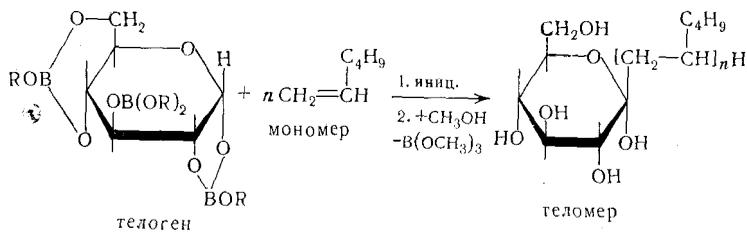


В. В. ГЕРЦЕВ

**РЕАКЦИЯ НОВОГО ТИПА В ХИМИИ
УГЛЕВОДОВ — ТЕЛОМЕРИЗАЦИЯ**

(Представлено академиком А. Н. Несмеяновым 26 VI 1972)

К настоящему времени по реакции теломеризации получены теломеры, принадлежащие почти всем классам органических соединений. Однако в химии углеводов такой тип реакций ранее не изучался. В данной работе установлена способность атомов водорода связи С—Н углевода к замещению в условиях реакции теломеризации на углеводородный радикал. Замещение осуществляется по общему принципу реакций радикальной теломеризации: телоген (вещество с подвижным атомом водорода), мономер (непредельный углеводород), инициатор (перекисное соединение); в результате реакции образуется смесь теломеров. Ранее было известно^(1, 2), что в качестве телогена в реакции теломеризации могут быть использованы борные эфиры органических гидроксисоединений с лабильным атомом водорода. В этой связи нами была изучена реакция с 1,2-пропилборолан-3-*n*-дипропилборат-4,6-*n*-пропилборинан- α -*D*-глюкопиранозой (телоген) и гексеном-1 (мономер) в присутствии перекиси трет.-бутила (инициатор). В результате реакции образуются 1С-(гексил) и 1С-(2'-*n*-бутил-октил)-1,5-ангидрополиолы, или кетозы, как главные продукты теломеризации



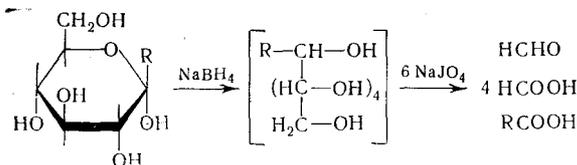
где: R = C₃H₇, n = 1-2

Боратные группы затем легко снимаются либо гидролизом, либо метанолизом.

Выделенное количество продуктов теломеризации соответствует присоединению 1,5 моля гексена-1 на 1 моль глюкозы. При хроматографическом анализе продуктов теломеризации на бумаге в различных системах растворителей обнаружены три пятна — пять глюкозы со «свидетелем», и два пятна производных от нее теломеров. Продукты теломеризации были идентифицированы в виде 2,4-динитрофенилгидразонов, которые затем были выделены на хроматографических колонках с силикагелем и с Al₂O₃ и соответственно охарактеризованы. Реакция с 2,4-динитрофенилгидразином показывает, что в продуктах теломеризации присутствует карбонильная группа.

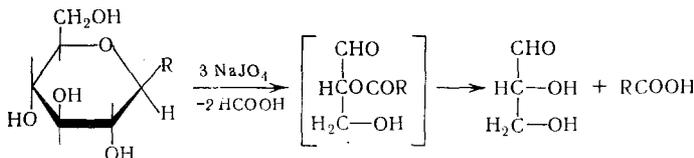
При исследовании продуктов теломеризации по методу Хэдсона—Джексона с предварительным их восстановлением NaBH₄ и с последующим окислением периодатом натрия нами было установлено, что при расходе 6 мол. периодата натрия на окисление ~ 1 мол. теломера обра-

зуется 4 мол. муравьиной кислоты, 1 мол. формальдегида, 1 мол. энантио-вой кислоты и 1 мол. β -бутил- β -гексил-пропионовой кислоты. Последняя кислота мало доступна и подтверждена нами только лишь данными элементного анализа. Образование энантио-вой и β -бутил- β -гексил-пропио-новой кислот при окислении периодатом показывает, что присоединение непредельного углеводорода гексена-1 в реакции теломеризации проис-ходит за счет замещения атома водорода связи C—H углевода, а не ал-кильного радикала борного эфира. Формальдегид (1 мол.), очевидно, об-разуется за счет окисления C_6 -углеродного атома, а муравьиная кислота (4 мол.) образуется за счет окисления C_2 -, C_3 -, C_4 - и C_5 -углеродных ато-мов углевода. Следовательно, можно считать, что присоединение гексе-на-1 к глюкозе в ходе реакции радикальной теломеризации идет по месту замещения атома водорода у C_1 -углеродного атома углевода.

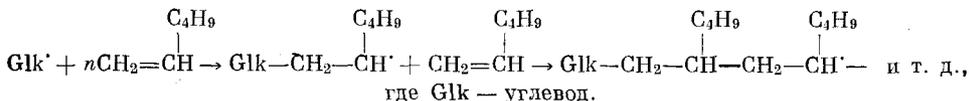


где: $\text{R} = \text{CH}_3(\text{CH}_2)_5-$; $\text{C}_6\text{H}_{13}\text{CH}(\text{C}_4\text{H}_9)\text{CH}_2-$

При окислении продуктов теломеризации 3 мол. периодата натрия нами был получен *D*-глицериновый альдегид, который был выделен в виде производного димедона. Образование *D*-глицеринового альдегида в данном случае возможно только лишь при условии, что исходный угле-вод имел пиранозный цикл.



Таким образом полученные данные показывают, что присоединение радикала углевода происходит исключительно по концевой CH_2 -группе α -олефина с образованием вторичного радикала, более устойчивого, чем первичный радикал.



Данный метод синтеза различных теломеров на основе углеводов, оче-видно, может быть универсальным по отношению к сахарам и, в частно-сти, к их борпроизводным или алкилборатам, и позволит вводить различ-ный алкильный (арильный) радикал в звено углевода. Способность ато-мов водорода связи C—H к замещению, позволяет отнести эту реакцию к реакциям нового типа в химии углеводов.

Синтез алкилборатов углеводов (³). К 10 г α -*D*-глюкозы прибавляли 100 мл три-*n*-пропилбората и смесь нагревали с обратным холо-дильником до полной гомогенизации. Отгоняли пропанол-1 и избыток три-*n*-пропилбората. В остатке получили вязкий *n*-пропилборат-*D*-глю-козы в количестве 30 г (В 5,1%).

Реакция теломеризации. Полученный *n*-пропилборат-*D*-глюко-зы 30 г смешивали со 100 мл сухого гексена-1 и к раствору прибавляли

0,6 г перекиси трет.-бутила. Смесь нагревали в запаянной ампуле в автоклаве при 140° С в течение 4 час. После охлаждения отгоняли гексен-1, не вступивший в реакцию, в атмосфере сухого азота и под вакуумом 0,3 мм. Маслообразный остаток 37 г (В 2,8%) многократно обрабатывали абсолютным метанолом, который затем отгоняли. до полного удаления бора в виде триметилбората. Получили смесь продуктов теломеризации (п.т.) в виде масла 17 г [α]_D²² + 19 (С 0,4, этилацетат). П.т. восстанавливают раствор Фелинга.

Хроматографический анализ п.т. проводили на бумаге марки М Ленинградской ф-ки № 2. Хроматограммы восходящие со «свидетелем». Системы растворителей: бутанол-1 — уксусная кислота — вода (4:1:5), R_f 0,18 — глюкоза, R_f 0,25 — I теломер, R_f 0,33 — II теломер; этилацетат — пиридин — вода (2:1:2), R_f 0,19 — глюкоза, R_f 0,35 — I теломер, R_f 0,46 — II теломер. Обнаружение пятен проводили 1% раствором азотнокислого серебра в ацетоне и спиртовым 4% раствором щелочи, а также кислым фталатом анилина.

Выделение и идентификация п.т. К 10 г п.т. (в водном растворе рН 5,5 HCl) прибавляли 4,5 г 2,4-динитрофенилгидразина. Осадок центрифугировали 30 мин. и растворяли в этилацетате. Получили раствор 2,4-динитрофенилгидразонов (2,4-ДНФГ) п.т., из которого затем были выделены индивидуальные продукты теломеризации. Тонкослойную хроматографию 2,4-ДНФГ п.т. проводили на пластинках с Al₂O₃ (5). Обнаружены три пятна: 2,4-ДНФГ глюкозы со «свидетелем», 2,4-ДНФГ I теломера R_f 0,26 (В), 0,34 (Г), 0,6 (З) и 2,4-ДНФГ II теломера R_f 0,3 (В), 0,47 (Г), 0,75 (З).

Выделение индивидуальных соединений 2,4-ДНФГ теломеров проводили на колонке по методу (6). а) Разделение на силикагеле. Силикагель (100 меш) суспендировали в толуоле и выливали в колонку (3—22 см). Туда же приливали раствор 2,4-ДНФГ п.т. в этилацетате. Искомый 2,4-ДНФГ теломер адсорбировался на силикагеле в небольшом количестве. После отделения от растворителя силикагель вновь суспендировали в толуоле для элюирования 2,4-ДНФГ I теломера. 2,4-ДНФГ II теломера извлекался на силикагеле аналогично, но для элюирования использовали смесь толуол—этилацетат (1:1). б) Разделение на окиси алюминия. Аналогично окись алюминия (100 меш) суспендировали в *n*-гексане. Элюирование проводили: 2,4-ДНФГ I теломера *n*-гексаном или бензолом, а 2,4-ДНФГ II теломера смесью *n*-гексан — бензол (1:1) или этилацетат — бензол (1:1).

После разделения 2,4-ДНФГ теломеров на колонке, отделяли элюат от адсорбента, отгоняли растворитель под вакуумом, а выделенные теломеры перекристаллизовали из смеси этилацетат—ацетон. Получили: 2,4-ДНФГ I теломер, 1,5 г (выход 8,8%), т. пл. 189,5°

Найдено %: С 48,93; Н 6,21; N 12,42
C₁₈H₂₈N₄O₉. Вычислено %: С 48,65; Н 6,27; N 12,62

2,4-ДНФГ II теломер, 1,2 г (выход 7,0%), т. пл. 175,0°

Найдено %: С 54,48; Н 7,23; N 10,58
C₂₄H₄₀N₄O₉. Вычислено %: С 54,55; Н 7,58; N 10,60

Исследование п.т. а) Окисление п.т. периодатом натрия (7). 1,7 г п.т. восстанавливали боргидридом натрия 5 г (рН 10—10,5) за 10 час., а затем окисляли периодатом натрия 7,1 г (0,033 г-моль) при рН 4 за двое суток. После этого водный раствор обрабатывали эфиром и разделяли на две части. Из эфирной вытяжки после повторного окисления извлекали кислоты дробным осаждением в виде магниевых и бариевых солей (8). Были выделены две кислоты: энантовая 0,4 г, т. кип.

Найдено %: С 64,59; Н 10,66
 $C_7H_{14}O_2$ ·Вычислено %: С 64,61; Н 10,74

и β -бутил- β -гексил-пропионовая 0,3 г. т. кип. 216°/100 мм, т. пл. 36°

Найдено %: С 72,74; Н 12,04
 $C_{13}H_{26}O_2$ ·Вычислено %: С 71,89; Н 12,15

После отделения эфирной вытяжки водный раствор исследовали титрованием. При иодометрическом титровании (⁹) в буферном растворе при рН 4,8 после добавления иодида калия избыток периодата составлял 2,2 г. Следовательно, на окисление израсходовалось 4,9 г (0,023 г-мол.) периодата. Избыток периодата обрабатывали нитритом калия, а муравьиную кислоту титровали 0,1N NaOH в присутствии метилового красного. Найдено 0,7 г (0,015 г-мол.) муравьиной кислоты и 0,11 г (0,004 г-мол.) формальдегида, определенного сульфитным методом (¹⁰).

б) Выделение *D*-глицеринового альдегида (¹¹). 2,0 г п.т. растворяли в 20 мл воды и добавляли 0,5 мл 1N HCl. К раствору при охлаждении льдом и размешивании добавляли 3,0 г (0,014 г-мол.) периодата натрия. Через 14 суток стояния при комнатной температуре отсасывали NaJO₃. Раствор упаривали в эксикаторе над H₂SO₄ и затем в вакууме над КОН досуха. Остаток экстрагировали 10 мл охлажденным абсолютным метанолом. Метанольный раствор оставляли под вакуумом для испарения. Получили 0,4 г *D*-глицеринового альдегида, который идентифицировали как производное димедона. Для этого 0,4 г *D*-глицеринового альдегида растворяли в 15 мл воды и к раствору добавляли 0,9 г димедона, растворенного в смеси 4 мл метанола и 2 мл 2N NaOH. Через 4 часа добавляли 4 мл 2N HCl и ацетат натрия до доведения рН 7. Выпадает 0,7 г кристаллов димедонового производного, который после многократной перекристаллизации из 50% этанола имел т. пл. 195°С, $[\alpha]_D^{22} + 180^\circ$ (С 0,1, этанол), по лит. данным (¹¹): т. пл. 195–196°, $[\alpha]_D^{23} + 181^\circ$ (С 0,1, этанол).

Первый московский медицинский институт
 им. И. М. Сеченова

Поступило
 19 VI 1972

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ S. D. Sumerford, W. J. Porter, U. S. Pat., 3 091 628, 1963. ² D. D. Emeric, S. Heights, S. M. Darling, U. S. Pat., 3 100 792, 1963; 3 104 255, 1963; 3 136 808, 1964. ³ В. В. Герцев, Я. Я. Макаров-Землянский, ЖОХ, 36, 1918 (1966). ⁴ C. L. Aldridge, B. Rouge, E. A. Hunter, U. S. Pat., 3 117 153, 1964. ⁵ Н. К. Кочетков, Б. А. Дмитриев, А. И. Усов, ДАН, 143, 863 (1962). ⁶ T. Kurata, Y. Sakurai, Agr. Biol. Chem., 31, 70 (1967). ⁷ H. Jackson, A. Hudson, J. Am. Chem. Soc., 59, 994 (1937). ⁸ К. Бауер, Анализ органических соединений, ИЛ, 1953, стр. 226. ⁹ F. Rappaport, J. Reifer, H. Weinman, Mikrochim. acta, 1, 290 (1937). ¹⁰ W. Poethke, Pharmaz. Zentralhalle Deutschland, 82, 529 (1941). ¹¹ C. Schöpf, H. Wild, Ber. 87, 1571 (1954).