



УДК 547.836+547.89+547.841+547.567

## ХИМИЯ АЛЬБОФУНГИНА

XI. СТРОЕНИЕ ТРИЦИКЛИЧЕСКОЙ СИСТЕМЫ *CDE*,  
ПОЛНАЯ СТРУКТУРА АЛЬБОФУНГОЛА \*

*Гуревич А. И., Колосов М. Н., Омельченко В. Н.,  
Онопrienko В. В., Петренко Г. И., Червин И. И.,  
Яковлев Г. И.*

*Институт биоорганической химии им. М. М. Шемякина  
Академии наук СССР,*

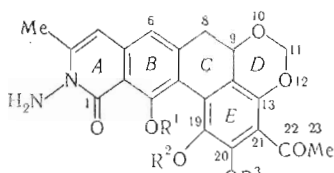
*Институт биохимии и физиологии микроорганизмов  
Академии наук СССР, Пуццано*

Изучены реакции расщепления мета-диоксанового кольца *D* альбофунгола и строение образующихся продуктов. На основании полученных данных и сопоставления физико-химических характеристик производных альбофунгола доказаны строение колец *CDE* и расположение заместителей в кольце *E*. В результате установлена полная структура альбофунгола (Ia).

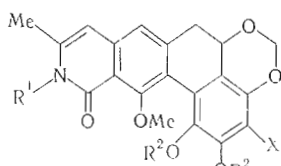
В предыдущих сообщениях [2—5] нами было описано доказательство структуры колец *ABC* антибиотика альбофунгина и важнейшего продукта его деградации — альбофунгола, причем одновременно были локализованы три *C*-атома еще одного цикла, ангулярно аннелированного с кольцом *C* (см. формулу (VI) в статье [5]).

Этот цикл *E* должен быть ароматическим (см. ниже) и полностью замещенным, поскольку в спектре ЯМР альбофунгола (Ia) имеется сигнал только одного ароматического протона, а именно 6-Н. Так как альбофунгол (Ia) содержит три фенольных гидроксильных групп [2], из которых одна находится в кольце *B*, то очевидно, что две другие фенольные группы расположены в кольце *E* и что последнее имеет ароматический характер. Третьим заместителем в кольце *E* является метилкетонная группа, которая образует хелатную связь с одним из фенольных гидроксильных групп [3] и, следовательно, находится по отношению к нему в *o*-положении. *S*-Метил этой группы дает в спектре ЯМР необычно слабый сигнал ( $\delta_{\text{Pv}}$  2,91 м. д.), который при метилировании одного из фенольных гидроксильных групп кольца *E* (20-ОН) сдвигается в сильное поле на 0,2—0,3 м. д., в то время как кетонный карбонил перестает быть хелатным (см. величины  $\delta_{22-\text{C}-\text{Me}}$  и  $\nu_{22-\text{C}=\text{O}}$  в таблице). Это показывает, что второй фенольный гидроксил в кольце *E* (19-ОН) удален от *COMe*-группы, т. е. занимает *m*-, а не *o'*-положение. Как видно из данных таблицы, сигналы метоксигрупп в эфирах альбофунгола тоже диамагнитно смещаются при метилировании соседних фенольных гидроксильных групп. Особенно заметно экранируется 17-ОМе

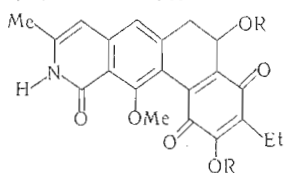
\* Предыдущее [сообщение см. [1].



	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	R <sup>3</sup>
(Ia)	H	H	H
(Iб)	Me	H	H
(Iв)	Me	H	Me
(Iг)	Me	Me	H
(Iд)	H	Me	Me
(Iе)	Me	Me	Me

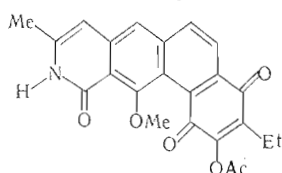


	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	X
(IIa)	H	H	Et
(IIб)	NH <sub>2</sub>	H	OH
(IIв)	N=CHPh	Me	Ac
(IIг)	H	Me	Ac
(IIд)	NH <sub>2</sub>	Me	COCH=CHPh
(IIе)	Me	Me	Ac

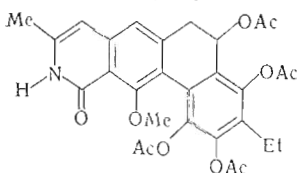


(IIIa) R = H

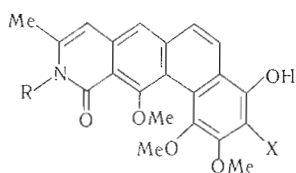
(IIIб) R = Ac



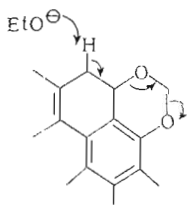
(IV)



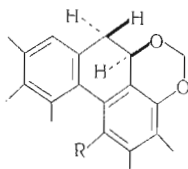
(V)

(VIa) R = NH<sub>2</sub>, X = COCH=CHPh

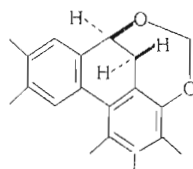
(VIб) R = Me, X = Ac



(VII)



(VIII)



(IX)

при метилировании 19-ОН ( $\Delta\delta \sim 0,2$  м. д.), что свидетельствует о пространственной близости этих группировок. Отсюда следует, что две фенольные и метилкетонная группа в кольце *E* альбофунгола занимают соответственно положения 19, 20 и 21, как указано в формуле (Ia).

Пиридофенантроновая система *ABCE* содержит 20 из 21 углеродных атомов альбофунгола. Последний С-атом, положение которого оставалось неизвестным, был идентифицирован нами в виде формальдегида при термоллизе альбофунгола (Ia) и его 2-деамино-22-дезоксопроизводного при температуре плавления (выход  $\text{CH}_2\text{O}$  до 50%, определен с хромотроповой кислотой). Этот С-атом входит в состав метилendioксигруппы, замыкающей метадиксановое кольцо *D* в пери-положениях 9 и 13 циклов *C* и *E*. Кольцо *D* проявляет высокую устойчивость к гидролизу, пока не нарушена ароматическая структура цикла *E*, но очень легко расщепляется, когда этот цикл окислен в хинонный. Так, в альбофунголе и его производных метилendioксигруппа выдерживает длительную обработку конц.  $\text{HCl}$  или  $\text{Ac}_2\text{O} + \text{BF}_3$  при 20° и для ее гидролиза требуется, например, нагревание с 90%-ной  $\text{H}_2\text{SO}_4$  при 100°. В то же время *o*-хинон, образующийся при окислении 19,20-диоксисоединения (IIa) солью Ферми или другими окис-

Некоторые спектральные характеристики эфиров альбофунгола

Соединение	Химический сдвиг $\delta_{\text{CDCl}_3}$ , м.д.				$\nu_{\text{C}=\text{O}}$ , см <sup>-1</sup>
	17-ОМе	19-ОМе	20-ОМе	22-С—Ме	
(Iб)	3,87	—	—	2,85	1631
(Iв)	3,84	—	3,96	2,59	1710
(Iг)	3,66	3,39	—	2,80	1627
(Iд)	—	3,42	3,86	2,53	1715
(Iе)	3,62	3,34	3,87	2,50	1713

лителями ( $\text{Ag}_2\text{O}$ ,  $\text{Ag}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{H}_2\text{CrO}_4$ , хлоранил) при комнатной температуре, оказался настолько неустойчивым, что вместо него были получены лишь продукты его гидролиза — формальдегид и 9,20-диокси-13,19-хинон (IIIа). (Этот хинон и другие продукты деградации альбофунгола с расщепленным кольцом *D* в дальнейшем обозначаются как 10(11)12-секосоединения). Строение диоксихинона (IIIа) было подтверждено восстановительным ацетилированием в лейко-тетраацетат (V) и термической ароматизацией кольца *C*: (IIIб) → (IV). Несомненно, аналогичный гидролиз кольца *D* происходит и в процессе изученной нами ранее [5] окислительной деградации моноэфира альбофунгола (Iб) под действием щелочной  $\text{H}_2\text{O}_2$ . Первой стадией этого процесса является отщепление 21-С-ацетильной группы по Дэкину, что было нами доказано выделением промежуточного 19,20,21-триола (IIб) при проведении реакции в мягких условиях. Очевидно, продуктами следующей ступени окисления являются 19-окси-20-,21-хинон и (или) таутомерный 21-окси-19,20-хинон, однако выделить их не удастся, так как в условиях образования они претерпевают гидролитическое расщепление колец *D* и *E*, приводящее в конечном счете к бенз[*g*] изохиноловым кислотам, описанным в сообщении IX [5] (о путях этих превращений и механизме индуцирования асимметрии у тригонального атома 13-С см. [6]).

Ранее в качестве одной из реакций группировок кольца *A* альбофунгина нами было описано превращение триметилового эфира *N*-бензилиденальбофунгола (IIв) под действием этилата натрия в дезаминосоединение (IIIг) [4]. Это превращение сопровождается двумя интересными реакциями. Одна из них представляет собой конденсацию типа кротоновой и приводит к межмолекулярному  $\text{N}_2 \rightarrow \text{C}_{2,3}$ -переносу бензилиденовой группы с образованием халкона (IIд), получающегося также из (IIв) при действии спиртового КОН. Вторая реакция заключается в элиминировании молекулы  $\text{CH}_2\text{O}$  с ароматизацией кольца *C* и образованием 8,9-ангидро-(10(11)12-секосоединения (VIа). Вероятно, расщепление кольца *D* здесь протекает по механизму (VII), причем диссоциация протона 8-Н происходит благодаря сопряжению связи 8-С—Н через кольцо *B* с карбонилем 1-С=О. Электроноакцепторность этого карбонила сильно понижается при наличии в молекуле ионизованных протонодонорных групп, поэтому у всех производных альбофунгола, сохраняющих хотя бы один фенольный гидроксил или имидную группу, кольцо *D* устойчиво к действию  $\text{EtONa}$ , тогда как у перметильных производных (IIв) и (IIе) оно расщепляется в этих условиях. Строение образующихся ангидросекосоединений (VI) вытекает из их спектральных характеристик: появления длинноволновых максимумов в УФ-спектрах и наличия в спектрах ЯМР сигналов ароматических *o*-протонов, отсутствующих у исходных веществ.

Образование ангидросекосоединений (VI) показывает, что метиленидиоксигруппа в альбофунголе присоединена, с одной стороны, к 13-С-атому кольца *E*, а с другой — в положение 9 или 8 кольца *C*, как изображено в частичных формулах (VIII) и (IX). В спектрах ЯМР альбофунгола и всех его производных, сохраняющих кольцо *D*, сигналы протонов цикла *C*

образуют систему АВХ с  $J_{\text{АХ}} 5-7$ ,  $J_{\text{ВХ}} 12-13$  Гц, откуда следует, что  $\text{H}_\text{Х}$  (протон метина, связанного с метилendioксигруппой) должен быть расположен *анти*-планарно по отношению к  $\text{H}_\text{В}$ . Из двух альтернативных структур (VIII) и (IX) такому требованию удовлетворяет только первая, в которой ангулярный протон 9-Н занимает аксиальное положение, тогда как в (IX) соответствующий протон 8-Н ориентирован *гош* по отношению к любому из водородов соседней метиленовой группы. Это заключение хорошо согласуется со спектром ЯМР, описанного в следующем сообщении [7] модельного фенантродиоксана [(VIII), R-OMe]. У последнего соединения, так же как у альбофунгола и его производных, протоны метилendioксигруппы имеют  $J_{\text{гем}} \sim 6$  Гц, а протоны гидроароматического цикла образуют систему АВХ с  $J_{\text{АХ}} 7,2$  и  $J_{\text{ВХ}} 11,4$  Гц, что подтверждает мета-диоксановую структуру кольца D и характер сочленения колец CD в альбофунголе.

Изложенное доказательство структуры колец CDE в совокупности с опубликованной ранее структурой колец ABC [5] завершает установление строения пентациклической системы ABCDE альбофунгина и полной формулы альбофунгола (Ia).

### Экспериментальная часть

Общие сведения об эксперименте см. в сообщении V [1]. ТСХ, если не указано особо, проводили на силикагеле; для обозначения растворителей в хроматографических системах приняты следующие сокращения: Б — бензол, А — ацетон, Г — гексан, М — метанол, ПЭ — петролейный эфир, Х — хлороформ, Э — эфир, ЭА — этилацетат.

1. 17-Метиловый эфир 2-дезамино-22-дезоксо-10(11)12-секоальбофунгола-13,19-хинона (IIIa) и его превращения. а) К 70 мг метилового эфира дезаминодезоксоальбофунгола (IIa) [3] в 20 мл  $\text{AsOH}$  прибавляли раствор 400 мг нитрозодисульфоната калия в 20 мл воды, выдерживали 5 мин при  $20^\circ$ , разбавляли водой и экстрагировали хлороформом. Экстракт промывали водой и в объединенном водном слое по методу [8] определяли количество отщепившегося  $\text{CH}_2\text{O}$  (1,7 мг, 32%). Хроматографией экстракта в этилацетате выделяли 34 мг (50%) диоксихинона (IIIa), т. пл.  $215-218^\circ$  (разл.);  $R_f$  0,42; УФ:  $\lambda_{\text{макс}}$  237, 295, 364, 472 нм ( $\lg \epsilon$  4,46; 4,08; 3,90; 3,48); ИК:  $\nu_{\text{макс}}^{\text{нуйол}}$  3300, 1650, 1605, 1528  $\text{cm}^{-1}$ , ЯМР:  $\delta^{\text{d}_6\text{-DMSO}}$  1,10 (3H, т,  $J$  7,5); 2,20 (3H, с); 2,91 (2H, к,  $J$  7,5); 3,02 (1H, дд,  $J$  16 и 4); 3,29 (1H, дд,  $J$  16 и 2,3); 3,65 (3H, с); 4,91 (1H, дд,  $J$  2,3 и 4); 6,25 (1H, с); 7,20 (1H, с); 11,11 (1H, с).

Найдено  $m/e$  363 ( $M - 18$ ).  $\text{C}_{21}\text{H}_{19}\text{NO}_6$ . Вычислено  $M$  381.

10.20-Диацетат (IIIб), т. пл.  $210-212^\circ$  (из 50%-ного водного метанола),  $R_f$  0,39 (ЭА — Б, 1 : 1); УФ:  $\lambda_{\text{макс}}$  236, 303, 312, 345п, 358п, 481 нм ( $\lg \epsilon$  4,51; 4,16; 4,16; 3,92; 3,72; 3,71); ИК:  $\nu_{\text{макс}}$  3360, 1773, 1747, 1665, 1610, 1534  $\text{cm}^{-1}$ ; ЯМР:  $\delta$  1,25 (3H, т,  $J$  7); 1,89 (3H, с); 2,41 (3H, с); 2,43 (3H, с); 2,61 (2H, к,  $J$  7); 3,01 (1H, дд,  $J$  15 и 6); 3,37 (1H, дд,  $J$  15 и 3,5); 3,97 (3H, с); 6,22 (1H, дд,  $J$  6 и 3,5); 6,27 (1H, с); 7,13 (1H, с); 11,63 (1H, с).

Найдено  $m/e$  405 ( $M - 60$ ).  $\text{C}_{25}\text{H}_{23}\text{NO}_8$ . Вычислено  $M$  465.

б) К раствору 10 мг диацетата хинона (IIIб) в 1 мл метанола в атмосфере аргона прибавляли 1 мл 0,1 н. KOH, через 5 мин нейтрализовали 1 мл 0,1 н. HCl, экстрагировали этилацетатом и хроматографировали в этилацетате. Получили 3,2 мг (35%) 10-моноацетата хинона (IIIa), т. пл.  $182-185^\circ$  (из эфира);  $R_f$  0,55; УФ:  $\lambda_{\text{макс}}$  237, 303, 324п, 347, 361п, 482п нм ( $\lg \epsilon$  4,51; 4,16; 4,06; 4,02; 4,00; 3,25); ИК:  $\nu_{\text{макс}}$  3250, 1743, 1663, 1650, 1615, 1533  $\text{cm}^{-1}$ .

Найдено  $m/e$  365 ( $M - 60 + 2$ ).  $\text{C}_{23}\text{H}_{21}\text{NO}_7$ . Вычислено  $M$  423.

в) К раствору 10 мг диацетата хинона (IIIб) в 0,5 мл уксусного ангидрида прибавляли 50 мг цинковой пыли и 10 мг  $\text{AsONa}$ . Смесь нагревали

10 мин при кипении, затем упаривали в вакууме и хроматографировали в системе ЭА — Б (2 : 1). Из зоны с  $R_f$  0,57 выделяли 2,7 мг (22%) тетраацетата (V); т. пл. 250—253° (из эфира); УФ:  $\lambda_{\text{макс}}$  219, 235, 246п; 324, 342п, 368п нм ( $\lg \epsilon$  4,44; 4,38; 4,34; 4,20; 4,10; 3,89); ИК:  $\nu_{\text{макс}}$  3350, 1779, 1759, 1741, 1651, 1611, 1533  $\text{см}^{-1}$ .

Найдено  $M$  551  $\text{C}_{23}\text{H}_{29}\text{NO}_{10}$ . Вычислено  $M$  551.

г) 36 мг диацетата хинона (IIIб) быстро нагревали при 0,05 мм до 200°. Сублимируется 30 мг (96%) ангидрохинона (IV), т. пл. 262—264°;  $R_f$  0,59 (ЭА); УФ:  $\lambda_{\text{макс}}$  218, 240, 269, 322п, 337, 409, 502 нм ( $\lg \epsilon$  4,30; 4,47; 4,43; 4,22; 4,29; 3,43; 3,32); ИК:  $\nu_{\text{макс}}$  3310, 3190, 1774, 1675, 1650, 1605, 1542  $\text{см}^{-1}$ ; ЯМР:  $\delta$  1,30 (3H, т,  $J$  7,5); 2,38 (3H, с); 2,42 (3H, с); 2,75 (2H, к,  $J$  7,5); 4,01 (3H, с); 6,32 (1H, с); 7,3 (1H, с); 7,58 (1H, д,  $J$  9); 8,08 (1H, д,  $J$  9); 11,32 (1H, с).

Найдено  $m/e$  407 ( $M + 2$ ), 405 ( $M$ ).  $\text{C}_{23}\text{H}_{19}\text{NO}_6$ . Вычислено  $M$  405.

2. 17-Метилловый эфир 21-окси-21-деацетилальбофунгола (IIб) и его производные. а) К раствору 1,06 г 17-монометилового эфира альбофунгола (Iб) [2] в 35 мл 0,1 н. NaOH прибавляли при 20° 11 мл 7 М  $\text{H}_2\text{O}_2$ , через 15 мин нейтрализовали 35 мл 0,1 н.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  и экстрагировали хлороформом. Водный слой подкисляли 0,1 н.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  до pH 3 и перегоняли, в дистиллате определяли титрованием 1,85 ммольа AcOH [96%, считая на прореагировавший (Iб), см. ниже], которую идентифицировали в виде *n*-бромфенацилового эфира. Экстракт хроматографировали на колонке с 1 л силикагеля. Смесь ЭА — X (от 1 : 10 до 2 : 1) элюировали 242 мг (23%) исходного эфира (Iб), а затем ЭА и смесью ЭА — абс. спирт (10 : 1) элюировали метилловый эфир оксиацетилальбофунгола (IIб). Выход 500 мг (50%); т. пл. 207—210° (разл., из метанола);  $R_f$  0,32 (ЭА);  $[\alpha]_D^{20} +34,8^\circ$  (с 0,1 в спирте); УФ:  $\lambda_{\text{макс}}$  231, 291, 333, 400п, 427п нм ( $\lg \epsilon$  4,48; 4,05; 4,18; 3,90; 3,60); ИК:  $\nu_{\text{макс}}$  3415, 3320, 1655, 1625, 1520  $\text{см}^{-1}$ ; ЯМР:  $\delta$  2,52 (3H, с); 2,54—3,34 (2H, м); 3,82 (3H, с); 4,83 (1H, дд,  $J$  13 и 4,5); 5,19 (2H, с); 5,26 (1H, д,  $J$  6); 5,49 (1H, д,  $J$  6); 6,05 (1H, с); 6,27 (1H, с); 6,41 (1H, с); 7,14 (1H, с); 8,92 (1H, с).

Диметилловый эфир получали действием  $\text{CH}_2\text{N}_2$ : т. пл. 202—204° (разл., из метанола),  $R_f$  0,46 (ЭА — Б, 2 : 1); УФ:  $\lambda_{\text{макс}}$  228, 247п, 312, 336, 368п нм ( $\lg \epsilon$  4,29; 4,17; 3,95; 4,01; 3,69); ИК:  $\nu_{\text{макс}}$  3315, 3220, 1660, 1622, 1531  $\text{см}^{-1}$ ; ЯМР:  $\delta$  2,51 (3H, с); 2,58—3,35 (2H, м); 3,86 (3H, с); 3,98 (3H, с); 4,04 (3H, с); 4,80 (1H, дд,  $J$  12 и 5); 5,11 (2H, с); 5,25 (1H, д,  $J$  5,5); 5,49 (1H, д,  $J$  5,5); 6,27 (1H, с); 7,17 (1H, с); 8,69 (1H, с).

Найдено  $M$  426.  $\text{C}_{22}\text{H}_{22}\text{N}_2\text{O}_7$ . Вычислено  $M$  426.

Триацетат диметилового эфира: т. пл. 172—175° (из метанола);  $R_f$  0,71 (ЭА — Б, 1 : 1); УФ:  $\lambda_{\text{макс}}$  223п, 236, 253, 318, 348п, 366 нм ( $\lg \epsilon$  4,45; 4,44; 4,40; 4,35; 3,92; 3,78); ИК:  $\nu_{\text{макс}}$  1768, 1735, 1680, 1639, 1610, 1580  $\text{см}^{-1}$ ; ЯМР:  $\delta$  2,19 (3H, с); 2,31 (3H, с); 2,37 (3H, с); 2,49 (3H, с); 2,54—3,37 (2H, м); 3,56 (3H, с); 3,93 (3H, с); 4,01 (3H, с); 4,85 (1H, дд,  $J$  13 и 4,5); 5,26 (1H, д,  $J$  6); 5,53 (1H, д,  $J$  6); 6,36 (1H, с); 7,14 (1H, с).

Найдено, %: С 61,2; Н 5,4; N 4,6.  $M$  552.  $\text{C}_{28}\text{H}_{28}\text{N}_2\text{O}_{10}$ . Вычислено, %: С 60,9; Н 5,1; N 5,1.  $M$  552.

б) 1,55 г *N*-ацетильного производного метилового эфира (Iб) окисляли в условиях опыта 2а и затем хроматографировали на колонке с 0,5 л силикагеля. Смесь Б — А (от 10 : 1 до 1 : 1) элюировали 181 мг (12%) исходного соединения, а затем смесью Б — А (1 : 2) элюировали 1,12 г (76%) *N*-ацетильного производного соединения (IIб), т. пл. 223—225° (разл.);  $R_f$  0,30 (Б — А, 1 : 1); УФ:  $\lambda_{\text{макс}}$  236, 255п, 273, 326, 367п нм ( $\lg \epsilon$  4,32; 4,08; 3,76; 4,13; 3,87); ИК:  $\nu_{\text{макс}}$  1702, 1654, 1629, 1515, 1522  $\text{см}^{-1}$ .

Найдено  $M$  440.  $\text{C}_{22}\text{H}_{20}\text{N}_2\text{O}_8$ . Вычислено  $M$  440.

Тетраацетат: т. пл. 280—282° (разл.);  $R_f$  0,57 (ЭА — Б, 1 : 1); УФ:  $\lambda_{\text{макс}}$  234, 251, 318, 348, 363п, 377п, 391п нм ( $\lg \epsilon$  4,56; 4,52; 4,37; 4,04; 3,93; 3,38; 2,78); ИК:  $\nu_{\text{макс}}$  1783, 1740, 1682, 1639, 1610, 1562, 1541  $\text{см}^{-1}$ ; ЯМР:  $\delta$  2,19 (3H, с); 2,27 (3H, с); 2,28 (3H, с); 2,32 (3H, с); 2,36 (3H, с);

2,47 (3H, c); 2,90—3,33 (2H, м); 3,56 (3H, c); 4,86 (1H, дд,  $J$  13 и 5); 5,28 (1H, д,  $J$  5,5); 5,50 (1H, д,  $J$  5,5); 6,36 (1H, c); 7,14 (1H, c).

Найдено, %: С 59,0; Н 4,7; N 4,6.  $M$  608.  $C_{30}H_{28}N_2O_{12}$ . Вычислено, %: С 59,2; Н 4,6; N 4,6.  $M$  608.

Это же вещество образуется при ацелировании метилового эфира оксидацетилаальбофунгола (IIб).

3. 17,19,20-Триметилловый эфир 23-бензилиденальбофунгола (IIд). 100 мг 17,19,20-триметилового эфира N-бензилиденальбофунгола (IIв) [4] в 20 мл 1 н. спиртового КОН нагревали 2 ч при 50° в атмосфере аргона, затем подкисляли уксусной кислотой и после обычной обработки хроматографировали в системе Б — ЭА (2 : 3). Из зоны с  $R_f$  0,6—0,7 выделяли 33 мг (33%) 23-бензилиденового производного (IIд),  $R_f$  0,65 (Б — ЭА, 2 : 3), которое по спектру ЯМР представляет собой смесь двух изомеров (А и Б) в соотношении 1 : 1. А:  $\delta$  2,50 (3H, c); 2,5—3,4 (2H, м); 3,41 (3H, c); 3,70 (3H, c); 3,93 (3H, c); 4,82 (1H, дд,  $J$  5 и 13); 5,00 (2H, шс); 5,32 (1H, д,  $J$  6); 5,54 (1H, д,  $J$  6); 6,42 (1H, c); 6,6—8,2 (8H, м). Б:  $\delta$  2,50 (3H, c); 2,5—3,4 (2H, м); 3,41 (3H, c); 3,74 (3H, c); 3,93 (3H, c) 4,82 (1H, дд,  $J$  5 и 13); 5,00 (2H, шс); 5,32 (1H, д,  $J$  6); 5,54 (1H, д,  $J$  6); 6,26 (1H, c); 6,6—8,2 (8H, м).

Найдено  $M$  540.  $C_{31}H_{28}N_2O_7$ . Вычислено  $M$  540.

N-ацетильное производное:  $R_f$  0,25 (Б — ЭА, 3 : 2); УФ:  $\lambda_{\max}$  229, 248п, 303, 321п, 370п нм ( $\lg \epsilon$  4,52; 4,42; 4,56; 4,46; 4,02); ИК:  $\nu_{\max}$  1730, 1715, 1695, 1670, 1635, 1610, 1542  $cm^{-1}$ .

Найдено  $M$  582.  $C_{33}H_{30}N_2O_8$ . Вычислено  $M$  582.

4. 17,19,20-Триметилловый эфир 23-бензилиден-8,9-ангидро-10(II)12-секоальбофунгола (VIа). Раствор 1 г 17,19,20-триметилового эфира N-бензилиденальбофунгола (IIв) [4] в 100 мл 0,5 н. EtONa нагревали 1 ч при кипении в атмосфере аргона, затем нейтрализовали AcOH и упаривали до суха. Остаток распределяли между водой и хлороформом, экстракт обрабатывали обычным способом, упаривали и затем хроматографировали в системе ЭА — Б (3 : 2). Из зоны с  $R_f$  0,1—0,2 выделяли 125 мг (16%) триметилового эфира 2-дезаминоальбофунгола (IIг), описанного в сообщении VII [4]. Из зоны с  $R_f$  0,5—0,6 выделяли 200 мг смеси 17,19,20-триметилового эфира 23-бензилиденальбофунгола (IIд), описанного в опыте 3, и соединения (VIа), которую обрабатывали смесью 3 мл уксусного ангидрида и 3 мл пиридина (24 ч при 20°), затем упаривали и остаток хроматографировали в системе ЭА — Б (3 : 2). Из зоны с  $R_f$  0,77 выделяли 165 мг (15%) диацетильного производного соединения (VIа); УФ:  $\lambda_{\max}$  223, 261, 305, 320, 364, 413, 434 нм ( $\lg \epsilon$  4,62; 4,12; 4,70; 4,74; 3,05; 3,67; 3,84); ИК: ( $\nu_{\max}$  1770, 1730, 1680, 1650, 1600, 1540  $cm^{-1}$ , ЯМР:  $\delta$  2,22 (3H, c); 2,42 (6H, c); 2,50 (3H, c); 3,49 (3H, c); 3,69 (3H, c); 3,91 (3H, c); 6,53 (1H, c); 7,0—7,8 (10H, м).

Найдено  $M$  594.  $C_{34}H_{30}N_2O_8$ . Вычислено  $M$  594.

5. 17,19,20-Триметилловый эфир 2-дезамино-2-метил-10(II)12-секо-8,9-ангидроальбофунгола (VIб). Раствор 150 мг триметилового эфира 2-дезамино-2-метилальбофунгола (IIе) в 15 мл 0,15 н. EtONa нагревали 4 г при кипении в атмосфере аргона и затем обрабатывали, как в опыте 4. Выделяли 30 мг (20%) соединения (VIб);  $R_f$  0,70 (А — Б, 3 : 1), УФ:  $\lambda_{\max}$  257, 300п, 333, 364п, 370п, 418п нм ( $\lg \epsilon$  4,20; 4,02; 4,23; 3,74; 3,70; 3,12); ИК:  $\nu_{\max}$  3450—3350, 1700, 1651, 1625, 1610, 1600, 1597, 1545  $cm^{-1}$ ; ЯМР:  $\delta$  2,42 (3H, c); 2,68 (3H, c); 3,41 (3H, c); 3,61 (3H, c); 3,64 (3H, c); 3,94 (3H, c); 6,0 (1H, шс); 6,43 (1H, c); 7,47 (1H, c); 7,54 (1H, д,  $J$  8,8); 8,08 (1H, д,  $J$  8,8).

Найдено  $M$  421.  $C_{24}H_{23}NO_6$ . Вычислено  $M$  421.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Гуревич А. И., Колосов М. Н., Омельченко В. Н., Оноприенко В. В. (1975). Биоорган. химия, 1, 176—181.
2. Болдырева Е. Ф., Гладкова Л. Н., Гуревич А. И., Карапетян М. Г., Колосов М. Н., Омельченко В. Н., Оноприенко В. В., Петренко Г. И., Червин И. И., Яковлев Г. И. (1975) Биоорган. химия, 1, 77—84.
3. Гуревич А. И., Карапетян М. Г., Колосов М. Н., Омельченко В. Н., Оноприенко В. В., Петренко Г. И., Червин И. И., Яковлев Г. И. (1975). Биоорган. химия, 1, 85—90.
4. Гуревич А. И., Карапетян М. Г., Колосов М. Н., Оноприенко В. В., Петренко Г. И., Червин И. И., Яковлев Г. И. (1975) Биоорган. химия, 1, 91—96.
5. Гуревич А. И., Колосов М. Н., Омельченко В. Н., Оноприенко В. В., Иронина Г. П., Сулима А. В., Червин И. И., Яковлев Г. И. (1975) Биоорган. химия, 1, 174—175.
6. Омельченко В. Н. (1973) Строение хромофора антибиотика альбофунгина, канд. дисс. М.
7. Гуревич А. И., Колосов М. Н., Оноприенко В. В., Племьянникова Л. А., (1975) Биоорган. химия, печатается в этом номере, стр. 307—311.
8. Уокер Дж. Ф. (1957) Формальдегид, стр. 408, Госхимиздат, М.

Поступила в редакцию\*  
10.VII.1974

### CHEMISTRY OF ALBOFUNGIN. XI. THE STRUCTURE OF THE CDE TRICYCLIC SYSTEM. THE COMPLETE STRUCTURE OF ALBOFUNGOL

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

*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*

Reactions for splitting the meta-dioxane ring D of albofungol and the structures of the resultant products have been studied. Based on the results obtained and on the physico-chemical properties of albofungol derivatives, the CDE ring structure and the location of the substituents in the ring E have been elucidated. Thereby the complete structure of albofungol (Ia) has been established.

---

\* Статья из портфеля редакции журнала «Химия природных соединений»; дата поступления — 28.VIII.1973 г.