** карбонатом калия в безводном метаноле при комнатной температуре приводила к внутримолекулярной реакции нуклеофильного замещения *n*-толуолсульфонилоксигруппы с образованием 2,3-ангидросахаров **24** (75 %) и **25** (22 %) с N- $\alpha$ -ацетамидной группой при C-1 фуранозного цик-

ла, которые были разделены колоночной хроматографией на силикагеле. Образование производных 2,3-эпокси-D-рифуранозы из 3-O-тозилыного производного N- $\alpha$ -ксилофуранозилацетамида со свободной 2-OH группой, полученного при селективном гидролизе оксазолина **10**, подтверждает структуру N- $\alpha$ -D-гликозида **23**.

Предполагаемый механизм образования изоксазолинов D-пентофураноз из производных 1,2-O-ацетонидов сахаров в изученных реакционных условиях через раскрытие 1,3-диоксаланового фрагмента блокированных фураноз в присутствии кислоты Льюиса и гидрофторида калия рассмотрен на примере 3,5-ди-O-бензоил-1,2-O-изопропилиден- $\alpha$ -D-ксилофуранозы (**5**) (схема 4).

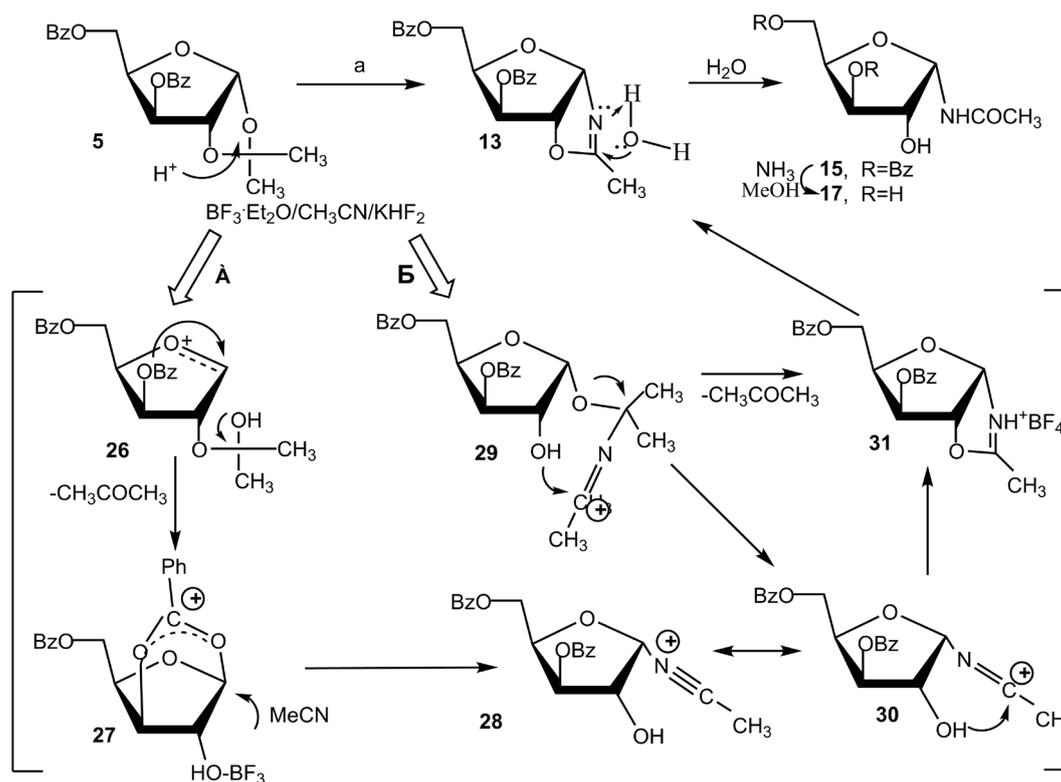


Схема 4. Возможный механизм стереоселективной катализируемой реакции ацилированного 1,2-O-ацетонида- $\alpha$ -D-ксилофуранозы **5** с образованием N- $\alpha$ -ксилофуранозилоксазолина **13** и синтеза N- $\alpha$ -ксилофуранозилацетамида **15** в результате гидролиза оксазолина

Scheme 4. A possible mechanism of stereoselective catalyzed reaction of acylated 1,2-O-acetonide- $\alpha$ -D-xylofuranose **5** with formation of N- $\alpha$ -xylofuranosyl oxazoline **13** and synthesis of N- $\alpha$ -xylofuranosyl acetamide **15** as result of hydrolysis of oxazoline

Два наиболее вероятных направления (А и Б) трансформаций ацетонида **5** в N- $\alpha$ -ксилофуранозилоксазолин **13** возможны через генерацию ключевых интермедиатов, характерных при рассмотрении классической реакции Риттера [15]. Первый путь (А) включает образование на первой стадии промежуточных карбоксониевых ионов **26** и **27** и последующие их превращения в результате реакции с ацетонитрилом в присутствии неорганической соли (вероятно, кислотного промотора) и эфира трехфтористого бора (катализатора) в гликозилонитрильный ион **28**. Последний далее превращается в нитрилевый катион **30**, который в результате реакции внутримолекулярного присоединения 2-гидроксигруппы приводит к солевой форме оксазолина **31** и далее к ацилированному оксазолину **13** после обработки реакционной смеси. Вторым возможным путем (Б) к стабилизированной солевой форме оксазолина **31** включает получение интермедиатов **29** и **30** после селективных,  $\text{BF}_3 \cdot \text{Et}_2\text{O}/\text{KHF}_2$ -катализируемых трансформаций 1,2-O-изопропилиденовой группы исходного моноацетонида **5** (активация атома кислорода при C-2 атоме фуранозного цикла после взаимодействия с промотором, раскрытия ацетонида и элиминирования ацетона) (схема 4). Реакции по 1,3-диоксалановому фрагменту ацилированного моноацетонида (**5**) и диа-

цетонида D-ксилофуранозы (**2**) вероятно протекают по похожему механизму с образованием блокированных 1,3-оксазолинов **13** и **21** с высоким выходом (78–79 %). Установлено, что катализируемая реакция 3,5-ди-О-бензоил-1,2-О-изопропилиден-D-ксилофуранозы (**5**) с ацетонитрилом протекает селективно с образованием только изооксазолина **13**, который при длительном хранении в результате гидролиза дает 1- $\alpha$ -N-ацетамидное производное ксилофуранозы **15** (67 %) в качестве основного продукта после хроматографии на силикагеле (схемы 3 и 4). Деацилирование дибензильного производного **15** аммиаком в метаноле приводило к N-( $\alpha$ -ксилофуранозил)ацетамиду (**17**, 81 %). Следует отметить, что кислотный гидролиз изооксазолина **13** в 73 %-ной водной  $\text{CH}_3\text{COOH}$  при комнатной температуре не давал ацилированный N- $\alpha$ -гликозид **15**. 1- $\alpha$ -N-ацетамидное производное ксилофуранозы **22** было получено при гидролизе в нейтральных условиях 3,5-О-изопропилиден- $\alpha$ -D-ксилофуранозилоксазолина (**21**) с более высоким выходом (90 %), чем бензоильное производное N- $\alpha$ -ксилофуранозилацетамида **15** из 3,5-О-дибензоил- $\alpha$ -D-ксилооксазолина **13** (67 %) в аналогичных условиях. В результате проведенного исследования необычной трансформации для серии блокированных ацетонидов сахаров с нитрилами в присутствии  $\text{BF}_3 \cdot \text{Et}_2\text{O}/\text{KHF}_2$  установлено, что изученная реакция получения изооксазолинов применима в ряду изомерных бензоилированных 1,2-О-моноацетонидов различных D-пентофураноз (ксилофуранозы, рибофуранозы, арабинофуранозы) и для 1,2; 3,5-ди-О-ацетонида D-ксилофуранозы.

Структуры синтезированных соединений были подтверждены данными  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$  ЯМР-, ИК- и масс-спектроскопии. Так, резонансные сигналы метильных групп ( $\text{CH}_3\text{-N=C-}$ ) для всех полученных гликозилоксазолинов наблюдаются в интервале  $\sim 2,07\text{--}2,15$  м. д. в ПМР спектрах, записанных в  $\text{CDCl}_3$ . Сигналы атомов углерода ( $\text{-C=N-}$ ) оксазолиновых фрагментов изооксазолинов обнаруживаются в области 167–173 м. д., близкой к резонансным сигналам (165–166 м. д.) бензильных защитных групп моносахаридов, а сигналы  $\text{CH}_3$  групп ( $\text{Me-N=C-}$ ) при 13,5–14,2 м. д. в  $^{13}\text{C}$  ЯМР спектрах.  $\alpha$ -Аномерная конфигурация 1-N-ацетильного производного ксилофуранозиламина **23** вытекает из величины константы спин-спинового взаимодействия между H-1 и H-2 протонами фуранозного цикла ( $J_{1,2} = 3,9$  Гц,  $J_{\text{H-1,NH}} = 9,5$  Гц, аномерный H-1 протон обнаруживается в виде дублета дублетов при 5,73 м. д.) в ПМР спектре, полученном в  $\text{DMSO-d}_6$ . Резонансные сигналы 2-ОН и NH-групп блокированного N- $\alpha$ -ксилозида **23** обнаруживаются в виде дублетов в  $^1\text{H}$  ЯМР спектре при 6,26 и 8,16 м. д. соответственно, а сигнал метильной группы 1-N-ацетата при 1,9 м. д. в виде синглета. Величина константы спин-спинового взаимодействия между H-1 и H-2 протонами ( $J_{1,2} = 4,2$  Гц) в  $^1\text{H}$  ЯМР спектре C-1- $\alpha$ -ацетамидного производного D-ксилофуранозы **15**, записанном в  $\text{CDCl}_3$ , также подтверждает 1,2-*цис*-расположение протонов фуранозного кольца и  $\alpha$ -аномерную конфигурацию заместителя в ацилированном N-ксилофуранозилацетамиде. Резонансные сигналы H-1 и NH-COCH<sub>3</sub> протонов в соединении **15** наблюдаются в виде дублета дублетов и дублета при 6,06 ( $J_{1,2} = 4,2$  Гц,  $J_{1,\text{NH}} = 9,1$  Гц) и 6,85 м. д. ( $J_{1,\text{NH}} = 9,2$  Гц) соответственно, а сигнал метильной группы N-ацетата при 2,07 м. д. в виде синглета. Резонансные сигналы C-1 атомов углерода фуранозного кольца полученных N- $\alpha$ -ксилофуранозиламидов **15**, **17–18** и **23–24** обнаруживаются в  $^{13}\text{C}$  ЯМР спектрах при 80–84 м. д. в отличие от таковых для  $\alpha$ -ксилофуранозилизоксазолинов **10–14** (в интервале – 100,0–100,6 м. д.).

$^1\text{H}$  и  $^{13}\text{C}$  ЯМР-спектры синтезированных сахаров записаны в  $\text{CDCl}_3$ ,  $\text{CD}_3\text{OD}$  и  $\text{DMSO-d}_6$  на спектрометре Avance-500 DRX (Bruker, Германия) с рабочей частотой 500,13 ( $^1\text{H}$ ) и 126,76 ( $^{13}\text{C}$ ) МГц, используя тетраметилсилан в качестве внутреннего стандарта, химические сдвиги ( $\delta$ ) приведены в миллионных долях, величины констант спин-спинового взаимодействия ( $J$ ) измерены в герцах. Масс-спектры были записаны на хроматомасс-спектрометре с HPLC-Accela и LCQ Fleet масс-детектором (Thermo electron corporation, США). ИК-спектры записаны на спектрометре FT-IR Perkin-Elmer Spectrum 100. Селективные спектральные данные для полученных сахаров – D-пентофурано-[1,2-d]-[1,3]-оксазолинов и N- $\alpha$ -D-пентофуранозиламидов приведены ниже.

**5-О-Бензоил-3-О-п-толуолсульфонил-2-метил- $\alpha$ -D-ксилофурано-1,3-оксазолин (10).** Маслообразное вещество. ЯМР  $^1\text{H}$  ( $\text{DMCO-d}_6$ )  $\delta$ : 7,38–7,85 (м, 9H,  $\text{COC}_6\text{H}_5$  и  $\text{OSO}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_3$ ), 6,09 (д, 1H,  $J_{1,2}$  5,4 Гц, H-1), 5,02 (д, 1H,  $J_{3,4}$  3,0 Гц, H-3), 4,86 (д,  $J_{2,1}$  5,4 Гц, 1H, H-2), 4,33 (дд, 1H,  $J_{5,4}$  6,2 Гц,  $J_{5,5'}$  11,3 Гц, H-5), 4,22 (дд, 1H,  $J_{5,4}$  4,8 Гц Hz, H-5'), 3,98–4,01 (м, 1H, H-4), 2,27 (с, 3H,  $\text{OSO}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_3$ ), 1,96 (с, 3H,  $\text{NCH}_3$ ). ЯМР  $^{13}\text{C}$  ( $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ : 167,42 (CN), 164,95 (C=O,  $\text{COC}_6\text{H}_5$ ), 145,6, 133,42, 131,82,

130,28, 129,22, 128,91, 128,55, 127,59 (СОС<sub>6</sub>H<sub>5</sub> и ОСО<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>СН<sub>3</sub>), 100,21 (С-1), 88,38 (С-4), 81,12, 74,19 (С-2, С-3), 60,36 (С-5), 20,97 (ОСО<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>СН<sub>3</sub>), 13,24 (NMe). ИК (пленка, ССl<sub>4</sub>):  $\nu$  1725, 1670, 1615, 1375, 1272 см<sup>-1</sup>. HPLC/APCI-MS:  $m/z$  рассчитано для С<sub>21</sub>H<sub>21</sub>NO<sub>7</sub>S [M + H]<sup>+</sup>: 432,11, найдено  $m/z$  432,1; и С<sub>21</sub>H<sub>21</sub>NO<sub>7</sub>SNa [M + Na]:  $m/z$  454,09, найдено  $m/z$  454,1.

**3,5-Ди-О-бензоил-2-метил- $\alpha$ -D-рибофурано-1,3-оксазолин (11).** Маслообразное вещество. ЯМР <sup>1</sup>H (CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$ : 7,40–8,08 (м, 10H, 2 x СОС<sub>6</sub>H<sub>5</sub>), 6,17 (д, 1H,  $J_{1,2}$  5,5 Гц, H-1), 5,22 (т, 1H,  $J_{2,1}$  5,5 Гц,  $J_{2,3}$  5,7 Гц, H-2), 5,16 (дд, 1H,  $J_{3,4}$  9,0 Гц, H-3), 4,75 (дд, 1H,  $J_{5,4}$  3,6 Гц,  $J_{5,5'}$  12,0 Гц, H-5), 4,57 (дд, 1H,  $J_{5,4}$  5,2 Гц, H-5'), 4,19–4,23 (м, 1H, H-4), 2,1 (с, 3H, NCH<sub>3</sub>). <sup>13</sup>C NMR (CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$ : 169,68 (CN), 166,13 и 165,55 (C=O, 2xСОС<sub>6</sub>H<sub>5</sub>), 133,57, 133,16, 129,79, 129,71, 129,45, 128,81, 128,46, 128,30 (2xСОС<sub>6</sub>H<sub>5</sub>), 100,64 (С-1), 78,46 (С-4), 74,06, 74,0 (С-2, С-3), 62,99 (С-5), 13,81 (NMe). ИК (пленка, СH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>):  $\nu$  1729, 1665, 1272, 1119 см<sup>-1</sup>. HPLC/APCI-MS:  $m/z$  рассчитано для С<sub>21</sub>H<sub>19</sub>NO<sub>6</sub> [M + H]<sup>+</sup>: 382,1, найдено  $m/z$  382,1.

**3,5-Ди-О-бензоил-2-метил- $\alpha$ -D-арабинофурано-1,3-оксазолин (12).** Маслообразное вещество. ЯМР <sup>1</sup>H (CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$ : 7,41–8,06 (м, 10H, 2xСОС<sub>6</sub>H<sub>5</sub>), 6,14 (д, 1H,  $J_{1,2}$  5,4 Гц, H-1), 5,51 (уш. д, 1H,  $J_{3,4}$  2,5 Гц,  $J_{3,2}$  1,2 Гц, H-3), 4,98 (уш. д, 1H,  $J_{2,1}$  5,5 Гц, H-2), 4,54–4,57 (м, 1H, H-4), 4,39 (дд, 1H,  $J_{5,4}$  6,2 Гц,  $J_{5,5'}$  = 11,7 Гц, H-5), 4,36 (дд, 1H,  $J_{5,4}$  3,9 Гц, H-5'), 2,07 (с, 3H, NCH<sub>3</sub>). ЯМР <sup>13</sup>C (CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$ : 168,72 (CN), 166,06 и 165,43 (C=O, 2xСОС<sub>6</sub>H<sub>5</sub>), 133,68, 133,15, 129,81, 129,76, 129,56, 128,84, 128,52, 128,34 (2xСОС<sub>6</sub>H<sub>5</sub>), 101,81 (С-1), 86,36 (С-4), 80,69, 79,06 (С-2, С-3), 63,66 (С-5), 14,29 (NMe). ИК (KBr):  $\nu$  1725, 1669, 1269, 1108 см<sup>-1</sup>. HPLC/APCI-MS:  $m/z$  рассчитано для С<sub>21</sub>H<sub>19</sub>NO<sub>6</sub> [M + H]<sup>+</sup>: 382,1, найдено  $m/z$  382,1.

**3,5-Ди-О-бензоил-2-метил- $\alpha$ -D-ксилофурано-1,3-оксазолин (13).** Вещество в виде пены. ЯМР <sup>1</sup>H (CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$ : 7,39–8,04 (м, 10H, 2xСОС<sub>6</sub>H<sub>5</sub>), 6,21 (д, 1H,  $J_{1,2}$  5,7 Гц, H-1), 5,59 (д, 1H,  $J_{3,4}$  3,2 Гц, H-3), 4,86 (д, 1H,  $J_{2,1}$  5,7 Гц, H-2), 4,64 (д, 2H, H-5, H-5'), 4,19–4,25 (м, 1H, H-4), 2,1 (с, 3H, NCH<sub>3</sub>). ЯМР <sup>13</sup>C (CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$ : 166,68 (CN), 166,08 и 165,2 (C=O, 2xСОС<sub>6</sub>H<sub>5</sub>), 133,73, 133,15, 129,78, 129,71, 129,43, 128,78, 128,59, 128,31 (2xСОС<sub>6</sub>H<sub>5</sub>), 100,77 (С-1), 84,57 (С-4), 76,36, 75,51 (С-2, С-3), 61,57 (С-5), 13,85 (NMe). ИК (KBr):  $\nu$  1722, 1672, 1364, 1275, 1180 см<sup>-1</sup>. HPLC/APCI-MS:  $m/z$  рассчитано для С<sub>21</sub>H<sub>19</sub>NO<sub>6</sub> [M + H]<sup>+</sup>: 382,1, найдено  $m/z$  382,1.

**3,5-Ди-О-бензоил-2-этил- $\alpha$ -D-ксилофурано-1,3-оксазолин (14).** Вещество в виде пены. ЯМР <sup>1</sup>H (CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$ : 7,44–8,09 (м, 10H, 2xСОС<sub>6</sub>H<sub>5</sub>), 6,29 (д, 1H,  $J_{1,2}$  5,7 Гц, H-1), 5,65 (д, 1H,  $J_{3,4}$  3,2 Гц, H-3), 4,92 (д, 1H,  $J_{2,1}$  5,7 Гц, H-2), 4,70 (д, 2H, H-5, H-5'), 4,21–4,28 (м, 1H, H-4), 2,45–2,49 (м, 2H, –N=C–CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 1,29 (т, 3H, –N=C–CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>). ЯМР <sup>13</sup>C (CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$ : 173,1 (CN), 166,18 и 165,32 (C=O, 2xСОС<sub>6</sub>H<sub>5</sub>), 133,84, 133,26, 129,88, 129,81, 129,50, 128,88, 128,69, 128,41 (2xСОС<sub>6</sub>H<sub>5</sub>), 100,61 (С-1), 84,52 (С-4), 76,28, 75,36 (С-2, С-3), 61,60 (С-5), 21,49 (N=C–CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 10,19 (N=C–CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>). HPLC/APCI-MS:  $m/z$  рассчитано для С<sub>22</sub>H<sub>21</sub>NO<sub>6</sub> [M + H]<sup>+</sup>: 396,14, найдено  $m/z$  396,1.

**3,5-Ди-О-бензоил-N-ацетил- $\alpha$ -D-ксилофуранозиламид (15).** Маслообразное вещество. ЯМР <sup>1</sup>H (CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$ : 7,51–7,99 (м, 10H, 2xСОС<sub>6</sub>H<sub>5</sub>), 6,86 (д, 1H,  $J$  9,0 Гц, NHCOMe), 6,07 (дд, 1H,  $J_{1,2}$  4,2 Гц, H-1), 5,52 (дд, 1H,  $J_{3,4}$  4,0 Гц,  $J_{3,2}$  1,5 Гц, H-3), 4,76–4,80 (м, 1H, H-4), 4,59 (дд, 1H, H-5), 4,57 (дд, 1H, H-5'), 4,37 (дд, 1H,  $J_{2,1}$  4,2 Гц,  $J_{2,3}$  1,5 Гц, H-2), 2,07 (с, 3H, NHCOCH<sub>3</sub>). ЯМР <sup>13</sup>C (CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$ : 170,98 (NHCOMe), 166,26 и 166,06 (C=O, 2xСОС<sub>6</sub>H<sub>5</sub>), 133,87, 133,13, 129,79, 129,63, 129,62, 128,7, 128,65, 128,35 (2xСОС<sub>6</sub>H<sub>5</sub>), 80,74 (С-1), 79,07 (С-4), 75,76, 74,11 (С-2, С-3), 62,85 (С-5), 23,49 (NHCOCH<sub>3</sub>). ИК (KBr):  $\nu$  3388, 1722, 1656, 1526, 1271, 1180, 1106 см<sup>-1</sup>. HPLC/APCI-MS:  $m/z$  рассчитано для С<sub>21</sub>H<sub>21</sub>NO<sub>7</sub> [M+H]<sup>+</sup>: 400,12, найдено  $m/z$  400,1.

**N-Ацетил- $\alpha$ -D-ксилофуранозиламид (17).** Маслообразное вещество. ЯМР <sup>1</sup>H (CD<sub>3</sub>OD)  $\delta$ : 5,84 (д, 1H,  $J_{1,2}$  3,9 Гц, H-1), 4,18–4,21 (м, 1H, H-4), 4,16 (дд, 1H,  $J_{3,4}$  3,4 Гц,  $J_{3,2}$  1,7 Гц, H-3), 4,02 (дд, 1H,  $J_{2,1}$  1,7 Гц, H-2), 3,77 (дд, 1H,  $J_{5,4}$  4,9 Гц,  $J_{5,5'}$  11,5 Гц, H-5), 3,73 (дд, 1H,  $J_{5,4}$  5,2 Гц, H-5'), 2,03 (с, 3H, NHCOCH<sub>3</sub>). ЯМР <sup>13</sup>C (CD<sub>3</sub>OD)  $\delta$ : 173,84 (NHCOMe), 82,02 (С-1), 81,31 (С-4), 77,81, 77,18 (С-2, С-3), 61,86 (С-5), 22,95 (NHCOMe). HPLC/APCI-MS:  $m/z$  рассчитано для С<sub>7</sub>H<sub>13</sub>NO<sub>5</sub> [M + Na]<sup>+</sup>: 214,07, найдено  $m/z$  214,1.

**N-Бутаноил- $\alpha$ -D-ксилофуранозиламид (18).** Маслообразное вещество. ЯМР <sup>1</sup>H (CD<sub>3</sub>OD)  $\delta$ : 5,85 (д, 1H,  $J_{1,2}$  3,9 Гц, H-1), 4,18–4,21 (м, 1H, H-4), 4,16 (дд, 1H,  $J_{2,3}$  1,6 Гц,  $J_{3,4}$  3,6 Гц, H-3), 4,02 (дд, 1H,  $J_{2,3}$  1,6 Гц,  $J_{2,1}$  3,9 Гц, H-2), 3,77 (дд, 1H,  $J_{5,4}$  5,0 Гц,  $J_{5,5'}$  11,5 Гц, H-5), 3,73 (дд, 1H,  $J_{5,4}$  6,2 Гц, H-5'), 2,31 (к, 2H, –N=C–CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 1,15 (т, 3H, –N=C–CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>). ЯМР <sup>13</sup>C (CD<sub>3</sub>OD)  $\delta$ : 175,92 (NHCOEt), 80,49

(C-1), 79,87 (C-4), 76,44, 75,81 (C-2, C-3), 60,44 (C-5), 28,82 (–NHCOCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 8,61 (–NHCOCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>). HPLC/APCI-MS: *m/z* рассчитано для C<sub>8</sub>H<sub>15</sub>NO<sub>5</sub> [M + Na]<sup>+</sup>: 228,08, найдено *m/z* 228,1.

**2-Метил-α-D-ксилофурано-1,3-оксазолин (19).** Маслообразное вещество. ЯМР <sup>1</sup>H (CD<sub>3</sub>OD) δ: 6,02 (д, 1H, *J*<sub>1,2</sub> 5,5 Гц, H-1), 4,76 (д, 1H, H-2), 4,21 (д, 1H, *J*<sub>3,4</sub> 2,9 Гц, H-3), 3,87 (дд, 1H, *J*<sub>5,4</sub> 5,1 Гц, *J*<sub>5,5</sub> 11,6 Гц, H-5), 3,80 (дд, 1H, *J*<sub>5,4</sub> 6,2 Гц, H-5'), 3,61–3,64 (м, 1H, H-4), 2,06 (с, 3H, NCH<sub>3</sub>). ЯМР <sup>13</sup>C (CDCl<sub>3</sub>) δ: 171,26 (CN), 100,51 (C-1), 88,84 (C-4), 80,64, 75,29 (C-2, C-3), 60,47 (C-5), 13,56 (NMe). HPLC/APCI-MS: *m/z* рассчитано для C<sub>7</sub>H<sub>11</sub>NO<sub>4</sub> [M + H]<sup>+</sup>: 174,07, найдено *m/z* 174,1.

**5-О-Бензоил-3-О-п-толуолсульфонил-N-ацетил-α-D-ксилофуранозиламид (23).** Кристаллическое вещество. Т. пл. 163–164 °С (MeOH). ЯМР <sup>1</sup>H (DMCO-d<sub>6</sub>) δ: 8,16 (д, 1H, *J* 9,5 Гц, NHCOMe), 7,42–7,89 (м, 9H, СОС<sub>6</sub>H<sub>5</sub> и OSO<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>CH<sub>3</sub>), 6,26 (д, 2-OH), 5,73 (дд, 1H, *J*<sub>1,2</sub> 3,9 Гц, H-1), 4,99 (уш. с, 1H, H-3), 4,47–4,49 (м, 1H, H-4), 4,26 (дд, 1H, H-5), 4,17 (дд, 1H, H-5'), 4,10 (уш. с, 1H, H-2), 2,33 (с, 3H, OSO<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>CH<sub>3</sub>), 1,90 (с, 3H, NHCOMe). ЯМР <sup>13</sup>C (DMCO-d<sub>6</sub>) δ: 170,54 (NHCOMe), 165,68 (C=O, СОС<sub>6</sub>H<sub>5</sub>), 145,94, 138,98, 132,82, 130,78, 129,71, 129,65, 129,21, 128,04 (СОС<sub>6</sub>H<sub>5</sub> и OSO<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>CH<sub>3</sub>), 84,63 (C-1), 80,63 (C-4), 74,78, 73,04 (C-2, C-3), 62,54 (C-5), 23,27 (NHCOMe), 21,57 (OSO<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>CH<sub>3</sub>). ИК (KBr): ν 3394, 1725, 1672, 1516, 1278, 1182, 1106 см<sup>-1</sup>. HPLC/APCI-MS: *m/z* рассчитано для C<sub>21</sub>H<sub>23</sub>NO<sub>8</sub>S [M + H]<sup>+</sup>: 450,12, найдено *m/z* 450,1.

**N-Ацетил-2,3-ангидро-α-D-рибофуранозиламид (24).** Маслообразное вещество. ЯМР <sup>1</sup>H (CD<sub>3</sub>OD) δ: 5,77 (с, 1H, H-1), 4,10 (т, 1H, H-4), 3,79 (уш. д, 1H, *J*<sub>2,3</sub> 12,8 Гц, H-2), 3,75 (уш. д, 1H, *J*<sub>3,2</sub> 12,8 Гц, H-3), 3,61 (дд, 1H, *J*<sub>5,4</sub> 4,4 Гц, *J*<sub>5,5</sub> 12,0 Гц, H-5), 3,58 (дд, 1H, *J*<sub>5,4</sub> 3,9 Гц, H-5'), 1,95 (с, 3H, NHCOCH<sub>3</sub>). ЯМР <sup>13</sup>C (CD<sub>3</sub>OD) δ: 173,96 (NHCOMe), 80,37 и 80,34 (C-1, C-4), 63,33 (C-5), 58,45, 57,87 (C-2, C-3), 22,64 (NHCOMe). HPLC/APCI-MS: *m/z* рассчитано для C<sub>7</sub>H<sub>11</sub>NO<sub>4</sub> [M + Na]<sup>+</sup>: 196,05, найдено *m/z* 196,2.

**Заключение.** В результате исследования необычной трансформации в ряду изомерных бензоилированных 1,2-О-ацетонидов D-пентофураноз с ацетонитрилом в присутствии BF<sub>3</sub>·Et<sub>2</sub>O/KHF<sub>2</sub> разработан новый метод получения изооксазолинов сахаров. Предложен механизм катализируемой реакции по 1,3-диоксалановому фрагменту ацетонидов пентофураноз с ацетонитрилом на примере бензоилированного моноацетонида ксилофуранозы и изучены различные условия трансформации N-α-ксилофуранозилоксазолинов в N-α-ксилофуранозиламиды. N-α-Ксилофуранозилацетамид был получен с высоким выходом путем селективного гидролиза N-α-ксилофуранозил изооксазолинов в нейтральных условиях. Таким образом, стереоселективный и эффективный подход к синтезу ранее неизвестных, индивидуальных α- и β-D-пентофуранозилизооксазолинов, изученный из доступных ацетонидов D-сахаров, представляет практический интерес для получения модифицированных сахаров, N-гликозиламинов и N-гликопротеинов.

**Благодарности.** Исследование выполнено при поддержке Белорусского республиканского фонда фундаментальных исследований (грант X16-048) и ГПНИ «Химические процессы, реагенты и технологии, биорегуляторы и биоорхимия», п/п «Химические основы процессов жизнедеятельности» (Биоорхимия 2.3.2.2).

**Acknowledgements.** This study was supported by grants from Belarusian Fond Fundamental Investigations (X16-048) and FOI «Chemical processes, reagents and technologies, bioregulators and bioorgchemistry», s/p «Chemical foundations of life activity processes» (Bioorgchemisrty 2.3.2.2).

### Список использованных источников

1. Gilbert, D. N. Aminoglycosides / D. N. Gilbert // Principles and Practice of Infectious Diseases / G. L. Mandech, G. L. Bennett, R. Dolin, eds; 6th ed. – New York, 2005. – P. 328–356.
2. Noris, P. Pyranose N-glycosyl amines: emerging targets with diverse biological potential / P. Noris // Curr. Top. Med. Chem. – 2008. – Vol. 8, N 2. – P. 101–113. <https://doi.org/10.2174/156802608783378837>
3. Spiro, R. G. Glycoproteins / R. G. Spiro // Ann. Rev. Biochem. – 1970. – Vol. 39, N 1. – P. 599–638. <https://doi.org/10.1146/annurev.bi.39.070170.003123>
4. Witczak, Z. J. Recent Examples of Novel Synthetic Approaches to Diverse Amino Sugars / Z. J. Witczak, R. Bielski // Carbohydr. Chem. – 2016. – Vol. 42. – P. 344–368. <https://doi.org/10.1039/9781782626657-00344>
5. Somsak, L. Glucose derived inhibitors of glycogen phosphorylase / L. Somsak // Comptes Rendus Chimie. – 2011. – Vol. 14, N 2–3. – P. 211–223. <https://doi.org/10.1016/j.crci.2010.09.004>
6. Synthesis of N-(β-D-glucopyranosyl)monoamides of dicarboxylic acids as potential inhibitors of glycogen phosphorylase / K. Czifrak [et al.] // Carbohydr. Res. – 2006. – Vol. 341, N 8. – P. 947–956. <https://doi.org/10.1016/j.carres.2006.03.002>
7. Nisic, F. Stereoselective synthesis of N-galactofuranosyl amides / F. Nisic, A. Bernardi // Carbohydr. Res. – 2011. – Vol. 346, N 4. – P. 465–471. <https://doi.org/10.1016/j.carres.2010.12.020>
8. Larsen, K. Acid-catalysed rearrangement of glycosyl trichloroacetimidates: a novel route to glycosylamines / K. Larsen, C. E. Olsen, M. S. Motawia // Carbohydr. Res. – 2008. – Vol. 343, N 2. – P. 383–387. <https://doi.org/10.1016/j.carres.2007.10.019>

9. Zheng, J. Direct synthesis of  $\beta$ -N-glycosides by the reductive glycosylation of azides with protected and native carbohydrate donors / J. Zheng, K. B. Urkalan, S. B. Herzon // *Angew. Chem. Int. Ed.* – 2013. – Vol. 52, N 23. – P. 6068–6071. <https://doi.org/10.1002/anie.201301264>
10. Nisic, F. Stereoselective synthesis of glycosyl amides by traceless Staudinger ligation of unprotected glycosyl azides / F. Nisic, A. Bernardi // *Carbohydr. Res.* – 2008. – Vol. 343, N 10–11. – P. 1636–1643. <https://doi.org/10.1016/j.carres.2008.04.023>
11. Monovalent and bivalent N-fucosyl amides as high affinity ligands for *Pseudomonas aeruginosa* PA-II lectin / M. Andreini [et al.] // *Carbohydr. Res.* – 2010. – Vol. 345, N 10. – P. 1400–1407. <https://doi.org/10.1016/j.carres.2010.03.012>
12. Synthesis of sugar oxazolines by intramolecular Ritter-like reaction of D-fructose precursors / J. L. J. Blanco [et al.] // *Synlett.* – 2004. – N 12. – P. 2230–2232. <https://doi.org/10.1055/s-2004-830891>
13. Stereospecific synthesis of  $\beta$ -D-xylofuranosides of adenine and guanine / N. E. Poopeiko [et al.] // *Synthesis.* – 1985. – Vol. 1985, N 6/7. – P. 605–609. <https://doi.org/10.1055/s-1985-34138>
14. 1,2-Di-O-acetyl-5-O-benzoyl-3-deoxy-3-fluro-D-xylofuranose. A versatile precursor for the synthesis of 3-deoxy-3-fluro-D-xylofuranosyl nucleosides as antiviral agents / G. Gosselin [et al.] // *Carbohydr. Res.* – 1993. – Vol. 249, N 1. – P. 1–17. [https://doi.org/10.1016/0008-6215\(93\)84056-c](https://doi.org/10.1016/0008-6215(93)84056-c)
15. Ritter, J. J. A new reaction of nitriles. I. Amides from alkenes and mononitriles / J. J. Ritter, P. P. Minieri // *J. Am. Chem. Soc.* – 1948. – Vol. 70, N 12. – P. 4045–4048. <https://doi.org/10.1021/ja01192a022>

## References

1. Gilbert D. N. Aminoglycosides. Mandech G. L., Bennett G. L., Dolin R., eds. *Principles and Practice of Infectious Diseases*. 6th ed. New York, 2005, pp. 328–356.
2. Noris P. Pyranose N-glycosyl amines: emerging targets with diverse biological potential. *Current Topics in Medicinal Chemistry*, 2008, vol. 8, no. 2, pp. 101–113. <https://doi.org/10.2174/156802608783378837>
3. Spiro R. G. Glycoproteins. *Annual Reviews in Biochemistry*, 1970, vol. 39, no. 1, pp. 599–638. <https://doi.org/10.1146/annurev.bi.39.070170.003123>
4. Witzak Z., Bielski R. Recent Examples of Novel Synthetic Approaches to Diverse Amino Sugars. *Carbohydrate Chemistry*, 2016, vol. 42, pp. 344–368. <https://doi.org/10.1039/9781782626657-00344>
5. Somsak L. Glucose derived inhibitors of glycogen phosphorylase. *Comptes Rendus Chimie*, 2011, vol. 14, no. 2–3, pp. 211–223. <https://doi.org/10.1016/j.crci.2010.09.004>
6. Czifrak K., Hadady Z., Dosca T., Gergely P., Schmidt J., Wessjohann L., Somsak L. Synthesis of N-( $\beta$ -D-glucopyranosyl)monoamides of dicarboxylic acids as potential inhibitors of glycogen phosphorylase. *Carbohydrate Research*, 2006, vol. 341, no. 8, pp. 947–956. <https://doi.org/10.1016/j.carres.2006.03.002>
7. Nisic F., Bernardi A. Stereoselective synthesis of N-galactofuranosyl amides. *Carbohydrate Research*, 2011, vol. 346, no. 4, pp. 465–471. <https://doi.org/10.1016/j.carres.2010.12.020>
8. Larsen K., Olsen C. E., Motawia M. S. Acid-catalysed rearrangement of glycosyl trichloroacetimidates: a novel route to glycosylamines. *Carbohydrate Research*, 2008, vol. 343, no. 2, pp. 383–387. <https://doi.org/10.1016/j.carres.2007.10.019>
9. Zheng J., Urkalan K. B., Herzon S. B. Direct synthesis of  $\beta$ -N-glycosides by the reductive glycosylation of azides with protected and native carbohydrate donors. *Angewandte Chemie International Edition*, 2013, vol. 52, no. 23, pp. 6068–6071. <https://doi.org/10.1002/anie.201301264>
10. Nisic F., Bernardi A. Stereoselective synthesis of glycosyl amides by traceless Staudinger ligation of unprotected glycosyl azides. *Carbohydrate Research*, 2008, vol. 343, no. 10–11, pp. 1636–1643. <https://doi.org/10.1016/j.carres.2008.04.023>
11. Andreini M., Anderluh M., Audfray A., Bernardi A., Imberty A. Monovalent and bivalent N-fucosyl amides as high affinity ligands for *Pseudomonas aeruginosa* PA-III lectin. *Carbohydrate Research*, 2010, vol. 345, no. 10, pp. 1400–1407. <https://doi.org/10.1016/j.carres.2010.03.012>
12. Blanco J. L. J., Rubio E. M., Mellet C. O., Fernandez J. M. G. Synthesis of sugar oxazolines by intramolecular Ritter-like reaction of D-fructose precursors. *Synlett*, 2004, no. 12, pp. 2230–2232. <https://doi.org/10.1055/s-2004-830891>
13. Poopeiko N. E., Kvasuyk E. I., Mikhailopulo I. A., Lidak M. J. Stereospecific synthesis of  $\beta$ -D-xylofuranosides of adenine and guanine. *Synthesis*, 1985, vol. 1985, no. 6/7, pp. 605–609. <https://doi.org/10.1055/s-1985-34138>
14. Gosselin G., Puech F., Genu-Dellac C., Imbach J.-L. 1,2-Di-O-acetyl-5-O-benzoyl-3-deoxy-3-fluro-D-xylofuranose. A versatile precursor for the synthesis of 3-deoxy-3-fluro-D-xylofuranosyl nucleosides as antiviral agents. *Carbohydrate Research*, 1993, vol. 249, no. 1, pp. 1–17. [https://doi.org/10.1016/0008-6215\(93\)84056-c](https://doi.org/10.1016/0008-6215(93)84056-c)
15. Ritter J. J., Minieri P. P. A new reaction of nitriles. I. Amides from alkenes and mononitriles. *Journal of the American Chemical Society*, 1948, vol. 70, no. 12, pp. 4045–4048. <https://doi.org/10.1021/ja01192a022>

## Информация об авторах

*Сивец Григорий Гаврилович* – д-р хим. наук, заведующий лабораторией. Институт биоорганической химии НАН Беларуси (ул. Купревича, 5/2, 220141, Минск, Республика Беларусь). E-mail: sivets@iboch.by.

*Сивец Алексей Васильевич* – аспирант. Институт биоорганической химии НАН Беларуси (ул. Купревича, 5/2, 220141, Минск, Республика Беларусь). E-mail: alsiv@iboch.by.

## Information about the authors

*Sivets Grigoriy G.* – D. Sc. (Chemistry), Head of the Laboratory. Institute of Bioorganic Chemistry of the National Academy of Sciences of Belarus (5/2, Kuprevich Str., 220141, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: sivets@iboch.by.

*Sivets Aleksey V.* – Postgraduate student. Institute of Bioorganic Chemistry of the National Academy of Sciences of Belarus (5/2, Kuprevich Str., 220141, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: alsiv@iboch.by.