

Л. М. УТКИН

О НОВОМ УГЛЕВОДЕ С РАЗВЕТВЛЕННОЙ УГЛЕРОДНОЙ ЦЕПЬЮ

(Представлено академиком В. М. Родионовым 25 IV 1949)

Конденсация триоз в гексозы, происходящая в щелочной среде, подробно исследована на примере глицеринового альдегида, где она приводит к образованию двух кетогексоз — фруктозы и сорбозы (1,2). Скорость конденсации значительно возрастает при применении смеси равных частей глицеринового альдегида и диоксиацетона, чем подтверждается взгляд, что конденсации альдегида предшествует эпимеризация одной молекулы его в диоксиацетон, с которым и конденсируется вторая молекула альдегида (2).

Наши исследования над поведением диоксиацетона в щелочной среде показали, что конденсация этой триозы протекает совершенно иначе: характерное для диоксиацетона и высших кетоз красное окрашивание при реакции Селиванова быстро заменяется фиолетовым, а обработка раствора продуктов конденсации фенилгидразином дает фенилоззон с т. пл. 157°. т. е. „β-акрозозон“ Фишера (3); не растворимый в ацетоне фенилоззон удается выделить лишь в ничтожном количестве, что указывает на почти полное отсутствие образования фруктозы, а следовательно, и сорбозы, так как в случае глицеринового альдегида обе эти гексозы образуются в равных количествах (2). Для получения продукта конденсации кристаллический диоксиацетон (4) растворяли в количестве 5% в 0,05 N растворе NaOH и раствор оставляли 4 часа при 25°. После нейтрализации серной кислотой его сгущали в вакууме до сиропа, последний высушивали в вакуум-эксикаторе над серной кислотой и ацетонировали в присутствии серной кислоты. Выделенная обычным способом фракция диацетонпроизводных перегонялась при 2 мм в пределах 118—130° в виде густого желтоватого масла, кристаллизовавшегося в приемнике; выход около 45% теоретического, считая на диоксиацетон; содержание ацетона по Эльснеру 43,4%, вычислено для диацетонгексозы 44,63%. Обработкой бензином из нее была выделена кристаллическая часть, тонкие призмы, т. пл. 84°; выход 10% теоретического; при нагревании кристаллов с соляной кислотой и резорцином они давали указанное фиолетовое окрашивание; вещество восстанавливало фелингову жидкость только после гидролиза кислотой.

Найдено %: С 55,35; Н 7,67; ацетон 44,84
C₁₂H₂₀O₆ (260). Вычислено %: С 55,37; Н 7,75; ацетон 44,63

Фенилоззон получен после гидролиза диацетонпроизводного 0,1N серной кислотой. Золотисто-желтые пластинки из ацетона, т. пл. 157°.

Найдено %: N 15,52
C₁₈H₂₂O₄N₄ (358). Вычислено %: N 15,63

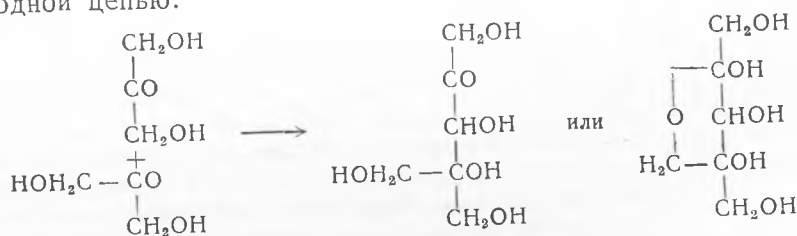
Выход повышался почти вдвое, если дистиллат подвергали бензоилированию в пиридине и выделяли бензоилдиацетонгексозу, трудно растворимую в метаноле; короткие призмы из спирта, т. пл. 121°.

Омыление этого вещества метилатом натрия давало диацетонпроизводное почти с теоретическим выходом.

Найдено %: C 62,60; H 6,55
 $C_{19}H_{24}O_7$ (364). Вычислено %: C 62,63; H 6,64

Получение производных оптически деятельной гексозы было принято в целях сравнения их с описанными в литературе производными природных кетогексоз; для этого раствор продуктов конденсации диоксиацетона был подвергнут биохимическому расщеплению путем выращивания на нем одного из видов плесневого гриба *Penicillium*; в течение двух недель культивирования вращение раствора обычно достигало $+0,5^\circ$. После описанной выше обработки из раствора было выделено диацетонпроизводное, дававшее характерное фиолетовое окрашивание при реакции Селиванова, т. пл. 89° ; $[\alpha]_D^{16} -121,0^\circ$ (1,2; ацетон). Полученный из него фенолозавон, плоские иглы из разбавленного спирта, плавился при 166° , $[\alpha]_D^{19} +43,7^\circ$ (0,9; ацетон). Как и в случае *dl*-формы, диацетонгексозу лучше выделять в виде ее бензоильного производного, трудно растворимого в метаноле, т. пл. 97° , $[\alpha]_D^{18} -64,5^\circ$ (1,7; ацетон).

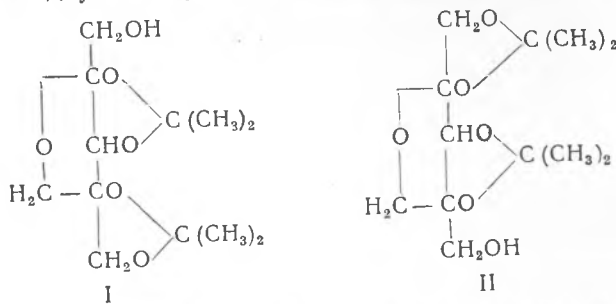
Необычное для кетоз окрашивание при реакции Селиванова и константы полученных производных, не совпадавшие с константами известных кетогексоз, заставили предположить, что мы имеем здесь новую кетогексозу, образующуюся прямой конденсацией двух молекул диоксиацетона и, следовательно, обладающую разветвленной углеродной цепью:



Окисление диацетонпроизводного перманганатом в щелочной среде дало диацетонкетогексоновую кислоту с т. пл. $93-94^\circ$, $[\alpha]_D^{16} -122,0^\circ$ (1,25; ацетон) (*dl*-форма плавится $136-137^\circ$).

Найдено %: C 52,60; H 6,64
 $C_{12}H_{18}O_7$ (274). Вычислено %: C 52,55; H 6,62

Отсюда следовало, что диацетонгексоза имеет свободную первичную спиртовую группу и что ей может быть предположительно приписана одна из двух следующих формул строения:



Легкость, с которой гексозоновые (2-кетогексозоновые) кислоты перегруппировываются в соответствующие аскорбиновые кислоты, позволяла сделать выбор между приведенными выше формулами, так

как только диацетонкетогексоновая кислота, полученная из вещества I, могла дать при гидролизе гексоновую кислоту, а следовательно, частично и аскорбиновую кислоту. Выделенная диацетонкетокислота была гидролизована нагреванием с водой на кипящей бане в течение 1,5 часа, однако гидролизат показал полное отсутствие способности связывать иод в кислой среде, тогда как в этих условиях перегруппировка может достигать 10—12% (5). Этот результат заставил отдать предпочтение формуле II и принять, что мы имеем здесь дело с диацетонгексурановой кислотой. Свободная оптически-деятельная гексурановая кислота была получена лишь в виде сиропа, тогда как ее *dl*-форма была выделена в виде кристаллов с выходом в 50% теоретического; пластинки, т. пл. 121°.

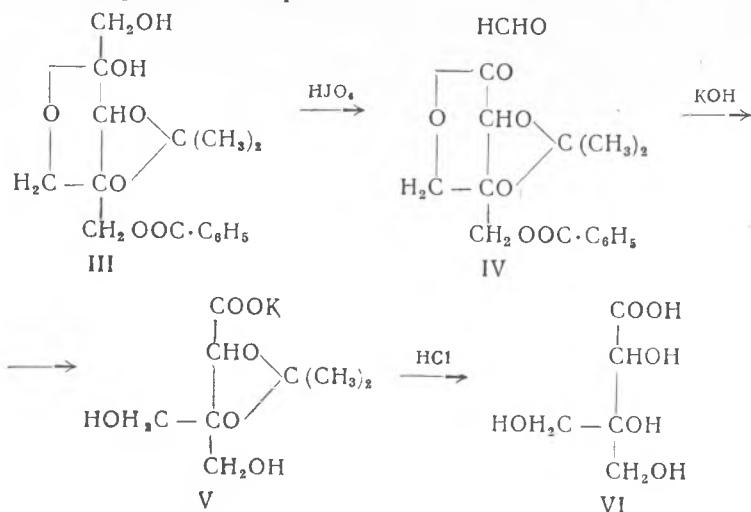
Найдено %: С 37,54; Н 5,27; экв. 195,4
 $C_6H_{10}O_7$ (194). Вычислено %: С 37,12; Н 5,19; экв. 194

Для полного выяснения строения диацетонпроизводного, а также самой гексозы было использовано сделанное нами наблюдение, что при гидролизе бензоилдиацетонпроизводного кипячением с 60% уксусной кислотой образуется с выходом в 60% теоретического бензоилмоноацетонгексоза, восстанавливающая фелингову жидкость, т. е. имеющая свободную редуцирующую группу; таким образом было установлено, что изопропилиденовая группа диацетонпроизводного, связанная с редуцирующей группой сахара, отщепляется при гидролизе в первую очередь, чего в случае диацетонпроизводных сахаров до сих пор никто не наблюдал. Как правило, при гидролизе в первую очередь отщепляется вторая изопропилиденовая группа и образующееся моноацетонпроизводное не обладает восстановительной способностью. Бензоилмоноацетонгексоза — призмы из спирта, т. пл. 121—122°, $[\alpha]_D^{18} - 43.7^\circ$ (1,1; ацетон) (*dl*-форма плавится 107—103°),

Найдено %: С 59,37; Н 6,22
 $C_{16}H_{26}O_7$ (324). Вычислено %: С 59,25; Н 6,22

Это аномальное поведение диацетонпроизводного могло бы быть объяснено только особой прочностью связи изопропилиденовой группы с кислородом третичного гидроксила, превосходящей прочностью связи другой изопропилиденовой группы с кислородом редуцирующей группы сахара. Намек на существование подобных отношений имеется в работе Фишера и Бера, но не был достаточно выявлен авторами (6).

Выделение описанной бензоилмоноацетонгексозы позволило наметить последовательность реакций, которые должны были привести к выяснению строения сахара:



Бензоилмоноацетонгексоза, для которой на основании приведенных выше данных следовало предположить строение III, была подвергнута окислению иодной кислотой и дала формальдегид и кристаллический продукт, оказавшийся лактоном бензоилацетонапионовой кислоты IV; тонкие иглы, т. пл. 116°, $[\alpha]_D^{25} - 33,4^\circ$ (1,0; ацетон) (*dl*-форма плавится 97—98°).

Найдено %: C 61,97; H 5,60; экв. 146,8
 $C_{15}H_{16}O_6$ (292). Вычислено %: C 61,64; H 5,52; экв. 146,1

При нагревании этого вещества со спиртовым раствором едкого кали выделилась не растворимая в спирте калиевая соль ацетонапионовой кислоты V в виде друз многогранных кристаллов, $[\alpha]_D^{17} + 33,5^\circ$ (1,4; вода) (*dl*-форма — трехгранные призмы).

Найдено %: K 16,15; ацетон 24,15
 $C_8H_{13}O_6K$ (244). Вычислено %: K 16,01; ацетон 23,78

После гидролиза соли соляной кислотой, кипячения раствора с мелом и осаждения фильтрата спиртом получена кальциевая соль апионовой кислоты VI в виде характерного студенистого осадка. $[\alpha]_D$ определено в присутствии эквивалентного количества соляной кислоты: начальное — 14,9°, конечное (67 час.) — 25,7°, отношение 1,725. Из данных Шмидта (7) для $[\alpha]_{5461}$ вычислено отношение 1,73.

Найдено %: Ca 10,74
 $(C_5H_9O_6)_2Ca$ (370). Вычислено %: Ca 10,82

Из кальциевой соли был получен фенилгидразид апионовой кислоты, т. пл. 127°, $[\alpha]_D^{17} + 26,1^\circ$ (1,0; вода). Шмидт дает т. пл. 127°, $[\alpha]_{5461} + 30^\circ$. (Полученный нами фенилгидразид *dl*-апионовой кислоты кристаллизовался в длинных заостренных пластинках, т. пл. 140—140,5°.)

Найдено %: N 11,16
 $C_{11}H_{16}O_5N_2$ (256). Вычислено %: N 10,93

Строение природной апионовой кислоты было установлено Фонгерихеном (8) и подтверждено Шмидтом (7), поэтому образование ее из найденного нами углевода доказывает строение последнего как кетогексозы с разветвленной углеродной цепью (4-оксиметилкетопентозы) и подтверждает приведенное выше предположение о механизме конденсации диоксиацетона в щелочной среде. Для кетогексозы мы предлагаем название дендрокетоза, оставляя название дендроза для соответствующей альдогексозы.

Всесоюзный научно-исследовательский
химико-фармацевтический институт
им. С. Орджоникидзе

Поступило
7 IV 1949

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ E. Schmitz, Ber., 46, 2327 (1913). ² H. O. L. Fischer u. E. Baer, Helv. Chim. Acta, 19, 519 (1936). ³ E. Fischer, Ber., 20, 2566 (1887). ⁴ Л. М. Уткин, Биохимия, 11, 99 (1946). ⁵ C. Reichstein u. Grüssner, Helv. Chim. Acta, 17, 311 (1934). ⁶ H. O. L. Fischer u. E. Baer, ibid., 17, 622 (1934). ⁷ O. T. Schmidt, Ann., 483, 115 (1930). ⁸ E. Vongerichten, Ann., 321, 71 (1902).