

## Синтез 1,2-*транс*-глікозилфторидів 2-ациламіно-2-дезоксичукрів з уретановими N-захисними групами

С.С. Пертель\*, Є.С. Какаян, В.Я. Чирва

Таврійський національний університет ім. В.І. Вернадського  
просп. Вернадського, 4, Сімферополь, 95007, Україна

**Резюме.** Вивчено взаємодію глікозилгалогенідів 2-ациламіно-2-дезоксичукрів із тетрабутиламонійфторидом (ТВАФ). Показано, що в більшості випадків основними продуктами реакції є відносно стабільні 2-алкіл-гліко-[2,1-d]-2-оксазоліни. Взаємодія утворених 2-алкіл-глікооксазолінів із ТВАФ не відбувається, можливо, через високу основність і низьку нуклеофільність фторид-йона. Встановлено, що цільові 1,2-*транс*-глікозилфториди 2-ациламіно-2-дезоксичукрів можна одержати в результаті реакції 2-(алкокси-карбоніламіно)-2-дезоксиглікозилгалогенідів із ТВАФ. Утворення 1,2-*транс*-глікозилфторидів у цьому випадку пов'язане, мабуть, із високою реакційною здатністю проміжних 2-алкокси-гліко-[2,1-d]-2-оксазолінів.

**Ключові слова:** 1,2-*транс*-глікозилфториди аміноцукрів, внутрішньомолекулярне нуклеофільне заміщення, глікооксазоліни, анхімерне сприяння.

*Статтю присвячено професору  
Егольду Артуровичу Гюннеру  
з нагоди його 75-ліття і 50-ліття  
наукової та викладацької діяльності*

**Вступ.** Фторовмісні похідні вуглеводів привертають особливу увагу завдяки своїй специфічній біологічній активності [1-4]. Зокрема, глікозилфториди використовуються як субстрати чи інгібітори у ферментативних процесах [4, 5]. Останнім часом глікозилфториди активно застосовуються в синтетичній хімії вуглеводів як зручні та ефективні глікозилуючі агенти. На відміну від інших глікозилгалогенідів, глікозилфториди характеризуються термічною стабільністю і стійкістю до гідролізу. Тому вони відносно легко виділяються з реакційних середовищ і очищаються за допомогою стандартних методів. Незважаючи на високу

хімічну стабільність, глікозилфториди можна активувати кількома різними методами і використовувати як глікозил-донори для утворення O-, N-, S- і C-глікозидних зв'язків [6-10].

Оскільки до складу багатьох біологічно активних речовин входять залишки 2-ациламіно-2-дезоксичукрів, синтез глікозилфторидів 2-ациламіно-2-дезоксичукрів і вивчення їх біологічних та хімічних властивостей становлять величезний інтерес. Як біологічна активність, так і реакційна здатність глікозилфторидів суттєво залежать від конфігурації глікозидного центра. Тому стереоселективні методи синтезу, що дають змогу одержувати індивідуальні аномери глікозилфторидів, є більш цінними у порівнянні з методами, побудованими на нестереоселективних реакціях. Стабілізовані за рахунок аномерного ефекту, 1,2-*цис*-глікозилгалогеніди більш доступні, ніж їх 1,2-*транс*-аномери. 1,2-*Транс*-глікозилхлориди, -броміди та -йодиди 2-ациламіно-2-дезоксичукрів нестійкі і здатні до довільної ізомеризації з утворенням солей

\* Corresponding author.

Tel.: +380652-230320

E-mail address: orgchem@crimea.edu

© С.С. Пертель, Є.С. Какаян, В.Я. Чирва, 2006

2-заміщених глікооксазолінів [11]. Слід чекати, що термодинамічно більш стабільні 1,2-транс-глікозилфториди 2-ациламіно-2-дезоксичукрів не зазнаватимуть ізомеризації і можуть одержуватися в індивідуальному стані.

**Обговорення результатів.** На сьогодні розроблено велику кількість методів синтезу глікозилфторидів нейтральних цукрів, побудованих переважно на процесах нуклеофільного заміщення при насиченому атомі Вуглецю [6, 12]. Оскільки фторид-йон є достатньо слабким нуклеофілом, у цих методах використовується активація електрофіла шляхом формування гарної відхідної групи на електрофільному центрі. Відхідна група з високою нуклеофугністю утворюється при обробці субстрату відповідними реагентами ( $\text{TiF}_4$ ,  $\text{AgF}$ ,  $\text{DAST}$ ,  $\text{Selectifluor}/(\text{CH}_3)_2\text{S}$ ), що мають властивості кислот Льюїса. Однак у випадку 2-ациламіно-2-дезоксичукрів активація аномерного центра, як правило, ініціює конкурентний процес внутрішньомолекулярного нуклеофільного заміщення за участю сусідньої 2-ациламіногрупи, у результаті чого утворюється відповідне оксазолінове похідне (I) (рис. 1). Подібні 2-алкіл(арил)-гліко-[2,1-d]-2-оксазоліни мають 1,2-транс-глікозилуючу активність, проте можуть взаємодіяти лише з реакційноздатними нуклеофілами [13]. Як з'ясувалося, оксазолін (III) [14-19] не взаємодіє з фторидом тетрабутиламонію в присутності каталітичних кількостей протонної кислоти (p-TsOH) у розчинниках різної полярності (бензол, хлороформ, ацетонітрил, нітрометан) навіть при підвищених температурах (до  $80^\circ\text{C}$ ) і великих надлишках ТВАФ (до 10 екв.). Утворення цільового

продукту не відбувається в цих умовах, напевно, внаслідок руйнування активного оксазолінового інтермедіату фторид-аніоном, який є достатньо сильною основою для того, щоб депротонувати оксазоліновий йон. Уведення додаткових кількостей кислотного каталізатора також не призводить до взаємодії, оскільки в кислих середовищах суттєво знижується нуклеофільність фторид-йона.

При взаємодії реакційноздатного глікозилхлориду (II) [20] із ТВАФ замість відповідного глікозилфториду як єдиного продукту утворюється оксазолін (III). Переважання внутрішньомолекулярного нуклеофільного заміщення в цьому випадку, мабуть, також обумовлено низькою нуклеофільністю і високою основністю фторид-аніону.

Очевидно, що для синтезу цільових 2-ациламіно-2-дезоксиглікозилфторидів необхідно використовувати такі активовані похідні аміноцукрів, які не здатні утворювати стабільні глікооксазоліни, або ж похідні, що можуть давати глікооксазоліни, здатні реагувати з нуклеофілами в основних середовищах. Реакційна здатність 2-алкіл-глікооксазолінів зростає при введенні в алкільний фрагмент електроноакцепторних замісників [21]. Можна очікувати, що високоактивний 2-(трифторметил)-оксазолін (IV) [22] буде проміжним продуктом при взаємодії трифторацетамідо-глікозилброміду (VII) [22] із ТВАФ. Незважаючи на те, що глікооксазолін (IV) дійсно утворюється в цих умовах, відповідний глікозилфторид не може бути одержаний у такий спосіб, оскільки з'ясувалося, що трифторметилоксазолін (IV), як і метилоксазолін (III), не взаємодіє з надлишком фторуєчого реагенту. Добре відомий 2-дезоксиглікозилфторид (V) [13, 23] відповідає вищезгаданим вимогам, однак ця речовина також виявилась неефективною, оскільки очікуваний глікозилфторид не утворювався навіть після довготривалого витримування броміду (V) у середовищах із високою концентрацією ТВАФ.

Глікозил-донори з уретановими N-захисними групами останнім часом широко застосовуються для утворення 1,2-транс-глікозамінного зв'язку [13, 24, 25]. Припускається [13], що N-алкокси-карбонільна функція здатна ефективно брати участь у нуклеофільних

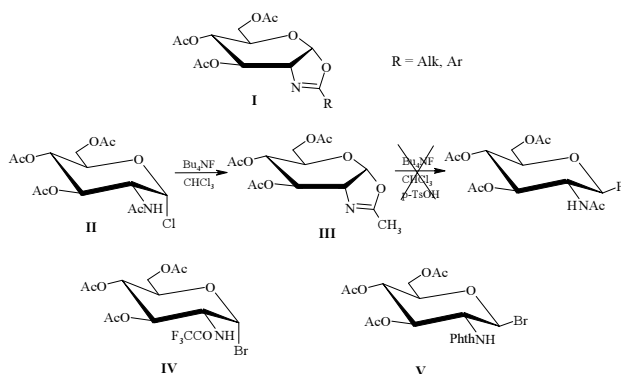


Рис. 1. Глікозилуючі агенти, які не здатні реагувати з фторид-йоном.

реакціях при глікозидному центрі, утворюючи високореакційноздатні 2-алкокси-оксазолінієві інтермедіати.

З метою оцінки потенціалу подібних глікозилуючих агентів у синтезі 1,2-*транс*-глікозилфторидів аміноцукрів нами було синтезовано одну з таких сполук — N-ізобутилоксикарбоніл глікозилбромід (VIII) (рис. 2) — на основі відомого гідрохлориду 1,3,4,6-тетра-О-ацетил-2-аміно-2-дезоксид-β-D-глюкопіранозиду (VI) [23, 26].

При взаємодії гідрохлориду (VI) з ізобутилхлорформіатом у хлороформі в присутності насиченого водного розчину гідрокарбонату натрію одержано тетраацетат N-ізобутилоксикарбоніл-β-D-глюкозаміну (VII). Обробка β-ацетату (VII) насиченим розчином бромистого водню в оцтовій кислоті при температурі -30 °С призвела до утворення 1,2-*цис*-глікозилброміду (VIII). <sup>1</sup>H-ЯМР-спектр сполуки (VIII) відповідає передбачуваній структурі.

Як виявилось, глікозилбромід (VIII) швидко взаємодіє з надлишком (5 екв.) тетрабутиламоній фториду в хлороформі при кімнатній температурі. Цільовий 1,2-*транс*-глікозилфторид (IX) виділено з реакційної суміші за допомогою колонкової хроматографії з подальшою кристалізацією з суміші діетиловий ефір-гексан. Структуру глікозилфториду (IX) підтверджено за допомогою <sup>19</sup>F- і <sup>1</sup>H-ЯМР-спектроскопії. У <sup>19</sup>F-ЯМР-спектрі сполуки (IX) є сигнал атома Фтору при 129 м.ч. (δ шкала) ( $J_{F,H-1}$  53 Hz,  $J_{F,H-2}$  7 Hz). <sup>1</sup>H-ЯМР-спектр (IX) повністю відповідає передбачуваній структурі. Зокрема, в ньому присутній дублет дублетів H-1 при 5,44 м.ч. (δ шкала) з КССВ  $J_{1,2}$  8 Hz, що свідчить про 1,2-*транс*-конфігурацію аномерного центра.

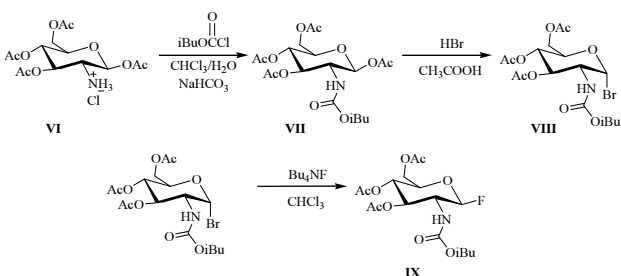


Рис. 2. Синтез N-ізобутилоксикарбоніл глікозилброміду (VIII) і його взаємодія з фторидом тетрабутиламонію.

**Висновки.** Отже, в результаті аналізу реакційної здатності низки 2-ациламіно-2-дезоксиглікозилгалогенідів встановлено, що 1,2-*транс*-глікозилфториди N-ациламіноцукрів можуть бути синтезовані шляхом взаємодії 2-(алкокси-карбоніламіно)-2-дезоксиглікозилгалогенідів із фторид-йоном.

**Експериментальна частина.** <sup>1</sup>H-ЯМР-спектри одержано на спектрометрі Varian VXR-300 (300 МГц), внутрішній стандарт — тетраметилсилан. <sup>19</sup>F-ЯМР-спектр зареєстровано на спектрометрі Varian VXR-300 (282 МГц), внутрішній стандарт — CCl<sub>3</sub>F. Тонкошарову хроматографію (ТШХ) здійснено на пластинках Silufol UV-254 (Kavalier, Чехія), зони розділюваних сполук детектовано шляхом нагрівання пластинок до температури 300 °С. Колонкову хроматографію проведено на силікагелі Silpearl (Kavalier, Чехія). Оптичне обертання визначено на поляриметрі Polamat-S. Температури плавлення виміряли в капілярах і не коректували.

**1,3,4,6-Тетра-О-ацетил-2-дезоксид-2-(ізобутилоксикарбоніламіно)-β-D-глюкопіраноза (VII).** До 1000 мг (2,60 ммоль) гідрохлориду 2-аміно-1,3,4,6-тетра-О-ацетил-2-дезоксид-β-D-глюкопіранозиди (VI) [23] додавали 30 мл хлороформу і 30 мл насиченого водного розчину гідрокарбонату натрію. В одержану суміш при перемішуванні вводили 684 мкл (2 екв.) ізобутилхлорформіату і 0,2 мл піридину. Хід взаємодії контролювали за допомогою ТШХ у системі хлороформ-етанол 10:0,5. Після завершення процесу суміш розділяли за допомогою ділильної лійки і промивали органічну фазу водою. Хлороформовий розчин висушували безводним сульфатом натрію і випаровували у вакуумі. Сухий залишок розділяли за допомогою колонкової хроматографії на силікагелі, використовуючи систему хлороформ → хлороформ-етанол 100:2. Продукт кристалізували з суміші діетиловий ефір-гексан.

Одержано 1048 мг (90 %) тетраацетату (VII).  $T_{пл}$  141-142 °С.  $[\alpha]_{546}^{+18}$  (с 1,5, CHCl<sub>3</sub>).

<sup>1</sup>H-ЯМР (DMSO-d<sub>6</sub>): δ 7.63 (d, 1H,  $J_{NH,2}$  8.5 Гц, NH), 5.09 (dd, 1H,  $J_{4,3}$  9 Гц,  $J_{4,5}$  10 Гц, H-4), 4.85 (t, 1H,  $J_{3,2}$  9 Гц, H-3), 4.68 (d, 1H,  $J_{1,2}$  8.5 Гц, H-1), 4.20 (dd, 1H,  $J_{6a,6b}$  12 Гц,  $J_{6a,5}$  5 Гц, H-6a), 4.02 (dd, 1H,  $J_{6a,5}$  2 Гц, H-6b), 3.75 (dd, 1H,  $J_{OCH_3, OCH_2}$  10 Гц,  $J_{OCH_3, CH}$  7 Гц, OCH<sub>3</sub>), 3.70 3.52 (q, 1H, H-2), 2.08,

1.99, 1.97, 1.94 (4s, 12H, 4OAc), 1.83 (ddsept, 1H,  $J_{\text{CH}_2\text{OCH}_2} \approx J_{\text{CH}_2\text{OCH}_2} \approx J_{\text{CH}_2\text{CH}_3}$  7 Гц,  $\text{OCH}_2\text{CH}$ ), 0.88 (d, 6H,  $J_{\text{CH}_3, \text{CH}}$  7Гц, 2CH<sub>3</sub>).

**3,4,6-Три-О-ацетил-2-дезоксид-2-(ізобутилоксикарбоніламіно)- $\alpha$ -D-глюкопіранозил бромід (VIII).** 1000 мг (2,24 ммоль)  $\beta$ -ацетату (VII) розчиняли в 12 мл хлороформу і випаровували наполовину. Одержану суміш охолоджували до температури -30 °С і додавали до неї 1,7 мл насиченого розчину НВr в оцтовій кислоті (стабіліз. 1 % оцтового ангідриду). Суміш витримували при -30 °С протягом 12 годин і ще 5 годин при 0 °С, а потім розводили її 30 мл хлороформу, двічі промивали насиченим водним розчином NaHCO<sub>3</sub> і двічі водою. Органічний шар висушували безводним сульфатом натрію і випаровували у вакуумі. Залишок кристалізували з суміші хлороформ-діетиловий ефір-гексан.

Одержано 995 мг (95 %) броміду (VIII). T<sub>пл</sub> 80-81 °С.  $[\alpha]_{\text{D}}^{25} +175,2^\circ$  (с 2.0, CHCl<sub>3</sub>).

<sup>1</sup>H-ЯМР (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  6.29 (d, 1H, J<sub>1,2</sub> 3 Гц, H-1), 5.5 (dd, 1H, J<sub>4,3</sub> 9.5 Гц, J<sub>4,5</sub> 10.5 Гц, H-4), 5.32 (t, 1H, J<sub>3,2</sub> 9.5 Гц, H-3), 5.11 (d, 1H, J<sub>NH,2</sub> 9 Гц, NH), 4.22 (ddd, 1H, J<sub>2,3</sub>  $\approx$  J<sub>2,NH</sub> 9 Гц, H-2), 4.19 (dd, 1H, J<sub>6a,5</sub> 4 Гц, H-6a), 4.12 (dd, 1H, J<sub>5,6b</sub> 2 Гц, H-5), 3.88 (dd, 1H, J<sub>6b,6a</sub> 12 Гц, H-6b), 3.85 (dd, 1H, J<sub>OCH\_2a, OCH\_2b</sub> 10.5 Гц, OCH<sub>a</sub>), 3.79 (dd, 1H, J<sub>OCH\_2b, CH</sub> 7 Гц, OCH<sub>b</sub>), 1.73 (ddsept, 1H, J<sub>CH\_2, OCH\_2a</sub>  $\approx$  J<sub>CH\_2, OCH\_2b</sub>  $\approx$  J<sub>CH\_2, CH\_3</sub> 7 Гц, OCH<sub>2</sub>CH), 1.66 (s, 6H, 2OAc), 1.62 (s, 3H, OAc), 0.72 (d, 6H, J<sub>CH\_3, CH</sub> 7Гц, 2CH<sub>3</sub>).

**3,4,6-Три-О-ацетил-2-дезоксид-2-(ізобутилоксикарбоніламіно)- $\beta$ -D-глюкопіранозил**

**фторид (IX).** 150 мг (0,32 ммоль) глікозил-броміду (VIII) розчиняли в 4 мл хлороформу, випаровували суміш наполовину і додавали до розчину 418 мг (5 екв.) тетрабутиламоній фториду. Хід взаємодії контролювали за допомогою ТПХ у суміші хлороформ-етанол 10:0,5. Через 24 години, після завершення реакції, розчинник випаровували у вакуумі, залишок розділяли за допомогою колонкової хроматографії на силікагелі, використовуючи систему хлороформ  $\rightarrow$  хлороформ-етанол 100:2. Продукт кристалізували з суміші діетиловий ефір-гексан.

Одержано 93 мг (71 %) глікозилфториду (IX). T<sub>пл</sub> 127-128 °С.

<sup>19</sup>F-ЯМР (CDCl<sub>3</sub>): -129,9 (dd, 1F, J<sub>F, H1</sub> 51 Гц, J<sub>F, H2</sub> 7 Гц, CHF).

<sup>1</sup>H-ЯМР (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  5.44 (dd, 1H, J<sub>1,F</sub> 51 Гц, J<sub>1,2</sub> 8 Гц, H-1), 5.25 (t, 1H, J<sub>4,5</sub> 8 Гц, H-4), 5.13 (dd, 1H, J<sub>3,4</sub> 8 Гц, J<sub>3,2</sub> 9 Гц, H-3), 4.93 (d, 1H, J<sub>NH,2</sub> 7 Гц, NH), 4.30 (dd, 1H, J<sub>6a,5</sub> 5 Гц, J<sub>6a,6b</sub> 12 Гц, H-6a), 4.23 (dd, 1H, J<sub>6b,5</sub> 3 Гц, H-6b), 3.88 (ddd, 1H, H-5), 3.87 (d, 2H, J<sub>OCH\_2, CH</sub> 6.5 Гц, OCH<sub>2</sub>), 3.80 (ddt, 1H, H-2), 2.11, 2.07, 2.06 (3s, 9H, 3OAc), 1.91 (b.tsept, 1H, J<sub>CH, OCH\_2</sub>  $\approx$  J<sub>CH, CH\_3</sub> 7 Гц, OCH<sub>2</sub>CH), 0.91 (d, 6H, 2CH<sub>3</sub>).

**Скорочення:** DAST — трифторид діетиламіносірки; Selectifluor — 1-хлорметил-4-фтор-1,4-діазонійбіцикло-[2.2.2]-октан біс-(тетрафтороборат); p-TsOH — пара-толуолсульфофокислота; TBAF — фторид тетрабутиламонію.

Надійшла до редакції 28.02.2006 р.

#### Synthesis of 1,2-trans glycosyl fluorides of 2-amino-2-deoxysugars containing urethane N-protecting groups

S.S. Pertel, E.S. Kakayan, V.Ya. Chirva

National Taurida V. Vernadsky University  
4 Vernadsky ave., Simferopol, Crimea, 95007, Ukraine

**Abstract.** An interaction of 2-acylamino-2-deoxysugar glycosyl halides with tetrabutylammonium fluoride was studied. For the most part the relatively stable 2-alkyl glyco-[2,1-d]-2-oxazolines was the main products of the reaction. 2-alkyl glycooxazolines did not react with TBAF probably because of high basicity and low nucleophilicity of fluoride ions. It was found that the target 1,2-trans glycosyl fluorides of 2-acylamino-2-deoxysugars could be obtained by the reaction of 2-alkoxycarbonylamino-2-deoxyglycosyl halides with TBAF. It seems that the 1,2-trans-glycosyl fluorides are formed in this case due to high reactivity of intermediate 2-alkoxy glyco-[2,1-d]-2-oxazolines.

**Key words:** 1,2-trans glycosyl fluorides of 2-acylamino-2-deoxy sugars, intramolecular nucleophilic substitution, glycooxazolines, anchimeric participation.

## Перелік літератури

1. Hall L.D., Grant C.W.M. An n.m.r. study of the effects of fluorine substituents on the association between lysozyme and derivatives of 2-amino-2-deoxy-D-glucose // *Carbohydr. Res.* — 1972. — Vol. 24, No 1. — P. 218-220.
2. Williams S.J., Withers S.G. Glycosyl fluorides in enzymatic reactions // *Carbohydr. Res.* — 2000. — Vol. 327, No 1-2. — P. 27-46.
3. Beuthien-Baumann B., Hamacher K., Oberdorfer F., Steinbach J. Preparation of fluorine-18 labelled sugars and derivatives and their application as tracer for positron-emission-tomography // *Carbohydr. Res.* — 2000. — Vol. 327, No 1-2. — P. 107-118.
4. Sala R.F., MacKinnon S.L., Palcic M.M., Tanner M.E. UDP-N-trifluoroacetylglucosamine as an alternative substrate in N-acetylglucosaminyltransferase reactions // *Carbohydr. Res.* — 1998. — Vol. 306, No 1-2. — P. 127-136.
5. Ariki M., Fukui T. Inhibition of  $\alpha$ -glucan phosphorylase by  $\alpha$ -D-glucopyranosyl fluoride // *J. Biochem.* — 1975. — Vol. 78, No 6. — P. 1191-1199.
6. Shimizu M., Togo H., Yokoyama M. Chemistry of Glycosyl Fluorides // *Synthesis.* — 1998. — P. 799-822.
7. Toshima K. Glycosyl fluorides in glycosidations // *Carbohydr. Res.* — 2000. — Vol. 327, No 1-2. — P. 15-26.
8. Toshima K., Tatsuta K. Recent progress in O-glycosylation methods and its application to natural products synthesis // *Chem. Rev.* — 1993. — Vol. 93, No 4. — P. 1503-1531.
9. Schmidt R.R., Jung K.-H. Coupling procedures in oligosaccharide chemical synthesis // *Carbohydrates in Europe.* — 1999. — Vol. 27. — P. 12-21.
10. Nicolaou K.C., Mitchell H.J. Adventures in carbohydrate chemistry: new synthetic technologies, chemical synthesis, molecular design, and chemical biology // *Angew. Chem. Int. Ed.* — 2001. — Vol. 40. — P. 1576-1624.
11. Pertel S.S., Chirva V.Ya., Kadun A.L., Kakayan E.S. The application of intermediate 2-methyl-glyco-[2,1-d]-2-oxazolines for glycoside synthesis // *Carbohydr. Res.* — 2000. — Vol. 329, No 4. — P. 895-899.
12. Yokoyama M. Methods of synthesis of glycosyl fluorides // *Carbohydr. Res.* — 2000. — Vol. 327, No 1-2. — P. 5-14.
13. Banoub J., Boullanger P., Lafont D. Synthesis of oligosaccharides of 2-amino-2-deoxy sugars // *Chem. Rev.* — 1992. — Vol. 92, No 6. — P. 1167-1195.
14. Lemieux R.U., Driguez H. Chemical synthesis of 2-acetamido-2-deoxy-4-O-( $\alpha$ -L-fucopyranosyl)-3-O-( $\beta$ -D-galactopyranosyl)-D-glucose. Lewis A blood-group antigenic determinant // *J. Amer. Chem. Soc.* — 1975. — Vol. 97, No 14. — P. 4063-4069.
15. Зурабян С.Э., Хорлин А.Я. Успехи синтетической химии гликозаминидов // *Успехи химии.* — 1974. — Т. 43, № 10. — С. 1865-1903.
16. Foces-Foces C., Cano F.H., Bernabe M., Penades S., Martin-Lomas M. Conformation of 3,4,6-tri-O-acetyl-1,2-dideoxy- $\alpha$ -D-glucopyrano-[2,1-d]-2-oxazolines // *Carbohydr. Res.* — 1984. — Vol. 135, No 1. — P. 1-11.
17. Warren C.D., Jeanloz R.W. The synthesis of allyl 2-acetamido-3,6-di-O-benzyl-2-deoxy- $\alpha$ -D-glucopyranoside and of chitobiose derivatives by the oxazoline procedure // *Carbohydr. Res.* — 1977. — Vol. 53, No 2. — P. 67-84.
18. Matta K.L., Barlow J.J. Synthesis of *p*-nitrophenyl 6-O-(2-acetamido-2-deoxy- $\beta$ -D-glucopyranosyl)- $\beta$ -D-galactopyranoside and *p*-nitrophenyl O- $\beta$ -D-galactopyranosyl-(1 $\rightarrow$ 3)-O-(2-acetamido-2-deoxy- $\beta$ -D-glucopyranosyl)-(1 $\rightarrow$ 6)- $\beta$ -D-galactopyranoside // *Carbohydr. Res.* — 1977. — Vol. 53, No 2. — P. 209-216.
19. Srivastava V.K. A facile synthesis of 2-methyl-(3,4,6-tri-O-acetyl-1,2-dideoxy- $\alpha$ -D-glucopyrano)-[2,1-d]-2-oxazoline // *Carbohydr. Res.* — 1982. — Vol. 103, No 2. — P. 286-292.
20. Horton D. 2-Acetamido-3,4,6-tri-O-acetyl-2-deoxy- $\alpha$ -D-glucopyranosyl Chloride // In: *Methods in Carbohydrate Chemistry* / Eds. Whistler R.L., BeMiller J.N. — New York & London: Academic Press, 1972. — Vol. VI. — P. 282-285.
21. Dullenkopf W., Castro-Palomino J.S., Manzoni L., Schmidt R.R. N-Trichloroethoxycarbonyl-glucosamine derivatives as glycosyl donors // *Carbohydr. Res.* — 1996. — Vol. 296, No 1-4. — P. 135-147.
22. Busca P., Martin O.R. A Convenient synthesis of  $\alpha$ - and  $\beta$ -D-glucosamine-1-phosphate and derivatives // *Tetrahedron Lett.* — 1998. — Vol. 39, No 44. — P. 8101-8104.
23. *Dictionary of Carbohydrates* / Ed. Collins P.M. — London: Chapman & Hall, 1998. — 977 p.
24. Manzoni L., Lay L., Schmidt R.R. Synthesis of Lewis A and Lewis X Pentasaccharides Based on N-Trichloroethoxycarbonyl Protection // *J. Carbohydr. Chem.* — 1998. — Vol. 17, No 4-5. — P. 739-758.
25. Melean L.G., Love K.R., Seeberger P.H. Toward the automated solid-phase synthesis of oligoglucosamines: systematic evaluation of glycosyl phosphate and glycosyl trichloroacetimidate building blocks // *Carbohydr. Res.* — 2002. — Vol. 337, No 11. — P. 1893-1916.
26. Kim T.Y., Davidson E.A. Synthesis of acetylhexosamine 1-phosphates // *J. Org. Chem.* — 1963. — Vol. 28, No 9. — P. 2475-2476.