



УДК 547.455.9'484.057

О ПРЕВРАЩЕНИИ МЕТИЛОВОГО ЭФИРА
2,3-АНГИДРО-2-ХЛОР-4,5 : 6,7-ДИ-О-ИЗОПРОПИЛИДЕН-
D-АРАБИНО-ГЕПТОНОВОЙ КИСЛОТЫ В 3-ДЕЗОКСИ-*D*-
АРАБИНО-ГЕПТУЛОЗОНОВУЮ КИСЛОТУ

Бичерова И. И.*, Корнилов В. И., Турик С. В.*, Жданов Ю. А.

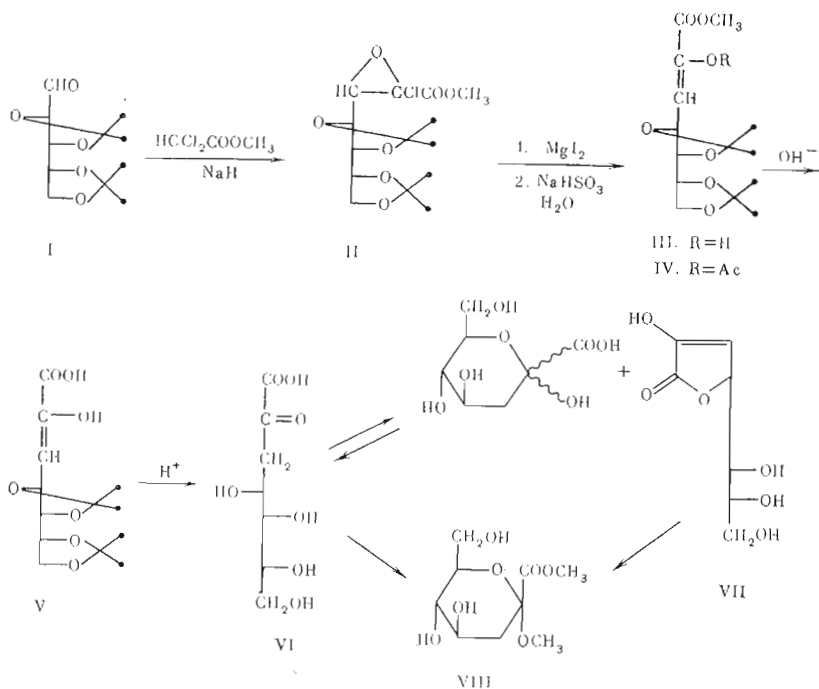
Ростовский государственный университет им. М. А. Сулового;
* Научно-исследовательский институт физической и органической
химии Ростовского государственного университета им. М. А. Сулового

Важная роль 3-дезоксид-арабино-гептулозоновой кислоты как биосинтетического предшественника многих природных ароматических веществ [1] определяет интерес к ее химическому изучению и синтезу. Ранее нами была показана принципиальная возможность перехода от хлорглицидатов сахаров к полиоксибирвоградным кислотам [2, 3], которая в настоящей работе реализована для 3-дезоксид-арабино-гептулозоновой кислоты.

Из ацетирированной *D*-арабинозы (I) и дихлорметилацетата в присутствии гидроксида натрия по методике, разработанной для вещества с *L*-ксило-конфигурацией [2], был синтезирован метиловый эфир 2,3-ангидро-2-хлор-4,5 : 6,7-ди-О-изопропилиден-*D*-арабино-гептоновой кислоты (II). Соединение выделено хроматографией на колонке с силихромом С-80 (бензол) с выходом 62%; R_f 0,7 (здесь и далее ТСХ проводили на силихроме С-80 в хлороформе); сироп; $[\alpha]_D^{22} +7,1^\circ$ (с 5,4 хлороформ); ИК-спектр (здесь и далее: пленка, ν , см^{-1}): 1755 (C=O); ПМР-спектр (здесь и далее C^2HCl_3 , δ , м.д.): 1,35 (д, 12H, CH_3 защит), 3,4 (д, 1H при C3), 3,7—4,5 (м, 8H: 5H при C4—C7, 3H, OCH_3). Найдено, %: С 50,30, Н 6,57, Cl 9,97. $\text{C}_{14}\text{H}_{21}\text{O}_7\text{Cl}$. Вычислено, %: С 49,92, Н 6,24, Cl 10,55. Вещество (II) при хранении в индивидуальном состоянии разлагается с выделением хлористого водорода, устойчиво в органических растворителях.

Превращение эпоксида (II) в пируват происходит путем раскрытия оксиранового кольца эфиром иодистого магния и восстановления 3-иодпроизводного насыщенным раствором бисульфита натрия [2]. Метиловый эфир 3-дезоксид-4,5 : 6,7-ди-О-изопропилиден-*D*-арабино-гептулозоновой кислоты, изображенный на схеме в виде енола (III), образуется как сироп (R_f 0,5), который не удается отделить от примесей неуглеводного характера. Поэтому в дальнейшем кетозфир (III) без специальной очистки ацетилировали в стандартных условиях с пиридином, а возникающий метиловый эфир 3-дезоксид-2-О-ацетил-4,5 : 6,7-ди-О-изопропилиден-*D*-арабино-2-гептеновой кислоты (IV) очищали при хроматографировании на колонке с Al_2O_3 (CHCl_3). Выход 63%, R_f 0,7; сироп; $[\alpha]_D^{20} +23,8^\circ$ (с 2,13, хлороформ); ИК-спектр: 1760 (OAc), 1730 (COOCH_3), 1670 (C=C); ПМР-спектр: 1,35 (д, 12H, CH_3 защит), 2,1 (с, 3H, COCH_3), 3,7—4,5 (м, 8H: 5H при C4—C7, 3H, OCH_3); 6,2 (д, 1H, =CH). Найдено, %: С 55,63, Н 6,61. $\text{C}_{16}\text{H}_{21}\text{O}_8$. Вычислено, %: С 55,81, Н 6,97.

Обе сложноэфирные группы енолацетата (IV) легко омыляются в условиях мягкого щелочного гидролиза, что принципиально важно при переходе к целевой кислоте. Омыление проводили 2 н. NaOH при 20° С в течение 2 ч, не вступивший в реакцию эфир извлекали из щелочного раствора хлороформом, а образовавшуюся 3-дезоксид-4,5 : 6,7-ди-О-изопропилиден-*D*-арабино-гептулозоновую кислоту (V) после подкисления экстрагировали этилацетатом. Выход 74%; сироп; $[\alpha]_D^{20} -5,7$ (с 4,7, хлороформ);



ИК-спектр: 3375 (ОН), 1710 (C=O). ПМР-спектр: 1,25 (д, 12H, CH₃), 3,6–4,3 (м, 5H при C4–C7), 7,5 (с, 3H, CH=C(OH)–COOH). Найдено, %: С 54,25, Н 6,71. С₁₃Н₂₀О₇. Вычислено, %: С 54,17, Н 6,94. Особенностью ПМР-спектра ацетилизованной кислоты является наличие трехпротонного синглета при 7,5 м.д., обусловленное взаимным обменом протонов во фрагменте CH=C(OH)–COOH с участием кетонной формы, что характерно и для других кислот этого ряда [3].

Защитные группы удаляли нагреванием водного раствора ацетонида (V) с катионитом КУ-2 (H⁺). Данные хроматографии, производившейся на бумаге FN-12 (медленная) в системе *n*-бутанол – уксусная кислота – вода (4:1:5), находятся в соответствии с результатами, полученными для этой кислоты другими авторами [4]: гидролизат содержит смесь 3-дезоксид-*D*-арабино-гептулозоновой кислоты (VI) с *R_f* 0,28 и ее еноллактона (VII) с *R_f* 0,38. Первая обнаружена цветной реакцией Уоррена как на бумаге, так и в пробирке (λ_{\max} 550 нм), второй – гидроксамовым тестом на бумаге. Выпаривание воды и высушивание остатка вызывает лактонизацию, что фиксирует ИК-спектр: 3500 (ОН), 1760 (C=O), 1660 (C=C). Идентичность синтезированной кислоты описанному ранее веществу установлена с помощью кристаллического метилового эфира 2-(метил-3-дезоксид- α -*D*-арабино-пиранозид)гептулозоновой кислоты (VIII), полученного метанолизом смеси кислота – лактон в присутствии КУ-2 (H⁺). Т.пл. 147–148°С (ср. т.пл. 147–149°С [4]), $[\alpha]_D^{20} +63,0^\circ$ (с 1,3, H₂O) (ср. $[\alpha]_D^{22} +66,2$ (с 1,3, H₂O) [4]). ИК- и ПМР-спектры соответствуют приведенным в литературе [5].

ЛИТЕРАТУРА

1. Запрометов М. Н. // Успехи биол. химии. М.: Наука, 1964. Т. 6. С. 264–303.
2. Жданов Ю. А., Корнилов В. И., Бичерова И. И., Турик С. В. // Докл. АН СССР. 1985. Т. 283. № 3. С. 637–640.
3. Корнилов В. И., Бичерова И. И., Турик С. В., Жданов Ю. А. // Журн. общей химии. 1987. Т. 57. В. 4. С. 944–948.
4. Paerels G. B., Geluk H. W. // Rev. trav. chim. 1970. V. 89. № 8. P. 813–824.
5. Charon D., Szabo L., Cesario M., Guilhem J. // J. Chem. Soc. Perkin Trans. I. 1982. P. 3055–3063.

Поступило в редакцию
2.X.1987

CONVERSION OF METHYL 2,3-ANHYDRO-2-CHLORO-4,5 : 6,7-DI-O-ISOPROPYLIDENE-D-ARABINOHEPTONATE INTO 3-DEOXY-D-ARABINOHEPTULOSONIC ACID

BICHEROVA I. I., KORNILOV V. I.*, TURIK S. V., ZHDANOV Yu. A.*

*Institute of Physical and Organic Chemistry, M. A. Suslov State University; * M. A. Suslov State University, Rostov-on-Don*

Methyl 2,3-anhydro-2-chloro-4,5 : 6,7-di-O-isopropylidene-D-arabinoheptonate was obtained from 2,3 : 4,5-di-O-isopropylidenealdehydo-D-arabinose and dichloromethylacetate. By interaction with magnesium iodide and sodium hydrogen sulfite this chloroglycidic ether was converted into methyl 3-deoxy-4,5 : 6,7-di-O-isopropylidene-D-arabinoheptulose and then into enolacetate. By combination of alkaline and acid hydrolyses of the enolacetate, 3-deoxy-D-arabinoheptulosonic acid was obtained. This compound gave crystalline methyl (methyl-3-deoxy- α -D-arabino-heptulopyranosid)onate.