



УДК 547.455.524'292-325 + 547.455.524'581.2-325

ОБРАЗОВАНИЕ ТРИЦИКЛИЧЕСКИХ ОРТОЭФИРОВ
ИЗ 1,2-О-[1-(ЭКЗО-ЦИАНО)АЛКИЛИДЕН]-β-L-АРАБИНОФУРАНОЗ

Непогодьев С. А., Бакиновский Л. В.

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

Поликонденсация тритиловых эфиров 1,2-О-(1-циано)этилиденовых производных сахаров является эффективным методом получения регулярных полисахаридов [1]. Синтез мономеров для поликонденсации состоит во введении тритильной группы в молекулу ЦЭП, что предполагает наличие в последней свободных гидроксильных групп. С целью получения (1 → 5)-α-L-арабинофуранана мы синтезировали 5-О-третиловые эфиры ЦЭП L-арабинофуранозы путем омыления соответствующих ди-О-ацетатов и последующего избирательного тритилирования, чему будет посвящено отдельное сообщение.

В ходе синтеза мономеров с экзо-циано-конфигурацией мы обнаружили, что продукт дезацетилирования 3,5-ди-О-ацетил-1,2-О-[1-(экзо-циано)этилиден]-β-L-арабинофуранозы (I) [2] — диол (II) — может превращаться в трициклический ортоацетат (III). Омыление диацетата (I) (0,05 М MeONa в смеси метанол — пиридин (1 : 2), 20° С, 20 мин) приводило к смеси, содержащей, по данным ТСХ, два компонента с R_f 0,32 и 0,29 (хлороформ — ацетон, 3 : 1 (А)). В спектре ¹H-ЯМР полученной смеси имелось два набора сигналов, соответствующих ЦЭП (II) и метоксикарбонилэтилиденовому производному (IV). Отнесение сигналов в спектре сделано на основании спектров ¹H-ЯМР индивидуальных образцов ацеталей (II) и (IV), которые были выделены в небольших количествах с помощью колоночной хроматографии на силикагеле (производное (IV) получено также действием 0,6 М HCl в метаноле при 20° С в течение 24 ч на ЦЭП (I)).

1,2-О-[1-(экзо-Циано)этилиден]-β-L-арабинофураноза (II), R_f 0,32 (А). Спектр ¹H-ЯМР (CDCl₃): 6,14 д (1H, H-1, $J_{1,2}$ 4,3 Гц), 4,78 д (1H, H-2), 4,29—4,25 м (2H, H-3, H-4), 3,72—3,57 м (2H, H-5a, H-5b), 1,83 с (3H, CCH₃).

1,2-О-[1-(экзо-Метоксикарбонил)этилиден]-β-L-арабинофураноза (IV): т. пл. 82,5—84,5° С (эфир), R_f 0,29 (А), $[\alpha]_D -14,3^\circ$ (с 1,4, CHCl₃). Спектр ¹H-ЯМР (CDCl₃): 6,15 д (1H, H-1, $J_{1,2}$ 4,0 Гц), 4,76 д (1H, H-2), 4,29—4,20 м (2H, H-3, H-4), 3,77 с (3H, COOCH₃), 3,83—3,67 м (2H, H-5a, H-5b), 1,68 с (3H, CCH₃). Найдено, %: С 46,13; Н 6,16. C₉H₁₄O₇. Вычислено, %: С 46,15; Н 6,02.

Высушивание продуктов дезацетилирования ЦЭП (I) при нагревании в вакууме или выдерживание их в хлороформном растворе или сиропообразном состоянии (во всех случаях образцы содержали следы пиридина) приводит к образованию нового вещества с R_f 0,54 (А), соответствующего ортоацетату (III). В случае выдерживания ЦЭП (II) в течение 170 ч без растворителя производное (III) было выделено с помощью колоночной хроматографии с выходом 26%, т. пл. 55—58° С (эфир — пентан), $[\alpha]_D +52,1^\circ$ (с 0,9, CHCl₃). Спектр ¹³C-ЯМР (CDCl₃): 122,1 (CCH₃), 103,5 (C1),

Сокращения: ЦЭП — цианоэтилиденовое производное, КССВ — константа спин-спинового взаимодействия.

Химические сдвиги (δ , м. д.) и КССВ* (Гц) в спектрах ^1H -ЯМР ортоэфиров (CDCl_3)

Соединение	H-1	H-2	H-3	H-4	H-5a	H-5b	OCH_3	$J_{1,2}$	$J_{2,4}$	$J_{4,5a}$	$J_{4,5b}$	$J_{5a,5b}$
(III)	5,94 д	4,49 дд	4,33 — 4,25 м	3,90 дд	3,81 дд	3,81 дд	1,65 с	3,8	1,6	1,5	3,0	13,0
(V) ^{2*}	5,94 д	4,62 дд	5,15 с	4,40 м	3,91 д	3,91 д	1,67 с	3,9	1,5	2,0	2,0	—
(VI)	6,11 д	4,69 дд	4,47 с	4,39 м	4,13 дд	4,03 дд		3,6	1,5	1,3	2,9	13,0
(VI) ^{3*}	6,08 д	4,65 дд	4,31 с	4,3 м	4,02 д	4,02 д		4,0	1,4	2,1	2,1	—
(VII) ^{4*}	6,03 д	4,72 дд	5,21 с	4,42 м	4,05 д	4,05 д		3,8	1,5	2,1	2,1	—

* Во всех случаях $J_{2,3}$ и $J_{3,4} < 0,2$ Гц. ^{2*} δCOCH_3 , 2,10 м. д., синглет. ^{3*} Спектр снят в CD_3OD [3]. ^{4*} Лит. данные [3].

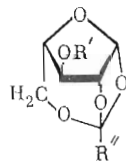
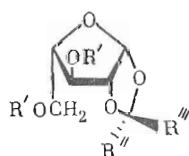
83,5; 83,3 (C2, C4), 76,75 (C3), 67,55 (C5), 22,4 (CCH₃). Ацелированием ортоэфира (III) получили 3-О-ацетил-1,2,5-О-этилидин- β -L-арабинофуранозу (V), т. пл. 70—71° С (эфир — пентан), R_f 0,67 (A), $[\alpha]_D +97,5^\circ$ (с 1,0, CHCl_3). Найдено, %: С 50,23; Н 5,43. $\text{C}_9\text{H}_{12}\text{O}_6$. Вычислено, %: С 50,00; Н 5,59.

Строение трициклических ортоэфиров (III) и (V) было установлено на основании сходства их спектров ^1H -ЯМР с описанными в литературе спектрами ортобензоатов (VI) и (VII) [3] (см. таблицу). Отнесение сигналов в спектрах ортоэфиров (III) и (V) было проведено на основании величин химических сдвигов и КССВ и с использованием техники двойного гомоядерного резонанса. Спектр ^{13}C -ЯМР также подтверждал структуру ортоэфира (III). Производные (III) и (V) очень легко разлагались под действием кислот (гидролитическая проба на ортоэфиры [4]).

В условиях, в которых ЦЭП (II) превращалось в ортоацетат, метоксикарбонилэтилиденовое производное (IV) оказалось совершенно устойчивым. Можно также исключить возможную причину образования ортоацетата (III) через бициклический ортоэфир (VIII), поскольку последний не обнаружен в продуктах дезацелирования производного (II) (в спектре ^1H -ЯМР отсутствовала сигнал OCH_3 -группы в области δ 3,0—3,5 м. д. [5]). Таким образом, можно сделать вывод о том, что трициклический ортоацетат образуется в результате внутримолекулярной циклизации экзодиапо-производного (II).

В отличие от экзодиапо-производного (II) его эндо-циано-изомер (IX) (см. наше последующее сообщение) не циклизуется в ортоэфир (III). Это, на наш взгляд, является дополнительным подтверждением сделанного на основании ^1H -ЯМР-спектров отнесения конфигурации при C2-атоме диоксоланового цикла [2].

Цианобензилиденовый аналог производного (II) — ацеталь (X), полученный омылением дибензоата (XI) [6] смесью 0,1 М MeONa в метаноле с пиридином (1 : 10) в течение 15 мин при 20° С, также легко превращается в ортобензоат (VI) (высушивание в вакууме в течение 6 ч), выход после колоночной хроматографии 65%, т. пл. 147—149° С (эфир — пентан), $[\alpha]_D +30^\circ$ (с 1,2, CHCl_3). Спектр ^1H -ЯМР и свойства ортоэфира (VI) совпали с описанными в литературе [3, 7].



(I) $R' = \text{Ac}$, $R'' = \text{Me}$, $R''' = \text{CN}$

(II) $R' = \text{H}$, $R'' = \text{Me}$, $R''' = \text{CN}$

(IV) $R' = \text{H}$, $R'' = \text{Me}$, $R''' = \text{COOMe}$

(VIII) $R' = \text{H}$, $R'' = \text{OMe}$, $R''' = \text{Me}$

(IX) $R' = \text{H}$, $R'' = \text{CN}$, $R''' = \text{Me}$

(X) $R' = \text{H}$, $R'' = \text{Ph}$, $R''' = \text{CN}$

(XI) $R' = \text{Bz}$, $R'' = \text{Ph}$, $R''' = \text{CN}$

(III) $R' = \text{H}$, $R'' = \text{Me}$

(V) $R' = \text{Ac}$, $R'' = \text{Me}$

(VI) $R' = \text{H}$, $R'' = \text{Ph}$

(VII) $R' = \text{Ac}$, $R'' = \text{Ph}$

Образование трициклических ортоэфиров (III) и (VI) представляется любопытным в отношении поведения цианогруппы, являющейся в данном случае уходящей группой. Подвижность ее в ЦЭП (II) и (X) можно сравнить с подвижностью в ацилцианидах. Известные способы получения трициклических ортоэфиров сахаров включали внутримолекулярную переэтерификацию некоторых ортоэфиров со свободной гидроксильной группой в слабокислой среде [5], а также внутримолекулярное нуклеофильное замещение в аллилортоэфирах под действием щелочи [8] и в 1,2-О-арилгнортоэфирах сахаров, вызываемое действием MeONa в метаноле или HgBr₂ [9]. До сих пор (включая и настоящую работу) при щелочном метанолизе ЦЭП (в условиях реакции Земплена) не наблюдались образования бициклических ортоэфиров сахаров. Таким образом, не исключено, что описанные превращения являются специфическими для рассмотренных производных арабинофуранозы.

ЛИТЕРАТУРА

1. Kochetkov N. K. Sov. Scientific Reviews. Section B. Chemistry Reviews, 1982, v. 4, p. 1—69.
2. Backinowsky L. V., Nepogod'ev S. A., Shashkov A. S., Kochetkov N. K. Carbohydr. Res., 1985, v. 138, p. 41—54.
3. Бочков А. Ф., Дашунин В. М., Шашков А. С., Кочетков Н. К. Изв. АН СССР. Сер. хим., 1975, № 5, с. 1061—1065.
4. Кочетков Н. К., Бочков А. Ф. В кн.: Методы исследования углеводов. М.: Мир, 1975, с. 366.
5. Kochetkov N. K., Bockhov A. F. In: Recent developments in the chemistry of natural carbon compounds. Budapest: Acad. Kiadó, 1971, v. 4, p. 77—191.
6. Betanelli V. I., Ovchinnikov M. V., Backinowsky L. V., Kochetkov N. K. Carbohydr. Res., 1979, v. 68, p. C11—C13.
7. Кочетков Н. К., Хоралин А. Я., Бочков А. Ф., Язловецкий И. Г. Изв. АН СССР. Сер. хим., 1966, № 11, с. 2030—2032.
8. Бочков А. Ф., Возный Я. В., Калинин В. М., Шашков А. С., Кочетков Н. К. Изв. АН СССР. Сер. хим., 1975, № 2, с. 415—420.
9. Backinowsky L. V., Byratova N. E., Tsvetkov Y. E., Betanelli V. I. Carbohydr. Res., 1981, v. 98, p. 181—193.

Поступило в редакцию
10.XII.1985

FORMATION OF TRICYCLIC ORTHOESTERS FROM 1,2-O-[1-(EXO-CYANO)ALKYLIDENE]-β-L-ARABINOFURANOSE DERIVATIVES

NEPOGOD'EV S. A., BACKINOWSKY L. V.

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

It is found that 1,2-O-[1-(*exo*-cyano)ethylidene]-β-*L*-arabinofuranose and 1,2-O-[α-(*exo*-cyano)benzylidene]-β-*L*-arabinofuranose upon storage in a chloroform solution or in a sirup-like state, as well as upon drying in vacuum are transformed into corresponding tricyclic orthoesters.