

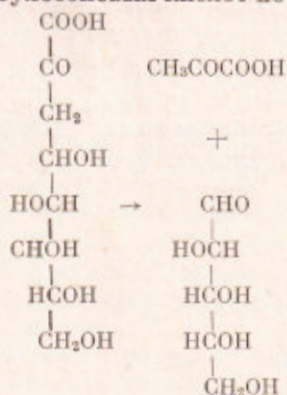
Б. А. ДМИТРИЕВ, Л. В. БАКИНОВСКИЙ,
член-корреспондент АН СССР Н. К. КОЧЕТКОВ

ПОВЕДЕНИЕ 3-ДЕЗОКСИ-ОКТУЛОЗОНОВЫХ КИСЛОТ В КИСЛОЙ
И ЩЕЛОЧНОЙ СРЕДЕ

Моносахариды, относящиеся к классу 3-дезоксигликулозных кислот, играют важную роль в обмене углеводов, биосинтезе ароматических соединений, входят в состав специфических липополисахаридов грам-отрицательных бактерий (¹). Химические свойства этого класса углеводов изучены недостаточно, что связано с их высокой лабильностью. Хотя было известно, что 3-дезоксигликулозные кислоты разрушаются под действием кислот и щелочей, характер происходящих превращений изучен не был. Мы исследовали поведение 3-дезоксигликулозных кислот в кислой и щелочной среде.

При нагревании смеси 3-дезоксигликуло- и D-манно-октулозных кислот, полученных по методу Галамбора, Левина и Хита (²), с 0,1 N NaOH при 100° наблюдается быстрое исчезновение исходных кислот и появление новых продуктов нейтральной и кислой природы. После 5-часового нагревания смесь разделяют на нейтральную и кислую фракции с помощью ионообменной хроматографии. Нейтральная фракция содержала восстанавливающий сахар, идентифицированный с известным образцом D-арабинозы по хроматографической подвижности на бумаге в системе метилэтилкетон — уксусная кислота — насыщенный водный раствор борной кислоты (9 : 1 : 1) и по времени удерживания при газо-жидкостной хроматографии в виде триметилсилильного производного на колонке с 5% полинеопентилгликольсукцинатом на хромсорбе W 60—80 меш при 157 и 130°.

По данным электрофореза в 0,01 M пиридин-ацетатном буфере (pH 4,5) и хроматографии на бумаге в системе *n*-бутанол — уксусная кислота — вода (4 : 1 : 1), в состав кислой фракции входила пировиноградная кислота, дающая характерное окрашивание с реактивом Яффе (³). Эта кислота была превращена по описанному методу (⁴) в 2,4-динитрофенилгидразон с т. пл. 214—216° (из этилацетата со спиртом), совпадающий по температуре плавления (лит. данные (⁴)): т. пл. 218°) и хроматографической и электрофоретической подвижности с 2,4-динитрофенилгидразоном заведомой пировиноградной кислоты. Образование арабинозы и пировиноградной кислоты свидетельствует о протекании в щелочных условиях ретроальдольного распада 3-дезоксигликулозных кислот по схеме:



Обработка 3-дезоксид-*D*-глюко- и -*D*-манно-октулозоновых кислот в мягких кислых условиях (рН 3, 100°, 2 часа) сопровождается образованием нейтральных и кислых продуктов, разделенных с помощью ионообменной хроматографии. Из нейтральной фракции хроматографией на бумаге Ватман 2 в системе *n*-бутанол — этанол — вода 3 : 2 : 2 была выделена арабиноза, идентифицированная, как и ранее, с заведомым образцом по хроматографической подвижности и времени удерживания при газо-жидкостной хроматографии. Обнаружение в кислой фракции пировиноградной кислоты, идентифицированной с помощью хроматографии и электрофореза на бумаге, указывало на протекание ретроальдольного распада 3-дезоксид-октулозоновых кислот и в кислых условиях.

В нейтральной фракции присутствует также вещество, которому мы приписываем структуру 3-окси-6-(*D*-эритро-триоксипропил)-1,2-пирона (I) на основании следующих данных. В у.ф. спектре I, снятом при рН 3, имеются максимумы поглощения при 233 и 301 м μ ; переход к щелочным значениям рН вызывает характерный для фенольных систем bathochromный сдвиг: $\lambda_{\text{max}}^{\text{pH8}}$ 210, 257 и 323 м μ . Наличие енольного гидроксила подтверждается также появлением синей окраски при добавлении раствора FeCl₃ и образованием метилового эфира I (II) при действии эфирного раствора диазометана. В спектре и.м.р. ацетата I (III), снятом на приборе Varian DA-60 IL с гексаметилдисилоксаном, δ 0,05 м.д., в качестве внутреннего стандарта, имеется квадруплет двух протонов (АВ-система), расположенный в слабом поле, δ 6,90 и 6,13 м.д. В спектре триацетата II (IV) сигналы протонов сближены, δ 6,28 и 6,05 м.д., J в обоих случаях 7,5 гц (см. рис. 1). Очевидно, эти сигналы принадлежат протонам при C₄ и C₅, химические сдвиги которых меняются в большей или меньшей степени в зависимости от характера заместителя при C₃. Остальные сигналы спектров III и IV подтверждают наличие четырех и трех ацетоксильных групп соответственно, метоксильной группы в молекуле IV, а также четырех протонов в боковой цепи.

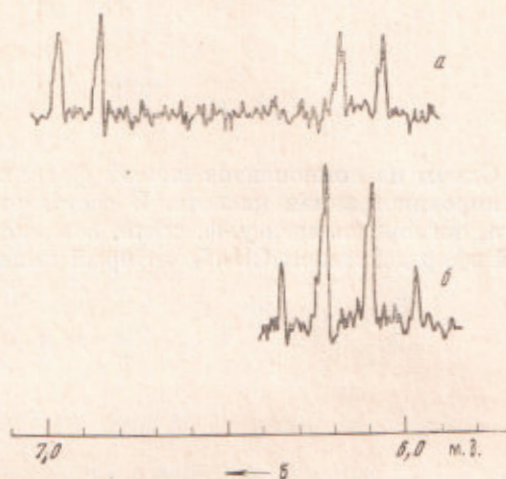
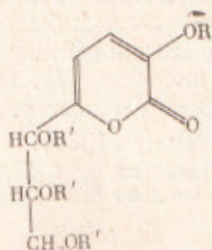


Рис. 1. Часть спектров и.м.р. III (а) и IV (б)

ннем синей окраски при добавлении раствора FeCl₃ и образованием метилового эфира I (II) при действии эфирного раствора диазометана. В спектре и.м.р. ацетата I (III), снятом на приборе Varian DA-60 IL с гексаметилдисилоксаном, δ 0,05 м.д., в качестве внутреннего стандарта, имеется квадруплет двух протонов (АВ-система), расположенный в слабом поле, δ 6,90 и 6,13 м.д. В спектре триацетата II (IV) сигналы протонов сближены, δ 6,28 и 6,05 м.д., J в обоих случаях 7,5 гц (см. рис. 1). Очевидно, эти сигналы принадлежат протонам при C₄ и C₅, химические сдвиги которых меняются в большей или меньшей степени в зависимости от характера заместителя при C₃. Остальные сигналы спектров III и IV подтверждают наличие четырех и трех ацетоксильных групп соответственно, метоксильной группы в молекуле IV, а также четырех протонов в боковой цепи.

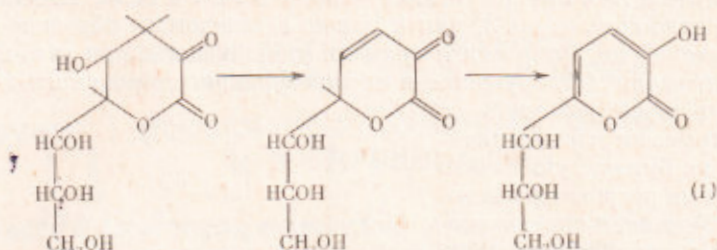


I: R=R'=H; II: R=CH₃, R'=H; III: R=R'=CH₃CO; IV: R=CH₃, R'=CH₃CO.

Различная природа ацетоксильных групп в молекуле III следует из его и.к. спектра. В нем имеется расщепленная полоса карбонильных колебаний, ν 1750 и 1780 см⁻¹. Более высокая частота обусловлена наличием группировки CH₂CO—C=C, тогда как поглощение в области 1750 см⁻¹ отвечает остальным ацетоксильным группам и самому 1,2-пирону. Дей-

ствительно, в и.к. спектре IV присутствует единственная полоса колебаний карбонильной группы при 1745 см^{-1} .

Образование I обусловлено, вероятно, дегидратацией и последующей енолизацией δ -лактона 3-дезоксид-октулозоновой кислоты:



Одним из компонентов кислой фракции, как уже отмечалось, является пировиноградная кислота. В состав этой фракции входит также кислота, поглощающая в у.-ф. свете. Эта кислота была переведена в метиловый эфир действием CH_2N_2 , который выделен хроматографией на колонке

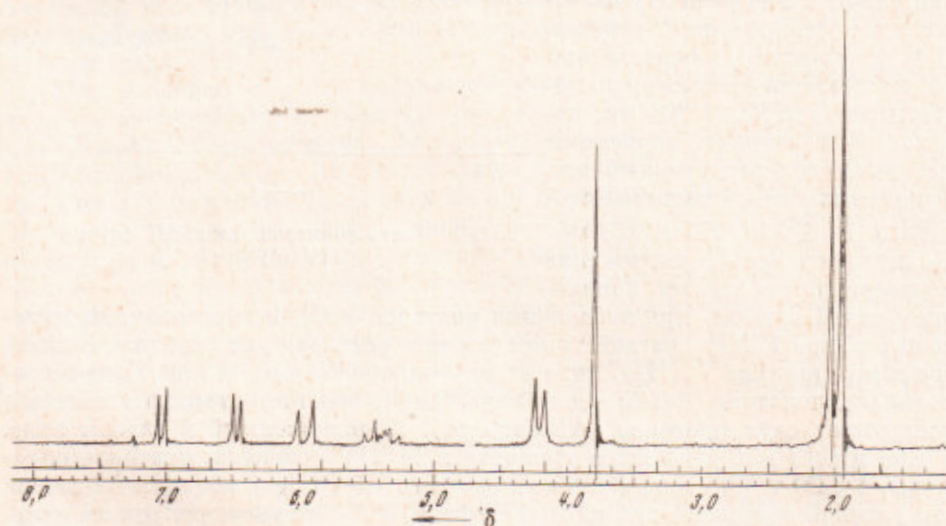
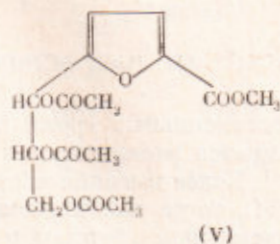


Рис. 2. Спектр и.м.р. метилового эфира 5-(*D*-эритро-триацетоксипропил)-2-фуран-карбоновой кислоты (V)

с целлюлозой с выходом 14,5%. После ацетилирования уксусным ангидридом в пиридине в обычных условиях было получено вещество, для которого мы доказали структуру метилового эфира 5-(*D*-эритро-триацетоксипропил)-2-фуран-карбоновой кислоты (V). После перекристаллизации из спирта с петролейным эфиром V имеет т. пл. $73,5-74^\circ$, $[\alpha]_D^{20} +89,1^\circ$ (C 0,8; хлороформ), $\lambda_{\text{max}}^{\text{CHCl}_3}$ 258 м μ (ϵ 11320).

Найдено %: C 52,70; H 5,26
 $\text{C}_{15}\text{H}_{18}\text{O}_9$. Вычислено %: C 52,63; H 5,30



Строение V однозначно следовало из его спектров п.м.р. и масс-спектров. В спектре п.м.р. (см. рис. 2) имеются сигналы трех ацетоксильных групп (δ 1,95 и 2,03 м.д.), метоксильной группы (δ 3,79 м.д.), дублет двух протонов при $C_{3'}$ (δ 4,2 м.д., J 4,5 гц), секстет протона при $C_{2'}$ (δ 5,38 м.д.) и дублет протона при $C_{4'}$ (δ 5,96 м.д., J 6,5 гц). Характерным является наличие двух дублетов (система AX) протонов C_4 и C_5 фуранового цикла с δ 6,47 и 7,05 м.д., J 3,5 гц. Такая величина константы спин-спинового вза-

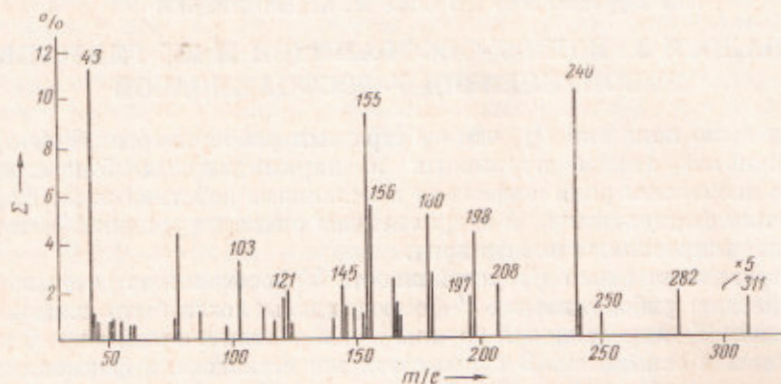
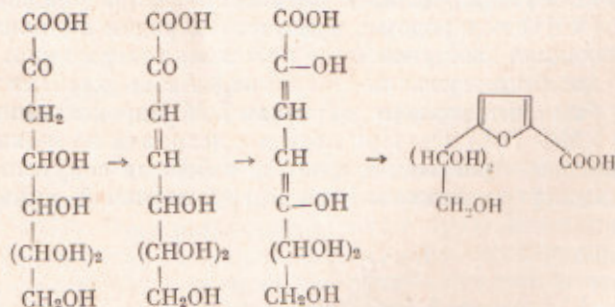


Рис. 3. Масс-спектр V

имдействия однозначно определяет 2,5-расположение заместителей в фурановом кольце.

Масс-спектр V (см. рис. 3) содержит пики ионов, подтверждающих как молекулярный вес (342), так и характер заместителей. Ионы с m/e 311, 282, 197 соответствуют отрыву от молекулярного иона метоксильной группы ($311 = M^+ - OCH_3$), остатка уксусной кислоты ($282 = M^+ - CH_3COOH$) и фрагмента $C_{3'}$ - $C_{2'}$ боковой цепи ($197 = M^+ - CH_3COOCH_2 - CHOCOSH_3$). Последующая фрагментация этих ионов состоит в постепенном отщеплении ацетильных групп, кетена, метанола. Так, например, интенсивный ион с m/e 240 обусловлен потерей ионом с m/e 282 молекулы кетена (42 м.е.) и т. д.

Образование 5-(D-эритро-триоксипропил)-2-фуран-карбоновой кислоты из 3-дезоксипентозоновых кислот протекает, по-видимому, по тому же механизму, что и образование 5-оксиметил-фурурола из 3-дезоксигексозонов⁽⁵⁾ и состоит в катализируемой кислотой дегидратации и циклизации:



Институт органической химии им. Н. Д. Зелинского
Академии наук СССР
Москва

Поступило
15 XII 1969

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ Б. А. Дмитриев, Л. В. Бакинковский, Усп. биол. хим., 9, 182 (1968).
² M. A. Ghaleb, E. M. Levine, E. S. Heath, J. Biol. Chem., 241, 3207 (1966).
³ Хроматография на бумаге, под ред. И. М. Хайса и К. Мацека, пер. с чешского, ИЛ, 1962. ⁴ S. Hirase, Bull. Chem. Soc. Japan, 30, 68 (1957). ⁵ E. F. L. J. Anet, Advan. Carbohydrate Chem., 19, 181 (1964).