



УДК 547.455.522' (853+752)'632:542.95

ДЕТРИТИЛИРОВАНИЕ 5'-О-ТРИФЕНИЛМЕТИЛНУКЛЕОЗИДОВ  
ПОД ДЕЙСТВИЕМ СУЛЬФАТА МЕДИ.  
О- И С-ТРИТИЛЬНЫЕ ПРОИЗВОДНЫЕ НУКЛЕОЗИДОВ ИНДОЛА

Толкачев В. Н., Гельперина С. Э., Чкаников Н. Д.,  
Ирображенская М. Н.

Всесоюзный онкологический научный центр  
Академии медицинских наук СССР, Москва

Осуществлено удаление трифенилметильной защитной группы у 2',3'-ди-О-ацетил-5'-О-тритил-6-азауридина, 5'-О-(4,4'-диметокситритил)тимидина и 1-(2,3-ди-О-ацетил-5-О-тритил-β-D-рибофуранозил)индола под действием безводного сульфата меди в спирте. При нагревании пер-О-ацетилированных нуклеозидов индола в бензоле с трифенилхлорметаном и безводным сульфатом меди получены нуклеозиды 3-тритил-индола. Тритилирование нуклеозида индола в положение 3 индольного кольца осуществлено также при взаимодействии 1-(2,3,4-три-О-ацетил-α-L-арабинопиранозил)индола с перхлоратом трифенилметилия.

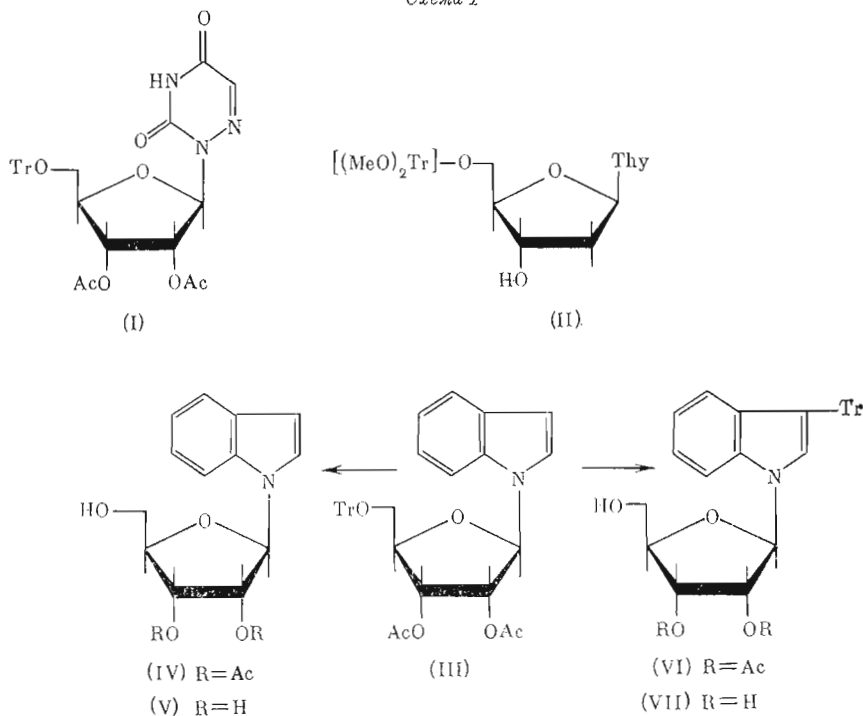
Трифенилметильная (тритильная) группа широко используется в химии нуклеозидов и нуклеотидов для защиты первичных гидроксильных групп. В 1980 г. были опубликованы данные об удачном применении для снятия О-тритильной защиты в ряду метил-6-О-тритилглюкозидов солей меди (прежде всего  $\text{CuSO}_4$ ) в апротонных растворителях с выходами, близкими к количественным [1]. Мы изучили возможность применения этой реакции в ряду нуклеозидов на примере 2',3'-ди-О-ацетил-5'-О-тритил-6-азауридина (I), 5'-О-(4,4'-диметокситритил)тимидина (II) и 4-N-ацетил-1-(2,3-ди-О-ацетил-5-О-тритил-β-D-арабинофуранозил)цитозина. В отличие от результатов работы [1] нам не удалось удалить тритильную защиту даже при многочасовом нагревании тритилнуклеозидов с  $\text{CuSO}_4$  в бензоле. При кипячении в этиловом спирте в присутствии сульфата меди детритилирование производных 6-азауридина и тимидина удалось осуществить с высоким выходом. В этих условиях детритилирование производного 1-β-D-арабинозилцитозина не происходило. Удаление тритильной защиты с использованием солей меди для природных нуклеозидов, по-видимому, не имеет преимуществ по сравнению с прочими известными методами, но, как мы показали ниже, этот метод может быть успешно использован в синтезе кислотоллабильных нуклеозидов.

В химии кислотоллабильных нуклеозидов индола 5'-О-тритилпроизводные занимают особое место, так как один из наиболее удобных методов получения 1-β-D-рибофуранозилиндола состоит в конденсации 5-О-тритилрибозы с индолином, последующем ацетилировании вторичных гидроксигрупп 1-(5-О-тритил-β-D-рибофуранозил)индолина и дегидрировании с образованием 1-(2,3-ди-О-ацетил-5-О-тритил-β-D-рибофуранозил)индола (III) [2]. Однако детритилирование нуклеозида (III) под действием кислот встречает серьезные трудности, так как оно сопровождается изомеризацией углеводного скелета и образованием смесей α- и β-аномеров 2',3'-ди-О-ацетилированных 1-D-рибофуранозидов и 1-D-рибопиранозидов индола [3]. Провести избирательное О-детритилирование нуклеозида (III) достаточно сложно, выход 1-β-D-рибофуранозилиндола после стадий детритилирования и деацетилирования составляет 23% [2].

Мы нашли, что детритилирование 5'-О-тритилнуклеозида (III) может быть осуществлено при действии безводного сульфата меди в этаноле при 65° С в течение 8–10 ч. Образующийся с выходом 81% 1-(2,3-ди-О-ацетил-β-D-рибофуранозил)индол (IV) после деацетилирования был превра-

щен в 1- $\beta$ -*D*-рибофуранозилиндоле (V) (схема 1). При детритилировании был выделен также с выходом 93% этилтрифенилметильный эфир. Удаление тритильной защиты под действием сульфата меди в спирте не сопровождается изомеризацией или апомеризацией углеводного скелета, что было подтверждено методом ВЭЖХ. При действии на нуклеозид (III)  $\text{CuSO}_4$  в кипящем этаноле наряду с образованием ди-*O*-ацетильного производного (IV) (выход 56%) происходит перенос тритильного остатка в положение 3 индольного кольца. Препаративной ТСХ на силикагеле 1-(2,3-ди-*O*-ацетил- $\beta$ -*D*-рибофуранозил)-3-тритилиндоле (VI) был выделен с выходом 16%. В спектре ПМР нуклеозида (VI) в отличие от спектра нуклеозида (III) отсутствует сигнал протона при С-3 индольного кольца. В бензоле детритилирование нуклеозида (III) проходит очень медленно и также сопровождается переносом тритильной группы в положение 3.

Схема 1

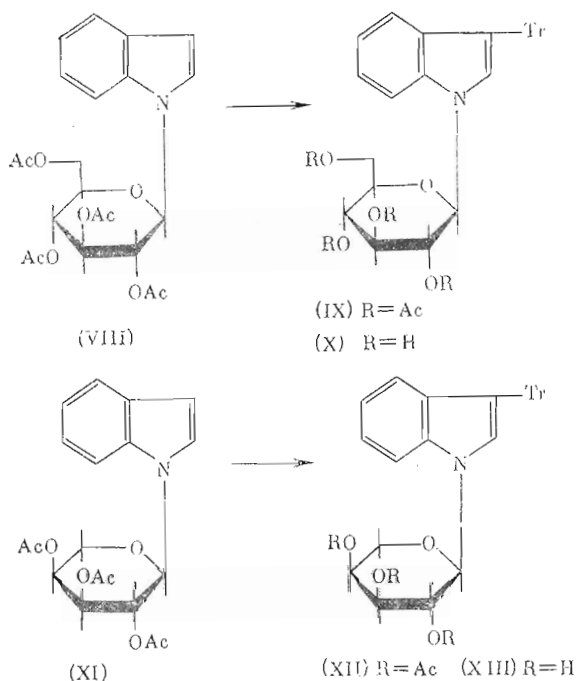


3-Тритилиндолы образуются при нагревании индола или 2-метилиндола с трифенилхлорметаном в бензоле или ксилоле [4]. Однако при кипячении нуклеозидов индола (VIII), (XI) с трифенилхлорметаном в бензоле продуктов С-тритилирования не наблюдалось. При добавлении сульфата меди конденсация 1-(2,3,4,6-тетра-*O*-ацетил- $\beta$ -*D*-глюкопиранозил)индола (VIII) с трифенилхлорметаном в бензоле привела к соответствующему 3-тритилиндолу (IX) с выходом 84%. Аналогично при кипячении 1-(2,3,4-три-*O*-ацетил- $\alpha$ -*L*-арабинопиранозил)индола (XI) с трифенилхлорметаном в бензоле в присутствии сульфата меди был получен 1-(2,3,4-три-*O*-ацетил- $\alpha$ -*L*-арабинопиранозил)3-тритилиндоле (XII) с выходом 82% (схема 2).

Для ПМР-спектров всех синтезированных *O*-ацетилированных нуклеозидов 3-тритилиндола (VI), (IX), (XII) характерно отсутствие сигнала Н-3 индольного кольца и наличие мультиплета протонов трифенилметильной группы в области 7,40–7,00 м.д. При деацетилировании по Земплеру были получены 1- $\beta$ -*D*-рибофуранозил-3-тритилиндоле (VII), 1- $\beta$ -*D*-глюкопиранозил-3-тритилиндоле (X) и 1- $\alpha$ -*L*-арабинопиранозил-3-тритилиндоле (XIII).

Таким образом, детритилирование 5'-*O*-тритилрибозидов индола под действием безводного сульфата меди в спирте не сопровождается изме-

Схема 2



ризацией нуклеозида и дает высокие выходы детритилированного продукта. С другой стороны, сульфат меди может быть использован в качестве конденсирующего средства при получении нуклеозидов 3-тритилиндола из O-защитенных нуклеозидов индола и трифенилхлорметана.

Перенос тритильной группы в положение 3 в O-тритилнуклеозидах индола происходит также в присутствии  $\text{AgClO}_4$  с участием образующегося перхлората трифенилметилия. Было изучено взаимодействие перхлората трифенилметилия с 1-(2,3,4-три-O-ацетил- $\alpha$ -L-арабинопиранозил)индолом (XI). Обработкой трифенилхлорметана  $\text{AgClO}_4$  в нитрометане получили раствор перхлората трифенилметилия, действие которого на нуклеозид (XI) привело к 3-тритилнуклеозиду (XII), выделенному хроматографически с выходом 61%.

### Экспериментальная часть

Индивидуальность соединений контролировали ТСХ на силуфоле UV<sub>254</sub> (Кавиер, ЧССР), препаративную ТСХ проводили на пластинках (20×20 см) с силикагелем марки ЛСЛ<sub>254</sub> (Chemarol, ЧССР) при толщине слоя 1,5 мм. Использованы системы: четыреххлористый углерод – этилацетат, 1 : 1 (А); четыреххлористый углерод – ацетон, 1 : 2 (Б) и 4 : 1 (В); бензол – ацетон, 1 : 1 (Г); хлороформ – эфир, 9 : 1 (Д). Вещества обнаруживали по поглощению в УФ-свете или с помощью реактива Эрлиха. Спектры ПМР для соединений (VII), (IX), (X), (XII), (XIII) и для 2',3'-ди-O-ацетил-6-азауридина снимали на приборе Bruker WH-360 (ФРГ) при рабочей частоте 360 МГц, внутренний стандарт – тетраметилсилан, для соединений (IV), (VI) – на приборе JNM-MH-100 (Япония) при рабочей частоте 100 МГц, внутренний стандарт – тетраметилсилан. Масс спектры записаны на спектрометре Varian MAT-311A (США) (непосредственное введение вещества в ионный источник при 100–200°С, ускоряющее напряжение 3 кВ, энергия электронов 80 эВ, ток эмиссии катода 3 мА). Удельное вращение определено на поляриметре Perkin – Elmer 241 (США). Образцы хроматографировали на жидкостном хроматографе 4084 В (Hewlett Packard, США), предколонка (50×4,6 мм) с сорбентом Co Pell ODS (Wahltman, США), размер частиц 25–37 мкм, колонка (250×4,6 мм) с сорбентом Zorbax ODS (Du Pont, США), размер частиц 7 мкм. Детектор с постоянной длиной волны (254 нм), чувствительность – 0,256 ОЕ на шкалу. Подвижная фаза – 0,1 М  $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$  – метанол в соотношении 55 : 45 (по объему). Скорость потока подвижной фазы 1,5 мл/мин. Безводный сульфат меди непосредственно перед реакцией высушивали при 220°С в течение 2 ч.

2', 3'-Ди-O-ацетил-6-азауридин. К суспензии 0,5 г 2',3'-ди-O-ацетил-5'-O-тритил-6-азауридина (I) в 30 мл безводного этанола добавляли 10,5 г

безводного  $\text{CuSO}_4$  и смесь кипятили при энергичном перемешивании 7 ч, контролируя исчезновение исходного вещества ТСХ в системе А. После охлаждения осадок отделяли, промывали этанолом и раствор фильтровали через слой силикагеля, силикагель тщательно промывали безводным этанолом и этанол удаляли в вакууме. Остаток хроматографировали на колонке с силикагелем ( $2,3 \times 8$  см), элюируя последовательно бензолом ( $\sim 200$  мл), хлороформом ( $\sim 200$  мл). При дальнейшем элюировании этилацетатом фракции, содержащие 2',3'-ди-О-ацетил-6-азауридин, отбирали и растворитель удаляли в вакууме. Получали 0,23 г (80%) 2',3'-ди-О-ацетил-6-азауридина в виде масла.  $[\alpha]_D^{20} +47,5^\circ$  (с 1,0, метанол),  $R_f$  0,21 (А). ПМР-спектр ( $\text{C}_5\text{D}_5\text{N}$ ),  $\delta$ , м.д.: 8,49 (NH), 7,50 (H-5), 6,81 ( $J_{1,2}$  3,73 Гц, H-1'), 6,24 ( $J_{2,3}$  5,40 Гц, H-2'), 6,10 ( $J_{3,4}$  6,0 Гц, H-3'), 4,56 ( $J_{4,5}$  3,6 Гц, H-4'), 4,18 ( $J_{4,5}$  4,3 Гц,  $J_{5'a,5'b}$  12,4 Гц, H-5'a), 4,08 (H-5'b), 2,08 (OAc), 2,07 (OAc). Найдено, %: С 44,21; Н 4,52; N 12,68.  $\text{C}_{12}\text{H}_{15}\text{N}_3\text{O}_8$ . Вычислено, %: С 43,77; Н 4,59; N 12,76.

**Тимидин.** Смесь 0,05 г 5'-О-(4,4'-диметокситритил)тимидина и 0,7 г безводного  $\text{CuSO}_4$  в 6 мл безводного этанола кипятили при энергичном перемешивании 1 ч. Осадок отделяли, промывали этанолом и раствор фильтровали через слой силикагеля. Силикагель тщательно промывали этанолом и объединенные фильтраты упаривали в вакууме. Остаток хроматографировали на пластине с силикагелем в системе Б. Из зоны с  $R_f$  0,11–0,31 с количественным выходом выдделили тимидин, который по физико-химическим характеристикам идентичен природному образцу.

**1-(2,3-Ди-О-ацетил- $\beta$ -D-рибофуранозил)индол (IV).** К раствору 3 г 1-(2,3-ди-О-ацетил-5-О-тритил- $\beta$ -D-рибофуранозил)индола (III) в 200 мл безводного этанола добавляли 40 г свежeproкаленного  $\text{CuSO}_4$  и смесь нагревали при энергичном перемешивании 1 ч при  $40^\circ\text{C}$ , затем при  $60$ – $65^\circ\text{C}$  в течение 8 ч. Осадок отделяли, промывали этанолом и раствор фильтровали через слой силикагеля, силикагель тщательно промывали безводным этанолом и этанол удаляли в вакууме. Остаток растворяли в бензоле и наносили на колонку с силикагелем ( $2,3 \times 13$  см) и промывали бензолом ( $\sim 200$  мл). При упаривании бензольных фракций получили 1,3 г трифенилметилэтилового эфира с т.пл.  $82$ – $83^\circ\text{C}$  (из этанола) (лит. данные [5]:  $83$ – $84^\circ\text{C}$ ) и 0,21 г исходного 1-(2,3-ди-О-ацетил-5-О-тритил- $\beta$ -D-рибофуранозил)индола. Колонку промывали четыреххлористым углеродом ( $\sim 200$  мл), при дальнейшем элюировании хлороформом фракции, содержащие 1-(2,3-ди-О-ацетил- $\beta$ -D-рибофуранозил)индол, отбирали и растворитель удаляли в вакууме. Получали 1,29 г (81%) соединения (IV) в виде масла.  $[\alpha]_D^{20} -17,4^\circ$  (с 1,0, хлороформ). Время удерживания вещества при анализе методом ВЭЖХ составляет 19,69 мин, содержание  $\beta$ -аномера (IV) (в % от суммы площадей всех пиков) не менее 97,4%. ПМР-спектр ( $\text{CDCl}_3$ ),  $\delta$ , м.д.: 7,72–7,04 (ароматическое кольцо+H-2), 6,58 (H-3), 6,19 ( $J_{1,2}$  6,2 Гц, H-1'), 5,66 ( $J_{2,3}$  5,7 Гц, H-2'), 5,50 ( $J_{3,4}$  3,5 Гц, H-3'), 4,18 (H-4'), 3,80 (H-5'a, H-5'b), 2,12 (OAc), 1,98 (OAc). Найдено, %: С 60,92; Н 6,08; N 3,84.  $\text{C}_{17}\text{H}_{19}\text{NO}_6$ . Вычислено, %: С 61,26; Н 5,75; N 4,20.

**1- $\beta$ -D-Рибофуранозилиндол (V).** К раствору 0,3 г 1-(2,3-ди-О-ацетил- $\beta$ -D-рибофуранозил)индола в 10 мл безводного метанола добавляли 0,4 мл 0,1 М раствора  $\text{CH}_3\text{ONa}$  в безводном метаноле и перемешивали 1 ч при  $20^\circ\text{C}$ . Реакционную смесь нейтрализовали газообразным  $\text{CO}_2$ , растворитель удаляли в вакууме. Остаток хроматографировали на пластинках с силикагелем в системе Г. Из зоны с  $R_f$  0,44–0,25 выделяли 0,2 г (91%) 1- $\beta$ -D-рибофуранозилиндола (V), т.пл.  $144$ – $145^\circ\text{C}$  (из воды),  $[\alpha]_D^{20} -90^\circ$  (с 1,0, вода).

**1- $\beta$ -D-Рибофуранозил-3-тритилиндол (VII).** К раствору 0,3 г 1-(2,3-ди-О-ацетил-5-О-тритил- $\beta$ -D-рибофуранозил)индола (III) в 20 мл безводного этанола добавляли 4 г свежeproкаленного  $\text{CuSO}_4$  и смесь кипятили при энергичном перемешивании 5 ч. Реакционную смесь обработали так, как описано для получения соединения (IV). Остаток после удаления этанола хроматографировали на пластинках с силикагелем в системе Д. Из зоны

с  $R_f$  0,45 (Д, силуфол), выделяли 96 мг (56%) 1-(2,3-ди-О-ацетил- $\beta$ -D-рибофуранозил)индола (IV). Из зоны с  $R_f$  0,52 (Д, силуфол) выделяли 48 мг (16%) 1-(2,3-ди-О-ацетил- $\beta$ -D-рибофуранозил)-3-тритилиндола (VI) в виде бесцветного аморфного вещества. ПМР-спектр ( $\text{CDCl}_3$ ),  $\delta$ , м.д.: 7,50–6,60 (ароматическое кольцо + Tr-группа), 6,99 (H-2), 6,06 ( $J_{1',2'} < 5,6$  Гц, H-1'), 5,60–5,40 (H-2', H-3'), 4,24–4,08 (H-4'+5'-ОН), 3,81 (H-5'а, H-5'б), 2,41 (OAc), 2,02 (OAc). Соединение (VI) без дальнейшей очистки дезацетилировали по методике, описанной для соединения (V). Препаративной ТСХ на силикагеле в системе Г с выходом 86% получали 1- $\beta$ -D-рибофуранозил-3-тритилиндола (VII) в виде бесцветного аморфного вещества,  $[\alpha]_D^{20} -38,6^\circ$  (с 1,0, метанол). ПМР-спектр ( $\text{CD}_3\text{OD}$ ),  $\delta$ , м.д.: 7,50 (H-7), 7,18 (Tr-группа), 7,05 (H-2+H-6), 6,70 (H-5), 6,57 (H-4), 5,94 ( $J_{1',2'} 5,6$  Гц, H-1'), 4,28 ( $J_{2',3'} 5,6$  Гц, H-2'), 4,10 ( $J_{3',4'} 4,4$  Гц, H-3'), 3,99 ( $J_{4',5'a} 3,7$  Гц,  $J_{4',5'b} 4,6$  Гц, H-4'), 3,71 ( $J_{5'a,5'b} 11,9$  Гц, H-5'а), 3,62 (H-5'б). Найдено, %: С 77,89; Н 6,12; N 3,12.  $\text{C}_{32}\text{H}_{29}\text{NO}_4$ . Вычислено, %: С 78,18; Н 5,94; N 2,84.

1-(2,3,4,6-Тетра-О-ацетил- $\beta$ -D-глюкопиранозил)-3-тритилиндола (IX). К раствору 2,23 г 1-(2,3,4,6-тетра-О-ацетил- $\beta$ -D-глюкопиранозил)индола (VIII) в 80 мл безводного бензола добавляли 1,45 г трифенилхлорметана и 23 г безводного  $\text{CuSO}_4$ . Смесь кипятили при энергичном перемешивании 1,5 ч, контролируя исчезновение исходного вещества с помощью ТСХ на силуфоле. Осадок отделяли, промывали бензолом, бензольный раствор обрабатывали насыщенным раствором  $\text{NaHCO}_3$ , водой, сушили  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , растворитель удаляли в вакууме. Остаток наносили на колонку с силикагелем, элюировали бензолом. Фракции, содержавшие соединение (IX), объединяли, растворитель удаляли в вакууме. Получали 2,89 г (84%) 1-(2,3,4,6-тетра-О-ацетил- $\beta$ -D-глюкопиранозил)-3-тритилиндола (IX) в виде бесцветного аморфного соединения,  $[\alpha]_D^{20} -18,2^\circ$  (с 1,0, хлороформ). ПМР-спектр ( $\text{C}_5\text{D}_5\text{N}$ ),  $\delta$ , м.д.: 7,75 (H-7), 7,45–7,10 (H-4+H-5+Tr-группа), 6,92–6,80 (H-2+H-6), 6,15 ( $J_{1',2'} 9,2$  Гц, H-1'), 5,95 ( $J_{2',3'} 9,2$  Гц, H-2'), 5,86 ( $J_{3',4'} 9,2$  Гц, H-3'), 5,57 ( $J_{4',5'} < 9,4$  Гц, H-4'), 4,55–4,30 (H-5', H-6'а, H-6'б), 2,01 (OAc), 1,98 (OAc), 1,90 (OAc), 1,66 (OAc). Найдено, %: С 71,37; Н 6,01; N 2,24.  $\text{C}_{41}\text{H}_{39}\text{NO}_9$ . Вычислено, %: С 71,39; Н 5,70; N 2,03.

1-(2,3,4-Три-О-ацетил- $\alpha$ -L-арабинопиранозил)-3-тритилиндола (XII).

а) Растворяли 0,11 г  $\text{AgClO}_4$  в 2 мл нитрометана, добавляли 0,15 трифенилхлорметана и оставляли на 15 мин при  $20^\circ\text{C}$ . К образовавшемуся оранжевому раствору перхлората трифенилметилия добавляли 0,2 г 1-(2,3,4-три-О-ацетил- $\alpha$ -L-арабинопиранозил)индола (XI) и оставляли на 15 мин при  $20^\circ\text{C}$ . Осадок  $\text{AgCl}$  отфильтровывали, фильтрат промывали насыщенным раствором  $\text{NaHCO}_3$ , водой, разбавляли хлороформом, сушили  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , растворители удаляли в вакууме. Остаток хроматографировали в системе В. Получали 0,2 г (60,6%) бесцветного аморфного соединения (XII),  $R_f$  0,43 (В),  $[\alpha]_D^{20} -4,4^\circ$  (с 0,57, хлороформ). ПМР-спектр ( $\text{CDCl}_3$ ),  $\delta$ , м.д.: 7,47 (H-7), 7,21–7,20 (Tr-группа), 7,13 (H-6), 6,81 (H-2), 6,79 (H-5), 6,61 (H-4), 5,70 ( $J_{2',3'} 10,3$  Гц, H-2'), 5,40 (H-4'), 5,35 ( $J_{1',2'} 9,0$  Гц, H-1'), 5,21 ( $J_{3',4'} 3,6$  Гц, H-3'), 4,19 ( $J_{4',5'} 1,9$  Гц, H-5'а), 3,88 ( $J_{5'a,5'b} 13,2$  Гц, H-5'б), 2,22 (OAc), 2,01 (OAc), 1,63 (OAc).  $m/z$ : 617 ( $M^+$ ), 616 ( $M^+ - \text{H}$ ), 540 ( $M^+ - \text{C}_6\text{H}_5$ ), 539 ( $M^+ - \text{C}_6\text{H}_5 - \text{H}$ ), 359 ( $M^+ - 2',3',4'$ -три-О-ацетиларабинозил + H), 259 ( $M^+ - 3$ -тритилиндолил). Найдено, %: С 74,27; Н 6,06; N 2,65.  $\text{C}_{38}\text{H}_{35}\text{NO}_7$ . Вычислено, %: С 73,89; Н 5,71; N 2,27.

б) К раствору 0,3 г 1-(2,3,4-три-О-ацетил- $\alpha$ -L-арабинопиранозил)индола в 10 мл безводного бензола добавляли 0,23 г трифенилхлорметана и 4 г безводного  $\text{CuSO}_4$ . Смесь кипятили при энергичном перемешивании 2 ч, контролируя исчезновение исходного вещества на силуфоле. Осадок отделяли, промывали бензолом, бензольный раствор обрабатывали насыщенным раствором  $\text{NaHCO}_3$ , водой, сушили  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , растворитель удаляли в вакууме. Остаток хроматографировали в системе В. Получали 0,34 г (82%) 1-(2,3,4-три-О-ацетил- $\alpha$ -L-арабинопиранозил)-3-тритилиндола.

1- $\alpha$ -L-Арабинопиранозил-3-тритилиндола (XIII) получали дезацетили-

рованием соединения (XII) по методике, описанной для соединения (VII). Выход 87%, бесцветное аморфное соединение,  $[\alpha]_D^{20} +7,4^\circ$  (с 1,0, метанол). ПМР-спектр ( $\text{CD}_3\text{OD}$ ),  $\delta$ , м. д.: 7,55 (H-7), 7,19 (Tr-группа), 7,03 (H-2+H-6), 6,68 (H-5), 6,56 (H-4), 5,25 ( $J_{1',2'}$  8,9 Гц, H-1'), 4,17 ( $J_{2',3'}$  9,3 Гц, H-2'), 3,94 ( $J_{4',5'}$  1,7 Гц, H-5'a), 3,81 ( $J_{5'a,5'b}$  12,4 Гц, H-5'b), 3,92 ( $J_{3',4'}$  3,1 Гц, H-4'). Найдено, %: С 72,43; Н 6,02; N 2,47.  $\text{C}_{32}\text{H}_{29}\text{NO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ . Вычислено, %: С 72,85; Н 6,30; N 2,65.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Randazzo G., Capasso R., Cicala M. R., Evidente A. Carbohydr. Res., 1980, v. 85, p. 298–301.
2. Преображенская М. Н., Вигдорчик М. М., Суворов Н. Н. Tetrahedron, 1967, v. 23, p. 4653–4660.
3. Преображенская М. Н., Вигдорчик М. М., Суворов Н. Н. Химия природ. соединений, 1968, № 2, с. 128–130.
4. Treibs W., Wahren M. Chem. Ber., 1961, v. 94, № 8, p. 2142–2148.
5. Словарь органических соединений. Т. 3. М.: Изд-во иностр. лит., 1949, с. 885.

Поступила в редакцию  
21.IV.1986

### DETRITYLATION OF 5'-O-TRIPHENYLMETHYLNUCLEOSIDES WITH CUPRIC SULPHATE. O- AND C-TRITYL DERIVATIVES OF INDOLE NUCLEOSIDES

TOLKACHEV V. N., GEL'PERINA S. E., CHKANIKOV N. D.,  
PREOBRAZHENSKAJA M. N.

All-Union Cancer Research Centre, Academy of Medical Sciences  
of the USSR, Moscow

Triphenylmethyl protecting group was removed from 2',3'-di-O-acetyl-5'-O-trityl-6-azauridine, 5'-O-(4,4'-dimethoxytrityl)thymidine and 1-(2,3-di-O-acetyl-5-O-trityl- $\beta$ -D-ribofuranosyl)indole by treatment with anhydrous  $\text{CuSO}_4$  in ethanol. The reaction of O-acetylated indole nucleosides with trityl chloride and anhydrous  $\text{CuSO}_4$  in benzene under heating led to O-substituted 3-tritylindole nucleosides. It was also shown that 3-tritylation occurs when 1-(2,3,4-tri-O-acetyl- $\alpha$ -L-arabinopyranosyl)indole interacts with triphenylmethylperchlorate.