

СИНТЕЗ АЦЕТИЛИРОВАННЫХ ГЛИКОПИРАНОЗИЛИЗОТИОЦИАНАТОВ

Рахматуллаев Изатулла

Ферганский медицинский институт общественного здоровья. Доцент

rizat1948@mail.ru

Аннотация: Разработан способ получения гликопиранозилизотиоцианатов взаимодействием соответствующих ацетобромсахаров с роданидом калия в условиях межфазного катализа с применением в качестве каталитических агентов четвертичных аммониевых солей и краун-эфиров. Как показали спектроскопические исследования, в условиях межфазного катализа перегруппировка тиоцианата в изотиоцианат протекает значительно быстрее, чем в ранее описанных методах синтеза гликопиранозилизотиоцианатов.

Ключевые слова: гликозилизо(тио)цианаты, углеводы, роданит серебра, роданид калия, краун эфиры, бензол.

В ряду гетерокумуленов важное место занимают гликозилизо(тио)цианаты производные углеводов с кумуленовой функцией при первом углеводном атоме C_1 углеводного кольца, используемые в синтезе разнообразных азотсодержащих производных углеводов, в особенности гетероциклических структур [1]. В медико-биологическом плане перспективно применение гликозилизо(тио)цианатов в качестве реагентов для включения углеводных остатков в структуру биологически активных молекул, природных биополимеров и их синтетических аналогов[2,3].

Классический способ получения ацетилованных гликопиранозилизотиоцианатов, основанный на взаимодействии гликозилгалогенидов с роданидом серебра, имеет ряд существенных недостатков, в числе которых неkomмерчестность и нестабильность роданида серебра по сравнению с роданидами аммония и калия [4]. Использование в качестве нуклеофильного агента роданидов калия и аммония в

отсутствие межфазного катализа не дает удовлетворительных выходов ацетилгликозилотиоцианатов [5].

В настоящей работе нами предложен метод получения гликозилотиоцианатов в двухфазной каталитической систем типа «жидкость-жидкость» и «жидкость-твердое» в присутствии краун эфиров 18-К-6 и дибензо-18-К-6.

Мы проводили реакцию ацетобромглюкозы в бензоле, насыщенном водном раствором роданида калия в присутствии краун эфиров 18-К-6 или дибензо-18-К-6 в количестве 1-5 моль%.

Контроль реакции при помощи ТСХ показал, что через 3 часа кипячения реакционной смеси исходных гликозилбромид исчезает и появляется новое вещество, соответствующее гликозилотиоцианату. Его строение подтверждено спектрами ПМР и ИК, а также сопоставлением с известным образцом.

По видимому, реакция протекает через стадию образования соответствующего тиоцианата, который в присутствии катализатора протекает быструю изомеризацию в изотиоцианат. Это подтверждается данным ИК-спектров продукта, выделенного через 2 часа реакции.

Таким образом, в результате исследований нами разработан новый препаративный способ получения углеводсодержащих изотиоцианатов, используя различные методы межфазного катализа.

Экспериментальная часть

К раствору 0,411 г. (1 ммоль) ацетобромглюкозы в 15 мл бензола добавляют 0,29 г. (3 ммоль) роданида калия и (0,05 ммоль) краун-эфир (5 мольных процентов от веса исходного бромида). Реакционную смесь нагревают и выдерживают при + 80 С до исчезновения пятна исходного гликозилбромида (3-3,5 часа). После охлаждения реакционной смеси её фильтруют, фильтрат

конценътрируют на $3/4$ объема на ротационном испарителе и продукт выделяют осаждением избытком сухого гексана.

Л и т е р а т у р а

- 1.Афанасьев В.А., Рахматуллаев И. Гликозилизо(тио)цианаты. Известия АН Киргизской ССР. Химико-технологические и биологические науки. 1987. №1. с 4-20.
2. Огура Х. – ХГС, 1981, №7 с 867-874.
- 3.Takahachi H.,Nimura N.,Ogura H.,-Chem.Pharm. Bull.,1979. Vol 27, №5, s.1143-1146.
- 4.Fischer E. –Ber., 1914, Bd 47, s 1377.
- 5.Ав. свид. 666182 (1979), СССР –Бюл.иобр. 1979, № 21, с 81.