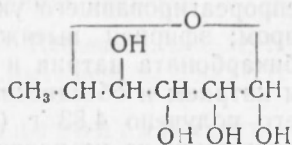


Ю. А. ЖДАНОВ, Л. И. ЩЕРБАКОВА и Т. Н. ЕГОРОВА

ИССЛЕДОВАНИЯ В ОБЛАСТИ С — С-ПРОИЗВОДНЫХ ГЛЮКОЗЫ

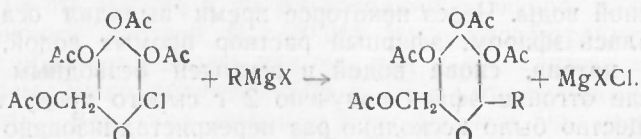
(Представлено академиком А. И. Опариным 12 II 1952)

Одним из основных объектов химии углеводов являются соединения, в которых молекула сахара связана с каким-либо другим радикалом (аглюконом) через кислородный мостик. К этой области относится вся химия глюкозидов. В редких случаях связующим звеном между молекулой сахара и аглюконом оказываются некоторые другие гетероатомы (азот, сера, селен и др.). Однако за последнее время возник интерес к таким производным сахаров, в которых аглюкон связан с остатком сахара прямой углерод-углеродной связью. В качестве природного представителя подобного рода соединений можно назвать рамнозу, являющуюся по своему строению метилпентозой



Целью настоящей работы был синтез производных глюкозы с углерод-углеродной связью. Ныне известны следующие методы синтеза таких соединений: конденсация по Фриделю — Крафтсу ацетил- или хлор-ацетил-замещенного сахара с ароматическими углеводородами (метод дает низкие выходы); металло-органический синтез с помощью Mg-, Li- или Cd-органических соединений. Всеми этими способами было получено небольшое число замещенных сахаров, содержащих простейшие углеводородные радикалы (фенил, нафтил, толил, бутил и некоторые другие).

Нами был использован метод синтеза С — С-производных глюкозы через Mg-органические соединения. Исходными веществами служили α-хлортетраацетилглюкоза и галоидные производные ряда соединений. Реакция идет по следующей схеме:



Были проведены реакции α-хлортетраацетилглюкозы с *n*-броманизолом, α-иодтиофеном, бромистым аллилом, бромистым циклогексилем и бромистым изоамилом. Реакция проводилась в среде абсолютного эфира, причем предварительно получалось металло-органическое соединение, к которому небольшими порциями прибавлялся эфирный раствор

α -хлортетраацетилглюкозы. Реакционная смесь разлагалась водой, из водного слоя после ацилирования выделялся продукт реакции. В результате были выделены следующие кристаллические продукты: анизилтетраацетилглюкоза, тненилтетраацетилглюкоза и аллилтетраацетилглюкоза; циклогексилтетраацетилглюкоза и изоамилтетраацетилглюкоза получены в виде сиропов. Анизилтетраацетилглюкоза была пробромирована, в результате чего получена кристаллическая броманизилглюкоза. В результате нитрования анизилтетраацетилглюкозы получена нитроанизилглюкоза*.

Экспериментальная часть

Необходимая для всех проведенных синтезов α -хлортетраацетилглюкоза получалась по Фрейденбергу и Зоффу⁽¹⁾ действием пятихлористого фосфора на α -пентаацетилглюкозу^(2, 3).

а) Анизилтетраацетилглюкоза. *n*-анизилмагнийбромид получался обычным способом из 3,93 г (0,16 М) магния и 31 г (0,16 М) *n*-броманизола в 55 мл абсолютного эфира. К эфирному раствору *n*-анизилмагнийбромида при перемешивании прибавлялся по каплям раствор 5 г (0,0136 М) α -хлортетраацетилглюкозы в 70 мл эфира. Смесь кипятилась в течение 5 час. на водяной бане, охлаждалась до комнатной температуры, затем разлагалась водой и слабым раствором уксусной кислоты. Водный слой отделялся и упаривался досуха на водяной бане при пониженном давлении (водоструйный насос). Остаток ацилировался 150 мл уксусного ангидрида и 5 г безводного ацетата натрия в течение 3 час. при 100° в круглодонной колбе с обратным холодильником, защищенным хлоркальциевой трубкой. Затем реакционная смесь выливалась в 200 мл холодной воды и оставлялась на несколько часов для полного гидролиза непрореагировавшего уксусного ангидрида. Раствор экстрагировался эфиром; эфирная вытяжка промывалась водой, насыщенным раствором бикарбоната натрия и снова водой, сушилась прокаленным сернокислым натрием и обесцвечивалась животным углем. Эфир отгонялся, после чего получено 4,83 г (80% от теории) сырого продукта. При перекристаллизации из изопропилового спирта получена чистая анизилтетраацетилглюкоза в виде белых игл с т. пл. 103—105°. Растворяется в большинстве органических растворителей, не растворяется в воде. Вещество описывается впервые.

Найдено %: С 57,54; Н 5,93

$C_{21}H_{26}O_{10}$. Вычислено %: С 57,53; Н 5,99

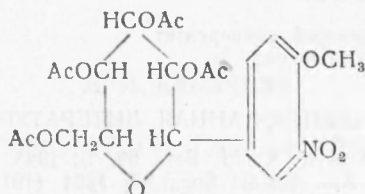
б) Нитроанизилтетраацетилглюкоза. К раствору 13,2 г (0,05 М) $Cu(NO_3)_2 \cdot 3H_2O$ в 18,6 мл уксусного ангидрида и 8 мл уксусной кислоты по каплям в течение получаса прибавлялся раствор 2,8 г (0,0064 М) тетраацетата анизилглюкозы в 16 мл уксусного ангидрида и 10 мл уксусной кислоты. При этом реакционная колба помещалась в водяную баню с температурой 65°. Через 40 мин. после конца прибавления анизилтетраацетилглюкозы смесь была охлаждена и вылита в 400 мл ледяной воды. Через некоторое время выпадал осадок. Смесь экстрагировалась эфиром; эфирный раствор промыт водой, раствором бикарбоната натрия, снова водой и высушен безводным сульфатом натрия. После отгонки эфира получено 2 г сырого продукта (66% от теории). Вещество было несколько раз перекристаллизовано из изопро-

* Следует иметь в виду, что принятое в литературе и употребляемое нами наименование полученных соединений неточно, ибо эти соединения являются замещенными полиспиртами, а не альдозами, поскольку в них альдегидная группа восстановлена до спиртовой.

пилового спирта. Чистая нитроанизилтетраацетилглюкоза кристаллизуется в виде бледножелтых чешуек с т. пл. 164—166°. Вещество описывается впервые.

Найдено %: С 52,10; Н 5,35; N 2,97
 $C_{21}H_{25}O_{12}N$. Вычислено %: С 52,15; Н 5,22; N 2,90

Полученное соединение, как это очевидно, имеет следующее строение:



в) Броманизилтетраацетилглюкоза. К 0,5 г (0,001 M) анизилтетраацетилглюкозы, растворенной в 10 мл ледяной уксусной кислоты, прибавлялось 1,83 г (0,011 M) брома. Через час смесь выливалась в 50 мл воды, оранжево-красная суспензия экстрагировалась эфиром. Эфир промывался водой, 10% раствором щелочи до исчезновения окраски брома, снова водой, после чего высушен прокаленным сульфатом натрия. Эфир отгонялся. Выход сырого продукта 0,45 г (77% от теории). Чистая броманизилтетраацетилглюкоза получена после перекристаллизации сырого продукта в виде белых игл с т. пл. 155—156°. Растворима в большинстве органических растворителей, не растворима в воде. Вещество описывается впервые.

Найдено %: С 48,39; Н 5,06; Br 15,53
 $C_{21}H_{25}O_{10}Br$. Вычислено %: С 48,74; Н 4,87; Br 15,45

г) Тиенилтетраацетилглюкоза. К эфирному раствору α -магниидтиофена, полученному обычным способом из 3,93 г (0,16 M) магния и 34,65 г (0,165 M) α -иодтиофена в 70 мл абсолютного эфира, прибавлялся эфирный раствор 5 г (0,014 M) α -хлортetraацетилглюкозы. Дальнейшая обработка велась так же, как при синтезе анизилтетраацетилглюкозы. Чистая тиенилацетоглюкоза была получена при перекристаллизации сырого продукта из петролейного эфира в виде белых игл с т. п. 119—121,5°. Вещество хорошо растворимо в бензоле, хлороформе, спиртах, не растворимо в воде*.

Найдено %: С 52,39; Н 5,56; S 7,61
 $C_{18}H_{22}O_9S$. Вычислено %: С 52,17; Н 5,35; S 7,74

д) Аллилтетраацетилглюкоза. К эфирному раствору аллилмагнибромиды, полученному из 19 г (0,16 M) бромистого аллила и 3,93 г (0,16 M) магния в 70 мл абсолютного эфира, по каплям приливался эфирный раствор 5 г (0,014 M) α -хлортetraацетилглюкозы. Дальнейшая обработка велась так же, как и при синтезе анизилтетраацетилглюкозы. Было получено 2,65 г (50% от теории) аллилтетраацетилглюкозы. Вещество выкристаллизовывалось из изопропилового спирта в виде белых игл с т. пл. 74,5—75°. Растворяется в большинстве

* После того, как результаты данного синтеза были доложены на кафедре органической химии Московского университета, была опубликована аналогичная работа в Журнале американского химического общества (4). По этим данным температура плавления тиенилтетраацетилглюкозы 123—124°.

органических растворителей, не растворяется в воде. Обесцвечивает бромную воду. Вещество описывается впервые.

Найдено %: С 54,88; Н 6,33

$C_{17}H_{24}O_8$. Вычислено %: С 54,82; Н 6,49

е) Аналогичным образом при реакции α -хлортетраацетилглюкозы с циклогексилмагнийбромидом и изоамилмагнийбромидом были получены в виде некристаллизирующихся сиропов циклогексилглюкоза и изоамилглюкоза.

Московский государственный университет
им. М. В. Ломоносова

Поступило
12 II 1952

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ K. Freudenberg u. K. Soff, Ber., **69**, B, 1945 (1936). ² C. S. Hudson and J. K. Dale, Journ. Am. Chem. Soc., **37**, 1264 (1915). ³ R. Behrend and P. Roth, Ann., **331**, 362 (1904). ⁴ C. D. Hurd and R. P. Holysz, Journ. Am. Chem. Soc., **72**, 1731 (1950).