

Н. Н. Сидамонидзе, Л. К. Джаниашвили, Р. О. Вардиашвили,  
М. О. Исакадзе

### ГИДРОСИЛИЛИРОВАНИЕ АЛЛИЛОВЫХ ЭФИРОВ МОНОСАХАРИДОВ

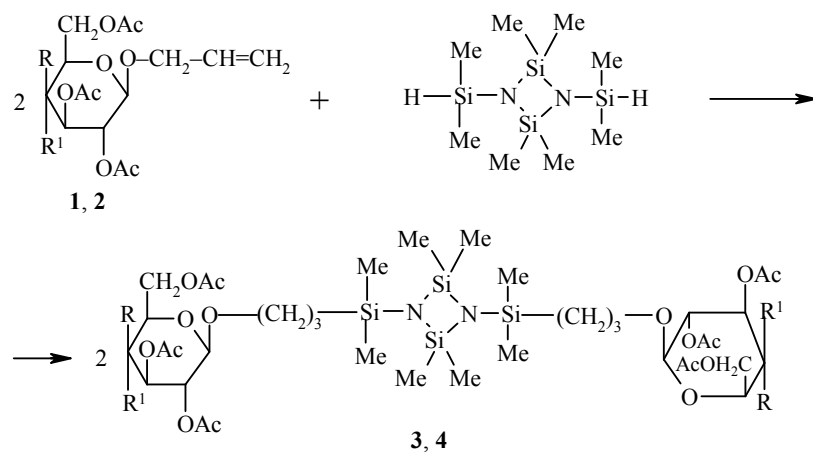
Гидросилилированием 1-О-аллил-2,3,4,6-тетра-О-ацетил-β-*D*-глюкопиранозы и 1-О-аллил-2,3,4,6-тетра-О-ацетил-β-*D*-галактопиранозы с 1,3-бис(диметилсилил)-2,2,4,4-тетраметилциклодисилазаном в присутствии катализатора  $\text{Co}_2(\text{CO})_8$  получены 1,3-ди[3-(2,3,4,6-тетра-О-ацетил-β-*D*-глюкопиранозилокси)пропилдиметилсилил]-2,2,4,4-тетраметилциклодисилазан и 1,3-ди[3-(2,3,4,6-тетра-О-ацетил-β-*D*-галактопиранозилокси)пропилдиметилсилил]-2,2,4,4-тетраметилциклодисилазан. Дезацетилированием получен 1,3-ди[3-(β-*D*-глюкопиранозилокси)пропилдиметилсилил]-2,2,4,4-тетраметилциклодисилазан.

**Ключевые слова:** гидросилилирование, моносахариды, аллиловые эфиры, циклодисилазаны, дезацетилирование.

В биологических и фармакологических исследованиях становится актуальным синтез малотоксичных соединений, поэтому представляет интерес применение углеводов для модификации линейных и циклолинейных силоксанов, что может привести к существенному изменению характера действия препарата [1–4].

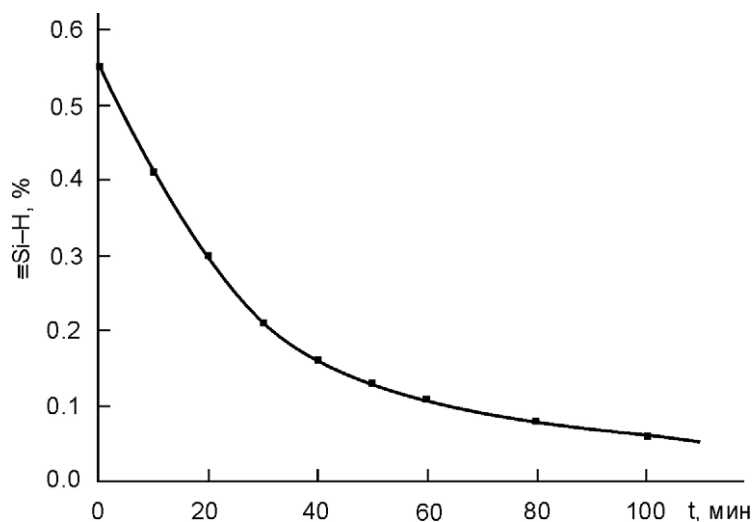
Нами изучена реакция гидросилилирования 1-О-аллил-2,3,4,6-тетра-О-ацетил-β-*D*-глюкопиранозы (**1**) и 1-О-аллил-2,3,4,6-тетра-О-ацетил-β-*D*-галактопиранозы (**2**) с 1,3-бис(диметилсилил)-2,2,4,4-тетраметилциклодисилазаном. Реакцию проводили в сухом хлороформе при молярном соотношении реагирующих компонентов 2.5:1 при температуре 60–65 °С в присутствии катализатора  $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ .

Получены соответствующие 1,3-ди[3-(2,3,4,6-тетра-О-ацетил-β-*D*-глюкопиранозил)бис(диметилсилил)-2,2,4,4-тетраметилциклодисилазан (**3**) и 1,3-ди[3-(2,3,4,6-тетра-О-ацетил-β-*D*-галактопиранозилокси)диметилсилил]-2,2,4,4-тетраметилциклодисилазан (**4**).



1, 3 R = H, R<sup>1</sup> = OAc; 2, 4 R = OAc, R<sup>1</sup> = H

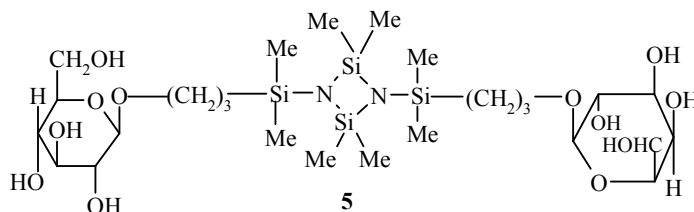
Реакция в основном протекает по правилу Фармера, хотя в небольшом количестве (2.7%) образуется также продукт присоединения по правилу Марковникова. Смесь разделяли на колонке (система гексан–хлороформ, 3:2, силикагель L 50/100). Ход реакции контролировали уменьшением активного водорода у кремния во времени (рисунок). Установлено, что в течение 1.5 ч водород в группе  $\equiv\text{Si-H}$  полностью удаляется, что подтверждается ИК спектром, где в области  $2165\text{ см}^{-1}$  отсутствует характерное поглощение связей  $\equiv\text{Si-H}$ .



Зависимость количества активного водорода у атома кремния от времени при реакции гидросилирования соединения 1

Дезацетилированием соединения 3 в абсолютном метаноле в присут-  
1860

ствии метилата натрия, получен 1,3-ди[3-(β-D-глюкопиранозилокси)диметилсилил]-2,2,4,4-тетраметилциклодисилазан (**5**).



### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

ИК спектры получали на приборе UR-20 в таблетках КВг. Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  снимали на спектрометре Bruker WM-250 (250 МГц), спектр ЯМР  $^{13}\text{C}$  – на спектрометре Bruker AM-300 (75 МГц) в  $\text{CDCl}_3$ . Чистоту полученных соединений и значения  $R_f$  определяли на Silufol UV-254. Оптическое вращение измеряли на универсальном сахариметре СУ-3 при  $20 \pm 2$  °С.

**1,3-Ди[3-(2,3,4,6-тетра-О-ацетил-β-D-глюкопиранозилокси)пропилдиметилсилил]-2,2,4,4-тетраметилциклодисилазан (3)**. К раствору 4.85 г (12.5 ммоль) соединения **1** в 25 мл сухого хлороформа добавляют по каплям 1.15 г (5 ммоль) 1,3-бис(диметилсилил)-2,2,4,4-тетраметилциклодисилазана в 20 мл сухого хлороформа и 0.15 г  $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ . Реакцию проводят в атмосфере азота при постоянном перемешивании в течение 1.5 ч (60–65 °С). По охлаждению и разделении на колонке (система бензол–хлороформ, 2:1, силикагель L 50/100) получают хроматографически чистый продукт с выходом 5.91 г (61.7%). Т. пл. 152–153 °С.  $R_f$  0.61 (система бензол–хлороформ, 2:1).  $[\alpha]_D^{18} +98^\circ$  (*c* 0.52, хлороформ). ИК спектр,  $\nu$ ,  $\text{cm}^{-1}$ : 690 (Si–C); 1120, 1030 (C–O–C); 1715 (C=O); 920 (Si–N); 1460 ( $\text{CH}_3$ ). Спектр ЯМР  $^1\text{H}$ ,  $\delta$ , м. д. (*J*, Гц): 4.35 (1H, д,  $J_{1,2} = 8$ , H-1); 5.55 (1H, д,  $J_{1,2} = 4$ , H-1'); 4.38 (1H, д. д,  $J_{2,1} = 8.1$ ;  $J_{2,3} = 9.4$ , H-2); 4.78 (1H, д. д,  $J_{2,1} = 4$ ;  $J_{2,3} = 10.6$ , H-2'); 5.67 (1H, д. д,  $J_{3,2} = 9.4$ ;  $J_{3,4} = 10$ , H-3); 5.60 (1H, д. д,  $J_{3,2} = 10.6$ ;  $J_{3,4} = 9.8$ , H-3'); 4.22–4.28 (д. д,  $J_{4,3} = 10$ ;  $J_{4,5} = 12.3$ , H-4); 5.29–5.30 (д. д,  $J_{4,3} = 9.8$ ;  $J_{4,5} = 9.9$ , H-4'); 3.62–3.68 (1H, м, H-5); 3.90–4.00 (1H, м, H-5'); 4.80–4.10 и 4.11–4.14 (2H, д, H-6 и H-6',  $\text{CH}_2\text{OCOCH}_3$ ); 3.55–3.60 и 3.78–3.84 (2H, 2м,  $\text{RO-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-SiR}_3$ ); 1.85–1.90 и 1.92–1.98 (2H, 2м,  $\text{RO-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-SiR}_3$ ); 1.62–1.70 и 1.73–1.82 (2H, 2м,  $\text{RO-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-SiR}_3$ ); 1.05–1.10 (24H, м, 8Si– $\text{CH}_3$ ); 2.13–2.18 (21H, м, 7CO– $\text{CH}_3$ ). Найдено, %: C 48.73; H 7.02; N 2.41; Si 10.33.  $\text{C}_{42}\text{H}_{74}\text{N}_2\text{O}_{20}\text{Si}_4$ . Вычислено, %: C 48.55; H 7.12; N 2.72; Si 10.79.

**1,3-Ди[3-(2,3,4,6-тетра-О-ацетил-β-D-галактопиранозилокси)пропилдиметилсилил]-2,2,4,4-тетраметилциклодисилазан (4)** получают аналогично из 4.85 г (12.5 ммоль) соединения **2** и 1.31 г (5 ммоль) 1,3-бис(диметилсилил)-2,2,4,6-тетраметилциклодисилазана с выходом 4.92 г (51%). Т. пл. 160–161.5 °С,  $R_f$  0.73 (система бензол–хлороформ, 2:1),  $[\alpha]_D^{17} +102^\circ$  (*c* 0.81, хлороформ). ИК спектр,  $\nu$ ,  $\text{cm}^{-1}$ : 1700 (C=O); 710 (Si–C); 1020, 1050, 1110, (C–O–C); 1445 ( $\text{CH}_3$ ). Спектр ЯМР  $^{13}\text{C}$ ,  $\delta$ , м. д.: 170.00–175.88 ( $\text{RO-CO-CH}_3$ ); 20.62 ( $\text{RO-CO-CH}_3$ ); 70.82–71.05 ( $\text{RO-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-SiR}_3$ ); 29.38–29.73 ( $\text{RO-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-SiR}_3$ ); 20.78–22.72 ( $\text{RO-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-SiR}_3$ ); 8.05–13.40 (Si– $\text{CH}_3$ ); 91.90 и 100.88 (C-1 и C-1'); 60.98 и 61.80 (C-6 и C-6'); 66.80–77.51 ( $\text{C}_{2-5}$  и  $\text{C}_{2-5}$ ). Найдено, %: C 48.94; H 7.53; N 2.43; Si 10.02.  $\text{C}_{42}\text{H}_{74}\text{N}_2\text{O}_{20}\text{Si}_4$ . Вычислено, %: C 48.55; H 7.12; N 2.72; Si 10.79.

**Деацетилирование.** Суспензию 1.038 г (1 ммоль) соединения **3** в 20 мл абсолютного

метанола нагревают 10 мин на водяной бане с 1.5 мл 0.1 н. раствора метилата натрия и полученный раствор оставляют на ночь. Фильтруют, фильтрат концентрируют на водоструйном насосе и в оставшуюся массу добавляют эфир до выделения кристаллов. Отфильтровывают, перекристаллизовывают из гексана. Выход соединения **5** 0.23 г (34%). Т. пл. 170–171 °С,  $R_f$  0.51 (система хлороформ–метанол, 2:1),  $[\alpha]_D^{17} +62^\circ$  (с 0.47, вода). ИК спектр,  $\nu$ ,  $\text{см}^{-1}$ : 3580–3650 (ОН); 1220–1248 (Si–CH<sub>3</sub>); 1000, 1150, (C–O–C); 1390–1410 (–CH<sub>2</sub>–) 915 (Si–N). Найдено, %: N 4.0; Si 15.9. C<sub>26</sub>H<sub>38</sub>N<sub>2</sub>O<sub>12</sub>Si<sub>4</sub>. Вычислено, %: N 3.81; Si 15.29.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Н. К. Кочетков, А. Ф. Бочков, Б. А. Дмитриев, А. И. Усов, О. С. Чижов, В. Н. Шibaев, *Химия углеводов*, Химия, Москва, 1967.
2. G. Ionas, R. Stadler, *Acta Polymer*, **45**, 14 (1994).
3. Н. Н. Сидамонидзе, Р. А. Гахокидзе, Чан Ван Тан, З. Г. Хидашели, *Защита растений*, № 7, 41 (1987).
4. N. Sidamonidze, L. Janiashvili, M. Isakadze, R. Vardiashvili, *Georg. Engin. News*, No. 2, 153 (2005).

Тбилисский государственный университет  
им. Ив. Джавахидзе, Тбилиси 0128,  
Грузия  
e-mail: exo@icstu.tsu.edu.ge

Поступило в редакцию 29.07.2005