



УДК 547.458 : 543.422.23

СПЕКТРЫ ^{13}C -ЯМР НЕКОТОРЫХ
1,2-О-ИЗОПРОПИЛИДЕНГЕКСО- И ПЕНТОФУРАНОВШашков А. С., Шенюк А. И., Исломов М.,
Свиридов А. Ф., Чижов О. С.Институт органической химии им. Н. Д. Зелинского
Академии наук СССР, Москва

Определены химические сдвиги ядер ^{13}C некоторых 1,2-О-изопропилиденовых производных фураноз, в том числе *D*-ксилозы, 3-дезоксид-эритро-пентозы, *D*-глюкозы, *D*-аллозы, *L*-идозы, 3-С-метил-*D*-аллозы, 3-С-метил-*L*-талозы, 3-дезоксид-3-хлор-*D*-глюкозы, 5,6-дидезоксид-3-С-метил-*D*-рибо-гексозы, 3-дезоксид-*D*-рибо-гексозы, *D*-рибо-гекс-3-улозы. Обсуждаются изменения химических сдвигов ядер ^{13}C при эимеризации и введении разветвления при С3, а также при вариации заместителей при С3 и С4. Проведен сравнительный анализ влияния замещения и эимеризации в фуранозных и пиранозных циклах.

В ходе синтетических исследований в ряду макроциклических антибиотиков [1] нами была получена серия 1,2-О-изопропилиденовых производных *D*-глюкофуранозы (I) — (IV), (VI) и (VII), 3-дезоксид-3-хлор-*D*-рибофуранозы (V), *L*-идофуранозы (VIII), *D*-ксилофуранозы (IX) — (XII), 3-дезоксид-*D*-рибо-гексофуранозы (XIII) — (XV), 3-дезоксид-эритро-пентофуранозы (XVI) — (XVII), *D*-аллофуранозы (XVIII) — (XIX), 3-С-метил-*D*-аллофуранозы (XX) — (XXIII), 3-С-метил-*L*-талофуранозы (XXIV), 5,6-дидезоксид-3-С-метил-*D*-рибо-гексофуранозы (XXV) — (XXVI) и *D*-рибо-гексофураноз-3-улозы (XXVII) (схема).

Перечисленные соединения дают возможность оценить влияние замещения и эимеризации в фуранозном цикле на химические сдвиги кольцевых атомов углерода. Эффекты замещения и эимеризации достаточно хорошо изучены для пиранозных циклов [2] и в значительно меньшей степени — для фуранозных [3]. Расшифровка спектров ^{13}C -ЯМР изопропилиденовых производных *D*-глюкозы, *D*-аллозы и 3-С-метил-*D*-аллозы представляет самостоятельный интерес, так как в литературе описаны спектры лишь двух специфических производных аллозы [2].

Для ключевых соединений (I), (II) и (XVIII) отнесение сигналов в спектрах ^{13}C -ЯМР проведено с помощью селективного двойного резонанса ^{13}C - $\{^1\text{H}\}$.

В таблице приведены химические сдвиги ядер ^{13}C в соединениях (I) — (XXVIII) *. Из сопоставления химических сдвигов близких по строению соединений можно найти следующие закономерности.

* Спектр соединения (VI) измерен в растворе CD_3OD . Отмеченный сдвиг от растворителя при переходе от CDCl_3 к $\text{CD}_3\text{OD} \ll 3$ м.д. в сторону слабого поля (в среднем 0,5—1,5 м.д.). Спектры остальных веществ измерены в CDCl_3 .

Химические сдвиги * ядер ^{13}C в соединениях (I) – (XXVIII) (б, м.д.)

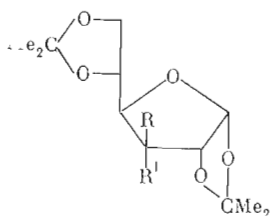
Соединение	C1	C2	C3	C4	C5	C6	C**	C***	CH ₃ ацетионидные	С ароматические	С остальные
(I)	105,4	85,3	74,95	81,4	73,2	67,7	111,9	109,65	26,9 (двойной); 26,2; 25,2		169,5 (C=O) 20,8 (CH ₃ ацетил)
(II)	105,2	83,5	76,25	79,8	72,6	67,3	112,3	109,4	26,8 (двойной); 26,3; 25,3		21,7 (CH ₃ тозил)
(III)	105,3	83,5	82,2	80,1	72,0	67,2	112,3	109,2	26,7 (двойной); 26,3; 25,0	145,15; 133,15; 129,8; 128,6	
(IV)	105,2	83,4	80,1	80,1	72,55	67,5	112,55	109,6	26,95; 26,8; 26,35; 25,4		
(V)	105,1	86,4	62,2	80,45	73,9	67,45	112,7	109,6	27,0; 26,7; 26,4; 25,2		
(VI)*	106,4	86,5	75,5	81,4	70,4	65,2	112,7		27,1; 26,5		
(VII)	105,2	85,3	75,2	80,2	49,8	46,3	112,0		26,8; 26,2		
(VIII)	104,7	83,85	76,55	86,8	31,15	20,45	112,1		26,8; 26,3		
(IX)	104,9	85,7	76,0	79,9	60,6		111,9		26,8; 26,25		
(X)	104,9	85,25	74,6	78,7	61,85		111,9		26,8; 26,15	140,5; 133,6; 130,0; 128,5	167,3 (C=O)
(XI)	104,7	83,4	81,8	79,5	59,7		112,6		26,6; 26,35	145,8; 132,7; 130,3; 128,0	21,7 (CH ₃ тозил)
(XII)	104,5	85,7	76,25	76,25	62,8		112,0		26,6; 26,2		
(XIII)	105,8	80,6	35,5	78,8	77,1	67,3	111,4	109,7	26,8; 26,5; 26,2; 25,25		
(XIV)	105,4	80,7	33,9	78,7	72,5	63,7	111,5		26,8; 26,25		
(XV)	105,6	80,6	34,4	77,8	70,4	68,9*	111,6		26,8; 26,2	145,0; 132,7; 130,1; 128,2	21,7 (CH ₃ тозил)
(XVI)	105,9	84,1	34,1	78,8	63,2		111,55		27,1; 26,4		

Продолжение

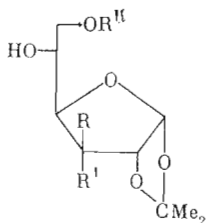
Соединение	C1	C2	C3	C4	C5	C6	C''**	C'***	CH ₂ ацетиониды	C ароматические	C остальные
(XVII)	105,75	80,45	34,9	75,3	70,0		111,2		26,8; 26,2	145,3; 133,3; 130,0; 128,1	21,6 (CH ₃ тозил)
(XVIII)	104,05	79,2	72,6	79,9	75,7	65,9	112,9	109,8	26,65 (двойной); 26,4; 25,35		
(XIX)	104,3	77,8	72,8	77,8	75,3	65,9	113,1	109,9	26,8 (двойной); 26,3; 25,1		170,0 (C=O) 20,65 (CH ₃ ацетил)
(XX)	103,8	85,05	77,5	81,75	74,0	67,9	112,9	109,7	26,8 (двойной); 26,6; 25,4		19,6 (CH ₃ при C3)
(XXI)	104,1	85,05	77,0	78,35	70,8	64,8	112,5		26,6; 26,45		19,1 (CH ₃ при C3)
(XXII)	103,7	84,7	78,4	77,9	72,5	68,7	113,0		26,7 (двойной)	145,2; 133,4; 130,0; 128,3	21,7 (CH ₃ тозил); 18,7 (CH ₃ при C3)
(XXIII)	103,85	84,6	77,8	80,5	49,4	44,8	112,9		26,6 (двойной)		19,0 (CH ₃ при C3)
(XXIV)	103,45	84,4	78,0	87,85	31,3	19,9	112,75		26,2 (двойной)		19,0 (CH ₃ при C3)
(XXV)	103,3	84,4	77,2	83,3	21,3	11,0	112,4		26,2 (двойной)		18,1 (CH ₃ при C3)
(XXVI)	103,9	83,05	82,5	82,5	21,6	11,0	112,4		26,8 (двойной)	138,6; 128,8; 128,0; 127,8	66,6 (CH ₂ бензил) 16,1 (CH ₃ при C3)
(XXVII)	96,5	76,25	77,5	85,85	24,15	10,9		110,5	27,6; 27,3; 26,0; 25,4		19,85 (CH ₃ при C3)
(XXVIII)	103,1	79,1	209,0	77,4	76,6	64,4	114,4				

* Химические сдвиги ядер ¹³C для всех соединений, кроме (VI), измерены в CDCl₃, для (VI) — в CD₃OD.

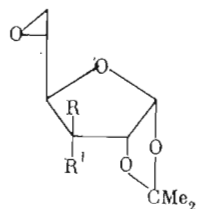
** C' и C'' — четвертичные атомы в дибензоксольных циклах соответственно при C1 — C2 и при C5 — C6.



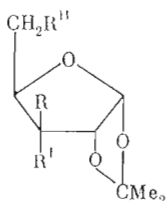
- (I) R = OH, R' = H
 (II) R = OAc, R' = H
 (III) R = OTos, R' = H
 (IV) R = OSO₃H, R' = H
 (V) R = Cl, R' = H
 (XIII) R = R' = H
 (XVIII) R = H, R' = OH
 (XIX) R = H, R' = OAc
 (XX) R = Me, R' = OH
 (XXVIII) R + R' = O



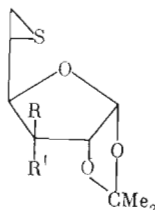
- (VI) R = OH, R' = R'' = H
 (XIV) R = R' = R'' = H
 (XV) R = R' = H, R'' = Tos
 (XXI) R = Me, R' = OH, R'' = H
 (XXII) R = Me, R' = OH, R'' = Tos



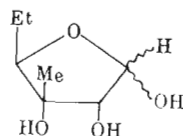
- (VII) R = OH, R' = H
 (XXIII) R = Me, R' = OH



- (IX) R = R'' = OH, R' = H
 (X) R = OH, R' = H, R'' = OBz
 (XI) R = OTos, R' = H, R'' = OH
 (XII) R = OH, R' = R'' = H
 (XVI) R = R' = H, R'' = OH
 (XVII) R = R' = H, R'' = OTos
 (XXV) R = R' = Me, R'' = OH
 (XXVI) R = R' = Me, R'' = OBzl



- (VIII) R = OH, R' = H
 (XXIV) R = Me, R' = OH



- (XXVII)

а) Влияние заместителей при С3. Ацетилирование гидроксильной группы при С3 вызывает незначительное смещение сигнала С3 (α -эффект) в слабое поле [1,3 и 0,2 м. д. при переходе (I) \rightarrow (II) и (XVIII) \rightarrow (XIX) соответственно]. Более заметно влияние ацетилирования на химические сдвиги С2 и С4 (β -эффект), которое выражается в смещении сигналов С2 и С4 на $-1,4 \div -2,1$ м. д. Дальнее влияние (γ - и σ -эффекты) мало.

Тозилирование вызывает большой α -эффект [5, 8 и 7,25 м. д. при переходе (IX) \rightarrow (XI) и (I) \rightarrow (III) соответственно] и примерно такие же β -эффекты, как при ацетилировании ($-1,8$ м. д. для С2 и $-1,3$ м. д. для С4). Здесь γ -эффект для С5 составил $-1,2$ м. д. Бензилирование [(XXV) \rightarrow (XXVI)] смещает сигнал С3 на 5,3 м. д. и сигналы С2 и С4 на $-1,35$ и $-0,8$ м. д. соответственно. Дальние эффекты малы.

Введение сульфатной группы вызывает смещение сигнала С3 на 5,15 м. д. (α -эффект) и сигналов С2 и С4 на $-1,9$ и $-1,3$ м. д. соответственно.

В данном случае α -эффект меньше, чем у пиранозных соединений [3], β -эффекты — такого же порядка. Дальнее влияние мало как для пиранозных [3], так и для фуранозных соединений.

Замена гидроксильной группы на атом хлора [(I) \rightarrow (V)] вызывает значительный α -эффект при C3 ($-12,75$ м. д.) и малые β -эффекты для C2 и C4. Аналогичное поведение сигналов отмечено для пиранозных циклов [4], однако в случае фуранозного цикла нет больших γ -эффектов, что объясняется отсутствием в нем аксиально-аксиальных взаимодействий.

Замена гидроксильной группы на водород при C3 [(I) \rightarrow (XIII), (VI) \rightarrow (XIV), (IX) \rightarrow (XVI) и (XVIII) \rightarrow (XIII)] вызывает существенное изменение химических сдвигов почти всех атомов углерода в фуранозном кольце: α -эффект составляет $-37 \div -42$ м. д., β -, γ - и σ -эффекты различны при переходе от соединений с *глоко*- и *алло*-конфигурациями к 3-дезоксисоединениям. В случае соединений (I), (VI) и (IX) такой переход сопровождается большим β -эффектом для C2 ($-4,7$ м. д.) и меньшим для C4 [$-2,6$ и $-1,1$ м. д. соответственно для соединений (I) и (IX)]. Замена гидроксильной группы на водород в соединении (XVIII) смещает сигнал C2 в слабое поле на $1,4$, а сигнал C4 — в сильное поле на $-1,1$ м. д. γ -Эффект для C1 составляет $0,3-1,0$ м. д. при переходе (I) \rightarrow (VI) и (IX) \rightarrow (XIII), (XIV) и (XVI) соответственно, но $1,75$ м. д. при переходе (XVIII) \rightarrow (XIII). Значительно большие γ -эффекты наблюдаются для C5 в первых трех случаях ($3,9$, > 2 и $2,6$ м. д. соответственно), а при переходе (XVIII) \rightarrow (XIII) — $1,4$ м. д. Из рассмотрения молекулярных моделей очевидно, что большие γ -эффекты объясняются исчезновением пространственного взаимодействия гидроксильной группы при C3 с протоном при C5 в случае соединений с *глоко*-конфигурацией. Можно констатировать, что при замещении гидроксильной группы при C3 α -эффект убывает по абсолютной величине в ряду заместителей $H \gg Cl \gg TosO > SO_3H \sim \sim BzIO \gg AcO$, β - и γ -эффекты значительны при образовании 3-дезоксизвена, в остальных случаях они $\sim 1-2$ м. д., δ -эффект мал.

Замена метиленового звена на карбонильную группу [(XIII) \rightarrow (XXVIII)] приводит к изменению химических сдвигов всех атомов углерода в кольце, а также четвертичного атома углерода и ацетонидных метильных групп, что можно объяснить искажением конформации цикла. Разветвление при C3 в соединениях *алло*-ряда [(XVIII) \rightarrow (XX)] приводит к значительному смещению сигналов C2 — C4, C6 в слабое поле. Противоположное смещение сигналов C5 ($-1,7$ м. д.) объясняется возникновением пространственного взаимодействия протона при C5 с метильной группой. Положение сигнала C1 практически не изменяется.

б) Влияние заместителей при C4. Замыкание диоксоланового цикла [(VI) \rightarrow (I), (XIV) \rightarrow (XIII) и (XXI) \rightarrow (XX)] вызывает смещение сигналов C5 и C6 в слабое поле на $2,4-4,6$ м. д.; дальнейшее влияние циклизации сказывается в небольшом изменении химических сдвигов C4 [(VI) \rightarrow (I)] и C3 [(XIV) \rightarrow (XIII)], а также в заметном изменении химических сдвигов всех атомов углерода фуранозного цикла для соединений с *алло*-конфигурацией [(XXI) \rightarrow (XX)].

Замыкание диоксоланового цикла [(XXVII) \rightarrow (XXV)] сопровождается значительными дальними эффектами (смещение сигналов C4 и C5 в сильное поле на $-2,55$ и $-2,85$ м.д. соответственно).

Образование оксиранового цикла в соединениях с *глоко*- и *алло*-конфигурацией [(VI) \rightarrow (VII) и (XXI) \rightarrow (XXIII)] вызывает смещение сигналов C5 и C6 в сильное поле ($19-21$ м.д.), дальнейшее влияние значительно только для C2 [(XXI) \rightarrow (XXIII)]. Напротив, образование тиранового цикла в соединениях с *L*-идо- и *L*-тало-конфигурацией [(VI) \rightarrow (VIII) и (XXI) \rightarrow (XXIV)] приводит не только к существенному изменению химических сдвигов C5 и C6 ($39-45$ м. д.), но и к значительному смещению сигналов всех атомов углерода, входящих в фуранозный цикл. При этом наибольшее влияние отмечается для C4 ($> 5,5$ и $9,5$ м. д.).

в) Влияние эпимеризации при С3. Эпимеризация при С3 [(I) → (XVIII) и (II) → (XIX)] приводит к смещению сигналов всех атомов углерода фуранозного кольца (кроме С5) в сильное поле. Сигнал С5 смещается в слабое поле на 2,5—2,7 м.д. за счет исчезновения пространственного взаимодействия гидроксильной группы при С3 с протоном при С5. Влияние эпимеризации заметно также на четвертичных атомах углерода в диоксолановых циклах.

Экспериментальная часть

Спектры ^{13}C -ЯМР и ^1H измерены на спектрометре WP-60 Bruker с рабочей частотой 15,08 МГц по ядру ^{13}C и 60 МГц по ядру ^1H . В качестве растворителя использовался CDCl_3 , в качестве внутреннего стандарта применялся тетраметилсилан (δ 0,00 м.д.). Стабилизация условий резонанса осуществлялась по сигналу ядер дейтерия растворителя. Эксперименты по селективному двойному резонансу ^{13}C — $\{^1\text{H}\}$ выполнены после определения химических сдвигов ^1H в спектрах соединений (I), (II) и (XVIII), данные по которым приведены ниже.

Спектр ^1H -ЯМР соединения (I) (δ , м.д., J , Гц): H1, 5,93, дублет, $J_{1,2}$ 3,6; H2, 4,51, дублет, $J_{2,3}$ 1; H3 и H5, мультиплет с центром 4,06, $J_{5,6}$ 3,6, $J_{6,6'}$ 7,2; HO(C3), 3,10, дублет, $J_{\text{HO(C3)H}}$ 4; $2 \times (\text{CH}_3)_2\text{C}$, 1,49; 1,43; 1,37 и 1,32.

Спектр ^1H -ЯМР соединения (II) (δ , м.д., J , Гц): H1, 5,66, дублет, $J_{1,2}$ 3,7; H2, 4,33, дублет, $J_{2,3} < 0,5$; H3, 5,06, дублет, $J_{3,4}$ 2,0; H4, 4,05, мультиплет; H5, H6 и H6', 3,76—4,16, перекрывающиеся мультиплеты; CH_3CO , 2,02; $2 \times (\text{CH}_3)_2\text{C}$, 1,47; 1,37 и 1,27 (двойной), синглеты.

Спектр ^1H -ЯМР соединения (VIII) (δ , м.д., J , Гц): H1, 5,80, дублет, $J_{1,2}$ 3,8; H2, 4,60, дублет дублетов, $J_{2,3}$ 4,4; H5, 4,27, мультиплет, $J_{4,5}$ 7,5, $J_{5,6}$ 3,7; H3, H4, H6 и H6', 3,65—4,10, перекрывающиеся мультиплеты, $J_{6,6}$ 7,4; HO(C3), 2,70, дублет, $J_{\text{HO(C3)H}}$ 7,8; $2 \times (\text{CH}_3)_2\text{C}$, 1,57; 1,45; 1,37 (двойной), синглеты.

Соединения (IV), (V) и (XIII), (VII) и (VIII), (X) и (XII), (XI), (XIV), (XV), (XVI), (XX—XXIII) получены по методикам, описанным соответственно в [5—13], производное (XVII) получено из соединения (XVI) по общей методике синтеза тозилатов (тозилхлорид в пиридине), $[\alpha]_D -8,4^\circ$ (c 2,5, CHCl_3). Синтез (XXIV) — (XXVII) описан в [1]. Остальные соединения получены по известным методикам.

ЛИТЕРАТУРА

1. Шисенок А. И., Свиридов А. Ф., Чижов О. С. (1977) Биоорган. химия, 3, 914—919.
2. Шавков А. С., Чижов О. С. (1976) Биоорган. химия, 2, 437—496.
3. Corin P. A. J., Mazurek M. (1976) Carbohydr. Res., 48, 171—186; (1975) Can. J. Chem., 53, 1212—1223.
4. Szarek W. A., Vyas D. M., Gero S. D., Lukacs G. (1974) Can. J. Chem., 52, 3394—3400.
5. Percival E. G. V. (1945) J. Chem. Soc., 119—123.
6. Haylock C. R., Melton L. D., Slessor K. N., Tracey A. S. (1971) Carbohydr. Res., 16, 375—382.
7. Hall L. D., Hough L., Pritchard R. A. (1961) J. Chem. Soc., 1537—1545.
8. Levene P. A., Raymond A. L. (1933) J. Biol. Chem., 102, 317—330.
9. Defaye I., Hiquel A. M. (1969) Carbohydr. Res., 9, 250—253.
10. Headgley E. J., Overend W. G., Rennie R. A. C. (1963) J. Chem. Soc., 4617—5004.
11. Zoháčova A., Hermanková V., Kefurtová Z., Jarý J. (1975) Collect. Czech. Chem. Commun., 40, 3505—3511.
12. Szabó P., Szabó L. (1965) J. Chem. Soc., 2944—2947.
13. Brimacombe J. S., Rollins A. J., Thompson S. W. (1973) Carbohydr. Res., 31, 108—113.

Поступила в редакцию
25.I.1977

**¹³C-NMR SPECTRA OF SOME 1,2-ISOPROPYLIDENE DERIVATIVES
OF HEXO- AND PENTOFURANOSSES**

SHASHKOV A. S., SHIYONOK A. I., ISLOMOV M.,
SVIRIDOV A. F., CHIZHOV O. M.

*N. D. Zelinsky Institute of Organic Chemistry, Academy
of Sciences of the USSR, Moscow*

The ¹³C chemical shifts were measured for some 1,2-O-isopropylidene furanose derivatives of 3-deoxy-*D-erythro*-pentose, *D*-xylose, *D-ribo*-hexos-3-ulose, 3-deoxy-*D-ribo*-hexose, 5,6-dideoxy-3-C-methyl-*D-ribo*-hexose, *D*-glucose, *D*-allose, *L*-idose, 3-chloro-3-deoxy-*D*-glucose, 3-C-methyl-*D*-allose, and 3-C-methyl-*L*-talose. The changed in ¹³C chemical shifts caused by epimerization and branching at C3 as well as by variation of substituents at C3 and C4 are discussed. A comparative analysis of the substitution and epimerization effects in furan and pyran systems is performed.
