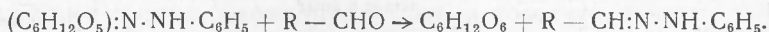


Б. Н. СТЕПАНЕНКО и В. А. ИГНАТЮК-МАЙСТРЕНКО
К ИЗУЧЕНИЮ РАСЩЕПЛЕНИЯ ГИДРАЗОНОВ САХАРОВ
АЛЬДЕГИДАМИ

(Представлено академиком А. И. Опариным 23 VI 1950)

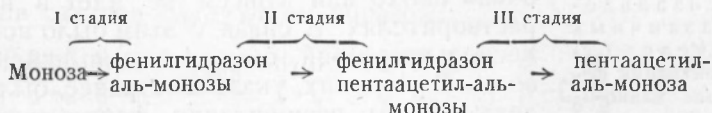
Гидразоны сахаров имеют в биохимии и химии углеводов исключительно большое значение. Некоторые гидразоны, мало растворимые в воде, служат для идентификации таких сахаров, как, например, фруктоза, манноза; в других случаях гидразоны являются промежуточными продуктами при образовании озазонов и озотриазолов сахаров более удобных для целей идентификации ряда сахаров (^{1,2}).

Не меньшее значение имеют гидразоны (и озазоны) для препаративного выделения сахаров из различных смесей, к каковым обычно относятся биологические объекты. В этих случаях выделенные гидразоны (или озазоны) после очистки расщепляют действием альдегидов (^{3,4}). Эта реакция для фенилгидразонов с конца прошлого столетия и до настоящего времени (¹) выражается уравнением:



Практически единственным известным в настоящее время методом получения производных аль-форм сахаров со свободной альдегидной группой является метод получения их через меркапталы (^{1,5}). Этот метод имеет ряд неудобств, в частности, связанных с применением ядовитого и обладающего крайне неприятным запахом этилмеркаптана.

В связи с большой ролью, которую играют аль-формы сахаров в биохимии и химии (⁵), мы предполагали сделать попытку изыскания нового метода их синтеза, воспользовавшись гидразонами сахаров и избрав следующий путь:



Исходными продуктами для нашей работы были галактоза и манноза, так как для них ациклическая структура гидразонов является доказанной (¹). I и II стадии реакции не вызвали затруднений.

Получение фенилгидразона аль-галактозы проводилось двумя методами: путем конденсации свободного финилгидразина с галактозой в водной среде (⁶) и в спиртоводной среде (⁷). Полученный фенилгидразон аль-галактозы имел т. пл. 148—149°.

Получение фенилгидразона 2, 3, 4, 5, 6-пентаацетил-аль-галактозы проводилось путем ацетилирования фенилгидразона аль-галактозы уксусным ангидридом в растворе пиридина при температуре 0—5°. Полученный фенилгидразон 2, 3, 4, 5, 6-пентаацетил-аль-галактозы имел т. пл. 133—134°. Перекристаллизацию, как показали опыты, целесообразно производить из разбавленного спирта.

Получение фенилгидразона аль-маннозы проводилось путем конденсации *d*-маннозы с фенилгидразином (^{7,8}) в спиртовой среде при комнатной температуре. Т. пл. продукта 182—184°.

Получение фенилгидразона 2, 3, 4, 5, 6-пентаацетил-

аль-маннозы проводились путем ацетилирования фенилгидразона аль-маннозы уксусным ангидридом в растворе пиридина при комнатной температуре. Вещество плавилось при 55—65°.

Прежде чем перейти к III стадии — опытам получения из фенилгидразонов пентаацетил-аль-галактозы и маннозы соответствующих производных аль-галактозы и маннозы (расщеплением альдегидами), мы считали необходимым изучить реакцию расщепления неацетилированных фенилгидразонов галактозы и маннозы, что имело значение не только как подготовка к дальнейшим опытам, но и представляло значительный самостоятельный интерес.

Изучение реакции расщепления гидразонов сахаров альдегидом. В качестве агента, расщепляющего гидразоны, мы применяли бензальдегид потому, что образующийся при реакции бензальфенилгидразин очень плохо растворимый в горячей воде, легко может быть обнаружен, количественно определен и, может явиться показателем процесса расщепления гидразонов.

Исследовалось влияние различных растворителей и температуры реакции. Для выяснения влияния растворителей расщепление проводилось при температуре кипения растворителей в течение 1 часа. Соотношение молей фенилгидразона сахара и бензальдегида было 1:1,3 (табл. 1 и 2).

Таблица 1
Расщепление фенилгидразона галактозы бензальдегидом в различных растворителях

Растворитель	Взято в опыт			Получено бензальфенилгидразина (% теории)
	растворитель, мл	фенилгидразон галактозы, г	бензальдегид, г	
Вода	80,0	2,0	1,05	90,9
Этанол 96%	5,0	0,5	0,26	3,0
Диоксан	5,0	0,5	0,26	3,0
Бензол	5,0	0,5	0,26	следы

Таблица 2
Расщепление фенилгидразона маннозы бензальдегидом в различных растворителях (исходная концентрация фенилгидразона маннозы 1%) в % теории

Растворители	
Вода	94,0
Этанол	следы
Диоксан	"
Бензол	"

Результаты опытов (табл. 1 и 2) показывают, что расщепление хорошо идет в воде и очень плохо или совсем не идет в неводных растворителях. В связи с этим было поставлено несколько серий опытов для выяснения роли воды. В условиях, указанных ранее, были проведены опыты расщепления фенилгидразона галактозы и фенилгидразона маннозы бензальдегидом в водно-спиртовых и водно-диоксановых растворах с различным содержанием воды, а также исходной концентрации фенилгидразонов сахаров (табл. 3 и 4).

Данные табл. 1 и 4 показывают, что расщепление фенилгидразонов сахаров практически не происходит в неводных растворителях, как полярных (этанол), так и неполярных: далее из табл. 3 и 4 видно, что по мере возрастания концентрации воды как в водно-спиртовых, так и в водно-диоксановых растворах степень расщепления гидразонов сахаров увеличивается.

Особый интерес представляют те опыты, в которых при сохранении концентрации воды в применяемом растворителе изменялась концентрация расщепляемого фенилгидразона сахара (см. опыты табл. 3 и 4 с разведением 1:20 и 1:100). Если бы расщепление гидразонов сахаров заключалось лишь во взаимодействии их с бензальдегидом, то в опытах с содержанием фенилгидразона 1:20 расщепление,

Таблица 3

Расщепление фенилгидразона на галактозы бензальдегидом в водно-спиртовых и водно-диоксановых растворах (в % теории)

Водно-спиртовый раствор		
Абсолютн. спирт	1:20	следы
50% спирт	1:100	следы
50% „ „	1:20	32,3
„ „	1:100	73,5
% „	1:20	37,0
10% „	1:100	80,9

Водно-диоксановый раствор		
Диоксан	1:20	3,0
70% „	1:20	50,0
50% „	1:20	55,9
10% „	1:20	79,4

Таблица 4

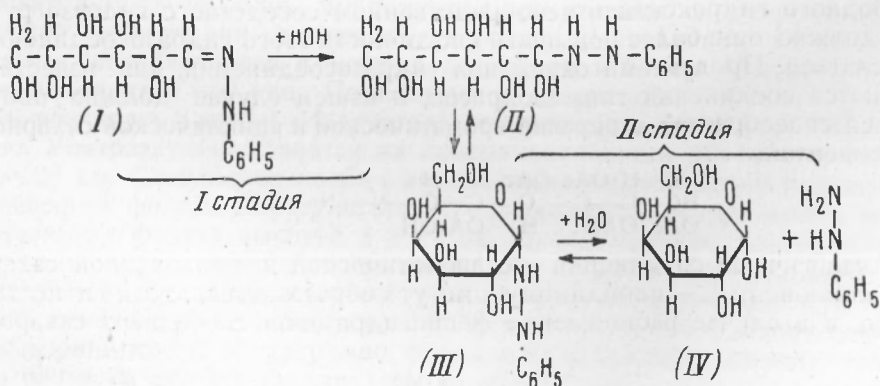
Расщепление фенилгидразона маннозы бензальдегидом в водно-спиртовых и водно-диоксановых растворах (в % теории)

Водно-спиртовый раствор		
Абсолютн. спирт	1:20	следы
50% спирт	1:100	следы
50% „ „	1:20	35,3
50% „	1:100	85,9
10% „	1:20	41,1
10% „	1:100	88,2

Водно-диоксановый раствор		
Диоксан	1:20	следы
70% „	1:100	следы
50% диоксан	1:20	64,7
50% „	1:100	85,3
10% „	1:20	79,4
10% „	1:100	94,1

согласно закону действия масс, должно было бы идти лучше, чем в опытах с разведением 1:100 (соотношение молей фенилгидразона и бензальдегида во всех случаях было одинаковым и равным 1:1,3). Результаты опытов, однако, показывают другое: при разведении 1:100 расщепление идет быстрее, чем в опытах с разведением 1:20. Причину этого явления нужно, очевидно, искать в том, что в этих опытах на одно и то же количество фенилгидразона сахара приходились разные количества растворителя и, главное, содержащейся в нем воды, и в тех случаях, когда количество воды, приходящейся на 1 часть фенилгидразона сахара, было больше (разведение 1:100), расщепление фенилгидразона проходило более полно.

Таким образом, в процессе расщепления гидразонов сахаров альдегидами вода не представляет собой индифферентный растворитель, а является необходимым химическим реагентом, и сам процесс расщепления — по крайней мере на одной из стадий — является процессом гидролитическим. Можно представить гидролитическое расщепление гидразонов сахаров следующим образом.



Для выяснения вопроса, до какой стадии проходит гидролиз в отсутствие бензальдегида, были проведены соответствующие опыты. Оказалось, что после кипячения фенилгидразона галактозы с водой фенилгидразин образуется в ничтожном количестве, — следовательно, II стадия гидролиза в отсутствие альдегида имеет место лишь в малой степени. Этому способствует легкость обратной реакции взаимодействия образовавшегося фенилгидразина с сахаром.

Роль альдегида при обычном способе расщепления гидразонов сахаров заключается, повидимому, в том, что он связывает освобождающийся при гидролизе фенилгидразин по мере его образования и этим препятствует его обратной реакции с сахаром.

Опыты по изучению влияния температуры на расщепление фенилгидразона галактозы показали, что тогда как при 100° расщепление достигает 90,9% теоретического, при 70° оно равно 54,3%, а при 50° снижается до 8,6%.

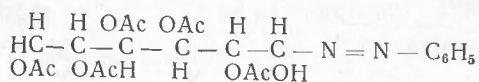
Опыты получения 2, 3, 4, 5, 6-пентаацетил-аль-галактозы и 2, 3, 4, 5, 6-пентаацетил-аль-маннозы. Для получения названных веществ мы пытались провести расщепление полученных нами фенилгидразонов 2, 3, 4, 5, 6-пентаацетил-аль-галактозы и маннозы бензальдегидом. Опыты проводились как в водной среде при кипячении, так и в этаноле и бензоле, диоксане, а также водно-спиртовых и водно-диоксановых смесях. Ни при каких условиях мы не смогли обнаружить образования бензальфенилгидразина, что свидетельствовало о том, что реакция отщепления остатка фенилгидразина от фенилгидразонов 2, 3, 4, 5, 6-аль-галактозы и маннозы не происходит.

Характерным для всех этих опытов было то, что при попытках расщепления в воде или в ее присутствии всегда образовывалось смолообразное вещество, окрашенное в оранжево-красный цвет и обладающее, подобно азокраскам, сродством к животному волокну: им можно было красить (попытки получения этого красящего вещества в кристаллическом виде пока не увенчались успехом).

Различие опытов расщепления фенилгидразонов сахаров со свободными гидроксильными группами (в водной среде) и в опытах расщепления фенилгидразонов сахаров с замещенными гидроксилами заключается в том, что в первом случае за счет свободных гидроксильных возможна циклизация промежуточного продукта гидролиза (см. I стадия схемы гидролиза), тогда как в случае 2, 3, 4, 5, 6-пентаацетил-производных такая циклизация невозможна.

Промежуточные продукты в обоих случаях можно рассматривать как гидразосоединения, как известно, легко окисляющиеся, которые однако, в этих двух случаях имеют различный характер.

В то время как в первом случае (см. схему) циклизация сахарной компоненты приводит к известной стабилизации вещества (II) — (III), во втором случае такая стабилизация невозможна; кроме того, наличие свободного гидроксильного в непосредственном соседстве с гидразогруппой должно еще более повышать способность этого гидразосоединения окисляться. Продуктами окисления гидразосоединений, как известно, являются соединения типа азокрасок, в нашем случае должна получиться своеобразная азокраска ароматической и ациклической сахарной компонентой:



Аналогичные соединения — с ароматической и циклической сахарной компонентой, — повидимому, могут образоваться, хотя и не так легко, и в случае расщепления фенилгидразонов свободных сахаров.

Поступило
27 V 1950

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ Б. Толленс и К. Эльснер, Кратк. справочник по химии углеводов, 1938.
- ² E. Percival, Adv. in Carbohydrate Chem., N. Y., 3, 37 (1948). ³ A. Herzfeld, Ber., 28, 442 (1895) ⁴ O. Ruff u. Ollendorf, Ber., 32, 3234 (1899). ⁵ Б. Н. Степаненко, Активные формы „простых“ сахаров и их отношение к обмену углеводов, 1945. ⁶ E. Fischer u. J. Tafel, Ber., 20, 821 (1887). ⁷ A. Hoffmann, Lieb. Ann., 366, 277 (1909). ⁸ C. J. Butler and L. H. Cretcher, Journ. Am. Chem. Soc., 53, 4358 (1931).