



УДК 547.455'118.3.057

© 1993 Э. Е. Нифантьев, М. П. Коротеев,  
В. А. Сычев, Т. В. Конькова, С. Б. Хребтова, А. Р. Беккер

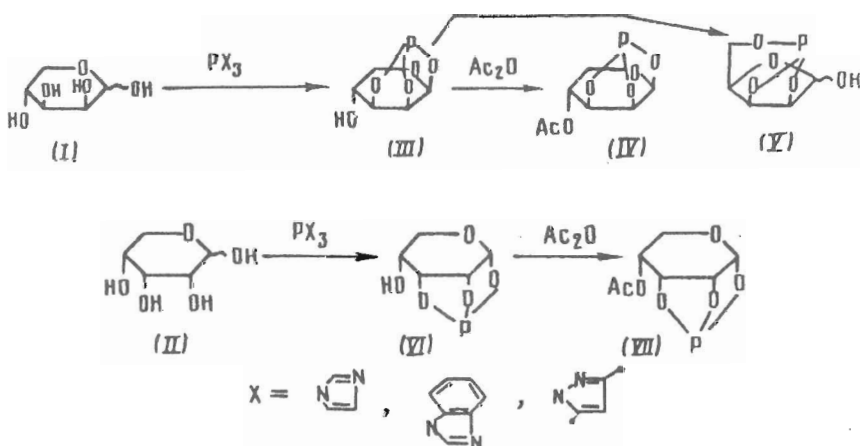
## БИЦИКЛОФОСФОРИЛИРОВАНИЕ МОНОЗ

Московский государственный педагогический университет им. В. И. Ленина

Ранее нами было показано, что производные углеводов, молекулы которых содержат три или четыре свободных гидроксила, легко фосфорилируются триамидами фосфористой кислоты с образованием соответствующих бициклофосфитов [1]. Последние обладают оригинальными химическими свойствами; существенно и то, что эти соединения являются исходными веществами в синтезе эффективных регуляторов деления клеток [2].

В настоящей работе впервые сообщается о положительных результатах по бициклофосфорилированию незащищенных моносахаридов триамидами фосфористой кислоты. Нами установлено, что возможность бициклофосфорилирования и структура полученных эфиров определяются стереохимией моноз. Системы, содержащие в пиранозном кольце три соседние *цис*-расположенные (1, 2 и 3) гидроксильные группы (например, ликсоза (I) и рибоза (II)), образуют фосфо-лан-фосфолановые бициклофосфиты (III, VI) (схема 1):

Схема 1



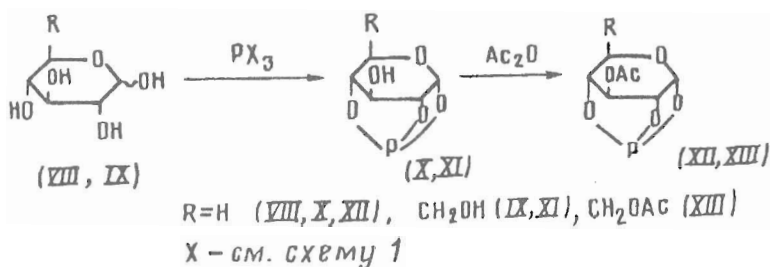
Интересно, что из ликсозы первоначально образуются 1,2,3-бициклофосфит  $\beta$ -D-ликсопиранозы (III), который стабилизируется при ацетилировании в виде ацетата (IV). Если ацетилирование не проводить, продукт (III) изомеризуется в фосфолан-фосфоринановый 2,3,5-бициклофосфит ликсофуранозы (V).

Фосфорилирование рибозы происходит избирательно с участием гликозидного гидроксила — в положения 1, 2 и 3. Полученный продукт (VI) по стереохимическим причинам не испытывает склонности к изомеризации в фуранозную

форму бициклофосфита, но он переэтерифицируется с образованием олигофосфитов. Для стабилизации его ацетируют по свободной гидроксигруппе.

Ксилоза (VIII) и глюкоза (IX) с *цис*-расположенными гидроксилами в положениях 1,2,4 превращаются в фосфолан-фосфоринановые бициклофосфиты (X, XI) (схема 2):

Схема 2



Эти системы более стабильны, чем рассмотренные выше.

Эксперименты по бициклофосфорилрованию проводили в пиридине при 20° С. Выходы продуктов составляли 15—40%. Бициклофосфиты выделяли с помощью колоночной хроматографии на силикагеле и анализировали ТСХ на пластинках Silufol и методом ЯМР-спектроскопии на приборе Bruker AM-400, внешний стандарт — 85% фосфорная кислота (<sup>31</sup>P-ЯМР) — ТМС (<sup>1</sup>H- и <sup>13</sup>C-ЯМР), CDCl<sub>3</sub>, δ, м. д.

Фосфит (IV): выход 20%, сироп,  $[\alpha]_D^{20}$  -12° (с 0,5, C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>), δ<sub>p</sub> 122,3 м. д.; R<sub>f</sub> 0,56 (гексан—диоксан, 3 : 1, А). Спектр <sup>1</sup>H-ЯМР (<sup>3</sup>J<sub>H,P</sub>, Гц): H1 5,22 (2,9), H2 4,09 (15,4), H3 3,67 (3,7), H4 4,97, H5a 3,88, H5b 3,46. Спектр <sup>13</sup>C-ЯМР (J, Гц): C1 97,3 (3,1), C2 68,7 (< 1), C3 70,6 (4,3), C4 67,9, C5 57,1.

Фосфит (V): выход 41%, сироп, δ<sub>p</sub> 128,4 м. д.; R<sub>f</sub> 0,53 (бензол—диоксан, 3 : 1, Б). Спектр <sup>1</sup>H-ЯМР для β-формы (<sup>3</sup>J<sub>H,P</sub>, Гц): H1 5,99, H2 4,68 (2,9), H3 5,62 (9,6), H4 4,85, H5a 3,84 (< 1), H5b 3,78 (8,5). Спектр <sup>13</sup>C-ЯМР для β-формы (J, Гц): C1 99,1, C2 85,1 (7,4), C3 76,3 (3,9), C4 79,1 (8,5), C5 61,0 (5,4).

Фосфит (VII): выход 15%, сироп, δ<sub>p</sub> 119 м. д., R<sub>f</sub> 0,59 (Б). Спектр <sup>1</sup>H-ЯМР (<sup>3</sup>J<sub>H,P</sub>, Гц): H1 5,95 (5,8), H2 4,66 (7,4), H3 4,74 (< 1), H4 4,28, H5a 4,22, H5b 4,11.

Фосфит (X): выход 40%, сироп,  $[\alpha]_D^{20}$  +50° (с 0,5, диоксан), δ<sub>p</sub> 111,2 м. д., R<sub>f</sub> 0,60 (Б). Спектр <sup>1</sup>H-ЯМР (<sup>3</sup>J<sub>H,P</sub>, Гц): H1 6,22 (5,9), H2 4,75 (8,1), H3 4,47, H4 4,70 (9,6), H5a 4,53, H5b 4,26. Спектр <sup>13</sup>C-ЯМР (J, Гц): C1 98,9 (5,4), C2 73,1 (2,4), C3 64,9 (4,9), C4 77,4 (3,8), C5 65,9.

Фосфит (XI): выход 88%, сироп,  $[\alpha]_D^{20}$  +8° (с 1,2, хлороформ), δ<sub>p</sub> 111,5 м. д., R<sub>f</sub> 0,82 (Б). Спектр <sup>1</sup>H-ЯМР (<sup>3</sup>J<sub>H,P</sub>, Гц): H1 5,88 (6,6), H2 4,47 (8,1), H3 5,13, H4 4,52 (8,8), H5a 4,15, H5b 4,07. Спектр <sup>13</sup>C-ЯМР (J<sub>C,P</sub>, Гц): C1 98,5 (5,3), C2 70,4 (2,6), C3 65,5 (6,0), C4 73,7 (3,3), C5 65,7.

Фосфит (XIII): выход 15%, сироп, δ<sub>p</sub> 115,0 м. д.; R<sub>f</sub> 0,80 (Б). Спектр <sup>1</sup>H-ЯМР (<sup>3</sup>J<sub>H,P</sub>, Гц): H1 5,84 (5,9), H2 4,43 (8,1), H3 5,12, H4 4,27 (9,6), H5 4,41, H6a 4,19, H6b 4,09. Спектр <sup>13</sup>C-ЯМР (J, Гц): C1 97,32 (5,0), C2 70,17 (1,6), C3 65,54 (6,0), C4 73,16 (2,6), C5 74,92, C6 63,35.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Nifant'ev E. E., Koroteev M. P.* // *Sov. Sci. Revs. Sect. B. Chemistri Amsterdam OCL.* 1984. V. 6. P. 399—442.
2. *Зинченко В. П., Коротеев М. П., Нифантьев Э. Е., Кочетков Н. К.* // *Докл. АН СССР.* 1987. Т. 297. № 6. С. 1482—1485.

Поступило в редакцию  
9.X.1992

*E. E. Nifant'ev, M. P. Koroteev, V. A. Sychev, T. V. Kon'kova,  
S. B. Khrebtova, A. R. Bekker*

### BICYCLOPHOSPHORYLATION OF MONOSES

*V. I. Lenin Moscow State Pedagogical University*

Selective phosphorylations with the formation of bicyclopophosphites of *D*-lyxose, *D*-ribose, *D*-xylose, and *D*-glucose have been performed.