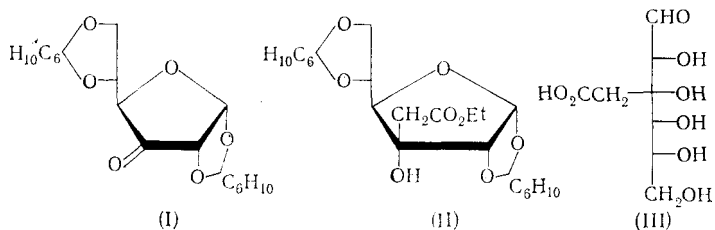
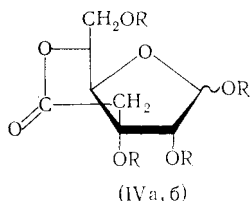


Член-корреспондент АН СССР Ю. А. ЖДАНОВ,
Ю. Е. АЛЕКСЕЕВ, Г. Е. ГУТЕРМАН

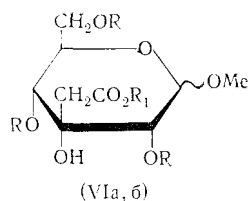
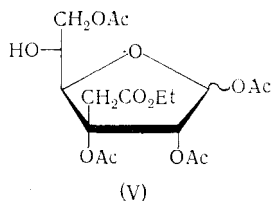
3-С-ОКСИКАРБОНИЛМЕТИЛ-*D*-АЛЛОЗА И НЕКОТОРЫЕ ЕЕ ПРОИЗВОДНЫЕ

Интерес к разветвленным сахарам, обнаруженным в природных объектах⁽¹⁾, постоянно возрастает. Наиболее распространенным и доступным источником этого важного класса моносахаридов являются защищенные озолузы, позволяющие стереоспецифически вводить в определенные точки ветвления углеродной цепи моносахаридов различные функциональные группировки⁽²⁾. Ранее нами сообщалось⁽³⁾ о взаимодействии реактива Реформатского из этилбромацетата с 1,2:5,6-ди-*o*-циклогексилиден- α -*D*-рибогексофуранозулозой (I), приводящем исключительно к 3-С-этоксикарбонилметилпроизводному (II) с *D*-аллоконфигурацией⁽⁴⁾. В настоящей работе приводятся результаты изучения кислого гидролиза и метанолиза соединения II с целью получения свободного моносахарида — 3-С-оксикарбонилметил-*D*-аллозы (III) и соответствующего метилгликозида.





R = а) H; б) Ac



а) R = Ac, R₁ = Me

б) R = H, R₁ = Na

Для выяснения структуры лактонной компоненты гидролизата последний был подвергнут ацетилированию с последующей обработкой этанолом. При хроматографировании конечной смеси был выделен продукт, содержащий по данным спектра я.м.р. четыре ацетильных и одну этильную группы. Метиленовая группа при C₃ резонирует в виде мультиплета, что указывает на ее затрудненное вращение, возможное лишь при наличии фуранозного цикла⁽⁵⁾. Отсюда структура этого продукта может быть представлена формулой (V). Известно⁽⁶⁾, что ацетилированные альдолактоны при обработке этанолом образуют этиловые эфиры. Из этого очевидно, что эфир (V) образовался из ацетата (IVб), происходящего от лактона (IVа). Последний является, следовательно, основным компонентом гидролизата. Фуранозная структура (IVа) наиболее вероятна и с точки зрения конформационного анализа. Рассмотрение молекулярных моделей с пиранозной структурой показывает, что образование шестичленных лактонных циклов приводит к чрезвычайно нестабильным конформациям.

Метанализ соединения II проводился в метаполе с катионитом КУ-2(H⁺). Последующее ацетилирование ацетангидридом в пиридине привело к продукту, содержащему по данным спектра я.м.р. три ацетильные, одну метилгликозидную, одну метоксикарбонильную и одну гидроксильную группы. Метиленовая группа при C₃ резонирует в виде синглета, что указывает⁽⁵⁾ на отсутствие ее затрудненного вращения и, следовательно, на наличие пиранозного цикла. Все это согласуется со структурой (VIa).

Ацетат (VIa) был затем дезацетилирован избытком метилата натрия с образованием аморфного, гигроскопичного, хроматографически однородного продукта солеобразного характера, что наряду с данными элементного анализа, позволяет приписать ему структуру (VIб).

Гидролиз продукта II. Смесь 2 г продукта II, 24 мл диоксана, 6 мл воды и 6 г катионита КУ-2(H⁺) выдерживают 6 час. при 100°. Сироп, полученный после фильтрования и упаривания фильтрата, растворяют в 20 мл воды и трижды экстрагируют эфиром. После отгонки водного слоя под вакуумом и высушивания остатка получают 0,89 г (80%) гигроскопичной карамели; $[\alpha]_D^{20} +47^\circ$ (C 2,0 мг/мл, вода)

Найдено %: C 36,98; H 6,40
C₃H₁₄O₃·H₂O. Вычислено %: C 37,50; H 6,25

1,2,3,6-Тетра-О-ацетил-3-С-этоксикарбонилметил-D-аллофураноза (V). Смесь 1,2 г гидролизата, 4,7 г *n*-толуолсульфокислоты и 155 мл ацетангидрида после недельного выдерживания выливают в воду, перемешивают 1 час, экстрагируют хлороформом, хлороформный экстракт промывают раствором бикарбоната натрия, сушат сульфатом натрия и упаривают до суха. Остаток кипятят 1 час с 30 мл этанола, отгоняют растворитель и хроматографируют на кремневой кислоте в системе хлороформ — этанол 19:1, получая 1,1 г (61%) продукта. И.к. спектр: 1760 см⁻¹ (сложноэфирные группы); спектр я.м.р. δ 1,7 (3H, т., C₂H₅), 2,0 (12H, м., OAc),

2,37–3,03 (2H, м., COCH₂), 4,17–4,70 (м., H₄–H₆), 5,03 (1H м., H₂), 5,75–6,01 (1H, м., H₁) м.д.

Найдено %: С 50,60; Н 5,66
C₁₈H₂₆O₁₂. Вычислено %: С 50,11; Н 6,03

Метил-2,4,6-три-0-ацетил-3-С-метоксикарбонилметил - D - аллопиранозид (VIa). Смесь 4 г продукта II, 50 мл метанола и 12 г катионита КУ-2(H⁺) кипятят 8 час. К остатку после фильтрования и упаривания фильтрата прибавляют 22 мл пиридина и 11 мл ацетагидрида и смесь оставляют на двое суток. Продукт выделяют, как описано выше, и после хроматографирования на кремневой кислоте в системе хлороформ – этанол 19:1 получают 2,5 г (68%) сиропа $[\alpha]_D^{20} + 45,4$ (C=4 мг/мл, хлороформ), И.-к. спектр: ν_{\max} 1760 см⁻¹ (сложноэфирные группы), 3500 см⁻¹ (СН); спектр я.м.р. δ (м.д.): 2,0 (12H, м., ОАс), 2,38 (2H, с., СН₂СО), 3,38 (3H, с., ОСН₃), 3,60 (3H, с., СО₂СН₃), 3,85–4,25 (м., H₄–H₆), 4,47 (1H, с., ОН), 4,62–5,82 (2H, м., H₁–H₂)

Найдено %: С 48,42; Н 6,27
C₁₆H₂₄O₁₁. Вычислено %: С 48,97; Н 6,12

Натриевая соль метил-3-С-оксикарбонилметил-D-аллопиранозид (VIб). К раствору 1 г ацетата (VIa) в 15 мл абсолютного метанола прибавляют раствор 0,2 г натрия в 5 мл абсолютного метанола. После выдерживания в течение 1 часа смесь подкисляют уксусной кислотой и взбалтывают с 3 г катионита КУ-2(H⁺). После фильтрования фильтрат упаривают наполовину и приливают равный объем абсолютного эфира. Выпавшие хлопья отфильтровывают, промывают абсолютным эфиром и высушивают. Получают 0,35 г гигроскопичного порошка, т. пл. 110–111° $[\alpha]_D^{20} + 22,5^\circ$ (C=1,4 мг/мл, вода); и.-к. спектр 1580 см⁻¹ (карбоксилат-ион)

Найдено %: С 39,77; Н 5,66
C₉H₁₅O₈Na. Вычислено %: С 39,41; Н 5,47.

Ростовский государственный
университет

Поступило
22 VI 1974

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ F. Shafizadeh, Adv. in Carbohydr. Chem., v. 11, 263 (1956). ² J. S. Brimacombe, Angew. Chem., v. 81, 415 (1969). ³ Ю. А. Жданов, Ю. Е. Алексеев, Х. А. Курданов, ЖОХ, т. 43, 186 (1973). ⁴ Ю. А. Жданов, Ю. Е. Алексеев, Г. Е. Гутерман, ДАН, т. 211, 1345 (1973). ⁵ J. Dijong, U. W. Wittköper, Chem. Ber., v. 101, 1948 (1968).