



УДК 547.455.621'284.3:543.422.23

СПЕКТРЫ  $^{13}\text{C}$ -ЯМР НЕКОТОРЫХ СЗ-РАЗВЕТВЛЕННЫХ  
1,2;5,6-ДИ-О-ИЗОПРОПИЛИДЕН- $\alpha$ -D-АЛЛОФУРАНОВ

Михайлов С. Н.

Институт молекулярной биологии Академии наук СССР, Москва

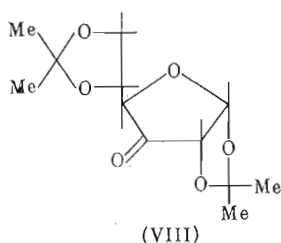
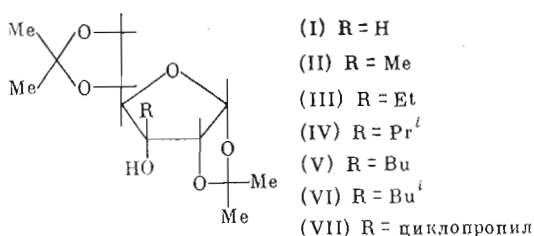
Усов А. И., Шашков А. С., Яроцкий С. В.

Институт органической химии им. П. Д. Зелинского Академии наук СССР, Москва

Получены и интерпретированы спектры  $^{13}\text{C}$ -ЯМР ряда СЗ-разветвленных 1,2;5,6-ди-О-изопропилиден- $\alpha$ -D-аллофуранов. Установлены закономерности изменений в спектрах в зависимости от вида алифатического заместителя при С3. Впервые описан синтез 1,2;5,6-ди-О-изопропилиден-3-С-циклопропил- $\alpha$ -D-аллофуранозы.

Спектры  $^{13}\text{C}$ -ЯМР дают ценную информацию о строении молекул углеводов [1, 2]. Однако до последнего времени основное внимание уделялось интерпретации спектров их О-замещенных производных [3, 4], тогда как влияние на вид спектров  $^{13}\text{C}$ -ЯМР С-замещения практически не подвергалось систематическому изучению.

В данной работе мы провели анализ спектров  $^{13}\text{C}$ -ЯМР серии производных 1,2;5,6-ди-О-изопропилиден- $\alpha$ -D-аллофуранозы (I–VII), несущих алифатические заместители по С3-атому.



Соединения (II)–(VI) были синтезированы ранее [5, 6] реакцией 1,2;5,6-ди-О-изопропилиден- $\alpha$ -D-рибо-гексофураноз-3-улозы (VIII) [7] с соответствующими реагентами Гриньяра. Стереохимия полученных со-

Химические сдвиги  $^{13}\text{C}$ -атомов в спектрах СЗ-разветвленных 1,2;5,6-ди-О-изопропилиден- $\alpha$ -D-аллофураноз (I)–(VII) ( $\delta$ , м. д.)

Соединение	С-атомы моносахарида					
	C1	C2	C3	C4	C5	C6
(I)	104,2	79,5	72,8	80,1	76,0	66,0
(II)	103,8	85,0	77,5	81,7	74,0	67,9
(III)	103,9	82,9	79,5	81,0	73,5	68,1
(IV)	104,7	84,6	81,0	79,3	73,1	68,5
(V)	103,4	81,8	79,2	80,6	73,0	67,9
(VI)	103,7	83,2	79,9	81,5	73,3	67,7
(VII)	103,9	84,4	77,7	81,9	73,9	67,3

Соединение	R			Изопропилиденовые группы		
	CH <sub>3</sub>	CH <sub>2</sub>	CH	CH <sub>3</sub>	C <sub>1,2</sub>	C <sub>5,6</sub>
(I)	—	—	—	25,5; 26,5; 26,8	112,9	109,9
(II)	19,6	—	—	25,4; 26,6; 26,8	112,9	109,7
(III)	7,2	24,3	—	25,4; 26,6; 26,8	112,7	109,7
(IV)	17,8; 16,9	—	29,8	25,7; 26,5; 26,8	112,2	109,9
(V)	14,3	25,0; 23,3	31,0	25,2; 26,2; 26,7	112,5	109,6
(VI)	24,3; 24,1	25,4	39,8	25,4; 26,6; 26,8	112,6	109,5
(VII)	—	1,4; -0,7	12,7	25,5; 26,6; 26,8	112,9	109,3

Таблица 2

Относительные химические сдвиги ( $\delta$ , м. д.)  $^{13}\text{C}$ -атомов для C2, C3 и C4 в молекулах СЗ-разветвленных 1,2;5,6-ди-О-изопропилиден- $\alpha$ -D-аллофураноз (I)–(VII) и C2 в аналогичным образом замещенной молекуле пропана

Соединение	$\delta$ , м. д.			Соединение	$\delta$ , м. д.		
	C2	C3	C4		C2	C3	C4
(I)	0	0	0	CH <sub>3</sub> -CHR-CH <sub>3</sub>			
(II)	+5,5	+4,7	+1,6	R=H	0		
(III)	+3,4	+6,7	+0,9	R=Me	+9,1		
(IV)	+5,1	+8,2	-0,8	R=Et	+13,8		
(V)	+2,3	+6,4	+0,5	R=Pr <sup>i</sup>	+18,1		
(VI)	+3,7	+7,1	+1,4	R=Bu	+12,2		
(VII)	+4,9	+4,9	+1,8	R=Bu <sup>i</sup>	+9,8		

единений также была доказана ранее. Нами установлено, что проведение реакции при пониженной температуре и присутствие в реакционной смеси бромистого магния повышают выходы С-производных (II)–(VI) и уменьшают степень восстановления кетона (VIII) [5, 6]. Соединение (VII) получено по реакции циклопропилмагнийбромида [8] с кетоном (VIII). Насколько известно, соединение (VII) является первым циклопропильным производным углеводов такого типа.

Сигналы в спектрах соединений (I) и (II) отнесены на основании литературных данных [9], а остальные спектры расшифрованы с учетом известных влияний замещения алифатическими заместителями по атому углерода [10] (табл. 1).

Влияние природы заместителя на значения химических сдвигов сигналов C3 и соседних с ним атомов C2 и C4 удобно оценить по данным табл. 2. Для сравнения здесь же представлены значения сдвигов сигналов C2 в

молекуле пропана, замещенного по положению 2 аналогичными группами, рассчитанные по аддитивной схеме Линдсмана и Адамса [11]. Из табл. 2 видно, что введение алифатического заместителя по С3 приводит к сдвигу в слабое поле сигналов С3, а также С2 и С4 (за исключением сигнала С4 у изопропильного производного (IV)), однако сигнал С4 претерпевает существенно меньший сдвиг. Сравнение с данными по изменению химического сдвига сигнала С2 в аналогичным образом замещенном пропане показывает, что тенденция изменения сохраняется, однако в ряду (I) — (VII) эти изменения существенно меньше по абсолютной величине. Очевидно, это можно объяснить большими возможностями молекулы моносахарида перераспределять электронную плотность по сравнению с пропаном. Отметим также неэквивалентность С-атомов метильных групп в изопропильной и изобутильной группах (ср. соединения (IV) и (VI)), а также СН<sub>2</sub>-групп в циклопропильном остатке производного (VII). Это может быть результатом соседства с асимметрическим центром, вызывающим магнитную неэквивалентность атомов углерода [12] и/или одновременного наложения конформационных взаимодействий с моносахаридным кольцом.

Полученные данные могут быть использованы при анализе спектров <sup>13</sup>C-ЯМР других С-алкилзамещенных производных сахаров.

### Экспериментальная часть

Спектры <sup>13</sup>C-ЯМР получены на спектрометре «Bruker — Physik WP-60» (ФРГ) при 15,08 МГц с полным подавлением по протонам (растворы в CDCl<sub>3</sub>, температура съемки 30° С). Химические сдвиги даны в м.д. и измерены относительно тетраметилсилана как внутреннего стандарта. Спектры ПМР записаны на спектрометре «Varian XL-100» (США); ИК-спектры получены на приборе «Perkin-Elmer 337» (Англия) в хлороформе. ТСХ выполнена на пластинках с силикагелем Н (Merck, ФРГ) в системе растворителей хлороформ — этилацетат, 95 : 5.

*1,2;5,6-ди-О-изопропилиден-3-С-циклопропил-α-D-аллофураноза (VII)*. К 1,68 г (70 ммоль) магния в 100 мл сухого эфира при перемешивании в атмосфере азота при 20° С прибавляли 0,84 мл (10 ммоль) 1,2-дибромэтана. После окончания выделения газа прибавляли по каплям 7,26 г (60 ммоль) циклопропилабромиды при 20° С. Полученный раствор охлаждали до 0° С, прибавляли за 30 мин раствор 7,5 г (29 ммоль) кетона (VIII) в 60 мл сухого эфира. Смесь нагревали до 20° С, добавляли 100 мл влажного эфира и нейтрализовали 1 н. HCl, эфирный слой отделяли, водный — экстрагировали эфиром (2×50 мл), объединенные эфирные экстракты сушили Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, упаривали и остаток хроматографировали на колонке с силикагелем, элюируя вещество смесью хлороформ — этилацетат, 97 : 3. Фракцию, гомогенную по данным ТСХ (R<sub>f</sub> 0,5), упаривали и остаток перекристаллизовывали из гексана. Выход 3,0 г (34,5%); т.пл. 108—109° С; [α]<sub>D</sub><sup>25</sup> +30,5° (с 1,0; хлороформ). Найдено, %: С 59,98; Н 8,19. С<sub>15</sub>H<sub>24</sub>O<sub>6</sub>. Вычислено, %: С 59,97; Н 8,05. ИК: 3580 см<sup>-1</sup> (НО-группа). <sup>1</sup>H-ЯМР (CDCl<sub>3</sub>, δ, м.д.): 5,90 (1H, д, H1, J 3,9); 4,31 (1H, д, H2, J 3,9); 4,52—3,86 (4H, м, H4, H5, H6, H6); 2,35 (1H, OH, обменивается при добавлении D<sub>2</sub>O); 1,58 (3H, с, CH<sub>3</sub>); 1,42 с (3H, с, CH<sub>3</sub>); 1,35 (6H, с, 2CH<sub>3</sub>); 0,94—0,36 (5H, м, циклопропил). Помимо целевого соединения (VII) в реакционной смеси обнаружены 1,2;5,6-ди-О-изопропилиден-α-D-глюкофураноза, 1,2;5,6-ди-О-изопропилиден-α-D-аллофураноза, а также 6 неидентифицированных продуктов углеводной природы, присутствующих в незначительных количествах.

### ЛИТЕРАТУРА

1. Шашков А. С., Чижов О. С. (1976) Биоорган. химия, 2, 437—497.
2. Jennings H. J., Smith I. C. P. (1978) Methods in Enzymology, 50C, 39—50.
3. Gorin P. A. J. (1975) Carbohydr. Res., 39, 3—10.

4. Шашков А. С., Усов А. И., Яроцкий С. В., Рабовский А. Б. (1978) Биорган. химия, 4, 1489-1494.
5. Rosenthal A., Mikhailov S. N. (1979) J. Carbohydr., Nucleosides, Nucleotides, 6, 237-245.
6. Rosenthal A., Mikhailov S. N. (1980) Carbohydr. Res., 79, 235-242.
7. Onodera K., Hirano S., Kashimura N. (1965) J. Amer. Chem. Soc., 87, 4651-4652.
8. Roberts J. D., Chambers V. C. (1951) J. Amer. Chem. Soc., 73, 3176-3179.
9. Шашков А. С., Шиенок А. И., Исломов М., Свиридов А. Ф., Чижов О. С. (1977) Биорган. химия, 3, 1021-1027.
10. Леви Г., Нельсон Г. (1975) Руководство по ядерному магнитному резонансу углерода-13 для химиков-органиков, с. 60, «Мир», М.
11. Lindeman L. P., Adams J. Q. (1971) Anal. Chem., 43, 1245-1252.
12. Kroschwitz J. I., Winokur M., Rech H. J., Roberts J. D. (1969) J. Amer. Chem. Soc., 91, 5927-5928.

Поступила в редакцию  
25.VI.1980

**<sup>13</sup>C NMR SPECTRA OF SOME C3-BRANCHED  
1, 2;5,6-DI-O-ISOPROPYLIDENE- $\alpha$ -D-ALLOFURANOSSES**

MIKHAILOV S. N., USOV A. I., SHASHKOV A. S., YAROTSKY S. V.

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

<sup>13</sup>C NMR spectra of a number of C3-branched 1,2;5,6-di-O-isopropylidene- $\alpha$ -D-allofuranoses were obtained and interpreted. The regularities of spectral changes depending on the nature of an aliphatic substituent at C3 position were found. The synthesis of 1,2;5,6-di-O-isopropylidene-3-C-cyclopropyl- $\alpha$ -D-allofuranose was described for the first time.