

УДК 547.455.9+547.427.4+547.474.7

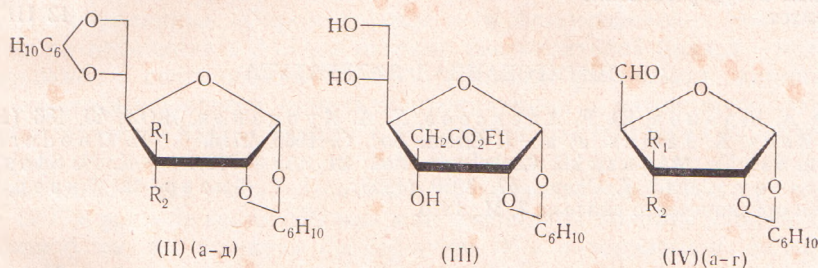
ХИМИЯ

Член-корреспондент АН СССР Ю. А. ЖДАНОВ, Ю. Е. АЛЕКСЕЕВ,
Г. Е. ГУТЕРМАН

СТЕРЕОХИМИЯ РЕАКЦИИ РЕФОРМАТСКОГО С 1,2:5,6-ДИ-О-ЦИКЛОГЕКСИЛИДЕН- α -D-РИБОГЕКСОФУРАНОЗ-3-УЛОЗОЙ

Ранее нами сообщалось ⁽¹⁾ о взаимодействии 1,2 : 5,6-ди-О-циклогексил-иден- α -D-рибогексофураноз-3-улозы (I) и реактива Реформатского с образованием лишь одного из ожидаемых продуктов (IIa, б). На основании данных ⁽²⁾ об исключительном образовании продуктов типа IIв при взаимодействии альдокетозы (I) с реактивами Гриньяра предполагалось, что и в данном случае образуется продукт IIа, что было частично подтверждено ⁽¹⁾ сравнением спектров п.м.р. этого соединения и продуктов синтеза Гриньяра типа IIв. Окончательное доказательство этого предположения составляет предмет содержания настоящей работы.

Окисление дициклогексилиденглюкозы (IIг) в альдокетозу (I) осуществлялось по видоизмененной методике ⁽³⁾, причем конечная смесь, содержащая альдокетозу (I) и ее гидрат (IIд), вводилась в реакцию без предварительного разделения. Это позволило при проведении реакции Реформатского по обычной методике ⁽¹⁾ увеличить выход конечного продукта IIа более чем в два раза в сравнении с первоначальным.



$R_1 = \text{CH}_2\text{CO}_2\text{Et}$, $R_2 = \text{OH}$ (IIa); $R_1 = \text{OH}$, $R_2 = \text{CH}_2\text{CO}_2\text{Et}$ (IIб); $R_1 = \text{CH}_3$, $R_2 = \text{OH}$ (IIв);
 $R_1 = \text{OH}$, $R_2 = \text{H}$ (IIг); $R_1 = R_2 = \text{OH}$ (IIд); $R_1 = \text{CH}_2\text{CO}_2\text{Et}$, $R_2 = \text{OH}$ (IVа);
 $R_1 = \text{CH}_3$, $R_2 = \text{OH}$ (IVб); $R_1 = \text{OH}$, $R_2 = \text{CH}_2\text{CO}_2\text{Et}$ (IVв); $R_1 = \text{OH}$, $R_2 = \text{H}$ (IVг)

И.-к. спектр соединения IIа в 0,0005 M растворе тетрахлорметана показывает поглощение лишь свободного гидроксила при 3620 см^{-1} , что исключает L-конфигурацию при C_2 , т. е. структуру IIб, поскольку дициклогексилиденглюкоза (IIг) с указанной конфигурацией при C_3 в аналогичных условиях обнаруживает ⁽²⁾ поглощение как связанного, так и свободного гидроксильных при 3500 и 3630 см^{-1} , вызванное ⁽⁴⁾ образованием водородной связи $\text{OH} \cdots \text{O}_5$ при наличии свободного вращения 5,6-О-циклогексилиденовой группировки.

Для окончательного подтверждения D-конфигурации при C_3 в соединении IIа последнее было подвергнуто частичному кислому гидролизу с образованием продукта III, последующее периодатное окисление которого привело к альдегиду IVа. Наличие альдегидной группы в этом соединении подтверждается как положительной реакцией с реактивом Шиффа, так и карбонильным поглощением при 1720 см^{-1} , свойственным ⁽²⁾ аналогично-

му альдегиду IVб, причем в обоих случаях это поглощение не исчезает со временем. Такие свойства не способен проявлять альдегид IVв с дисрасположением гидроксила и альдегидной группы, поскольку известно ⁽²⁾, что родственный альдегид IVг мгновенно димеризуется в ходе образования и не обнаруживает карбонильного поглощения в и.к. спектре. Из этого следует, что полученный альдегид IVа имеет *D*-конфигурацию при C₃, а продукт взаимодействия реактива Реформатского с кетоальдозой (I) представляет, следовательно, 1,2:5,6-ди-О-циклогексиден-3-С-этоксикарбонилметил- α -*D*-аллогексофуранозу (IIа).

1,2-О-циклогексиден-3-С-этоксикарбонилметил- α -*D*-аллогексо-1,4-фураноза (III). Получают по обычной методике ⁽²⁾ с выходом 74%, т.пл. 104–105° (бензол), $[\alpha]_D^{18} + 33^\circ$ (*C* = 0,8 мг/мл, хлороформ). И.к. спектр: $\nu_{\max}$ 1740, 3440 см⁻¹.

Найдено %: С 55,49; Н 7,29
C₁₆H₂₈O₈. Вычислено %: С 55,50; Н 7,53

1,2-О-циклогексиден-3-С-этоксикарбонилметил- α -*D*-пентадиальдо-1,4-фураноза (IVа). Получают окислением продукта III иодной кислотой в эфире ⁽⁵⁾ с выходом 25% в виде гигроскопичного сиропа. $[\alpha]_D^{18} + 79^\circ$ (*C* = 0,25 мг/мл, хлороформ), и.к. спектр: $\nu_{\max}$ 1720 (плечо), 1740 см⁻¹.

Найдено %: С 54,92; Н 7,24
C₁₆H₂₂O₇·H₂O. Вычислено %: С 54,52; Н 7,23

2,4-Динитрофенилгидразон. Желтый порошок, т.пл. 107 (петролейный эфир), У.-ф. спектр: $\lambda_{\max}$ 300 мμ, ϵ 14000.

Найдено %: С 51,16; Н 5,67; N 11,13
C₂₁H₂₇N₄O₁₀. Вычислено %: С 50,90; Н 5,45; N 11,31

Ростовский государственный
университет

Поступило
12 III 1973

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ Ю. А. Жданов, Ю. Е. Алексеев, Х. А. Курданов, ЖОХ, 43, 186 (1973).
² R. D. Rees, K. James et al., J. Chem. Soc. C, 1968, 2716. ³ K. Onodera, N. Kashimura, N. Miyazaki, Carbohydr. Res., 21, 159 (1972). ⁴ K. N. Slessor, A. S. Tracey, Canad. J. Chem., 47, 3989 (1969). ⁵ Л. Физер, М. Физер, Реагенты для органического синтеза, 2, М., 1970.