

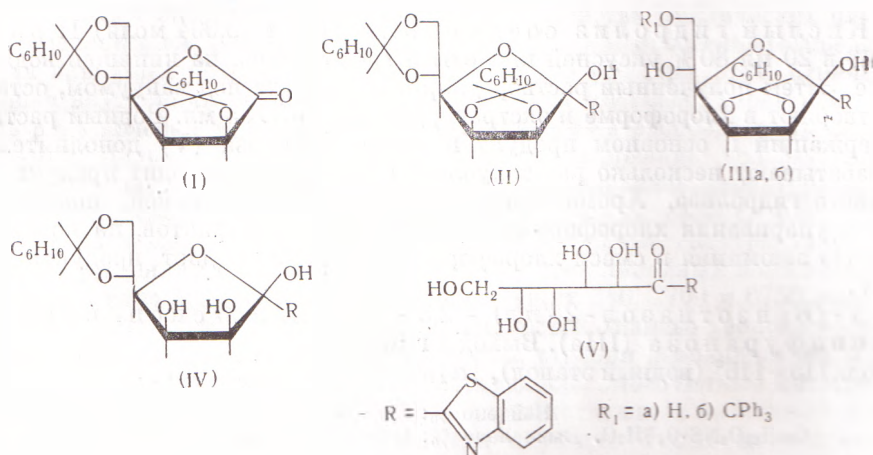
УДК 547.455.668

ХИМИЯ

Член-корреспондент АН СССР Ю. А. ЖДАНОВ, В. Г. АЛЕКСЕЕВА, В. Н. ФОМИНА

С-ГЛИКОЗИЛИРОВАНИЕ БЕНЗОТИАЗОЛА

Взаимодействие ацеталированных альдонолактонов с металлоорганическими соединениями урацила ранее использовалось⁽¹⁾ в одном из вариантов синтеза псевдоуридина. Мы изучили аналогичное взаимодействие 2,3 : 5,6-ди-О-циклогексилиден-*D*-маннолактона (I)⁽²⁾ с бензотиазол-2-ил-литием.



Анализ состава реакционной смеси с помощью т.с.х. на окиси алюминия в хлороформе показал отсутствие исходного лактона I и наличие лишь одного нового соединения II с R , 0,3, структура которого вытекает из следующих данных. У.-ф. спектр соединения II (λ_{max} 253 мμ (ϵ 7800), 285 (ϵ 1720) и 295 (ϵ 1300)) сходен с у.-ф. спектром бензотиазола (λ_{max} 253 мμ (ϵ 9000), 288 (ϵ 3000) и 296 (ϵ 2500)), что указывает на наличие в нем бензотиазольного фрагмента. И.-к. спектр 0,005 *M* раствора этого соединения в CCl_4 обнаруживает присутствие связанного гидроксила при ν_{max} 3490 и 3580 cm^{-1} (плечо), обусловленное образованием водородной связи между гидроксильной группой и гетероатомами бензотиазольного фрагмента. В спектре п.м.р. производного II наблюдается двадцатипротонный синглет при σ 1,46 м.д., соответствующий двум циклогексилиденовым защита́м и ароматический четырехпротонный мультиплет при δ 7,18 м.д.

Снятие защитных группировок в соединении II проводилось при нагревании его в 80% уксусной кислоте при 100° в течение 3 час. При хроматографическом разделении конечной реакционной смеси наряду с исходным соединением II и продуктом полного гидролиза V, были выделены соединения IIIa и IV. Производное IIIa далее тритилировалось с образованием соответствующего тритилата IIIб, что указывает на наличие в исходном соединении IIIa первичноспиртовой группы. Фуранозная структура соединений IIIa и IIIб подтверждалась наличием в и.-к. спектре тритилата IIIб поглощения свободного гидроксила при C_5 (ν_{max} 3620 cm^{-1}), что возможно лишь в случае его свободного вращения, неосуществимого для пиранозной формы соединения IIIб.

Второй продукт (IV) частичного гидролиза соединения II тритилированию не подвергается, что служит подтверждением его структуры. Образование такого продукта представляет интересный факт, поскольку обще-

признано, что при указанных условиях гидролиза в ацетилованных производных моносахаридов прежде всего снимаются концевые ацетальные защиты. Указанная аномалия, вероятно, обусловлена тем, что циклогексанон, образующийся в ходе гидролиза, не удаляется из реакционной смеси, приводя к установлению равновесия между соединениями II, IIIa и IV, V. В литературе описан единственный аналогичный пример ⁽³⁾.

1 - (Бензотиазол-2-ил) - 2,3 : 5,6 - ди-О-циклогексиден-*D*-маннофураноза (II). Металлирование бензотиазола проводилось ⁽⁴⁾ бутиллитием в эфире при -78°. К полученному этим путем бензотиазол-2-ил-литу прикапывалось эквимольное количество лактона (I) в эфире. Из реакционной смеси продукт конденсации II выделен с выходом 95%. Т. пл. 144—145° (этанол), $[\alpha]_D^{23} + 58^\circ$ ($C = 2,5$; CCl_4).

Найдено %: C 63,40; H 7,00; N 3,24; S 7,19
C₂₅H₃₁O₆NS. Вычислено %: C 63,49; H 6,55; N 2,96; S 6,76

Кислый гидролиз соединения II. 2 г (0,004 моля) II растворяют в 20 мл 80% уксусной кислоты и греют 3 часа на кипящей водяной бане. Затем полученный раствор упаривают досуха под вакуумом, остаток растворяют в хлороформе и экстрагируют водой 3 × 3 мл. Водный раствор, содержащий в основном продукт полного гидролиза (V) дополнительно обрабатывают несколько раз толуолом, в который переходит продукт частичного гидролиза. Хроматографическое разделение смеси, полученной после упаривания хлороформных и толуольных экстрактов, на колонке с окисью алюминия в смеси хлороформ — этанол 19 : 1 дает продукты IIIa и IV.

1 - (Бензотиазол-2-ил) - 2,3 - О-циклогексиден-*D*-маннофураноза (IIIa). Выход 1 г (62,5%). Т. пл. 115—116° (водный этанол), $[\alpha]_D^{23} + 16^\circ$ ($C = 2,5$; CCl_4).

Найдено %: C 57,46; H 6,02; N 3,54; S 8,02
C₁₉H₂₃O₆NS · 0,5H₂O. Вычислено %: C 56,71; H 5,94; N 3,68; S 7,96

1 - (Бензотиазол-2-ил) - 2,3 - О-циклогексиден-6-О-тритил-*D*-маннофураноза (IIIb). Из 0,2 г (0,0005 мол.) IIIa в пиридине с тритилхлоридом получают после хроматографирования на кремниевой кислоте в хлороформе 0,2 г (66,6%) сиропообразного продукта с R_f 0,35 $[\alpha]_D^{20} + 18^\circ$ ($C = 2,1$; CCl_4).

Найдено %: C 71,39; H 6,14; N 2,85; S 5,61
C₃₈H₃₇O₆NS. Вычислено %: C 71,81; H 5,83; N 2,21; S 5,02

1 - (Бензотиазол-2-ил) - 5,6 - О-циклогексиден-*D*-маннофураноза (IV). Выход 0,1 г (6,3%) R_f 0,75. (Окись алюминия, $CHCl_3$ — EtCN 19 : 1.) Сироп $[\alpha]_D^{20} + 21^\circ$ ($C = 2$; CCl_4).

Найдено %: C 56,32; H 6,41; N 3,35; S 7,25
C₁₉H₂₃O₆NS · 0,5H₂O. Вычислено %: C 56,71; H 5,94; N 3,68; S 7,96

1 - (Бензотиазол-2-ил) - *D*-манногексоза (V). Водный раствор, полученный при обработке гидролизата, упаривают под вакуумом и получают 0,65 г (50%) продукта, который после осветления активированным углем представляет собой бесцветный сироп с $[\alpha]_D^{20} + 12^\circ$ ($C = 1,8$, вода)

Найдено %: C 49,16; H 5,62; N 4,93; S 8,87
C₁₃H₁₅O₆NS. Вычислено %: C 49,84; H 6,84; N 4,47; S 10,23

Ростовский государственный
университет

Поступило
15 III 1973

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ W. Asban, S. G. Binkley, J. Org. Chem., **33**, 140 (1968). ² Ю. А. Жданов, Ю. Е. Алексеев, Х. А. Курданов, ЖОХ, **42**, 2776 (1972). ³ Ю. А. Жданов, Ю. Е. Алексеев, Г. Н. Дорофеев, ЖОХ, **37**, 98 (1967). ⁴ H. Gilman, J. A. Veal, J. Am. Chem. Soc., **71**, 2328 (1949).