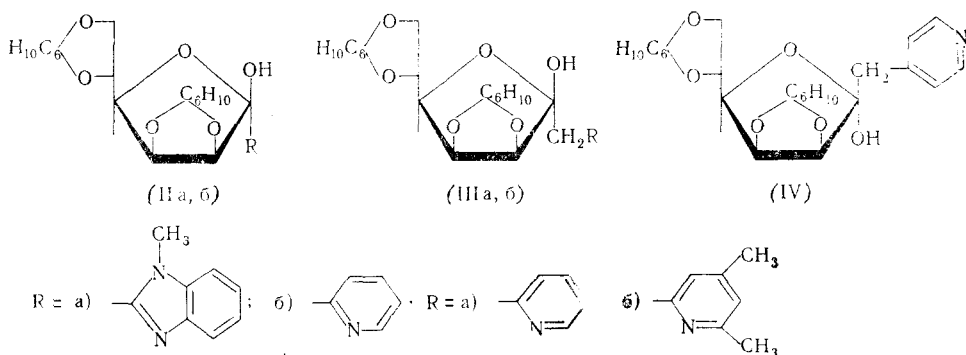


Член-корреспондент АН СССР Ю. А. ЖДАНОВ,  
В. Г. АЛЕКСЕЕВА, В. Н. ФОМИНА

**КОНДЕНСАЦИЯ 2,3 : 5,6-ДИ-О-ЦИКЛОГЕКСИЛИДЕН-  
D-МАННОЛАКТОНА С НЕКОТОРЫМИ  
ГЕТЕРОЦИКЛИЧЕСКИМИ КАРБАНИОНАМИ**

Взаимодействие металлоорганических производных гетероциклов с карбонильными формами углеводов — удобный метод введения гетероциклического остатка в молекулу моносахарида (<sup>1</sup>). Как нами показано ранее (<sup>2, 3</sup>), доступным исходным соединением для подобных реакций является 2,3 : 5,6-ди-О-циклогексалиден-D-маннолактон (I) (<sup>4</sup>). Продолжая начатые исследования, мы изучили конденсацию N-метилбензимидазолилнатрия и литиевых производных  $\alpha$ -пиридина,  $\alpha$ ,  $\gamma$ -пиколина, 2,4,6-коллиндина с лактоном (I).



Как показал анализ реакционных смесей методом т.с.х. на окиси алюминия в хлороформе, конденсация во всех случаях протекает однозначно и с высоким выходом. Исходя из данных и.-к., у.-ф. и спектроскопии п.м.р., излагаемых ниже, для бензимидазольного и пиридинового производных нами предложена структура C-гетерилзамещенных альдоз (IIa, б), а для остальных гетероциклических производных (IIIa, б) и (IV) — 1-дезокситоз.

Все синтезированные соединения наряду с гетероциклическим остатком (данные у.-ф. спектроскопии) содержат полуацетальный гидроксил, который проявляется в и.-к. спектрах 0,005 M растворов этих продуктов в CCl<sub>4</sub> в виде полосы поглощения при 3600—3220 см<sup>-1</sup>. Из данных, приведенных в табл. 1, следует, что только для соединения IV наблюдается свободное гидроксильное поглощение. В остальных случаях оно смещено в длинноволновую область, что свидетельствует о наличии внутримолекулярной водородной связи между полуацетальным гидроксильным и гетероциклическим азотом. Причем величина этого смещения зависит от основности гетероциклического остатка.

Дальнейшее доказательство структуры полученных соединений сводится в основном к определению конфигурации вновь образующегося аномерного центра. Для дезокситоз IIIa, б и IV эта задача значительно облегчена наличием метиленовой группы, протоны которой диастереотопны. Теоретически они должны давать АВ-квартет в спектре п.м.р. (<sup>5</sup>). На практике

же подобная ситуация наблюдается только при наличии затрудненного вращения этих протонов. В остальных случаях они резонируют в виде синглета. Из всех синтезированных нами дезоксикетоз только для IV в спектре п.м.р. наблюдался квартет метиленовых протонов, появление которого может быть объяснено затрудненным вращением, обусловленным 2,3-О-циклогексиденовой защитой. Этот факт, а также приведенные данные и.к. спектроскопии свидетельствуют о том, что соединение IV является  $\alpha$ -аномером. Поскольку в спектрах п.м.р. соединений IIIa, б метиленовые протоны резонируют в виде синглета, а их и.к. спектры не содержат свободного гидроксильного поглощения, то для дезоксикетоз IIIa, б наиболее вероятно  $\beta$ -конфигурация аномерного центра.

Таблица 1

Соединение	IIa	IIб	IIIa	IIIб	IV
$\nu_{OH}, \text{см}^{-1}$	3500	3400	3290	3220	3600
$\Delta\nu, \text{см}^{-1}$	100	200	310	380	0

Для С-замещенных альдоз IIa, б, не имеющих метиленовой группы, определение аномерной конфигурации основывается только на данных и.к. спектроскопии (см. табл. 1). Эти соединения, вероятнее всего, существуют в виде  $\beta$ -аномера, так как в и.к. спектрах их 0,005 M растворов в  $\text{CCl}_4$  имеется только полностью связанное гидроксильное поглощение и отсутствует частично свободное гидроксильное поглощение, которое непременно бы наблюдалось для соединений с  $\beta$ -аномерной конфигурацией.

И.к. спектры сняты на приборе UR-10 в растворе  $\text{CCl}_4$ , у.ф. спектры — на приборе «Specord» в метаноле, спектры п.м.р. — на приборе «Tesla BS487C». Величины удельного вращения получены на приборе «Jasco-J-20» в хлороформе.

1-С-(N-метилбензимидазол-2-ил)-2,3 : 5,6-ди-О-циклогексиден- $\beta$ -D-маннофураноза (IIa). К 0,7 г порошкообразного натрия в сухом толуоле при 30–35° в инертной атмосфере прикапывают 1,63 г хлорбензола в 5 мл толуола. Через час к полученному фенолнатрию при –15° добавляют 1,4 г N-метилбензимидазола в 3 мл толуола. Выдерживают 40–50 мин., прикапывают толуольный раствор 2 г лактона (I) и оставляют на ночь при комнатной температуре. Затем реакционную смесь осторожно обрабатывают водой, толуольный слой отделяют, промывают водой и сушат над сульфатом натрия. Растворитель упаривают, а остаток хроматографируют на колонке с окисью алюминия. Выход после очистки 80,8%; кристаллы; т. пл. 70–72°;  $[\alpha]_D^{18} + 40,6^\circ$  ( $c = 1,67$ ).

Найдено %: С 65,06; Н 7,24; N 5,73  
 $\text{C}_{26}\text{H}_{34}\text{N}_2\text{O}_6 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$  Вычислено %: С 65,10; Н 7,30; N 5,92

1-С-(пирид-2-ил)-2,3 : 5,6-ди-О-циклогексиден- $\beta$ -D-маннофураноза (IIб). К бутиллитию, полученному из 0,4 г лития и 3 мл бутилбромиде при охлаждении до –40°, прикапывают 5 г 2-бромпиридина в сухом эфире. Смесь перемешивают 15 мин., затем при –70° прибавляют раствор 2 г лактона (I) в эфире и оставляют на ночь. Последующая обработка включает операции, описанные выше для продукта IIa. Выход — 82%;  $[\alpha]_D^{18} + 18^\circ$  ( $c = 1$ )

Найдено %: С 66,34; Н 7,78; N 3,60  
 $\text{C}_{23}\text{H}_{31}\text{NO}_6$  Вычислено %: С 66,18; Н 7,43; N 3,36

1-С-(пирид-2-ил)-4-дезоксид-3,4 : 6,7-ди-О-циклогексиден- $\beta$ -D-манногептулофураноза (IIIa). К эфирному раствору феноллития, полученного из 0,6 г лития и 4,7 г бромбензола при комнатной температуре прикапывают раствор 4,2 г  $\alpha$ -пиколина в абсолютном эфире. Реакционную смесь выдерживают 1 час, охлаждают до –15° и добавляют раст-

вор 5,1 г I и оставляют на ночь. Затем обрабатывают, как описано выше. Выход 60%;  $[\alpha]_D^{20} - 23,5^\circ$  ( $c=3,4$ ).

Найдено %: С 67,64; Н 7,68; N 3,22  
C<sub>24</sub>H<sub>33</sub>NO<sub>6</sub> Вычислено %: С 66,82; Н 7,66; N 3,30

1-С-(4,6-диметилпирид-2-ил)-1-дезоксигалактозилиден-β-D-манногептулофураноза (IIIб). По методике, описанной для соединения IIIа, из 0,4 г лития, 5 г бромбензола, 6 г 2,4,6-коллидина и 2 г лактона (I) получают желаемый продукт с выходом 78%;  $[\alpha]_D^{18} - 10,38^\circ$  ( $c=1,23$ ).

Найдено %: С 67,27; Н 8,37; N 2,80  
C<sub>26</sub>H<sub>37</sub>NO<sub>6</sub>. Вычислено %: С 67,95; Н 8,06; N 3,05

1-С-(пирид-4-ил)-1-дезоксигалактилидена-α-D-манногептулофураноза (IV). Эфирный раствор 3 г γ-пиколина прикапывают при комнатной температуре к раствору метиллития в эфире, полученному при 0,45 г лития, 2 мл метилиодида. Через час прибавляют 2 г лактона (I) и оставляют на ночь. После обычной обработки получают соединение IV с выходом 76%;  $[\alpha]_D^{20} + 9,3^\circ$  ( $c=3,2$ ).

Найдено %: С 66,30; Н 7,96; N 2,91  
C<sub>24</sub>H<sub>33</sub>NO<sub>6</sub>. Вычислено %: С 66,82; Н 7,66; N 3,30

Ростовский-на-Дону  
государственный университет

Поступило  
1 IV 1974

Научно-исследовательский институт  
физической и органической химии

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

<sup>1</sup> H. Elkhadem, Adv. in Carb. Chem. Biochem., v. 25, 351 (1970). <sup>2</sup> Ю. А. Жданов, В. Г. Алексеева, В. Н. Фомина, ДАН, т. 212, 99 (1973). <sup>3</sup> Ю. А. Жданов, В. Г. Алексеева, В. Н. Фомина, Тез. I Всесоюз. конфер. по химии гетероциклических соединений, М., 1973, стр. 36. <sup>4</sup> Ю. А. Жданов, Ю. Е. Алексеев, Х. А. Курданов, ЖОХ, т. 42, 2776 (1972). <sup>5</sup> Избранные проблемы стереохимии, М., 1970, стр. 27.