



УДК 547.833+547.89

ХИМИЯ АЛЬБУФУНГИНА

VI. ВОССТАНОВЛЕНИЕ АЛЬБУФУНГОЛА И ЕГО ЭФИРОВ

Гуревич А. И., Каранетян М. Г., Колосов М. Н.,
Омельченко В. Н., Оноприенко В. В., Петренко Г. И.,
Червин И. И., Яковлев Г. И.

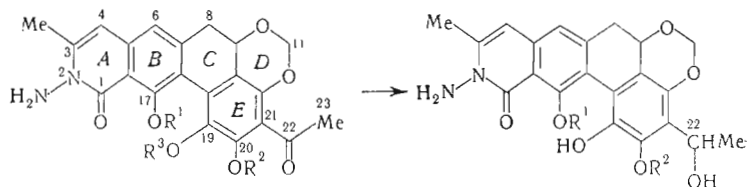
Институт биоорганической химии им. М. М. Шемякина
Академии наук СССР, Москва,
Институт биохимии и физиологии микроорганизмов
Академии наук СССР, Пущино

При каталитическом гидрировании или действии борогидрида натрия на альбофунгол и его метиловые эфиры (I) восстанавливается С-ацетильная группа (до оксипропановой), а при действии цинка последовательно гидрогенолизуются N-аминогруппа, положение которой установлено в результате исследования N-метил-N-дезаминопроизводного триметилового эфира альбофунгола, и карбонил 22-CO (с образованием 21-этильных производных).

Описанный в предыдущем сообщении * щелочной гидролиз антибиотика альбофунгина приводит к расщеплению его γ -пирронового цикла F и образованию альбофунгола (Ia), который в отличие от исходного соединения содержит о-ацетилфенольную группировку в кольце E. Присутствие этой группировки было установлено в результате изучения реакций восстановления альбофунгола (Ia) и его метиловых эфиров (Iб) — (Iд).

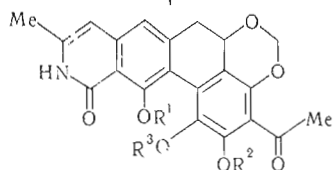
При каталитическом гидрировании монометилового эфира альбофунгола (Iб) или при действии на него NaBH_4 происходит избирательное восстановление 22-кетогруппы и образуется с высоким выходом 22-оксисоединение (IIб). Аналогично восстанавливаются NaBH_4 сам альбофунгол (Ia) и его диметиловый эфир (Iг), но в обоих случаях реакция протекает нестереоспецифично и приводит к смеси приблизительно равных количеств 22-эпимерных продуктов восстановления. В спектрах ЯМР полученных дигидропроизводных (II) протон 22-Н представлен кватерном при 5,2—5,6 м.д. (который смещается в более слабое поле при ацетилировании), а сигнал фенольного гидроксила 20-OH расположен при 8—9 м.д., тогда как у исходных соединений (Ia) и (Iб) он наблюдался в области 13—15 м.д. Величина химического сдвига и характер расщепления сигнала 22-Н свидетельствуют о том, что α -оксиэтильная группа в продуктах восстановления (II) непосредственно присоединена к ароматическому ядру, а диамагнитное смещение сигнала 20-OH показывает, что в результате гидрирования кетогруппы этот гидроксил утратил хелатные свойства. Отсюда следует, что возникающая при гидролизе альбофунгина С-ацетильная группа находится в о-положении к одному из фенольных гидроксильных в кольце E альбофунгола.

* См. статью Болдыревой Е. Ф., Гладковой Л. Н., Гуревича А. И. и др. в этом же номере журнала, стр. 77—84.

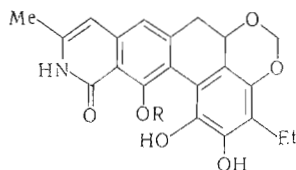


- (Ia) $R^1 = R^2 = R^3 = H$
 (Iб) $R^1 = Me, R^2 = R^3 = H$
 (Iв) $R^1 = H, R^2 = R^3 = Me$
 (Iг) $R^1 = R^2 = Me, R^3 = H$
 (Iд) $R^1 = R^2 = R^3 = Me$

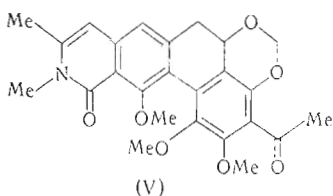
- (IIa) $R^1 = R^2 = H$
 (IIб) $R^1 = Me, R^2 = H$
 (IIв) $R^1 = R^2 = Me$



- (IIIa) $R^1 = R^2 = R^3 = H$
 (IIIб) $R^1 = Me, R^2 = R^3 = H$
 (IIIв) $R^1 = H, R^2 = R^3 = Me$
 (IIIг) $R^1 = R^2 = R^3 = Me$



- (IVa) $R = H$
 (IVб) $R = Me$



В отличие от каталитического гидрирования или восстановления при помощи $NaBH_4$ восстановление альбофунгола и его эфиров цинком (или Zn/Cu -парой) приводит сначала к гидрогенолизу гидразидной группировки кольца *A* и образованию дезаминопроизводных (III), а затем (в более жестких условиях) — к гидрогенолизу кетогруппы, в результате чего получаются 2-дезаминно-22-дезоксо соединения (IV).

Восстановительное дезаминирование альбофунгола и его производных позволило однозначно установить положение первичной аминогруппы в молекуле альбофунгина. Так, при изучении спектров ЯМР дезаминосоединения (IIIг) и продукта его метилирования (V) было найдено, что только одна метильная группа в (V), отсутствующая у (IIIг), подвергается специфически сильному дезэкранированию при замене растворителя $CDCl_3$ на CF_3CO_2H и что этот эффект по своей величине ($\Delta\delta$ 0,55 м.д.) точно соответствует наблюдаемому для *N*-метильной группы модельного 8-метокси-2,3-диметилпизохинолона*. Отсюда вытекает, что метильная группа в продукте метилирования (V) дезаминоальбофунгола, а следовательно, и аминогруппа в исходном альбофунголе (Ia) присоединена к *N*-атому пиридинового кольца. Существенно отметить, что скорость реакций гидрогенолиза аминогруппы у производных альбофунгола быстро падает с увеличением степени *O*-алкилирования [(Ia) > (Iб) > (Iв) > (Iд)], а *N*-ацилирование настолько стабилизирует гидразидную группировку, что в *N*-ацетилальбофунголе она не подвергается гидрогенолизу даже при нагревании с цинком в уксусной кислоте.

Экспериментальная часть

Общие сведения об эксперименте см. в сообщении V, стр. 78–79.

1. 22(0)-Дигидроальбофунгол (IIa) и его производные. а) 127 мг метилового эфира альбофунгола (Iб) в 10 мл спирта гидрировали над Pt

* См. Сообщение VIII в следующем номере журнала.

(из 105 мг PtO_2) при 20° до поглощения вычисленного количества H_2 . Раствор отфильтровывали, упаривали и остаток хроматографировали в системе ЭА—Х (1:1). Получили 95 мг (74%) метилового эфира дигидроальбофунгола (IIб), т. пл. $265\text{--}270^\circ$ с разложением (из спирта); R_f 0,40; УФ: $\lambda_{\text{макс}}$ 227, 246п, 261п, 283, 309, 336, 369п нм ($\lg \epsilon$ 4,49; 4,34; 4,13; 4,04; 4,12; 4,29; 3,93); ИК: $\nu_{\text{макс}}$ 3280, 3220, 1643, 1622, 1600, 1583 см^{-1} ; ЯМР: δ 1,59 (3H, д, J6,5); 2,50 (3H, с); 2,88 (1H, дд, J12,5 и 13,5); 3,17 (1H, дд, J13,5 и 5); 3,73 (3H, с); 4,22 (1H, д, J5,5); 4,79 (1H, дд, J12,5 и 5); 5,03 (2H, с); 5,22 (1H, д, J5,6); 5,46 (1H, д, J5,6); 5,68 (1H, к, J6,5); 6,29 (1H, с); 7,18 (1H, с); 8,63 (1H, с); 8,86 (1H, с).

Найдено m/e 408 ($M - 18$). $\text{C}_{22}\text{H}_{22}\text{N}_2\text{O}_7$. Вычислено M 426.

Пентаацетат: т. пл. $184\text{--}185^\circ$ (из CCl_4); R_f 0,60 (ЭА—Х, 1:2); УФ: $\lambda_{\text{макс}}$ 218, 236, 248п, 309п, 318, 345, 359п нм ($\lg \epsilon$ 4,49; 4,53; 4,50; 4,33; 4,38; 4,10; 4,01); ИК: $\nu_{\text{макс}}$ 1763, 1742, 1682, 1637, 1620, 1540 см^{-1} ; ЯМР: δ 1,73 (3H, д, J6,5); 1,94 (3H, с); 2,19 (3H, с); 2,32 (3H, с); 2,37 (3H, с); 2,39 (3H, с); 2,52 (3H, с); 2,92 (1H, дд, J13 и 12,5); 3,20 (1H, дд, J13 и 5); 3,54 (3H, с); 4,83 (1H, дд, J12,5 и 5); 5,24 (1H, д, J5,5); 5,48 (1H, д, J5,5); 5,73 (1H, к, J6,5); 6,36 (1H, с); 7,11 (1H, с).

Найдено M 636. $\text{C}_{32}\text{H}_{32}\text{N}_2\text{O}_{12}$. Вычислено M 636.

б) К раствору 500 мг альбофунгола (Ia) в 20 мл диметилформамида при 20° прибавляли 20 мг NaBH_4 , перемешивали 30 мин, подкисляли 0,5 мл AcOH и после обычной обработки хроматографировали на колонке с 200 мл силикагеля, элюируя смесями Б—ЭА от 20:1 до 1:1 и затем ЭА. Получили 380 мг (75%) дигидроальбофунгола (IIa), R_f 0,67 (ЭА—Б 1:1); УФ: $\lambda_{\text{макс}}$ 238, 252, 310, 340, 360, 376 нм ($\lg \epsilon$ 4,59; 4,55; 4,14; 4,24; 4,28; 4,26); ИК: $\nu_{\text{макс}}$ 3325, 3215, 1650, 1620, 1600, 1535 см^{-1} .

Спектр ЯМР содержит сигналы двух стереоизомеров в соотношении ~1:1; изомер А: δ 1,57 (3H, д, J7); 2,45 (3H, с); 2,5—3,2 (2H, м); 4,72 (1H, дд, J5 и 13); 4,89 (3H, шс); 5,18 (1H, д, J6); 5,42 (1H, д, J6); 5,59 (1H, к, J7); 6,35 (1H, с); 6,85 (1H, с); 8,40 (1H, с); 8,72 (1H, с); 14,99 (1H, с); изомер Б: δ 1,55 (3H, д, J7); 2,45 (3H, с); 2,5—3,2 (2H, м); 4,70 (1H, дд, J5 и 13); 4,89 (3H, шс); 5,18 (1H, д, J6); 5,42 (1H, д, J6); 5,56 (1H, к, J7); 6,35 (1H, с); 6,88 (1H, с); 7,78 (1H, с); 8,03 (1H, с); 14,95 (1H, с).

Найдено m/e 394 ($M - 18$). $\text{C}_{23}\text{H}_{20}\text{N}_2\text{O}_7$. Вычислено M 412.

в) 20 мг метилового эфира альбофунгола (Iб) и 20 мг NaBH_4 в 2,5 мл спирта нагревали 10 мин при кипении, подкисляли 0,2 мл уксусной кислоты, обрабатывали обычным способом и хроматографировали в системе ЭА—Х (1:1). Выделяли 12 мг (60%) дигидропроизводного (IIб), описанного в опыте 1а.

г) 132 мг диметилового эфира альбофунгола (Iг) в 13 мл спирта восстаивали 60 мг NaBH_4 (2 сут при 20°), обрабатывали обычным способом и хроматографировали в системе ЭА—Х (2:1). Из зоны с R_f 0,55 выделяли 38 мг (29%) одного из стереоизомерных дигидросоединений (IIб), т. пл. $165\text{--}167^\circ$ (из эфира); УФ: $\lambda_{\text{макс}}$ 227, 245п, 268п, 315п, 338, 344п, 366п нм ($\lg \epsilon$ 4,51; 4,42; 4,16; 4,15; 4,29; 4,28; 4,00); ИК: $\nu_{\text{макс}}$ 3300, 3200; 1658, 1621, 1608, 1533 см^{-1} ; ЯМР: δ 1,60 (3H, д, J7); 2,51 (3H, с); 2,89 (1H, дд, J13 и 14); 3,19 (1H, дд, J5 и 14); 3,85 (3H, с); 3,96 (3H, с); 4,82 (1H, дд, J5 и 13); 5,26 (1H, д, J6); 5,0 (2H, шс); 5,35 (1H, к, J7); 5,48 (1H, д, J6); 6,31 (1H, с); 7,19 (1H, с); 9,13 (1H, с).

Найдено M 440. $\text{C}_{23}\text{H}_{24}\text{N}_2\text{O}_7$. Вычислено M 440.

Из зоны с R_f 0,64 выделяли 39 мг (30%) второго стереоизомера (IIб), т. пл. $170\text{--}172^\circ$ (из эфира); УФ: $\lambda_{\text{макс}}$ 227, 245п, 268п, 315п, 337, 342п, 366п нм ($\lg \epsilon$ 4,51; 4,42; 4,15; 4,16; 4,30; 4,29; 4,02); ИК: $\nu_{\text{макс}}$ 3300, 3200, 1658, 1622, 1603, 1535 см^{-1} ; ЯМР: δ 1,65 (3H, д, J7); 2,50 (3H, с); 2,85 (1H, дд, J13 и 14); 3,20 (1H, дд, J5 и 14); 3,84 (3H, с); 3,97 (3H, с); 4,81 (1H, дд, 5 и 13); 5,0 (2H, шс); 5,22 (1H, д, J6); 5,35 (1H, к, J7); 5,49 (1H, д, J6); 6,29 (1H, с); 7,18 (1H, с); 9,01 (1H, с).

Найдено M 440. $C_{23}H_{21}N_2O_7$. Вычислено M 440.

2. Дезаминоальбофунгол (IIIa) и его производные. а) К перемешиваемому при 20° раствору 100 мг альбофунгола (Ia) в 100 мл уксусной кислоты в течение 2 сут прибавляли 10 г Zn-пыли (порциями по 2 г). Раствор отфильтровывали, упаривали, остаток растворяли в хлороформе, промывали водой, высушивали и хроматографировали в системе ЭА — Б (3 : 5). Получили 64 мг (67%) дезаминоальбофунгола (IIIa), т. пл. $293-296^\circ$; R_f 0,64; УФ: λ_{\max} 210, 237п, 246, 259п, 290, 318п, 358, 370 нм ($\lg \epsilon$ 4,29; 4,50; 4,51; 4,40; 4,29; 4,22; 4,10; 4,11); ИК: ν_{\max} 3200, 3100, 1650, 1540 см^{-1} .

Найдено M 395. $C_{21}H_{17}NO_7$. Вычислено M 395.

Тетраakis-триметилсилильное производное: найдено M 683. $C_{33}H_{49}NO_7Si_4$. Вычислено M 683.

Триацетат: т. пл. $245-247^\circ$; R_f 0,27 (ЭА — Б, 1 : 1); УФ: λ_{\max} 238, 268п, 324, 343п, 359п нм ($\lg \epsilon$ 4,54; 4,10; 4,30; 4,18; 3,85); ИК: ν_{\max} 3180, 1769, 1705, 1650, 1620, 1539 см^{-1} ; δ (d_6 =DMSO) 2,16 (6H, с); 2,21 (3H, с); 2,33 (3H, с); 2,41 (3H, с); 2,6—3,3 (2H, м); 4,91 (1H, дд, J4,5 и 12); 5,32 (1H, д, J6), 5,52 (1H, д, J6); 6,30 (1H, с); 7,43 (1H, с).

Найдено, %: C 62,5; H 5,1; N 2,7. M 521. $C_{27}H_{23}NO_{10}$. Вычислено, %: C 62,2; H 4,5; N 2,5. M 521.

б) Метилловый эфир альбофунгола (Iб) восстанавливали в условиях опыта 2а при помощи Zn-пыли (в течение 5 сут) или Zn/Cu-пары (в течение 3 сут) и после обычной обработки хроматографировали в системе ЭА — Б (2 : 1). Из зоны с R_f 0,5—0,65 получали 30% исходного вещества (Iб), а из зоны с R_f 0,35—0,45 выделяли дезаминосоединение (IIIб); выход — 24%; т. пл. $284-286^\circ$ (из спирта); R_f 0,30 (ЭА — Б, 1 : 1); УФ: λ_{\max} 242, 259п, 294, 314, 350п, 367п нм ($\lg \epsilon$ 4,61; 4,37; 4,35; 4,41; 4,14; 4,06); ИК: ν_{\max} 1692, 1643, 1623, 1530 см^{-1} ; ЯМР: δ 2,45 (3H, с); 2,86 (3H, с); 3,05 (1H, дд, J14 и 13); 3,23 (1H, дд, J14 и 4,5); 3,94 (3H, с); 4,83 (1H, дд, J13 и 4,5); 5,27 (1H, д, J5,5); 5,55 (1H, д, J5,5); 6,27 (1H, с); 7,32 (1H, с); 9,53 (1H, с); 11,27 (1H, с); 13,72 (1H, с).

Найдено, %: C 64,5; H 4,7; N 3,4. M 409. $C_{22}H_{19}NO_7$. Вычислено, %: C 65,0; H 5,3; N 3,3. M 409.

в) Диметилловый эфир альбофунгола (Iв) восстанавливали Zn-пылью в условиях опыта 2а в течение 6 сут и после обычной обработки хроматографировали в системе Б — ЭА (3 : 1). Выход дезаминосоединения (IIIв) — 36%; т. пл. $170-172^\circ$ (из спирта), R_f 0,26; УФ: λ_{\max} 243, 310, 322, 340, 352, 368 нм ($\lg \epsilon$ 4,45; 4,09; 4,12; 4,11; 4,22; 4,32); ИК: ν_{\max} 2946, 2850, 1710, 1645, 1525 см^{-1} ; ЯМР: δ 2,36 (3H, с); 2,55 (3H, с); 2,6—3,3 (2H, м); 3,44 (3H, с); 3,89 (3H, с); 4,76 (1H, дд, J5, и 13); 5,24 (1H, д, J6); 5,51 (1H, д, J6); 6,35 (1H, с); 6,88 (1H, с); 11,29 (1H, шс); 13,31 (1H, с).

Найдено M 423. $C_{23}H_{20}NO_7$. Вычислено M 423.

г) Триметилловый эфир альбофунгола (Iг) восстанавливали Zn-пылью в условиях опыта 2а в течение 14 сут и после обычной обработки хроматографировали на Al_2O_3 (активность IV) в ЭА. Выход дезаминосоединения (IIIг) — 22%, т. пл. $161-163^\circ$ (из спирта); R_f 0,36; УФ: λ_{\max} 238, 310п, 326, 347, 364 нм ($\lg \epsilon$ 4,41; 4,19; 4,27; 4,14; 4,02); ИК: ν_{\max} 3250, 2990, 2870, 1720, 1710, 1550, 1520 см^{-1} ; ЯМР: δ 2,38 (3H, с); 2,57 (3H, с); 2,5—3,4 (2H, м); 3,43 (3H, с); 3,73 (3H, с); 3,96 (3H, с); 4,79 (1H, дд, J5 и 12); 5,30 (1H, д, J5,5); 5,54 (1H, д, J5,5); 6,27 (1H, с); 7,11 (1H, с); 10,99 (1H, шс); δ (TFA) 2,73 (3H, с); 2,83 (3H, с); 2,9—3,4 (2H, м); 3,46 (3H, с); 4,00 (3H, с); 4,15 (3H, с); 5,08 (1H, дд, J5 и 12); 5,46 (1H, д, J6); 5,72 (1H, д, J6); 7,37 (1H, с); 7,72 (1H, с).

Найдено, %: N 2,8. M 437. $C_{24}H_{23}NO_7$. Вычислено, %: N 3,2. M 437.

д) 100 мг дезаминосоединения (IIIг), 1 мл MeI и 1 г K_2CO_3 в 20 мл ацетона нагревали 2 ч при кипении и после обычной обработки хроматографировали в системе ЭА — Б (3 : 1). Получили 40 мг (37%) N-метильного производного (V), т. пл. $162-164^\circ$ (из спирта); R_f 0,50; УФ: λ_{\max} 235, 244п, 324п, 329, 345п, 360п нм ($\lg \epsilon$ 4,48; 4,46; 4,17; 4,28; 4,19; 4,00);

ИК: $\nu_{\text{макс}}$ 2960, 2940, 2930, 2870, 1710, 1690, 1660, 1625, 1535 см^{-1} ; ЯМР: δ 2,40 (3H, c), 2,58 (3H, c); 2,6–3,3 (2H, м); 3,38 (3H, c); 3,55 (3H, c); 3,66 (3H, c); 3,91 (3H, c); 4,74 (1H, дд, J5 и 13); 5,24 (1H, д, J6); 5,49 (1H, д, J6); 6,22 (1H, c); 7,02 (1H, c); δ (TFA) 2,80 (3H, c); 2,82 (3H, c); 2,8–3,6 (2H, м); 3,46 (3H, c); 4,00 (3H, c); 4,10 (3H, c); 4,14 (3H, c), 5,08 (1H, дд, J5 и 13); 5,42 (1H, д, J6); 5,71 (1H, д, J6); 7,46 (1H, c); 7,70 (1H, c).

Найдено M 451. $\text{C}_{25}\text{H}_{25}\text{NO}_7$. Вычислено M 451.

Это же вещество получали из дезаминоальбофунгола (IIIa) при аналогичном метилировании в диметилформамиде (10 ч при 20°); выход — 36%.

3. Дезаминодезоксоальбофунгол (IVa) и его производные. а) К кипящему раствору 100 мг дезаминоальбофунгола (IIIa) в 150 мл AsOH в течение 2 ч прибавляли 12 г Zn -пыли (порциями по 3 г) и реакционную смесь обрабатывали как в опыте 2а. После хроматографии в системе ЭА — Б (3 : 5) получили 80 мг (85%) дезаминодезоксоальбофунгола (IVa), т. пл. 295–297°; R_f 0,56; УФ: $\lambda_{\text{макс}}$ 216, 239, 259, 307, 330, 360, 374 нм ($\lg \epsilon$ 4,42; 4,40; 4,36; 4,14; 4,11; 4,08; 4,04); ИК: $\nu_{\text{макс}}$ 3640, 3530, 3250, 3100, 2650, 1720, 1656, 1630п, 1533 см^{-1} ; ЯМР: δ 1,19 (3H, т, J7,3); 2,33 (3H, c); 2,80 (2H, к, J7,3); 2,5–3,3 (2H, м); 4,77 (1H, дд, J4,6 и 12,5); 5,18 (1H, д, J5,5); 5,42 (1H, д, J5,5); 5,45 (1H, c); 6,31 (1H, c); 6,88 (1H, c); 8,37 (1H, c); 11,09 (1H, шс); 14,82 (1H, шс).

Найдено M 381. $\text{C}_{21}\text{H}_{19}\text{NO}_6$. Вычислено M 381.

Тетраakis-триметилсилильное производное: найдено M 669. $\text{C}_{35}\text{H}_{51}\text{N}_2\text{O}_6\text{Si}_4$. Вычислено M 669.

Триацетат: т. пл. 275–276° (из спирта); R_f 0,31 (ЭА — Б, 1 : 1); УФ: $\lambda_{\text{макс}}$ 233, 244п, 267п, 307п, 319, 343п, 358п нм ($\lg \epsilon$ 4,55; 4,48; 4,11; 4,29; 4,37; 4,08; 3,79); ИК: $\nu_{\text{макс}}$ 3165, 1770, 1645, 1620, 1534 см^{-1} ; ЯМР: δ 1,13 (3H, т, J7,5); 2,22 (3H, c); 2,31 (3H, c); 2,34 (3H, c); 2,48 (2H, к, J7,5); 2,6–3,3 (2H, м); 4,80 (1H, дд, J5 и 12); 5,24 (1H, д, J6); 5,44 (1H, д, J6); 6,26 (1H, c); 7,17 (1H, c); 10,96 (1H, шс).

Найдено, %: C 64,0; H 5,4; N 2,7. M 507. $\text{C}_{27}\text{H}_{25}\text{NO}_9$. Вычислено, %: C 63,9; H 5,0; N 2,8; M 507.

б) 150 мг альбофунгола (Ia) в 75 мл AsOH восстанавливали, как в предыдущем опыте, и хроматографировали в системе ЭА — Б (1 : 3). И зоны с R_f 0,45–0,55 выделили 41 мг (30%) дезаминодезоксоальбофунгола (IVa), описанного в опыте 3а, а из зоны с R_f 0,1–0,2 получили 73 мг (45%) N-ацетил-22-дезоксоальбофунгола, т. пл. 275–280° (разл.); R_f 0,47 (ЭА — Б, 2 : 1); УФ: $\lambda_{\text{макс}}$ 218, 239, 258, 308, 331, 369 нм ($\lg \epsilon$ 4,51; 4,44; 4,39; 4,19; 4,15; 4,13); ИК: $\nu_{\text{макс}}$ 3460, 3370, 3220, 1700, 1652, 1600 см^{-1} .

Найдено M 438. $\text{C}_{23}\text{H}_{22}\text{N}_2\text{O}_7$. Вычислено M 438.

Тетраakis-триметилсилильное производное: найдено M 726. $\text{C}_{35}\text{H}_{54}\text{N}_2\text{O}_7\text{Si}_4$. Вычислено M 726.

Тетраацетат: т. пл. 217–219° (из спирта); R_f 0,75 (ЭА — Б, 1 : 1); УФ: $\lambda_{\text{макс}}$ 211, 236, 249, 314, 343п, 359п нм ($\lg \epsilon$ 4,51; 4,54; 4,54; 4,43; 4,00; 3,82); ИК: $\nu_{\text{макс}}$ 1773, 1737, 1680, 1639, 1540 см^{-1} ; ЯМР: δ 1,13 (3H, т, J7,5); 2,15 (6H, c); 2,30 (3H, c); 2,35 (6H, c); 2,50 (3H, шс); 2,4–2,7 (2H, м); 2,6–3,4 (2H, м); 4,78 (1H, дд, J5 и 12); 5,23 (1H, д, J6); 5,44 (1H, д, J6); 6,39 (1H, c).

Найдено, %: C 61,7; H 5,2; N 4,6. M 606. $\text{C}_{31}\text{H}_{30}\text{N}_2\text{O}_{11}$. Вычислено, %: C 61,4; H 5,0; N 4,6. M 606.

в) 1,65 г метилового эфира альбофунгола (Iб) восстанавливали сначала в условиях опыта 2б, а затем — опыта 3а, остаток после упаривания хлороформного раствора растирали со смесью ацетон — спирт (1 : 5) и осадок отфильтровывали. Получили 810 мг (52%) дезаминодезоксо соединения (IVб), т. пл. 299–300°; R_f 0,45 (ЭА — Б, 1 : 1); $[\alpha]_D^{20}$ — 274° (с 0,1 в спирте); УФ: $\lambda_{\text{макс}}$ 217, 234, 249п, 308, 333, 367п нм ($\lg \epsilon$ 4,46; 4,45; 4,34; 4,10; 4,25; 4,34; 3,87); ИК: $\nu_{\text{макс}}$ 1653, 1622, 1531 см^{-1} ; ЯМР: δ 1,19

(3H, т, J7); 2,36 (3H, с); 2,83 (2H, к, J7); 2,91 (1H, дд, J14 и 12,5); 3,15 (1H, дд, J14 и 4,8); 3,81 (3H, с); 4,82 (1H, дд, J12 и 4,8); 5,25 (1H, д, J5,5); 5,47 (1H, д, J5,5); 6,20 (1H, с); 7,16 (1H, с); 8,68 (1H, с); 11,25 (1H, с).

Найдено, %: С 66,7; Н 5,5; N 3,5. *M* 395. C₂₂H₂₁NO₆. Вычислено, %: С 66,8; Н 5,4; N 3,5. *M* 395.

Диацетат: т. пл. 188–189° (из эфира); *R*_f 0,46 (ЭА – Б, 1:1); УФ: λ_{макс} 222п, 232, 244п, 320, 342п, 359п нм (lg ε 4,41; 4,46; 4,40; 4,29; 4,10; 3,86); ИК: ν_{макс} 3290, 3170, 1769, 1660, 1610, 1530 см⁻¹.

Найдено *M* 479. C₂₈H₂₅NO₈. Вычислено *M* 479.

Триацетат: т. пл. 165–166° (из эфира), *R*_f 0,89 (ЭА – Б, 1:1); УФ: λ_{макс} 227, 263, 269п, 306, 313, 342п, 359п нм (lg ε 4,33; 4,30; 4,26; 4,01; 4,02; 3,55; 3,22); ИК: ν_{макс} 1770, 1660, 1630, 1555 см⁻¹.

Найдено *M* 521. C₂₈H₂₇NO₉. Вычислено *M* 521.

Поступила в редакцию*
10.VII.1974

CHEMISTRY OF ALBOFUNGIN. VI. REDUCTION OF ALBOFUNGOL AND ITS ETHERS

A. I. GUREVICH, M. G. KARAPETYAN, M. N. KOLOSOV, V. N. OMELCHENKO,
V. V. ONOPRIENKO, G. I. PETRENKO, I. I. CHERVIN, G. I. YAKOVLEV

M. M. Shemyakin Institute of Bioorganic Chemistry, Academy of Sciences of the USSR, Moscow; Institute of Biochemistry and Physiology of Microorganisms, Academy of Sciences of the USSR, Pushchino

Catalytic hydrogenation of albofungol and its methyl ethers (I) or their treatment with sodium borohydride results in reduction of the C-acetyl group (to hydroxyethyl); on the other hand, zinc action causes hydrogenolysis of the N-amino group (the position of which has been established by NMP spectroscopy of the N-methyl-N-deamino derivative of albofungol trimethyl ether) and subsequent reduction of the 22-CO group with formation of 21-ethyl derivatives.

* Статья из портфеля редакции журнала «Химия природных соединений», дата поступления – 30.III.1973 г.