

М. М. ШЕМЯКИН и Л. А. ЩУКИНА

СТРОЕНИЕ АУРЕОМИЦИНА И ТЕРРАМИЦИНА

(Представлено академиком В. М. Родионовым 13 I 1953)

Недавно в литературе было опубликовано несколько предварительных сообщений (1), в которых кратко изложены результаты экспериментальных исследований, посвященных выяснению строения ауреомицина. На основании полученных результатов был сделан вывод, что ауреомицин представляет собой тетрациклическое соединение, строение которого может быть выражено либо формулой (I), либо формулой (II).

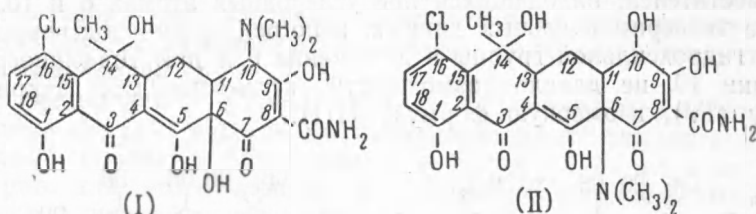


Рис. 1

Вопрос же о том, какая из двух формул — (I) или (II) — является правильной, остается пока открытым, так как имеющиеся в настоящее время экспериментальные данные не позволяют отдать предпочтение ни одной из этих формул.

Однако нам казалось, что этот вопрос может быть однозначно разрешен очень простым путем, а именно, в результате изучения реакции окисления ауреомицина иодной кислотой, поскольку соединения, имеющие строение (I) и (II), должны различно относиться к последней. В самом деле, обладая строением, выражаемым формулой (I), ауреомицин должен быстро реагировать с двумя молями иодной кислоты, благодаря наличию в его молекуле оксидикетонной группировки, находящейся в положении 5, 6, 7. Если же строению ауреомицина отвечает формула (II), то он может быстро реагировать только с одним молем иодной кислоты, так как в данном случае расщепление его молекулы между углеродными атомами 5, 6, 7 исключено и осуществимо лишь между углеродными атомами 9, 10 вследствие наличия в этом положении α -кетольной группировки.

При изучении реакции взаимодействия ауреомицина с иодной кислотой нами было выяснено, что он очень быстро реагирует не с одним, а с двумя молями иодной кислоты, откуда следует, что его строению отвечает формула (I), а не формула (II). По нашим данным, эта реакция полностью заканчивается уже через 10 мин., если ее проводить при комнатной температуре, окисляя 0,01% водный раствор хлоргидрата ауреомицина 0,15 N водным раствором иодной кислоты, взятой в количестве 6 мол.

Исходя из формулы (I), можно было ожидать, что продукт окислительного расщепления ауреомицина, образующийся в результате дей-

ствия двух молей иодной кислоты, будет затем медленно подвергаться в кислой среде дальнейшим изменениям, сопровождающимся постепенным расходом еще одного моля иодной кислоты. Действительно, оказалось, что после того как в течение 10 мин. расходуются первые два моля иодной кислоты, в реакцию постепенно вступает (в течение 8 час.) еще один моль иодной кислоты; дальнейшее же расходование иодной кислоты (сверх трех молей) не имеет места даже спустя 21 час (см. данные, приведенные в табл. 1).

Таблица 1

Время в часах	1/8	1/4	1/2	1	2	5	8	21
Число израсходованных молей иодной кислоты	1,94	1,97	1,94	2,11	2,37	2,76	3,07	3,03

На основании результатов, полученных нами при изучении реакции окисления ауреомицина иодной кислотой, можно считать окончательно разрешенным вопрос относительно строения этого соединения.

Представлялось в достаточной мере очевидным, что прием, использованный нами при выяснении строения ауреомицина, может быть применен и для подтверждения справедливости формулы (III), недавно предложенной для тетраамицина (2). Эта формула обоснована в настоящее время довольно убедительно, за исключением вопроса о характере заместителей, находящихся при углеродных атомах 6 и 10. Отсутствие же экспериментальных данных, непосредственно подтверждающих наличие гидроксильной группы в положении 6 и диметиламиногруппы в положении 10, не давало возможности исключить для тетраамицина формулу (IV), изомерную формуле (III).

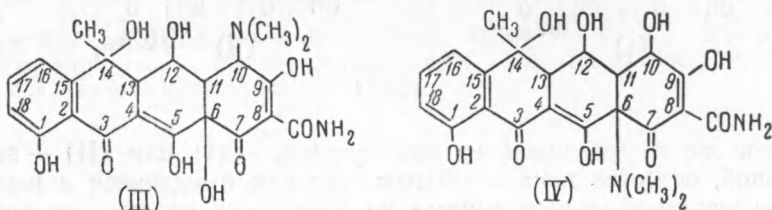


Рис. 2

Как и в случае ауреомицина, однозначное решение этого вопроса могло быть легко достигнуто путем изучения реакции окисления тетраамицина иодной кислотой. Действительно, обладая строением, выражаемым формулой (III), тетраамицин, подобно ауреомицину, должен быстро взаимодействовать с двумя молями иодной кислоты; если же строению тетраамицина отвечает формула (IV), то он может быстро реагировать только с одним молем иодной кислоты.

При изучении реакции окислительного расщепления хлоргидрата тетраамицина иодной кислотой в условиях, аналогичных описанным выше для хлоргидрата ауреомицина, нами было выяснено, что тетраамицин, подобно ауреомицину, в течение 10 мин. реагирует с двумя молями иодной кислоты. Эти данные позволяют придти к вполне определенному выводу о том, что в молекуле тетраамицина в положении 5, 6, 7 содержится оксидикетонная группировка; следовательно, этому соединению отвечает формула (III), а не формула (IV).

Институт биологической и медицинской химии
Академии медицинских наук СССР

Поступило
10 I 1953

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- 1 C. W. Waller, B. L. Hutchings et al., J. Am. Chem. Soc., 74, 4978, 4979, 4980, 4981 (1952); C. R. Stephens, L. H. Conover et al., *ibid.*, 74, 4976 (1952).
2 F. A. Hochstein, C. R. Stephens et al., *ibid.*, 74, 3706, 3707, 3708 (1952).