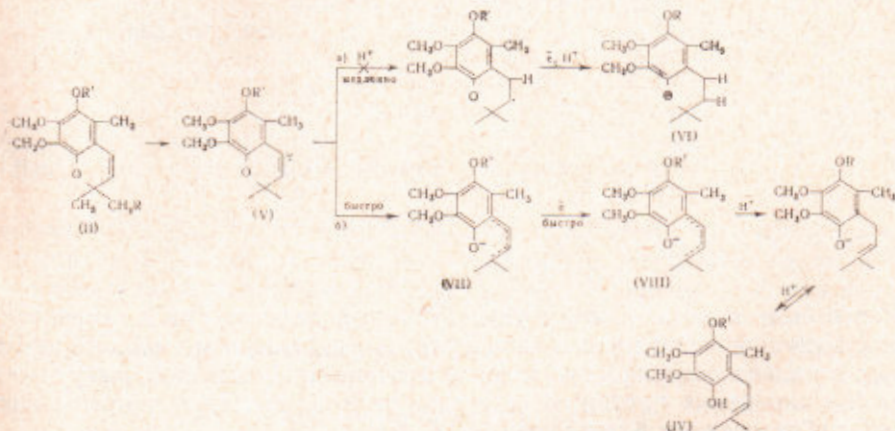


ной системы изобухинона (3). В и.-к. спектре в области 3400—3600 см⁻¹ не содержится полос, свойственных γ-оксиизоубихинону (10). Спектр я.м.р. убихинона-3, полученного электрохимическим восстановлением Пб, R' = Н, подтверждает сохранение двойных связей в боковой изопреноидной цепи, отношение интегральных интенсивностей винильных протонов (широкая полоса δ = 5,25—4,65) и протонов метоксильных групп (синглет δ = 3,94) составляет 1:2*. Масс-спектры хинонов, образующихся электрохимически из убихроменолов и полученных направленным синтезом, подтверждают их полную идентичность: пики ионов M⁺, (M + 2)⁺, (M - 15)⁺ и пики с m/e 235, 197, 69 или 71 (11).

Более подробно механизм восстановительного размыкания хроменого кольца был изучен на примере метилового эфира убихроменоло Q-2 (IIa, R' = CH₃). После электролиза этого соединения с высоким выходом получен монометилловый эфир убигидрохинона-2 (IVa, R' = CH₃). Спектр я.м.р. последнего не содержит сигналов протона =C—CH=, имеющегося в *изо*-форме (3); молекулярный ион в масс-спектре сдвинут по сравнению с убигидрохиноном-2 на 14 ед.: M⁺ 334. В области более низких массовых чисел наблюдается чрезвычайно интенсивный пик с m/e 211, отличающийся от обычного гидрохинонового фрагмента m/e 197 (12) на одну метиленовую группировку. Окислением IVa, R' = CH₃ с окисью серебра получен убихинон-2 (Ia), идентичный заводскому.

Результат этого опыта свидетельствует о том, что стадией, ответственной за сдвиг двойной связи в боковой цепочке, из α, β- в β, γ-положение, является восстановительное расщепление хроменого кольца, а не последующая реакция окисления.

Для превращения II → IV можно предположить следующий механизм (8):

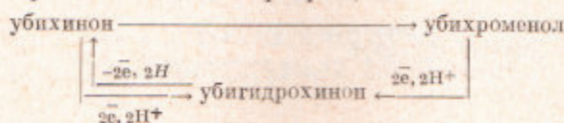


Возникающий после присоединения одного электрона к убихроменолу (II) анион-радикал (V) может протонироваться (путь а) или расщепляться по связи С—О — хроменого кольца (путь б). В среде с низким содержанием доноров протона скорость первой реакции оказывается меньшей (в противном случае продуктом восстановления был бы убихроманол (VI)) и происходит размыкание цикла (VII). Быстрое присоединение 2-го электрона приводит к аниону (VIII); следующая за этим протонизация и определяет β, γ-положение двойной связи в боковой цепочке убигидрохинона (IV).

* Сравнение интенсивностей сигналов δ = 1,68; 1,61; 1,53 в спектре я.м.р. заводского Q-3 с соответствующими сигналами в спектре 1б, полученного электрохимически, указывает на преимущественное образование в последнем *цис*-изомере по двойной связи первого звена.

Образование убихинона-7, наряду с γ -оксиизоубихиноном, γ -окси- β , γ -дигидроубихиноном и 3-деметилубихиноном наблюдали недавно Морimoto и сотрудники (13) при восстановлении ацетата убихроменоло Q-7 алюмогидридом лития в кипящем диоксане и последующем окислении; выход убихинона-7 составлял всего 7%. Процесс, описываемый японскими исследователями, мало специфичен и имеет, по-видимому, иной механизм.

Возможность протекания цикла превращений:



следует, вероятно, учитывать при рассмотрении биологической роли убихинов.

Убихроменолы Q-2, Q-3 и гексагидро-Q-4 (IIa, б, в, R' = H), получены нагреванием соответствующих убихинов (14) с триэтиламином в течение двух часов при 100° (8).

Метилловый эфир убихроменоло Q-2. 218,0 мг убихроменоло Q-2, 1,2 г безводного поташа, 1,1 мл свеженерегаанного диметилсульфата в 15 мл ацетона оставляли на 18 час. при 20°, а затем нагревали при кипении 5 час. Охлаждали, отделяли от осадка, фильтрат растворяли в *n*-гексане и промывали водой. После высушивания гексановый раствор упарили, остаток хроматографировали на пластинках с окисью алюминия. Растворитель: *n*-гексан — эфир (3:1). Продукт элюировали с окиси алюминия эфиром. Получили 196,0 мг (86%) метилового эфира убихроменоло Q-2 У.-ф.: $\lambda_{\text{max}}^{\text{n-гексан}}$ 232, 275, 285 и 320 м μ ; $E_{1\%}^{1\text{cm}}$ 711, 269, 249 и 83 соответственно.

Найдено %: С 72,15; Н 8,28
 $C_{20}H_{28}O_4$. Вычислено %: С 72,26; Н 8,49

На полярограмме метилового эфира убихроменоло Q-2 (IIa, R' = $-\text{CH}_3$), полученной по методу (8), наблюдается четкая двухэлектронная волна с $E_{1/2} = -2,69$ в, н.к.э. * Способные диссоциировать по гидроксильной группе IIб и IIв, R' = H в этих условиях дают небольшую волну перед самым разрядом фона; высота ее существенно возрастает при добавлении в раствор доноров протона (фенола, борной кислоты).

Электролиз 88 мг убихроменоло Q-3 (IIб, R' = H) или 103 мг убихроменоло гексагидро-Q-4 (IIв, R' = H) проводили в присутствии 10-кратного избытка борной кислоты в 50 мл 0,04 M тетраэтиламмоний иодида в ДМФА при $\sim -2,7$ в (н.к.э.) (8). По окончании электролиза реакционный раствор смешивали с 4-кратным объемом разбавленной HCl (pH ~ 3). Продукт электролиза извлекали эфиром, насыщая водно-кислый слой поваренной солью. После высушивания и удаления растворителя остаток подвергали препаративному разделению на пластинках с кремневой кислотой в системе *n*-гексан — эфир (4:1). Снимали с пластинок гидрохинон-хинонную полосу ($R_f \sim 0,4-0,6$), элюировали эфиром, сушили сульфатом магния. После удаления растворителя, остаток встряхивали с 0,4-0,5 г свеженеприготовленной окисью серебра и 0,5 г безводного сульфата магния в 20 мг эфира в течение 2,5 часа. После фильтрации и упаривания растворителя продукт хроматографировали на пластинках с нейтральной окисью алюминия (II степень активности) в системе *n*-гексан — эфир (1:1). Получили 67 мг (76%) убихинона-3 и соответственно 57 мг (55,3%) гексагидро-Q-4.

* Число электронов определено сравнением констант диффузионного тока IIa, R' = CH_3 и витамина D₂ (8).

В аналогичных условиях из метилового эфира убихромена Q-2 (IIa, R' = CH₃) после двукратной очистки на пластинках с кремневой кислотой образовалось 75% монометилового эфира убигидрохинона-2 (IVa, R' = CH₃). Окислением последнего с окисью серебра получили убихинон-2, с выходом 71,5%.

За снятие масс-спектров и участие в их интерпретации авторы выражают благодарность проф. Н. С. Вульфсону, Л. С. Головкиной, за участие в изучении я.м.р спектров — Т. М. Филищевой.

Всесоюзный научно-исследовательский
витаминовый институт
Москва

Поступило
24 III 1970

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ T. S. Raman, H. Rudney, Arch. Biochem. and Biophys., **116**, 75 (1966).
² H. W. Moore, K. Folkers, Ann., **684**, 212 (1965). ³ H. Morimoto, I. Imada, Chem. Pharm. Bull. (Tokyo), **12**, 739 (1964). ⁴ A. F. Wagner, P. E. Wittreich et al., J. Am. Chem. Soc., **85**, 1178 (1963). ⁵ D. McHale, J. Green, Chem. and Ind., 1962, 1867. ⁶ I. Imada, H. Morimoto, Chem. Pharm. Bull. (Tokyo), **12**, 1047 (1964). ⁷ В. Г. Майрановский, Г. И. Самохвалов, Электрохимия, **2**, 717 (1966). ⁸ В. Г. Майрановский, Л. А. Вакулова, Г. И. Самохвалов, Электрохимия, **3**, 23 (1967). ⁹ В. Г. Майрановский, Г. И. Самохвалов, Электрохимия, **1**, 996 (1965). ¹⁰ I. Imada, H. Morimoto, Chem. Pharm. Bull. (Tokyo), **12**, 1051 (1964). ¹¹ R. F. Maraca, J. S. Whittick et al., J. Am. Chem. Soc., **89**, 1505 (1967). ¹² H. Morimoto, T. Shima et al., Ann., **702**, 137 (1967). ¹³ H. Morimoto, I. Imada et al., Ann., **715**, 146 (1968). ¹⁴ Е. А. Обольникова, О. И. Волкова, Г. И. Самохвалов, ЖОХ, **38**, 459 (1968).