

УДК 547.917+547.483

ХИМИЯ

Член-корреспондент АН СССР Ю. А. ЖДАНОВ, Г. В. БОГДАНОВА,
О. В. ДОРОНЬКИНА

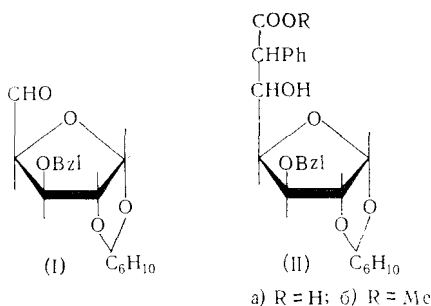
РЕАКЦИЯ ИВАНОВА С 1,2-О-ЦИКЛОГЕКСИЛИДЕН-3-О-БЕНЗИЛ- α -D-КСИЛО-ПЕНТАДИАЛЬДО-1,4-ФУРАНОЗОЙ

Ранее сообщалось (^{1, 2}), что реактив Иванова реагирует с 2,3 : 5,6-ди-О-циклогексалиден-*D*-манноно-1,4-лактоном с образованием соответствующей дезоксиальдоновой кислоты и продукта ее декарбоксилирования. Результатом настоящей работы является исследование протекания реакции Иванова с фуранозным диальдегидом (I), что может рассматриваться как метод синтеза производных 6-дезокси-6-С-фенил-гептурановых кислот.

Нагревание 1,2-О-циклогексалиден-3-О-бензил- α -*D*-ксило-пентадиальдо-1,4-фуранозы (I) с четырехкратным избытком реактива Иванова, приготовленного из фенилуксусной кислоты и изобутилмагнийхлорида в эфире, привело к получению 1,2-О-циклогексалиден-3-О-бензил-6-дезокси-6-С-фенил- α -*D*-ксилогексо-1,4-фуранозуроновой кислоты (IIa), которая была выделена хроматографически с 40% выходом.

В спектре п.м.р. соединения IIa наблюдаются одиночный сигнал при δ 1,39 м.д., соответствующий резонансу 10 протонов циклогексалидененовой защиты, дублет аномерного протона при δ 5,85 м.д. и десятипротонный одиночный сигнал двух фенильных ядер при δ 7,29 м.д. (в диоксане).

Обработка кислоты IIa четырехкратным избытком диазометана в эфире на холоду привела к образованию метилового эфира IIб с 90% выходом.



Спектр п.м.р. соединения IIб содержит десятипротонный одиночный сигнал циклогексалидененовой защиты при δ 1,38 м.д.; дублет при δ 3,00 м.д. соответствует протону гидроксила при C₅, поскольку исчезает при дейтерировании; дублет при δ 5,81 м.д. характеризует резонанс аномерного протона; десятипротонный одиночный сигнал при δ 7,24 м.д. относится к ароматике (в тетрахлорметане, съемка при 60° С).

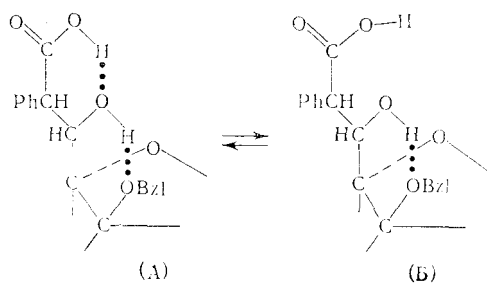
И.к. спектр эфира IIб в пленке содержит следующие частоты поглощения: 1740 см⁻¹ — сложноэфирная группа и 3515 см⁻¹ — связанная гидроксильная группа. 0,005 M раствор IIб в тетрахлорметане поглощает при 3570 и 1747 см⁻¹, что соответствует валентным колебаниям связанного гидроксила и свободной сложноэфирной группы. Разумное объяснение этого факта заключается в участии гидроксила при C₅ структуры IIб во

внутримолекулярной водородной связи с кислородным атомом при C_s . Действительно, образование подобной водородной связи очень благоприятно, поскольку при этом образуется шестичленная квазициклическая группировка.

Весьма интересным представляется также анализ характеристических частот поглощения гептуроновой кислоты IIa. 0,005 M раствор этого соединения в тетрахлорметане обнаруживает в инфракрасной области поглощение связанного гидроксила при 3540 см^{-1} и карбоксильное поглощение при 1711 и 1755 см^{-1} , отвечающее связанному и свободному карбоксилу соответственно. Уменьшение концентрации IIa в тетрахлорметане до 0,002 M не приводит к сколько-нибудь заметным изменениям характеристических частот (3530 , 1710 и 1753 см^{-1}). Отсутствие поглощения свободного гидроксила даже при столь большом разбавлении (0,002 M) заставляет предположить, что гидроксильная группа нацело вовлечена в образование довольно прочной ($\Delta\nu(\text{OH})$ порядка 80 см^{-1}) водородной связи.

По всей видимости, водород гидроксильной группы не будет связываться ни с одним из кислородных атомов карбоксила, так как в противном случае имела бы место водородная связь гидроксила со сложноэфирной группой в родственном эфире IIб. Остается предположить, что ввиду сходства структур IIa и IIб связывание гидроксила при C_s осуществляется в том же направлении, которое было предложено для эфира IIб, т. е. в направлении O_3 . Это подтверждает идею прочности рассматриваемой водородной связи.

В свою очередь, наличие двух частот карбоксильного поглощения находит объяснение в следующем равновесии:



Таким образом, водородная связь между карбоксильной группой и гидроксилом при C_s может осуществляться только за счет участия в ней кислого протона и кислорода гидроксила. По всей видимости, в структуре (А) карбоксил приобретает частично ионный характер, подтверждением чему может служить крайне низкая растворимость кислоты IIa в неполярных растворителях (тетрахлорметане, петролейном эфире, бензоле). Сравнение интегральных интенсивностей пиков поглощения свободного и связанного карбоксила в и.к. спектре соединения IIa (0,002 M раствор в тетрахлорметане) позволяет установить относительные количества структур (А) и (Б) в равновесной смеси — 60 и 40% соответственно.

1,2-О-циклогекселиден-3-О-бензил-6-дезоксиглюкоза-4-фенил- α -D-ксилогепто-1,4-фуранозуроновая кислота (IIa). Эфирный раствор реактива Иванова, приготовленный из 3 г магния, 11,57 г изобутилхлорида и 6,80 г фенилуксусной кислоты, перемешивают в течение 1,5 час. при слабом кипении с 3,98 г диальдегида (I) в 50 мл абсолютного эфира. После разложения реакционной смеси 10% раствором уксусной кислоты эфирную вытяжку фракционируют на колонке с гидратированной двуокисью кремния. Элюирование бензолом. Собирают фракцию, соответствующую пятну с R_f 0,3 (тонкослойная хроматография, гидратированная двуокись кремния, хлороформ — этилацетат 4 : 1). Выход 2,27 г (40%). Кристаллизация из бензола с добавлением петролейного эфира

дает белый продукт IIa, т. пл. 131—132°. $[\alpha]_D^{20} -38^\circ$ ($C=15,00$ мг/мл, хлороформ)

Найдено %: С 67,92; Н 6,94
С₂₆Н₃₀О₇. Вычислено %: С 68,73; Н 6,61

Метилловый эфир 1,2-О-циклогексилден-3-О-бензил-6-дезоксигалактон-6-С-фенил- α -D-ксилогепто-1,4-фуранозуроновой кислоты (IIб). Раствор 0,34 г диазометана в 12 мл эфира добавляют на холоду к эфирному раствору 0,9 IIa. Смесь оставляют на холоду в течение 2 час., затем концентрируют, в вытяжном шкафу. Выход 0,83 г (90%). Кристаллизация из эфира с добавлением петролейного эфира дает белые пластинки IIб, т. пл. 127,5—128,5°.

$[\alpha]_D^{20} -3,76^\circ$ ($C=13,3$ мг/мл, хлороформ).

Найдено %: С 68,39; Н 6,62
С₂₇Н₃₂О₇. Вычислено %: С 69,23; Н 6,84

Научно-исследовательский институт
физической и органической химии
Ростовского государственного университета

Поступила
13 I 1975

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ Yu. A. Zhdanov, G. V. Bogdanova, O. Yu. Riabuchina, Carbohydr. Res., v. 29, 274 (1973). ² Ю. А. Жданов, Г. В. Богданова и др., ДАН, т. 216, 809 (1974).