

# О КАТАЛИЗИРУЕМЫХ КИСЛОТАМИ РЕАКЦИЯХ АЦЕТОНИРОВАНИЯ D-РИБОЗЫ

© 2023 г. З. Р. Валиуллина, Н. А. Иванова, Г. А. Шавалеева\*, Н. П. Ахметдинова, А. Н. Лобов, М. Ф. Абдуллин, М. С. Мифтахов

Уфимский Институт химии – обособленное структурное подразделение  
ФГБНУ «Уфимского федерального исследовательского центра РАН»,  
Россия, 450054 Уфа, просп. Октября, 69  
\*e-mail: gushavaleeva@mail.ru

Поступила в редакцию 8.04.2022 г.  
После доработки 19.10.2022 г.  
Принята к публикации 24.04.2022 г.

Для сравнительной идентификации побочных продуктов реакции цианирования имидат-донора с триметилсилилцианидом синтезированы и охарактеризованы основные соединения, образующиеся в катализируемых  $H_2SO_4$ , *p*-TSA (толуолсульфокислота), CSA (камфор-10-сульфокислота) и PPTS (пара-пиридинсульфокислота-3) реакциях ацетонирования D-рибозы. Структуры последних уточнены спектральными методами с применением 2D-технологий и масс-спектрометрии высокого разрешения.

**Ключевые слова:** D-рибоза, 2,3-*O*-изопропилиден-D-рибофураноза, 2,3-*O*-изопропилиден- $\alpha$ -D-рибофуранозы димер и ангидрид, 1,2:3,4-ди-*O*-изопропилиден- $\alpha$ -D-рибопираноза, ЯМР и масс-спектры

**DOI:** 10.31857/S0514749223040043, **EDN:** ARHPME

## ВВЕДЕНИЕ

Хиральные блоки из сахаров находят широкое применение в синтезе нуклеозидов, карбануклеозидов, простаноидов и других практически важных для медицины соединений [1–4]. Среди них важными и широко используемыми в синтезе нуклеозидов, производных сахаров и других соединений является 2,3-*O*-ацетонид-D-рибоза, которая при активации промоторами образует реакционноспособный катионоподобный интермедиат, реагирующий с донорами с образованием продуктов гликозидного типа. Однако в этих реакциях возможны и побочные направления. Рассмотрены основные продукты в типовых реакциях ацетонирования D-рибозы, проведена сравнительная идентификация ряда структур; масс-спектропически подтверждено образование макроциклических тримеров и тетрамеров.

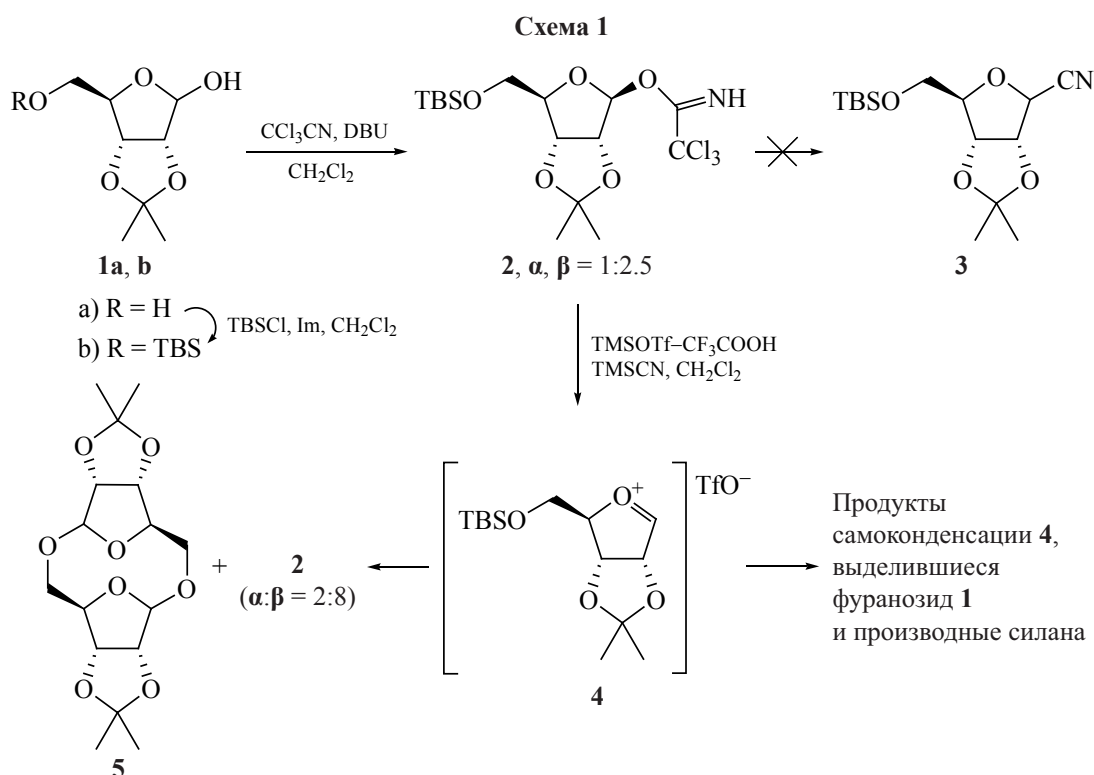
## РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

В ходе катализируемой  $TMSOTf$ - $CF_3COOH$  реакции полученного из ацетонида **1b** имидата **2**

с  $Me_3SiCN$  согласно [5] вместо ожидаемого цианоацетала **3** нами обнаружена смесь малополярных (ТСХ) продуктов, не содержащих CN-групп (схема 1).

Такой исход реакции объясняется тем, что образующийся из имидата **2** ключевой карбокатион **4**, видимо, из-за недостаточной активности реакционных партнеров, претерпевает внутри- и межмолекулярную циклизацию и олигомеризацию, приводя к побочным продуктам. В этом эксперименте удалось выделить с низким выходом малополярный согласно ТСХ продукт, который впоследствии был идентифицирован как димер **5**. Отметим, что в непрореагировавшем имидате **2** в результате изомеризации содержание  $\alpha$ -аномера несколько снижено ( $\alpha:\beta = 2:8$ ).

Известно, что в синтезе нуклеозидов, в реакциях гликозилирования сахаров и других химических превращениях ключевыми являются катионного типа интермедиаты **4** [6–9]. Мы предположили,



что подобные карбокатионы могут образовываться и в кислотно-катализируемых реакциях ацетонирования D-рибозы, и поэтому решили выделить и идентифицировать возможные в реакциях перехода соединений **1**→**5** продукты. Для моделирования условий сначала в качестве катализатора в реакциях ацетонирования была испытана серная кислота и затем ряд более слабых органических кислот.

В первом случае в охлажденный до 0°C раствор D-рибозы в безводном ацетоне (1 г/30 мл) прибавляли серную кислоту (10 мол %) и затем температуру реакционной массы в течение 30 мин повышали до комнатной. Методом ТСХ сначала детектировали ацетонид **1a** ( $R_f$  0.12, петролейный эфир–этилацетат, 7:3) и D-рибозу (на старте). По истечении 5–6 ч, наряду с ацетонидом **1a**, были обнаружены 2 малополярных продукта с  $R_f$  0.57 и 0.51 (петролейный эфир–этилацетат, 7:3). Поскольку по истечении 24 ч ТСХ-картина не менялась, реакционную массу нейтрализовали Et<sub>3</sub>N и продукты реакции выделяли колоночной хроматографией на SiO<sub>2</sub> (схема 2).

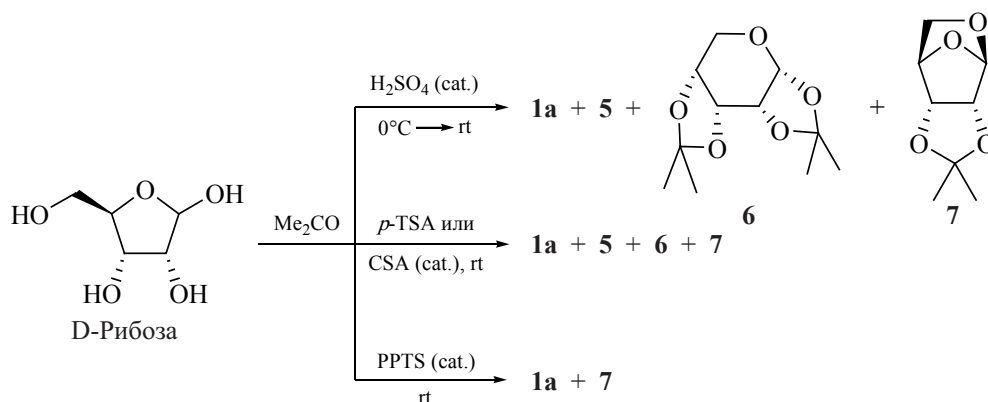
В начале ацетонид **1a** отделяли от малополярных продуктов. Спектральный ЯМР <sup>1</sup>H анализ малополярной смеси показал наличие 3 соедине-

ний **5–7** в соотношении 1:1.7:0.7, соответственно (табл. 1, рис. 1), что было определено по интенсивности сигналов CH<sub>2</sub>O-группы. Повторной хроматографией этой смеси соединение **5** ( $R_f$  0.57) было выделено в индивидуальном виде, а соединения **6** и **7** разделить не удалось. При катализе реакции ацетонирования D-рибозы как *p*-TSA, так и камфорсульфокислотой, наряду с основным ацетонидом **1a**, также образовывались соединения **6** и **7**. Однако в случае катализа PPTS даже при длительном выдерживании реакционной массы наблюдалось образование основного ацетонида **1a** и лишь незначительного количества ангидропроизводного **7**.

Спектральные характеристики соединения **5**, полученного как по схеме 1, так и по схеме 2 (индивидуальное, самое малополярное соединение), оказались практически идентичными. Сравнение их спектральных данных с литературными [10, 11] подтверждает образование димера **5**.

Для корректного установления структуры 1,5-ангидросахара **7** был осуществлен его встречный синтез путем внутримолекулярного циклозащиты йодпроизводного **8** (схема 3).

Схема 2



*p*-TSA - *para*-толуолсульфокислота, CSA - камфорсульфокислота,  
PPTS - пиридиния *para*-толуолсульфонат

Структуры соединений **5–7** подтверждены данными спектров ЯМР  $^1\text{H}$  и  $^{13}\text{C}$  с использованием  $\{^1\text{H}, ^{13}\text{C}\}$  HSQC,  $\{^1\text{H}, ^{13}\text{C}\}$  HMBC и  $\{^1\text{H}, ^1\text{H}\}$  COSY,  $\{^1\text{H}, ^1\text{H}\}$  NOESY корреляционных спектров.

Характеристичными в спектрах ЯМР  $^{13}\text{C}$  димера **5** и 1,5-ангидросоединения **7** являются сигналы аномерного углерода  $\text{C}^1$ :  $\delta_{\text{C}}$  107.68 м.д. для соединения **5** и  $\delta_{\text{C}}$  100.45 м.д. для соединения **7**. Анализ данных спектроскопии ЯМР  $^{13}\text{C}$  для димера **5** и ангидропроизводного **7** свидетельствует о том, что все углеродные сигналы каркаса соединения **7** испытывают сильнополюсное смещение на

$\Delta\delta_{\text{C}}$  2.8–10.2 м.д что однозначно свидетельствует о наличии большей стерической напряженности в структуре ангидропроизводного **7** по сравнению с димером **5** (табл. 2).

На уменьшение стерической напряженности в симметричном димере **5** указывает изменение величин констант спин-спинового взаимодействия (КССВ) за счет диэдральных углов. Например, наблюдается изменение величины КССВ между протонами  $\text{H}^2$  и  $\text{H}^3$  (6.0 Гц в отличие от 4.5 Гц в соединении **7**) и появляется расщепление с величиной 1.1 Гц между узловыми протонами  $\text{H}^2$  и  $\text{H}^3$  из-за отклонения от диэдрального угла  $90^\circ$  (для

**Таблица 1.** Данные ЯМР  $^1\text{H}$  и  $^{13}\text{C}$  спектров соединений **5–7** в растворе  $\text{CDCl}_3$

Лит. ссылка	Спектр ЯМР $^{13}\text{C}$			Спектр ЯМР $^1\text{H}$		
	соединения			соединения		
	<b>5</b>	<b>6</b>	<b>7</b>	<b>5</b>	<b>6</b>	<b>7</b>
–	106.80	96.54	99.80	5.05 с	5.44 д (4.5)	5.45 с
–	86.62	72.11	81.32	4.50 д (6.0)	4.44 т (4.5, 4.5)	4.29 д (5.5)
–	81.98	72.09	79.26	4.83 д.д (6.0, 1.1)	4.25 д.д (7.6, 4.5)	4.33 д (5.5)
–	87.75	69.65	77.55	4.29 т.д (1.6, 1.1)	4.47 д.т (9.1, 7.6)	4.70 д (3.8)
–	65.29	61.29	62.98	3.68 д.д (11.7, 1.6) 3.77 д.д (11.7, 1.6)	3.85 д.д (11.1, 9.1) 4.01 д.д (11.1, 7.6)	3.31 д (7.3) 3.43 д.д (7.3, 3.8)
[9]	111.94	110.89 [109.49]	112.16	–	–	–
[10]	26.48	26.14 [26.41]	25.92	1.47 с	1.55 с [1.60 (с)]	1.46 с
[11]	24.90	25.33 [25.07]	25.27	1.31 с	1.38 с [1.35 (с)]	1.29 с

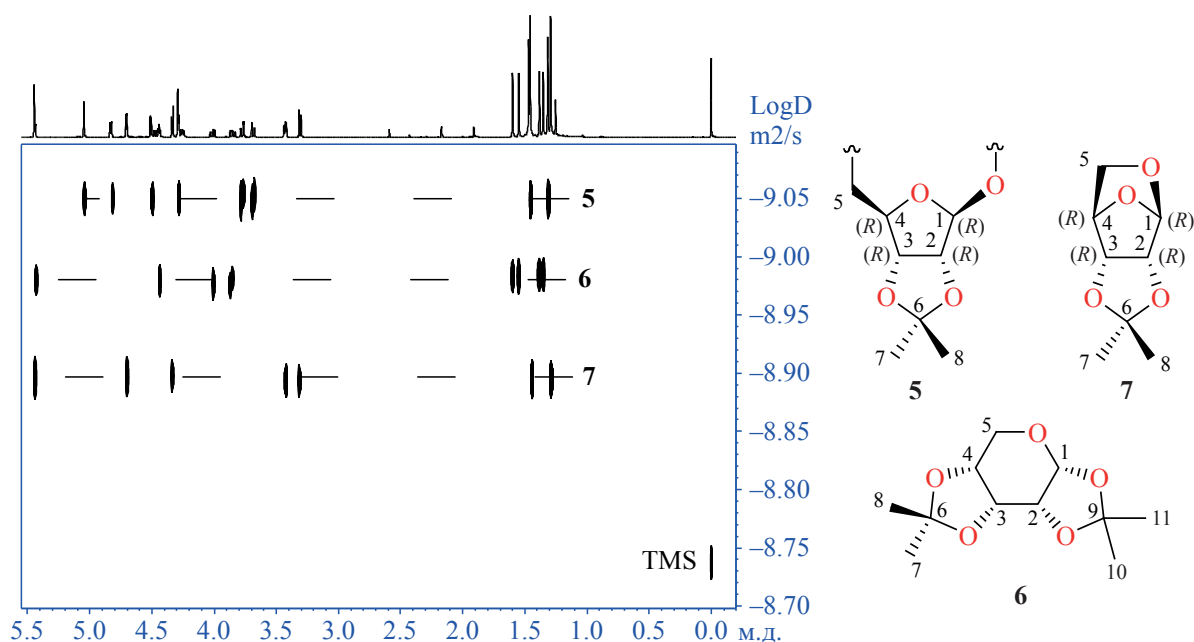
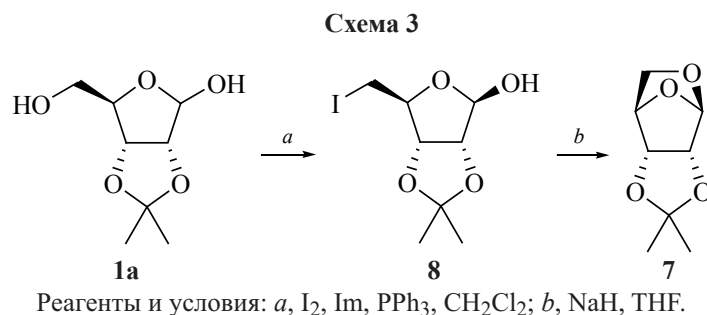


Рис. 1. Диффузионно-упорядоченный спектр DOSY на ядрах  $^1\text{H}$  смеси соединений **5–7** в растворе  $\text{CDCl}_3$

соединения **7**  $^3J_{2-3} \approx 0$  Гц). Также заметно изменяется значение геминальной КССВ протонов метиленовой группы  $\text{C}_5$ : 11.7 Гц для соединения **5** и 7.2 Гц для соединения **7**. В спектре NOESY димера **5**, наряду с пиками, отвечающими за взаимодействие протонов метильной группы  $\text{C}^8$  с  $\text{H}^2$  и  $\text{H}^3$ , появляются кросс-пики протонов геминального метила  $\text{C}^7$  с узловыми протонами  $\text{H}^1$  и  $\text{H}^4$ , что не наблюдалось для ангидропроизводного **7** (рис. 2).

Образование диацетонида **6** установлено по данным спектроскопии ЯМР  $^1\text{H}$  и  $^{13}\text{C}$  с использованием  $\{^1\text{H}, ^{13}\text{C}\}$  HSQC,  $\{^1\text{H}, ^{13}\text{C}\}$  HMBC и  $\{^1\text{H}, ^1\text{H}\}$  COSY,  $\{^1\text{H}, ^1\text{H}\}$  NOESY корреляционных спектров (рис. 3). Раскрытие ангидромостики  $\text{C}^1\text{--C}^4$  исходного ангидропроизводного **7** с последующей перегруппировкой и образованием диацетонида **6** с изопропилиденовыми защитными груп-

пами в положениях  $\text{C}^1\text{--C}^2$  и  $\text{C}^3\text{--C}^4$  подтверждается 2 наборами сигналов изопропилиденовых кеталей (табл. 1). В спектре  $\{^1\text{H}, ^{13}\text{C}\}$  HMBC наблюдается взаимодействие протона ацетального центра ( $\delta_{\text{H}} 5.44$  м.д.), а также протона метиновой группы ( $\delta_{\text{H}} 4.47$  м.д.), находящейся по соседству с метиленом  $\text{C}^5$ , с четвертичными кетальными углеродами при  $\delta_{\text{C}} 109.49$  и  $110.89$  м.д. соответственно. Для ацетального углерода наблюдаются HMBC кросс-пики с метиленовыми протонами ( $\delta_{\text{H}} 4.01$  и  $3.85$  м.д.) и метиновым протоном  $\text{H}^2$  при  $\delta_{\text{H}} 4.44$  м.д., положение которого подтверждается КССВ *цис*-изомера ( $^3J_{\text{HH}} 4.5$  Гц) с ацетальным протоном. Значения констант  $^3J_{\text{HH}}$  между метиновыми протонами  $\text{H}^2$  и  $\text{H}^3$  (4.5 Гц), а также  $\text{H}^3$  и  $\text{H}^4$  (7.6 Гц) указывает на *цис*-конфигурацию этих протонов. Стереохимия диацетонида **6** с  $\alpha$ -ориентацией обеих изопропилиденовых защитных групп также подтверждает-



**Таблица 2.** Данные спектров ЯМР  $^1\text{H}$  и  $^{13}\text{C}$  соединений **5** и **7** в растворе ацетона- $d_6$ 

Спектр ЯМР $^{13}\text{C}$		Спектр ЯМР $^1\text{H}$	
соединения		соединения	
<b>5</b>	<b>7</b>	<b>5</b>	<b>7</b>
107.6	100.45	4.97 с	5.32 с
87.52	82.21	4.47 д (6.0)	4.21 д (5.5)
82.93	80.13	4.79 д.д (6.0, 1.1)	4.41 д (5.5)
88.51	78.35	4.22 т.д (1.6, 1.1)	4.66 д (3.6)
65.85	63.45	3.68 д.д (11.7, 1.6) 3.71 д.д (11.7, 1.6)	3.29 д.д (7.2, 3.6) 3.32 д (7.2)
112.2	112.24	–	–
26.79	26.34	1.38 с	1.34 с
24.98	25.49	1.27 с	1.23 с

ся данными NOESY спектров. Так, спектр NOESY свидетельствует о том, что метильные протоны  $\text{H}^8$  ( $\delta_{\text{H}}$  1.38 м.д.) изопропилиденовой защитной группы при атомах  $\text{C}^3$ – $\text{C}^4$  взаимодействуют с протонами  $\text{H}^4$  и  $\text{H}^3$  ( $\delta_{\text{H}}$  4.47 и 4.25 м.д.), при атомах  $\text{C}^1$ – $\text{C}^2$  метильные протоны  $\text{H}^{11}$  ( $\delta_{\text{H}}$  1.35 м.д.) дают NOESY кросс-пик с метиновым протоном  $\text{H}^2$  ( $\delta_{\text{H}}$  4.44 м.д.), а метильные протоны  $\text{H}^{10}$  ( $\delta_{\text{H}}$  1.60 м.д.) взаимодействуют с одним из метиленовых протонов  $\text{H}_A^5$  ( $\delta_{\text{H}}$  3.85 м.д.).

Для отнесения сигналов соединения **6** из эксперимента с  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (схема 2) в смеси соединений **5–7** был зарегистрирован диффузионно-упорядоченный спектр DOSY на ядрах  $^1\text{H}$  (рис. 3). Наблюдаемые коэффициенты самодиффузии позволили разрешить трехкомпонентную смесь в диффузионной шкале и подтвердить отнесение сигналов, полученных по данным ЯМР  $^1\text{H}$  и корреляционным спектрам. Анализ коэффициентов самодиффузии показал, что наибольшей трансляционной подвижностью в растворе  $\text{CDCl}_3$  при  $T$  25°C с коэффициентом  $D = (1.3 \pm 0.1) \times 10^{-9} \text{ м}^2/\text{с}$  ожидаемо обладает анги-дропроизводное **7**. Для диацетонида **6** наблюдаемый коэффициент самодиффузии составил  $D = (1.0 \pm 0.1) \times 10^{-9} \text{ м}^2/\text{с}$ . В трехкомпонентной смеси наименьший коэффициент  $D = (8.7 \pm 0.1) \times 10^{-10} \text{ м}^2/\text{с}$  наблюдается для димерного производного **5**. С учетом близкой природы соединений **5–7** и общего характера сродства к растворителю наблю-

даемое изменение трансляционной подвижности находится в прямой зависимости от молекулярной массы соединений.

Выделенные сигналы соединений **5** и **7** (рис. 1) соответствовали таковым для индивидуальных соединений, а остающийся набор сигналов приписан к бис-ацетониду **6**. В результате в индивидуальном виде были выделены ацетонид **1a**, димер **5** и диацетонид **6** в виде смеси с соединением **7** в соотношении 1:0.7.

В корректности ЯМР-отнесения структур 1,5-ангидропроизводного **7** и димера **5** у нас не было сомнений, но масс-спектры этих соединений, снятых на приборе Schumadzu LCMS-2010EV, однозначно интерпретировать не удалось. В масс-спектре наблюдались молекулярные ионы с массой, превышающей в несколько раз массу мономерного соединения **5**. Кроме того, в спектрах соединения **5** от образца к образцу не было воспроизводимости. Очевидно, в спектрометре в условиях съемки протекают побочные радикальные процессы, приводящие к более устойчивым молекулярным ионам высокой массы. Например, в одном из спектров соединения **5** присутствовал основной ион  $m/z = 468$  Да, который формально может образовываться из его тримера  $m/z = 516$  Да в результате хелетропного выброса 3 атомов кислорода (схема 4).

В спектре также присутствуют пики с  $m/z$ : 419 Да [**9** –  $\text{H}-\text{CH}_2\text{O}-\text{H}_2\text{O}$ ] (40%), 392 (25%), 343

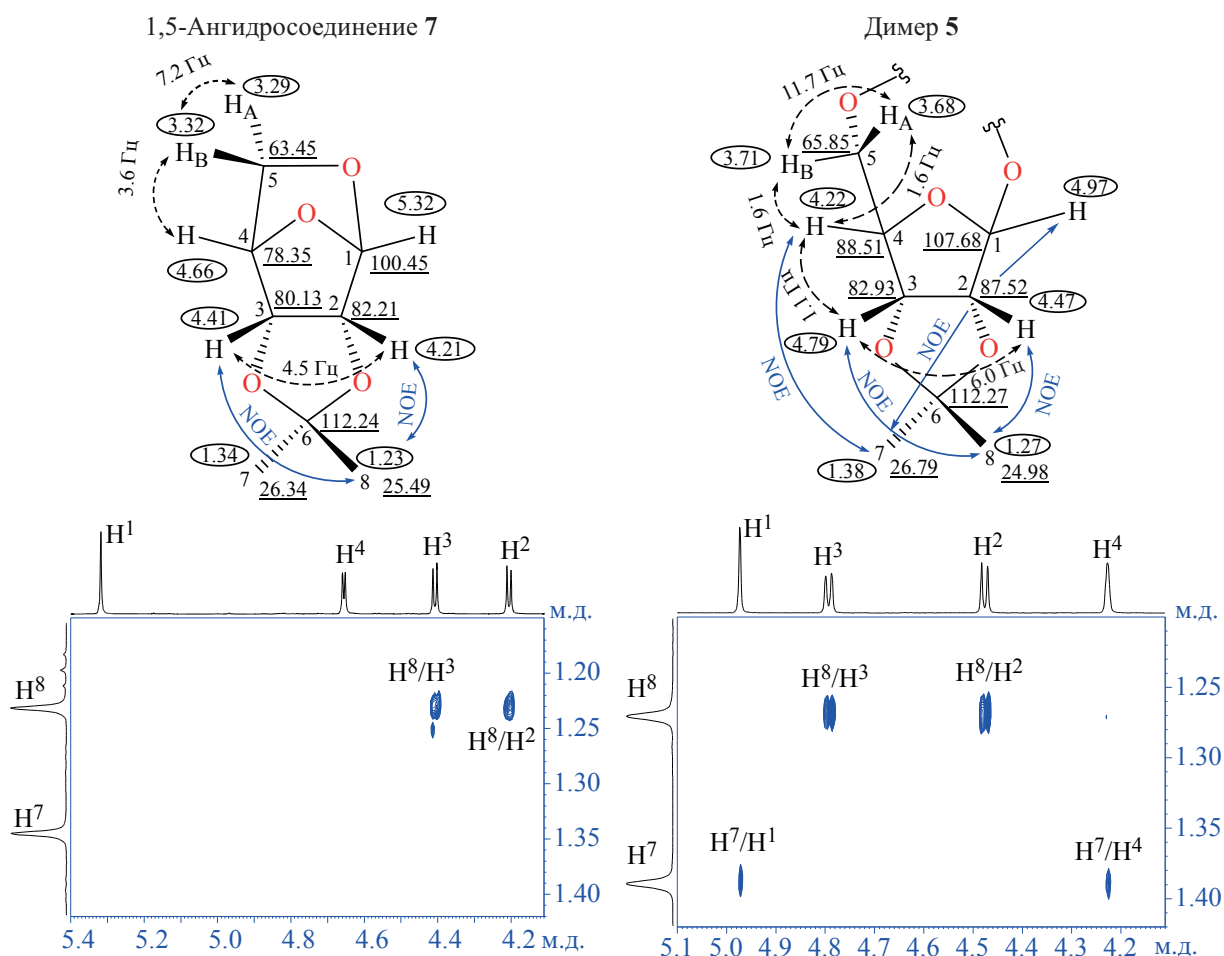


Рис. 2. Отнесение сигналов спектров ЯМР <sup>1</sup>H, <sup>13</sup>C и COSY и NOESY взаимодействий для ангидропроизводного **7** и димера **5** в растворе ацетона-d<sub>6</sub>

(20%) и 296 (35%). Последний ион с *m/z* 296 Да образуется в результате отщепления одного звена ацетонида и одного атома кислорода из тримера (схема 4).

Возможность образования более уплотненных структур в ходе съемки масс-спектров проверяли на примере смеси **5–7** на жидкостном хромато-масс-спектрометре LC/QTOF 6530C (Agilent) в

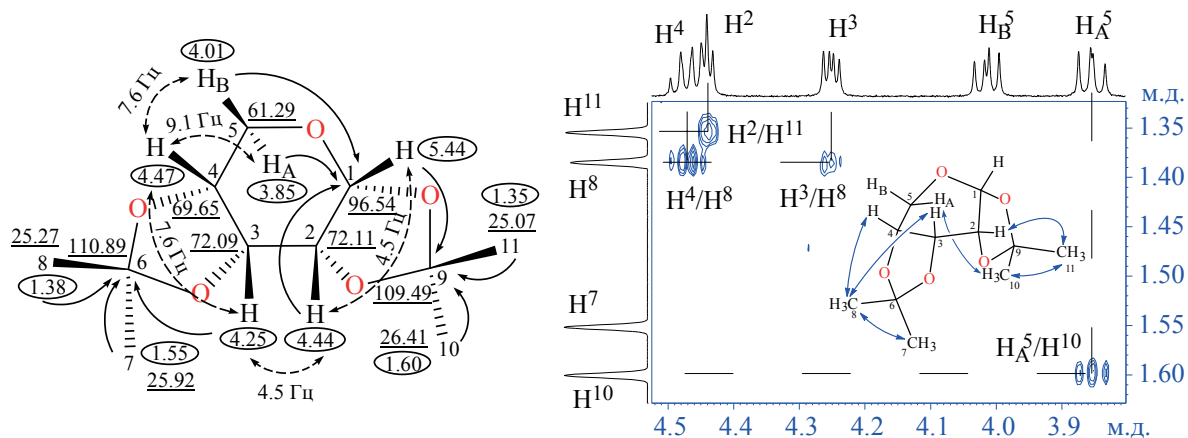
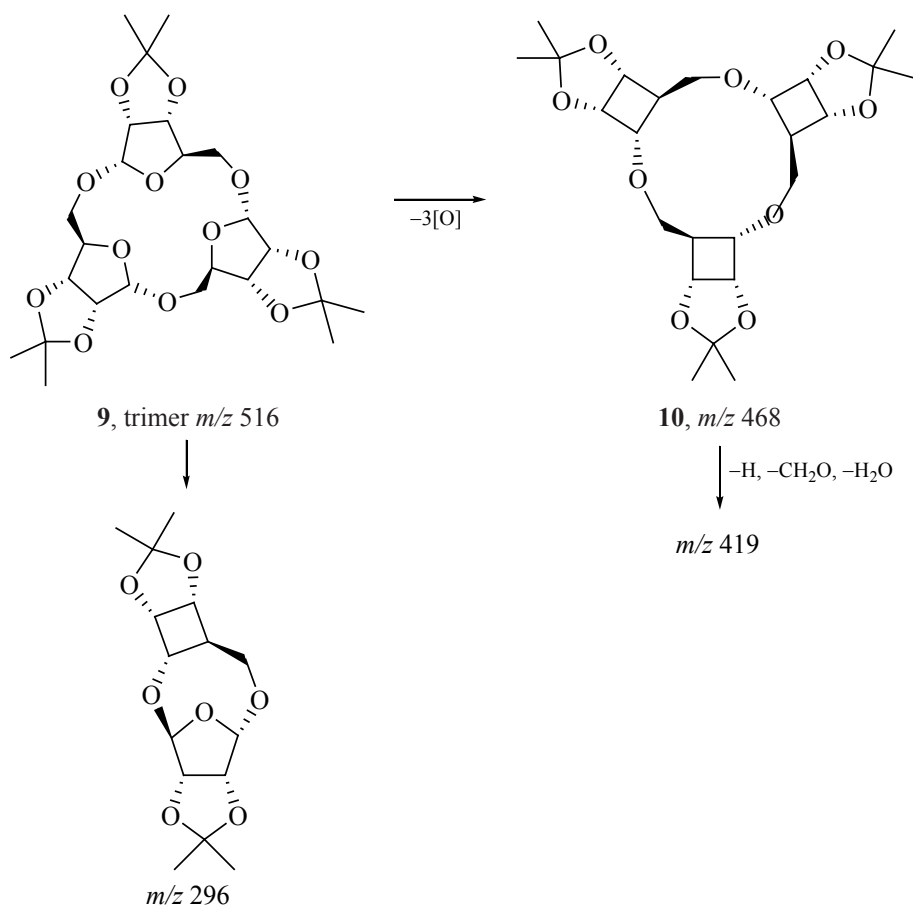


Рис. 3. Отнесение сигналов ЯМР <sup>1</sup>H, <sup>13</sup>C спектров и основные HMBC, COSY и NOESY взаимодействия для соединения **6**

Схема 4



условиях ионизации электрораспылением и хроматографического разделения. В результате были подтверждены не только структуры соединений **5–7**, но и наличие тримера **9** и тетрамера **10** (рис. 4).

В то же время для соединений **1b**, **2** и **8** – предшественников соединений **5** и **7** – были получены вполне ожидаемые результаты масс-спектров (схемы 5, 6).

В масс-спектре базисного ацетонида **1b** при химической ионизации фрагментация начинается с атаки  $H^+$ , электронообогащенного атома O силоксигруппы, при этом происходит отщепление  $[SiMe_2Bu]^+$  и образование диола **1a**. Последующее двойное протонирование кольцевого и аномерного атомов кислорода приводит к интермедиату **11**, претерпевающему фрагментацию с образованием продукта сужения цикла **12**, дегидратацией которого далее образуется циклобутен **13**.

Подобный для соединения **1b** распад наблюдается и для йодпроизводного **8**. В масс-спектре соединения **8** не регистрируются сигналы ангидродимера **14** ( $m/z$  582 Да), но из него в результате выброса [O] образуется блок с  $m/z$  566 Да. Другой канал распада включает образование осколочного иона с  $m/z$  284 Да, потеря воды дает циклобутен с  $m/z$  266 Да.

#### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

ИК спектры образцов получены на спектрометре IR Prestige-21 Shimadzu (Япония) в тонком слое. Спектры ЯМР  $^1H$  и  $^{13}C$  записаны на спектрометрах Bruker Avance-500 (Германия) с рабочими частотами 500.13 и 125.77 МГц соответственно, внутренний стандарт – ТМС. Масс-спектры получены на приборе LCMS-2010EV (Shimadzu, Япония) в условиях химической ионизации при атмосферном давлении (ХИАД) (шприцевой ввод образца в растворе ацетонитрила, элюент – ацетонитрил, скорость потока 0.1 мл/мин) в режиме

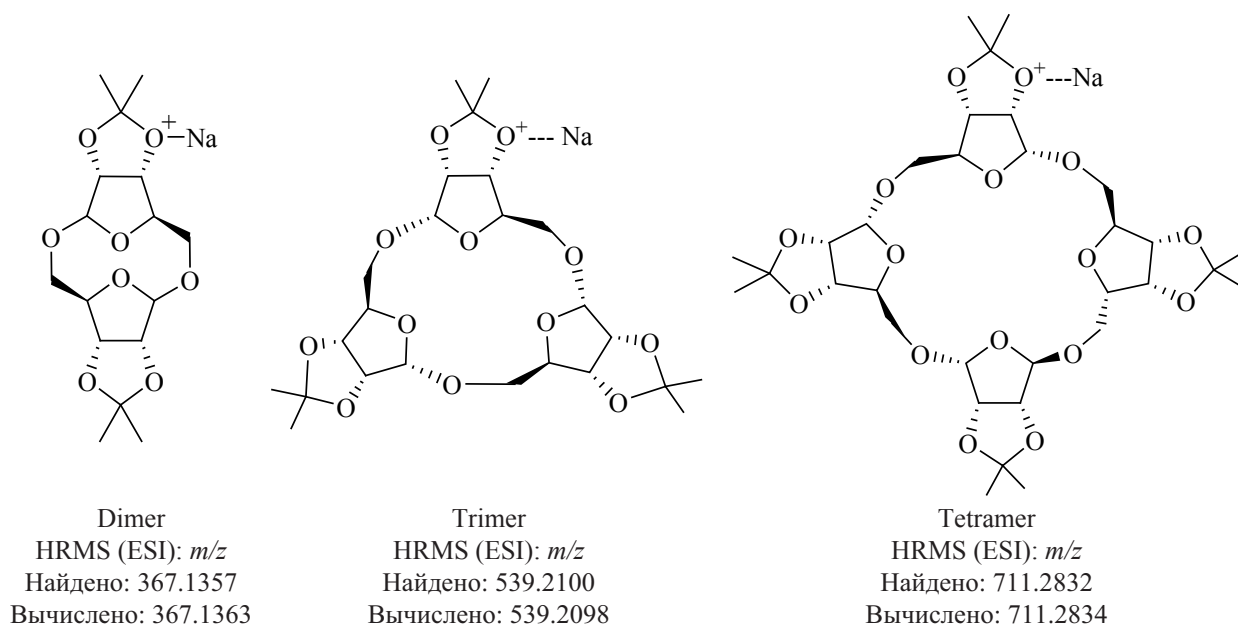
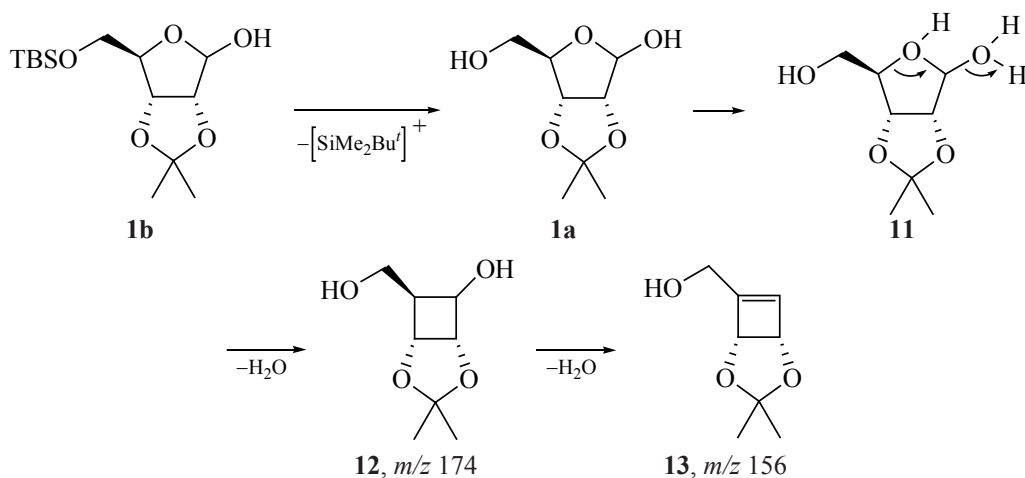


Рис. 4. Структура ионов  $[M + Na]^+$  соединения 5, тримера и тетрамера

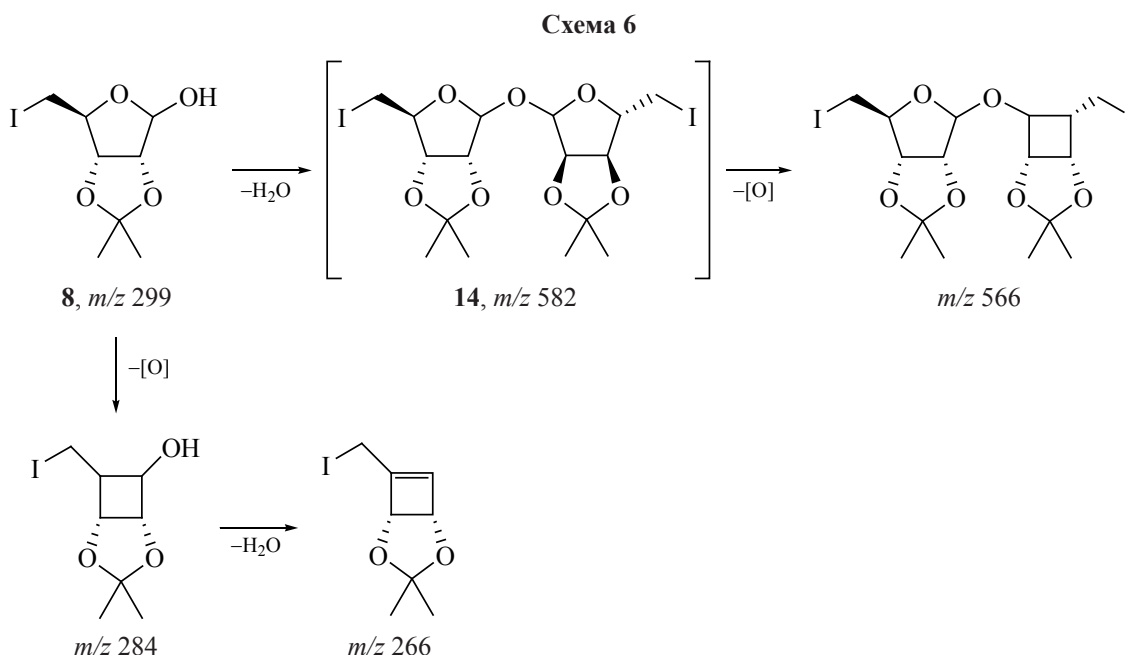
регистрации положительных и отрицательных ионов при потенциале капилляра 4.5 и  $-3.5$  кВ соответственно [температура капилляра интерфейса  $250^\circ\text{C}$ , температура нагревателя  $200^\circ\text{C}$ , температура испарителя  $230^\circ\text{C}$ , скорость потока распыляющего газа (азот) 1.5 л/мин], и на приборе LC/QTOF 6530 (Agilent) в условиях ионизации электрораспылением (ИЭР) и хроматографического разделения (элюент ацетонитрил и 0.1%-ная муравьиная кислота–вода и 0.1%-ная муравьиная кислота, скорость потока 0.25 мл/мин, хроматографическая колонка C18 Zorbax Extend-C18, 2.1 мм, 1.8 мкм) в режиме регистрации положительных и отрица-

тельных ионов при потенциале капилляра 4 кВ (скорость 10 л/мин, температура осушающего газа (азот)  $325^\circ\text{C}$ , давление распыляющего газа 4.2 атм). Данные элементного анализа синтезированных соединений получены на CHNS-анализаторе EURO EA-3000 (Италия). Углы вращения измерены на поляриметре Perkin Elmer 341 М (США). Ход реакций контролировали методом ТСХ на пластинках «Sorbfil» (Россия) с обнаружением веществ с помощью 10%-ного раствора анисового альдегида в этаноле с добавкой серной кислоты. Продукты реакции выделяли методом колоночной хроматографии на силикагеле (Silica-60, 0.04–0.063, 30–

#### Схема 5







60 г адсорбента на 1 г вещества). В работе использованы коммерчески доступные реагенты D-рибоза и растворители квалификации «ч», безводные растворители получали по стандартным методикам.

**5-O-[трет-Бутил(диметил)силил]-2,3-O-изопронилиден-β-D-рибофураноза (1b).** К охлажденному до 0°C раствору 1.0 г (5.2 ммоль) 2,3-O-изопронилиден-D-рибофуранозы (1a), 0.71 г (10.4 ммоль) имидазола в 10 мл безводного CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> при перемешивании на магнитной мешалке прибавляли 0.1 г 4-диметиламинопиридина и порциями 0.73 г (5.2 ммоль) TBSCl. Реакционную смесь перемешивали при комнатной температуре 6 ч, затем промывали последовательно водой, насыщенным раствором NaCl, сушили MgSO<sub>4</sub> и концентрировали в вакууме. После хроматографирования на колонке с SiO<sub>2</sub> получали 1.86 г (78%) соединения 1b, R<sub>f</sub> 0.22 (петролейный эфир–этилацетат, 9:1). ИК спектр, ν, см<sup>-1</sup>: 3396, 2981, 2954, 2935, 2884, 1472, 1383, 1257, 1074, 838, 779, 738. Спектр ЯМР <sup>1</sup>H (CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>), δ, м.д.: -0.14 с (3H, CH<sub>3</sub>Si), -0.17 с (3H, CH<sub>3</sub>Si), 0.78 с [9H, C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>], 1.17 с (3H, CH<sub>3</sub>), 1.46 с (3H, CH<sub>3</sub>), 3.25 д.д (1H, CH, J 2.6 и 10.8 Гц), 3.47 д.д (1H, CH, J 2.6, 10.8 Гц), 4.30 т (1H, C<sup>4</sup>H, J 2.6 Гц), 4.43 д (1H, OH, J 10.2 Гц), 4.60 д (1H, C<sup>3</sup>H, J 5.9 Гц), 4.68 д (1H, C<sup>2</sup>H, J 5.9 Гц), 5.62 д (1H, C<sup>1</sup>H, J 10.2 Гц). Спектр ЯМР <sup>13</sup>C (CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>), δ, м.д.: -6.09 (CH<sub>3</sub>), -5.91 (CH<sub>3</sub>),

17.95 (Si–C–CH<sub>3</sub>), 24.75 (CH<sub>3</sub>), 25.50 (Si–C–CH<sub>3</sub>), 26.45 (CH<sub>2</sub>), 64.67 (CH<sub>2</sub>O), 81.07 (C<sup>3</sup>), 86.99 (C<sup>2</sup>), 87.77 (C<sup>4</sup>), 103.77 (C<sup>1</sup>), 111.80 (C<sub>q</sub>-ацетонида). Масс-спектр (ХИАД, 200 эВ), m/z (I<sub>отн.</sub>, %): [M]<sup>+</sup> не наблюдается, [M+H–OTBS]<sup>+</sup> 174 (8), [M+H–H<sub>2</sub>O–OTBS]<sup>+</sup> 156 (100). Найдено, %: С 55.21; Н 9.25. С<sub>14</sub>H<sub>28</sub>O<sub>5</sub>Si. Вычислено, %: С 55.23; Н 9.27.

**5-O-[трет-Бутил(диметил)силил]-2,3-O-изопронилиден-1-O-(2,2,2-трихлорэтаноймидоил)-α,β-D-рибофураноза (2).** К раствору 0.43 г (1.4 ммоль) соединения 1b в 14 мл безводного CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> прибавляли 0.64 мл (6.3 ммоль) CCl<sub>3</sub>CN и несколько капель DBU, реакционную массу перемешивали при комнатной температуре 4 ч, затем раствор упаривали в вакууме. Полученный остаток очищали флеш-хроматографией на колонке с SiO<sub>2</sub> (петролейный эфир–этилацетат, 1:1, 1% Et<sub>3</sub>N). Выход 0.43 г (68%) смеси 2α:2β в соотношении 1:2.5 (ЯМР <sup>1</sup>H по интенсивности сигналов C<sup>1</sup>H). [α]<sub>D</sub><sup>20</sup> 74° (с 1, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>), R<sub>f</sub> 0.56 (петролейный эфир–этилацетат, 9:1). ИК спектр, ν, см<sup>-1</sup>: 3342, 2956, 2930, 2885, 1669, 1472, 1383, 1318, 1265, 1115, 1074, 970, 839, 740. Масс-спектр (ХИАД, 200 эВ), m/z (I<sub>отн.</sub>, %): [M]<sup>+</sup> не наблюдается, 156 (100) [M–OTBS–C<sub>2</sub>HCl<sub>3</sub>NO]<sup>-</sup>, 446 (100) [M–H]<sup>-</sup>. Найдено, %: С 42.80; Н 6.27; Cl 23.68; N 3.10. С<sub>16</sub>H<sub>28</sub>Cl<sub>3</sub>NO<sub>5</sub>Si. Вычислено, %: С 42.81; Н 6.29; Cl 23.70; N 3.12. Колоночной хроматографией на SiO<sub>2</sub> были выделены индивидуальные аномеры.

**$\beta$ -Аномер.** Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ),  $\delta$ , м.д.:  $-0.05$  с (3H,  $\text{CH}_3\text{Si}$ ),  $0.86$  т [9H,  $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ ],  $1.10$  с (3H,  $\text{CH}_3$ ),  $1.38$  с (3H,  $\text{CH}_3$ ),  $3.60$ – $3.70$  м (2H,  $\text{CH}_2\text{OSi}$ ),  $4.55$  д.д (1H,  $\text{C}^4\text{H}$ ,  $J$  5.1, 9.3 Гц),  $4.70$  д (1H,  $\text{C}^2\text{H}$ ,  $J$  5.5 Гц),  $4.80$  д (1H,  $\text{C}^3\text{H}$ ,  $J$  5.5 Гц),  $6.65$  с (1H,  $\text{C}^1\text{H}$ ),  $8.38$  с (1H, NH). Спектр ЯМР  $^{13}\text{C}$  ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ),  $\delta$ , м.д.:  $-5.57$  ( $\text{SiCH}_3$ ),  $-5.72$  ( $\text{SiCH}_3$ ),  $18.07$  ( $\text{Si}-\text{C}-\text{CH}_3$ ),  $24.69$  ( $\text{CH}_3$ ),  $25.65$  ( $\text{Si}-\text{C}-\text{CH}_3$ ),  $26.23$  ( $\text{CH}_3$ ),  $63.57$  ( $\text{CH}_2\text{O}$ ),  $81.86$  ( $\text{C}^3$ ),  $84.93$  ( $\text{C}^2$ ),  $88.66$  ( $\text{C}^4$ ),  $106.68$  ( $\text{C}^1$ ),  $112.62$  ( $\text{C}_q$ -ацетонида),  $91.50$  ( $\text{CCl}_3$ ),  $160.05$  ( $\text{C}=\text{NH}$ ).

**$\alpha$ -Аномер.** Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ),  $\delta$ , м.д.:  $0.5$  с (3H,  $\text{CH}_3\text{Si}$ ),  $0.90$  с [9H,  $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ ],  $1.35$  с (3H,  $\text{CH}_3$ ),  $1.53$  с (3H,  $\text{CH}_3$ ),  $3.75$  д.д (1H,  $J$  3.2, 12.0 Гц),  $3.95$  д.д (1H,  $\text{CH}_2\text{OSi}$ ,  $J$  1.8, 11.9 Гц),  $4.25$  м (1H,  $\text{C}^4\text{H}$ ),  $4.45$  д.д (1H,  $\text{C}^2\text{H}$ ,  $J$  5.1, 8.6 Гц),  $4.95$  д.д (1H,  $\text{C}^3\text{H}$ ,  $J$  4.2, 5.0 Гц),  $6.80$  д (1H,  $\text{C}^1\text{H}$ ,  $J$  4.0 Гц),  $8.45$  с (1H, NH). Спектр ЯМР  $^{13}\text{C}$  ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ),  $\delta$ , м.д.:  $-5.29$  и  $-5.40$  ( $\text{SiCH}_3$ ),  $18.44$  [ $\text{Si}-\text{C}-(\text{CH}_3)_3$ ],  $25.70$  [ $\text{Si}-\text{C}-(\text{CH}_3)_3$ ],  $26.68$  ( $\text{CH}_3$ ),  $27.09$  ( $\text{CH}_3$ ),  $61.34$  ( $\text{CH}_2\text{O}$ ),  $75.35$  ( $\text{C}^2$ ),  $78.93$  ( $\text{C}^3$ ),  $81.75$  ( $\text{C}^4$ ),  $104.88$  ( $\text{C}^1$ ),  $113.01$  ( $\text{C}_q$ -ацетонида),  $161.61$  ( $\text{C}=\text{NH}$ ).

**Превращения трихлорацетилимидата **2** в системе  $\text{TMSOTf}-\text{CF}_3\text{COOH}-\text{Me}_3\text{SiCN}$ .** К раствору  $0.073$  г ( $0.16$  ммоль) соединения **2** в  $3$  мл безводного  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  при  $-78^\circ\text{C}$  прибавляли  $0.0185$  г ( $0.16$  ммоль)  $\text{CF}_3\text{COOH}$ , через  $10$  мин после интенсивного перемешивания прибавляли  $0.0036$  г ( $0.016$  ммоль)  $\text{TMSOTf}$  и  $0.016$  г ( $0.16$  ммоль)  $(\text{CH}_3)_3\text{SiCN}$ . Реакционную массу перемешивали  $30$  мин при  $-78^\circ\text{C}$ , выдерживали  $2$  ч при комнатной температуре, прибавляли  $0.1$  экв  $\text{Et}_3\text{N}$ , раствор упаривали в вакууме. Полученный остаток очищали с помощью флеш-хроматографии на колонке с  $\text{SiO}_2$  (петролейный эфир–этилацетат, содержащий  $1\%$   $\text{Et}_3\text{N}$ ,  $1:1$ ). Получили  $0.012$  г (выход/конверсия, %:  $36/60$ ) димера **5** в виде белых кристаллов, т.пл.  $86$ – $87^\circ\text{C}$ ,  $[\alpha]_{\text{D}}^{20} -46^\circ$  ( $c$   $1.0$ ,  $\text{MeOH}$ ),  $R_f$   $0.57$  (петролейный эфир–этилацетат,  $7:3$ ), т.пл.  $86$ – $87^\circ\text{C}$  ( $97$ – $98^\circ\text{C}$  [ $11$ ]),  $[\alpha]_{\text{D}}^{20} -49^\circ$  ( $c$   $4.61$ ,  $\text{CH}_3\text{Cl}$ ).

**2,3:2',3'-Ди-*O*-изопропилиден- $\beta$ -рибофуранозы **1,5:1,5'**-диангидрид (**5**).** ИК спектр,  $\nu$ ,  $\text{cm}^{-1}$ :  $2990$ ,  $2932$ ,  $2870$ ,  $1380$ ,  $1212$ ,  $1134$ ,  $1100$ ,  $1037$ ,  $997$ ,  $872$ . Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ ,  $500$  МГц),  $\delta$ , м.д.:  $1.31$  с (3H,  $\text{C}^8\text{H}_3$ ),  $1.47$  с (3H,  $\text{C}^7\text{H}_3$ ),  $3.68$  д.д (1H,  $\text{CH}_{\text{A}-5}$ ,  $^2J$   $11.7$ ,  $^3J_{5\text{A}-4}$   $1.6$  Гц),  $3.77$  д.д (1H,  $\text{CH}_{\text{B}-5}$ ,  $^2J$   $11.7$ ,  $^3J_{5\text{B}-4}$   $1.6$  Гц),  $4.29$  т.д (1H,  $\text{C}^4\text{H}$ ,  $^3J$   $1.6$ ,  $^3J$   $1.1$  Гц),

$4.50$  д (1H,  $\text{C}^2\text{H}$ ,  $^3J$   $6.0$  Гц),  $4.83$  д.д (1H,  $\text{C}^3\text{H}$ ,  $^3J_{3-2}$   $6.0$ ,  $^3J_{3-4}$   $1.1$  Гц),  $5.05$  с (1H,  $\text{C}^1\text{H}$ ). Спектр ЯМР  $^{13}\text{C}$  ( $\text{CDCl}_3$ ,  $500$  МГц),  $\delta$ , м.д.:  $24.90$  ( $\text{C}^8$ ),  $26.48$  ( $\text{C}^7$ ),  $65.29$  ( $\text{C}^5$ ),  $81.98$  ( $\text{C}^3$ ),  $86.62$  ( $\text{C}^2$ ),  $87.75$  ( $\text{C}^4$ ),  $106.80$  ( $\text{C}^1$ ),  $111.94$  ( $\text{C}^6$ ). Масс-спектр (HRMS, ИЭР,  $200$  эВ),  $m/z$  ( $I_{\text{отн}}$ , %):  $367.1357$  [ $M + \text{Na}$ ] $^+$ .  $\text{C}_{16}\text{H}_{24}\text{O}_8$ . [ $M + \text{Na}$ ] $^+$   $367.1363$ .

**Ацетонирование *D*-рибозы. Катализ  $\text{H}_2\text{SO}_4$ .** К охлажденному до  $0^\circ\text{C}$  раствору  $1.09$  г ( $7.26$  ммоль) *D*-рибозы в  $30$  мл безводного ацетона по каплям прибавляли  $0.4$  мл ( $0.1$  экв) серной кислоты и перемешивали при комнатной температуре  $24$  ч, ход реакции контролировали с помощью ТСХ. По окончании реакции в реакционную смесь прибавляли  $1$  мл  $\text{Et}_3\text{N}$ , концентрировали в вакууме и хроматографировали на колонке с  $\text{SiO}_2$  (петролейный эфир–этилацетат,  $7:3$ ). Получили  $0.24$  г ( $19\%$ ) г димера **5**,  $0.66$  г ( $61\%$ ) ацетонида **1a** и  $0.13$  г ( $10\%$ ) смеси неполярных продуктов **6+7**.

**Катализ органическими кислотами *p*-TSA, CSA, PPTS.** *a.* К смеси  $2.02$  г ( $13.5$  ммоль) *D*-рибозы в  $60$  мл безводного ацетона прибавляли  $0.23$  г ( $1.35$  ммоль) *p*-TSA. Реакционную смесь перемешивали при комнатной температуре  $48$  ч. По окончании реакции (ТСХ) в реакционную смесь прибавляли  $1$  мл  $\text{Et}_3\text{N}$ , концентрировали и после хроматографирования на колонке на  $\text{SiO}_2$  (петролейный эфир–этилацетат,  $7:3$ ) получали  $1.48$  г ( $62\%$ ) ацетонида **1a**,  $0.046$  г ( $2.5\%$ ) димера **5** и смеси  $0.084$  г ( $7\%$ ) малополярных продуктов **6+7**.

*b.* По методике (*a*) из  $0.2$  г ( $1.33$  ммоль) *D*-рибозы в  $6$  мл безводного ацетона с  $0.03$  г ( $0.13$  ммоль) CSA получали  $0.11$  г ( $46\%$ ) ацетонида **1a**,  $0.002$  г ( $0.8\%$ ) димера **5** и  $0.015$  г ( $8.8\%$ ) смеси неполярных продуктов **6+7**.

*c.* По методике (*a*) из  $0.43$  г ( $2.8$  ммоль) *D*-рибозы в  $13$  мл безводного ацетона с  $0.072$  г ( $0.28$  ммоль) пиридиния *para*-толуолсульфоната при конверсии  $63\%$  *D*-рибозы получали  $0.24$  г ( $78\%$ ) ацетонида **1a** и  $0.007$  г ( $2.5\%$ ) ангидропроизводного **7**.

**1,2:3,4-Ди-*O*-изопропилиден- $\alpha$ -*D*-рибопираноза (**6**).** Спектральные данные получены для смеси соединений **6+7** методом ЯМР  $^1\text{H}$  (рис. 1 и 2). Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ ),  $\delta$ , м.д.:  $1.35$  с (3H,  $\text{C}^{11}\text{H}_3$ ),  $1.38$  с (3H,  $\text{C}^8\text{H}_3$ ),  $1.55$  с (3H,  $\text{C}^7\text{H}_3$ ),  $1.60$  с (3H,  $\text{C}^{10}\text{H}_3$ ),  $3.85$  д.д (1H,  $\text{C}^5\text{H}_{\text{A}}$ ,  $^2J$   $11.1$ ,  $^3J_{5\text{A}-4}$   $9.1$  Гц),

4.01 д.д (1H, C<sup>5</sup>H<sub>B</sub>, <sup>2</sup>J 11.1, <sup>3</sup>J<sub>5B-4</sub> 7.6 Гц), 4.25 д.д (1H, C<sup>3</sup>H, <sup>3</sup>J<sub>3-4</sub> 7.6, <sup>3</sup>J<sub>3-2</sub> 4.5 Гц), 4.44 т (1H, C<sup>2</sup>H, <sup>3</sup>J 4.5 Гц), 4.47 д.т (1H, C<sup>4</sup>H, <sup>3</sup>J 9.1, <sup>3</sup>J 7.6 Гц), 5.44 д (1H, C<sup>1</sup>H, <sup>3</sup>J<sub>1-2</sub> 4.5 Гц). Спектр ЯМР<sup>13</sup>C (CDCl<sub>3</sub>), δ, м.д.: 25.07 (C<sup>11</sup>), 26.41 (C<sup>10</sup>), 61.29 (C<sup>5</sup>), 69.65 (C<sup>4</sup>), 72.09 (C<sup>3</sup>), 72.11 (C<sup>2</sup>), 96.54 (C<sup>1</sup>), 109.49 (C<sup>9</sup>), 110.89 (C<sup>6</sup>).

**5-Дезокси-5-йод-2,3-О-изопропилиден-β-D-рибофураноза (8).** К перемешиваемой смеси 0.05 г (0.26 ммоль) ацетонида **1a**, 0.16 г (0.62 ммоль) Ph<sub>3</sub>P, 0.05 г (0.86 ммоль) имидазола в 5 мл безводного толуола при 80°C порциями прибавляли 0.125 г (0.49 ммоль) мелкокристаллического йода. Реакционную смесь перемешивали 3 ч, охлаждали до комнатной температуры, разбавляли этилацетатом (10 мл), промывали водой, сушили Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Упаривали раствор и очищали остаток колоночной хроматографией на SiO<sub>2</sub>. Выход 0.045 г (60%), маслообразное вещество. R<sub>f</sub> 0.36 (петролейный эфир–этилацетат, 7:3). ИК спектр, ν, см<sup>-1</sup>: 3430, 1069, 1078. Спектр ЯМР <sup>1</sup>H (ацетон-*d*<sub>6</sub>), δ, м.д.: 1.30 с (3H, Me), 1.40 с (3H, Me), 3.37 д.д (2H, CH<sub>2</sub>I, J 2.6, 7.3 Гц), 4.28 д.д (1H, C<sup>4</sup>H, J 7.5, 8.1 Гц), 4.51 д (1H, C<sup>2</sup>H, J 5.9 Гц), 4.82 д (1H, C<sup>3</sup>H, J 5.9 Гц), 5.39 д (1H, СОН, J 3.7 Гц), 5.42 д (1H, СН, J 3.7 Гц). Спектр ЯМР <sup>13</sup>C (ацетон-*d*<sub>6</sub>), δ, м.д.: 7.92 (CH<sub>2</sub>I), 24.19 (CH<sub>3</sub>), 25.89 (CH<sub>3</sub>), 83.55 (C<sup>3</sup>), 86.30 (C<sup>4</sup>), 87.20 (C<sup>2</sup>), 103.10 (C<sup>1</sup>). Найдено, %: С 29.13; Н 4.50. С<sub>8</sub>H<sub>13</sub>IO<sub>4</sub>. Вычислено, %: С 29.18; Н 4.55.

**1,5-Ангидро-2,3-О-изопропилиден-D-рибофураноза (7).** К перемешиваемой суспензии 0.01 г (0.42 ммоль) NaN в 3 мл сухого ТГФ прибавляли при 0°C по каплям раствор 0.1 г (0.35 ммоль) йодида **8**. Реакционную массу перемешивали при комнатной температуре в течение 30 мин, разлагали добавлением нескольких капель насыщенного водного раствора NH<sub>4</sub>Cl при -10°C, концентрировали и продукт реакции экстрагировали Et<sub>2</sub>O (3×10 мл). Объединенные органические экстракты промывали водой, насыщенным водным раствором NaCl, сушили MgSO<sub>4</sub> и концентрировали. Продукт очищали хроматографированием на колонке с силикагелем (петролейный эфир–этилацетат, 9:1–7:3). Выход 0.06 г (60%), белые кристаллы, т.пл. 60–61°C (60–61°C [12, 13]), [α]<sub>D</sub><sup>20</sup> -62.9° (с 0.088, MeOH)]. ИК спектр, ν, см<sup>-1</sup>: отсутствует полоса поглощения гидроксильной группы (3400

см<sup>-1</sup>). Спектр ЯМР <sup>1</sup>H (CDCl<sub>3</sub>), δ, м.д.: 1.46 с (3H, C<sup>7</sup>H<sub>3</sub>), 1.29 с (3H, C<sup>8</sup>H<sub>3</sub>), 3.31д (1H, C<sup>5</sup>H<sub>A</sub>, <sup>2</sup>J 7.3 Гц), 3.43 д.д (1H, C<sup>5</sup>H<sub>B</sub>, <sup>2</sup>J 7.3, <sup>3</sup>J<sub>5B-4</sub> 3.8 Гц), 4.29 д (1H, C<sup>2</sup>H, <sup>3</sup>J<sub>2-3</sub> 5.5 Гц), 4.33 д (1H, C<sup>3</sup>H, <sup>3</sup>J<sub>3-2</sub> 5.5 Гц), 4.70 д (1H, C<sup>4</sup>H, <sup>3</sup>J<sub>4-5B</sub> 3.8 Гц), 5.45 с (1H, C<sup>1</sup>H). Спектр ЯМР <sup>13</sup>C (CDCl<sub>3</sub>), δ, м.д.: 25.27 (CH<sub>3</sub>), 25.92 (CH<sub>3</sub>), 62.98 (CH<sub>2</sub>O), 77.55 (C<sup>4</sup>), 79.26 (C<sup>3</sup>), 81.32 (C<sup>2</sup>), 99.80 (C<sup>1</sup>), 112.16 (C<sup>6</sup>). Найдено, %: С 55.72; Н 6.98. С<sub>8</sub>H<sub>12</sub>O<sub>4</sub>. Вычислено, %: С 55.81; Н 7.02.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Катализируемые кислотами реакции ацетонирования D-рибозы, протекающие через карбокатионные интермедиаты типа **4**, указывают на образование побочных продуктов, снижающих выход и усложняющих очистку целевых соединений. В карбокатионных реакциях замещения при C<sup>1</sup> в соединении **2** и подобных структурах могут образовываться приведенные на схемах 1 и 2 соединения, тример и олигомерные продукты. Эти факторы следует учитывать при планировании реакций гликозилирования, в синтезах нуклеозидов и сходных ситуациях, тем более большинство упомянутых реакций за редкими исключениями протекают со средними выходами 50–70%.

## БЛАГОДАРНОСТИ

Анализы выполнены на оборудовании ЦКП «Химия» УФИХ РАН.

## ФОНДОВАЯ ПОДДЕРЖКА

Работа выполнена по теме 122031400261-4 государственного задания

## ИНФОРМАЦИЯ ОБ АВТОРАХ

Иванова Надежда Александровна, ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-3101-1285>

Шавалеева Гульназ Абдулхаевна, ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-1345-9139>

Мифтахов Мансур Сагарьярович, ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-0269-7484>

Лобов Александр Николаевич, ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-9223-508X>

Валиуллина Зулейха Рахимьяновна, ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-6868-4870>

Абдуллин Марат Фаритович, ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-9894-213X>

## КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Simeonov S.P., Nunes J.P.M., Guerra K., Kurteva V.B. *Chem. Rev.* **2016**, *116*, 5744–5893. doi 10.1021/cr500504w
2. Johnson C.R., Chen Y.F. *J. Org. Chem.* **1991**, *56*, 3344–3351. doi 10.1021/jo00010a031
3. Elhalem E., Comin M.J., Leitofuter J., Garcia-Linares G. *Tetrahedron Asymmetry.* **2005**, *16*, 425–431. doi 10.1016/j.tetasy.2004.11.069
4. Gallos J.K., Stathakis C.I., Kotoulas S.S., Koumbis E. *J. Org. Chem.* **2005**, *70*, 6884–6890. doi 10.1021/jo050987t
5. Li B., Wang H., Sun C., Lu S., Kang L., Jiang S. *Heterocycles.* **2021**, *102*, 1797–1802. doi 10.3987/COM-21-14499
6. Mydock L.K., Demchenko A.V. *Org. Biomol. Chem.* **2010**, *8*, 497–510. doi 10.1039/B916088D
7. Toshima K. *Carbohydr. Res.* **2006**, *341*, 1282–1297. doi 10.1016/j.carres.2006.03.012
8. Boons G-J. *Tetrahedron.* **1996**, *52*, 1095–1121. doi 10.1016/0040-4020(95)00897-7
9. Yang L., Qin Q., Ye X.-S. *Asian J. Org. Chem.* **2013**, *2*, 30–49. doi 10.1002/ajoc.201200136
10. Winkler T., Ernst B. *Helv. Chim. Acta.* **1988**, *71*, 120–123. doi 10.1002/hlca.19880710114
11. Vis E., Fletcher Jr. H.G. *J. Am. Chem. Soc.* **1957**, *79*, 1182–1185. doi 10.1021/ja01562a040
12. Hughes N.A., Speakman P.R.H. *Carbohydr. Res.* **1965**, *1*, 176–175. doi 10.1016/S0008-6215(00)80921-0
13. Fleetwood A., Hughes N.A. *Carbohydr. Res.* **1999**, *317*, 204–209. doi 10.1016/S0008-6215(99)00064-6

## About Acid Catalysed Acetonation Reactions of D-Ribose

Z. R. Valiullina, N. A. Ivanova, G. A. Shavaleeva\*, N. P. Akhmetdinova, A. N. Lobov, M. F. Abdullin, and M. S. Miftakhov

Ufa Institute of Chemistry UFRC RAS, prosp. Oktyabrya, 69, Ufa, 450054 Russia

\*e-mail: gushavaleeva@mail.ru

Received April 8, 2022; revised October 19, 2022; accepted April 24, 2022

For comparative identification of side products of the cyanation reaction of the imidate donor with trimethylsilyl cyanide, the main compounds formed in the acetonation reactions of D-ribose catalyzed by H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, *p*-TSA, CSA, and PPTS were synthesized and characterized. The structures of the latter were correctly refined by spectral methods using 2D technologies and high-resolution mass spectrometry.

**Keywords:** D-ribose, 2,3-O-isopropylidene-D-ribofuranose, dimer and anhydride of 2,3-O-isopropylidene- $\alpha$ -D-ribofuranose, 1,2:3,4-di-O-isopropylidene- $\alpha$ -D-ribopyranose, NMR and mass spectra