



УДК 547.913.3'118.07

ПИСЬМА РЕДАКТОРУ

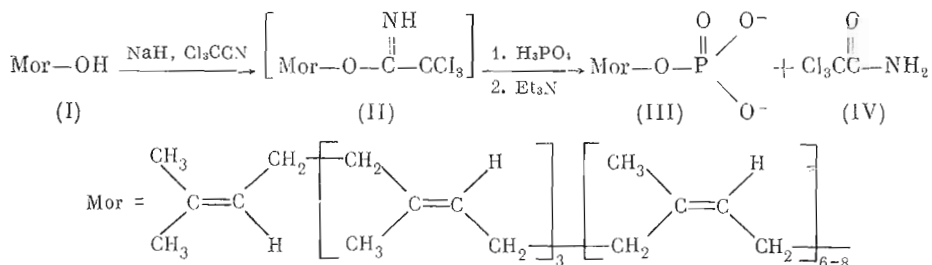
ФОСФОРИЛИРОВАНИЕ ПОЛИПРЕНОЛОВ ЧЕРЕЗ ИХ ТРИХЛОРАЦЕТИМИДАТЫ

Данилов Л. Л., Шибасев В. Н., Кочетков Н. Б.

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

Фосфаты полипренолов являются акцепторами для сборки углеводных цепей при биосинтезе многих углеводсодержащих биополимеров [1]. Выделение этих соединений из природных источников затруднительно в связи с крайне низким их содержанием. Недавно был описан [2] простой и эффективный метод химического фосфорилирования хлорокисью фосфора полипренолов с насыщенными α -изопреновыми звеньями. Этот метод оказался, однако, неприменимым к соединениям с ненасыщенными α -изопреновыми звеньями из-за многочисленных конкурирующих реакций. Для фосфорилирования такого рода полипренолов в литературе описано два метода. Первый из них, основанный на использовании *o*-фениленхлорфосфата [3], многостадийен и приводит к образованию трудно удаляемых окрашенных побочных продуктов; второй, заключающийся в реакции пренола с бис(триэтиламмоний)фосфатом и трихлорацетонитрилом (активация фосфатного компонента) [4], приводит к целевому продукту с низким выходом. В связи с этим развитие простых и эффективных методов фосфорилирования полипренолов остается актуальной задачей.

В настоящей работе мы сообщаем о фосфорилировании морапренола (C_{50} - C_{60} -полипренола с ненасыщенным α -изопреновым звеном из листьев шелковицы) [3] через его трихлорацетимидат (активация спиртового компонента). К попытке такого фосфорилирования нас побудили недавно опубликованные данные об успешном получении гликозилфосфатов из гликозилтрихлорацетимидатов, поскольку можно считать сопоставимыми свойства полуацетальной и аллильной гидроксильных групп.



Морапренол (I) (46 мг, 60 мкмоль) растворяли в 0,5 мл абс. бензола, прибавляли к 3 мг 50% суспензии NaH (63 мкмоль) в масле, отмытой 2×1 мл абс. гексана, и приливали 20 мкл (200 мкмоль) трихлорацетонитрила. Перемешивали 30 мин при 20° С, замораживали и после удаления бензола лиофильным высушиванием остаток растворяли в 1 мл абс. тетрагидрофурана. Полученный раствор приливали при перемешивании к раствору 20 мг (210 мкмоль) кристаллической фосфорной кислоты в 0,5 мл абс. тетрагидрофурана. Через 10 мин к реакционной смеси прибавляли 100 мкл триэтиламина, растворитель упаривали. Остаток разбавляли 5 мл толуола, выдерживали 3 ч при 5° С, осадок отфильтровывали, промывали

толуолом, фильтрат и промывки упаривали досуха. Из остатка ионообменной хроматографией на ДЕАЕ-целлюлозе, как указано в работе [3], выделяли продукт (III), который элюируется в области концентрации ацетата аммония 6–16 мМ, идентичен образцу фосфата морапrenoла, полученному через *o*-фениленхлорфосфат [3], по ТСХ (R_f 0,50, $\text{CHCl}_3 - \text{CH}_3\text{OH} - \text{H}_2\text{O}$, 60 : 25 : 4, силикагель, Мерск) и имеет отношение кислотолабильный фосфат – морапренол 1 : 0,97 (теоретически 1 : 1), выход 24 мкмоль (40%). Строение соединения (III) подтверждено данными ^{13}C -ЯМР и ПМР-спектров. Обнаружен также изомерный побочный продукт, выход 6,6 мкмоль (11%), который элюируется при концентрации ацетата аммония 2–6 мМ и имеет R_f 0,55 (ТСХ). Других фосфорилированных производных морапrenoла не обнаружено.

Фосфорилирование морапrenoла через трихлорацетимидат не требует сложных фосфорилирующих реагентов, не дает окрашенных побочных продуктов и пирофосфатных производных и позволяет быстро получить фосфат пренола с достаточно высоким выходом.

Попытка фосфорилирования цитронеллола этим методом не привела к желаемому фосфату, очевидно, вследствие устойчивости образующегося трихлорацетимидата к действию фосфорной кислоты из-за невозможности отщепления трихлорацетамида (IV) при отсутствии аллильной двойной связи в α -пизопреновом звене.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Nikaido H.* In: *Bacterial Membranes and Walls*/Ed. Leive L. N. Y.: Dekker, 1973, p. 134–208.
2. *Danilov L. L., Chojnacki T.* FEBS Lett., 1982, v. 131, № 2, p. 310–312.
3. *Вергунова Г. П., Глухоед И. С., Данилов Л. Л., Елисеева Г. П., Кочетков Н. К., Троицкий М. Ф., Усов А. П., Шашков А. С., Шибачев В. Н.* Биоорг. химия, 1977, т. 3, № 11, с. 1484–1492.
4. *Jankowski W., Chojnacki T.* Acta biochim. polon., 1972, v. 19, № 1, p. 51–67.
5. *Schmidt R. R., Stumpf M., Michel J.* Tetrahedron Lett., 1982, v. 23, p. 405–408.

Поступило в редакцию
25.1.1983

PHOSPHORYLATION OF POLYPRENOLS VIA THEIR TRICHLOROACETIMIDATES

DANILOV L. L., SHIBAEV V. N., KOCHETKOV N. K.

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

Moraprenyl phosphate was prepared by reaction of moraprenyl trichloroacetimidate with anhydrous phosphoric acid.