

Ю. А. ЖДАНОВ и Л. И. ЩЕРБАКОВА

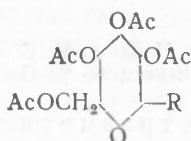
ИССЛЕДОВАНИЯ В ОБЛАСТИ С — С-ПРОИЗВОДНЫХ УГЛЕВОДОВ

(Представлено академиком А. И. Опариным 23 III 1953)

Как указывалось в первом сообщении (1), задачей нашей работы является синтез таких производных углеводов, в которых заместитель связан с молекулой сахара прямой углерод-углеродной связью.

Из известных методов получения подобных производных наиболее эффективным оказался синтез через магнийорганические соединения (2).

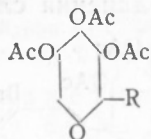
На основе этого нам удалось получить и выделить в чистом виде ряд производных тетраацетилглюкозы



где *R*-анизил, нитроанизил, броманизил, тиенил, аллил.

В ходе дальнейшей работы нами синтезированы некоторые новые С — С-производные глюкозы. С помощью магнийорганического синтеза из *n*-хлорбромбензола получена *n*-хлорфенилтетраацетилглюкоза, исходя из *n*-бромфенетола синтезирована фенетилтетраацетилглюкоза и ее бром-производное, прямым хлорированием анизилтетраацетилглюкозы получено соответствующее хлорпроизводное.

Перейдя от синтеза в ряду гексоз к пентозам, нам удалось получить группу С — С-производных ксилозы (анизил-, хлорфенил-, броманизил-, нитроанизил-, фенетил-, нитрофенетил-, триацетилксилоза).



Необходимая для этих синтезов β-тетраацетилксилоза получалась по методике, указанной в работе А. М. Гахокидзе (3).

Экспериментальная часть

1. Хлорфенилтетраацетилглюкоза. К эфирному раствору *n*-хлорфенилмагнийбромида, полученному обычным способом из 3,93 г (0,16 мол.) магния и 31,6 г (0,165 мол.) *n*-хлорбромбензола (4), прибавлялся эфирный раствор 5 г (0,14 мол.) α-хлортetraацетилглюкозы. Дальнейшая обработка велась так же, как и при синтезе анизилтетраацетилглюкозы (1). Получено 2,4 г (40% теории) *n*-хлорфенилтетраацетилглюкозы, кристаллизующейся в виде белых игл. Т. пл. 145,5—146°. Вещество описывается впервые.

Найдено %: С 54,16; Н 5,40; Cl 8,19
C₂₀H₂₃O₉Cl. Вычислено %: С 54,21; Н 5,24; Cl 8,20

2. Хлоранизилтетраацетилглюкоза. 0,5 г (0,001 мол.) анизилтетраацетилглюкозы растворялось в 10 мл четыреххлористого углерода, насыщенного хлором (0,84 г или 0,012 мол.). Через 40 мин. смесь выливалась в воду и встряхивалась с ней, слой четыреххлористого углерода отделялся от воды, промывался 10% раствором щелочи, водой и высушивался над хлористым кальцием. Четыреххлористый углерод упаривался. Остаток перекристаллизовывался из изопропилового спирта. В результате была получена чистая хлоранизилтетраацетилглюкоза, кристаллизующаяся в виде белых игл с т. пл. 150,5—151°. Очевидно, что хлор находится в орто-положении в метоксильной группе. Вещество описывается впервые.

Найдено %: С 52,97; Н 5,36; Cl 7,57
 $C_{21}H_{25}O_{10}Cl$. Вычислено %: С 53,33; Н 5,33; Cl 7,51

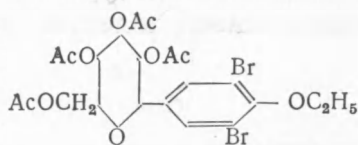
3. Фенетилтетраацетилглюкоза. К магниорганическому соединению, приготовленному из 5,9 г магния (0,24 мол.) и 49,5 г (0,24 мол.) *n*-бромфенетол, прибавлялось 7,5 г (0,021 мол.) хлорацетоглюкозы в эфире. Дальше реакция велась так же, как и при синтезе анизилтетраацетилглюкозы. Полученная фенетилацетоглюкоза перекристаллизовывалась из петролейного эфира и была выделена в виде белых игл с т. пл. 101—102°. Выход 6,2 г, т. е. 68% от теории. Вещество описывается впервые.

Найдено %: С 58,45; Н 6,43
 $C_{22}H_{28}O_{10}$. Вычислено %: С 58,40; Н 6,24

4. Дибромфенетилтетраацетилглюкоза. К раствору 1 г (0,002 мол.) фенетилацетоглюкозы в 20 мл уксусной кислоты было прибавлено 3,66 г (0,022 мол.) брома. Через час смесь выливалась в воду. Водный раствор экстрагировался несколько раз эфиром, эфир промывался 10% водным раствором щелочи, водой, просушивался сульфатом натрия и отгонялся. Полученное вещество перекристаллизовывалось из изопропилового спирта и выделялось в виде бесцветных кристаллов с т. пл. 159—160°. Выход 1,1 г, 90% от теории. Вещество описывается впервые.

Найдено %: С 43,19; Н 4,32; Br 26,19
 $C_{22}H_{26}O_{10}Br_2$. Вычислено %: С 43,30; Н 4,30; Br 26,19

Строение полученного соединения следующее:



5. Анизилтриацетилксилоза.

а) Получение α -хлортриацетилксилозы. К 16 г (0,05 мол.) β -тетраацетилксилозы, растворенным в 20 мл хлористого ацетила, прибавляли 15 г (0,072 мол.) пятихлористого фосфора и 5 г (0,038 мол.) безводного хлористого алюминия. Смесь нагревалась 10 мин. на водяной бане и после охлаждения выливалась в большое количество ледяной воды. Выпавший осадок отфильтровывался, тщательно промывался водой, просушивался. Выход 4,2 г, т. е. 28% теории. После перекристаллизации из петролейного эфира получена чистая α -хлортриацетилксилоза с т. пл. 105°.

б) Синтез анизилтриацетилксилозы. К эфирному раствору анизилмагнийбромида, приготовленному обычным методом из 1,5 г (0,061 мол.) магния и 12 г (0,064 мол.) *n*-броманизола, прибавлялся эфирный раствор 1,5 г (0,005 мол.) α -хлортриацетилксилозы. Дальнейшая

обработка велась без отклонений от обычного пути синтеза подобных соединений. После перекристаллизации из изопропилового спирта было получено чистое вещество в виде белых игл с т. пл. 129,5—130,5°. Выход около 1 г, т. е. 50% теории. Вещество описывается впервые.

Найдено %: С 58,89; Н 6,21
C₁₈H₂₂O₈. Вычислено %: С 58,99; Н 6,06

6. *n*-хлорфенилтриацетилксилоза. К эфирному раствору *n*-хлорфенилмагнийбромида, приготовленному обычным методом из 1 г магния (0,041 мол.) и 8 г (0,042 мол.) *n*-хлорбромбензола, прибавлялся эфирный раствор 1 г (0,0034 мол.) α -хлортриацетилксилозы. Дальнейшая обработка велась так же, как и при синтезе анизилтриацетилксилозы. После перекристаллизации из изопропилового спирта была получена чистая *n*-хлорфенилтриацетилксилоза в виде белых игл с т. пл. 149,5—150°. Выход 0,9 г, т. е. 75% теории. Вещество описывается впервые.

Найдено %: С 56,16; Н 5,39; Cl 8,97
C₁₇H₁₉O₇Cl. Вычислено %: С 56,35; Н 5,17; Cl 9,58

7. Хлоранизилтриацетилксилоза. 1 г анизилтриацетилксилозы (0,0025 мол.) растворялся в 20 мл четыреххлористого углерода, насыщенного хлором. Через час смесь выливалась в воду. Отделенный слой четыреххлористого углерода промывался 10% раствором щелочи, водой и упаривался. Остаток перекристаллизовывался из изопропилового спирта. Вещество получено в виде белых кристаллов с т. пл. 151—153°.

Найдено %: С 53,89; Н 5,30; Cl 8,57
C₁₈H₂₁O₈Cl. Вычислено %: С 53,94; Н 5,28; Cl 8,85

8. Броманизилтриацетилксилоза. К 0,5 г (0,0013 мол.) анизилтриацетилксилозы, растворенной в 10 мл ледяной уксусной кислоты, прибавлялось 1,8 г (0,011 мол.) брома. Через час смесь выливалась в воду. Оранжево-красная суспензия экстрагировалась эфиром. Эфир промывался водой, 10% раствором NaOH до исчезновения окраски брома, снова водой, после чего просушивался прокаленным сульфатом натрия. Эфир отгонялся. Остаток перекристаллизовывался из пропанол-2. Вещество получено в виде белых игл с т. пл. 159—160°. Вещество описывается впервые.

Найдено %: С 48,55; Н 4,75; Br 17,95
C₁₈H₂₁O₈Br. Вычислено %: С 48,75; Н 4,95; Br 17,78

9. Нитроанизилтриацетилксилоза. К раствору 6 г Cu(NO₃)₂·3H₂O (0,023 мол.) в 8,4 мл уксусного ангидрида и 3,6 мл уксусной кислоты по каплям прибавлялся раствор 1 г (0,0027 мол.) анизилтриацетилксилозы в 7,2 мл уксусного ангидрида и 4,8 мл уксусной кислоты. Реакционная колба нагревалась на водяной бане до 65°. Через 40 мин. после конца прибавления анизилтриацетилксилозы смесь была охлаждена и вылита в 200 мл ледяной воды. Через некоторое время выпадал осадок. Смесь экстрагировалась эфиром; эфирный раствор промывался водой, раствором бикарбоната натрия, снова водой и высушивался безводным сульфатом натрия. После отгонки эфира получено 0,4 г сырого продукта, т. е. 36% от теории. Вещество перекристаллизовывалось из изопропилового спирта и было выделено в виде белых пластинок с т. пл. 155,5—156,5°. Вещество описывается впервые.

Найдено %: С 52,50; Н 5,10; N 3,66
C₁₈H₂₁O₁₀N. Вычислено %: С 52,54; Н 5,15; N 3,41

10. Фенетилтриацетилксилоза. К магнийорганическому соединению, приготовленному из 3,93 г (0,16 мол.) магния и 33 г

(0,165 мол.) *n*-бромфенетола прибавлялся эфирный раствор 5,8 г (0,02 мол.) хлортриацетилсилозы. Реакция проводилась обычным путем. Получено 2,9 г вещества, или 38% от теории. После перекристаллизации из петролейного эфира выделены белые кристаллы фенетилтриацетилсилозы с т. пл. 130,5—131°. Вещество получено впервые.

Найдено %: С 59,68; Н 6,37
C₁₉H₂₄O₈. Вычислено %: С 59,99; Н 6,36

11. Нитрофенетилтриацетилсилоза. К раствору 24 г (0,092 мол.) Cu(NO₃)₂·3H₂O в 33,6 мл уксусного ангидрида и 14,4 мл уксусной кислоты небольшими порциями прибавлялся раствор 4 г фенетилтриацетилсилозы (0,01 мол.) в 28,8 мл уксусного ангидрида и 19,2 мл уксусной кислоты. Реакция проводилась так же, как и при получении нитроанизилацетоглюкозы. Получено 1,5 г вещества, т. е. 33% от теории.

После нескольких перекристаллизаций из изопропилового спирта выделена чистая нитрофенетилтриацетилсилоза в виде пластинок лимонного цвета с т. пл. 165,5—167°. Вещество получено впервые.

Найдено %: С 53,44; Н 5,52; N 3,68
C₁₉H₂₃O₁₀N. Вычислено %: С 53,64; Н 5,45; N 3,29

Московский государственный университет
им. М. В. Ломоносова

Поступило
20 III 1953

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ Ю. А. Жданов, Л. И. Щербакова, Т. Н. Егорова, ДАН, **83**, № 3, 403 (1952). ² C. D. Hurd, W. A. Bonner, J. Am. Chem. Soc., **67**, 1972 (1945).
³ А. М. Гахокидзе, ЖОХ, **15**, 6, 530 (1945). ⁴ A. B. Sen, P. M. Bhargava, J. Ind. Chem. Soc., **25**, 278 (1948).