



УДК 547.458.82'141.057 : 543.422.25 : 543.51

© 1991 г.

Р. Г. Крылова, А. С. Шапков, А. И. Усов

РЕАКЦИЯ 2,3-БИСХЛОРСУЛЬФАТОВ МЕТИЛ-4,6-О-БЕНЗИЛИДЕН-β-D-ГЛЮКОПИРАНОЗИДА И 6-О-ТРИТИЛЦЕЛЛЮЛОЗЫ С ДИМЕТИЛАМИНОМ

Институт органической химии им. Н. Д. Зелинского АН СССР, Москва

2,3-Бисхлорсульфат 6-О-тритилцеллюлозы получен двумя способами: обработкой 6-О-тритилцеллюлозы хлористым сульфурилом в хлороформе при $-50 \div -70^\circ \text{C}$ или в толуоле при 20°C . Его реакция с диметиламином и последующее детритилирование привели к диметиламидосульфату целлюлозы, в котором заместитель расположен, по данным спектра ^{13}C -ЯМР, преимущественно в положении 2 глюкопиранозного звена. При аналогичной обработке модельного 2,3-бисхлорсульфата метил-4,6-О-бензилиден-β-D-глюкопиранозид получены соответствующие 2- и 3-диметиламидосульфаты приблизительно в равных количествах. Строение их установлено с помощью спектроскопии ЯМР и масс-спектрометрии ацетилированных производных.

Хлорсульфаты сахаров служат удобными промежуточными соединениями для разнообразных химических трансформаций углеводов [1—3]. В частности, в наших предыдущих работах мы использовали хлорсульфаты целлюлозы для замещения различных гидроксильных групп этого полисахарида на атомы галогенов [4—6]. Данная работа посвящена проблеме превращения хлорсульфатов целлюлозы в диметиламидосульфаты, которые могут представлять интерес как новый класс стабильных эфиров целлюлозы, содержащих полярную неионогенную ацильную группировку. Реакция с диметиламином изучена вначале на модельном 2,3-бисхлорсульфате метил-4,6-О-бензилиден-β-D-глюкопиранозид, а затем на 2,3-бисхлорсульфате 6-О-тритилцеллюлозы.

Метил-4,6-О-бензилиден-β-D-глюкопиранозид (I) и его бисхлорсульфат (II) получали по известным методикам [7, 8]. Строение соединения (II)

Таблица 1

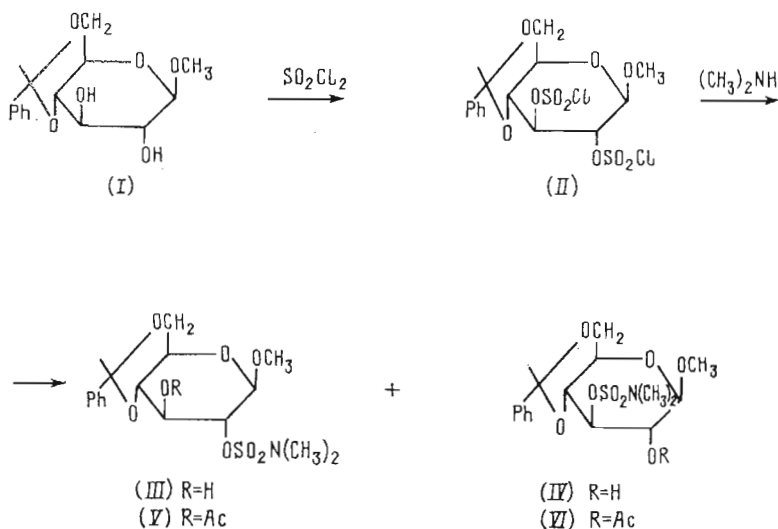
Фрагментация и интенсивности пиков фрагментов* в масс-спектрах ацетилированных 2- и 3-диметиламидосульфатов метил-4,6-О-бензилиден-β-D-глюкопиранозид (соответственно (V) и (VI))

Фрагмент	m/z	Интенсивность, %	
		(V)	(VI)
M^+	431	38,6	60
$M^+ - \text{H}$	430	63,6	60
$M^+ - \text{CH}_3\text{CO}$	388	100	100
$M^+ - \text{SO}_2\text{N}(\text{CH}_3)_2$	323	100	Отсутствует
$M^+ - \text{OSO}_2\text{N}(\text{CH}_3)_2$	307	27	100
n-разрыв [9]	282	45,5	8
323—AcOH	263	923	15
307—AcOH	247	54,5	100
282—CH ₃ CO	239	63,6	Отсутствует
282—AcOH	222	86,4	100
247—CH ₂ O	217	231	Отсутствует
n-разрыв	149	272	220

* В области высоких массовых чисел.

подтверждено ИК-, ^1H -ЯМР- и ^{13}C -ЯМР-спектрами. Его реакция с 4-кратным избытком диметиламина в течение 2 сут при 20°C привела к образованию смеси из пяти соединений, главными компонентами которой оказались диметиламидосульфаты (III) и (IV). Эти вещества были выделены хроматографией на колонке с силикагелем с практически одинаковыми выходами. Наличие диметиламидосульфатных групп в них (и отсутствие хлорсульфатных) было показано с помощью ИК-спектров. Ацелирование производных (III) и (IV) привело к получению соответствующих моноацетатов (V) и (VI) (схема 1), которые дали информативные масс-спектры электронного удара, содержащие достаточно интенсивные пики молекулярных ионов (табл. 1).

Схема 1



При расшифровке масс-спектров использовали известные закономерности фрагментации ацелированных метилпиранозидов, с одной стороны, и алкилиденовых производных моносахаридов, содержащих *m*-диоксановый цикл — с другой [9]. Нашли, что масс-спектры соединений (V) и (VI) различаются по интенсивности пиков фрагментов, соответствующих отщеплению ацетоксильной группы от фрагмента с m/z 323 (пик иона с m/z 263), а также отщеплению диметиламидосульфоксильной (пик иона с m/z 307) и $\text{SO}_2\text{N}(\text{CH}_3)_2$ -группы (пик иона с m/z 323) от молекулярного иона. Эти различия можно объяснить разным положением диметиламидосульфатной группы в производных (V) и (VI). Можно отметить, что $\text{OSO}_2\text{N}(\text{CH}_3)_2$ -группа при C3 отщепляется легче, как и ацетоксильная, а отщепление группы $\text{SO}_2\text{N}(\text{CH}_3)_2$ при C3 под электронным ударом в соединении (VI) не происходит. Масс-спектры служат дополнительным подтверждением, что (V) и (VI) являются изомерными моно-диметиламидосульфатами.

Строение и стереохимия соединений (III) и (IV) были окончательно установлены по спектрам ^1H - и ^{13}C -ЯМР. Для отнесения сигналов в первом случае использовали селективный гомоядерный, а во втором — селективный гетероядерный двойной резонанс, что позволило провести полное отнесение всех сигналов в спектрах ЯМР. Высокие значения КССВ протонов Н1, Н2, Н3 и Н4 свидетельствуют о том, что образование обоих продуктов реакции не сопровождается нарушением *глоуко*-конфигурации и стереохимии гликозидного центра. В спектре каждого соединения имеются сигналы шести протонов диметиламидогруппы и одного протона гидроксильной группы (см. «Экспер. часть»). По сравнению со спектром ^1H -ЯМР соединения (I) в спектре соединения (III) сдвинут в слабое поле сигнал Н2, а в спектре соединения (IV) — сигнал Н3. Это означает, что диметиламидосульфатная группа в соединении (III) занимает положение 2, а в соединении (IV) — положение 3. Такой вывод полностью подтвержда-

Химические сдвиги и эффекты замещения гидроксильных групп на хлорсульфатные и диметиламидосульфатные в ^{13}C -ЯМР-спектрах производных метил-4,6-бензилден- β -D-гликопиранозидов

Соединение	Растворитель	C1	C2	C3	C4	C5	C6	PhCH*	OCH ₃	N(CH ₃) ₂
(I)	CDCl ₃ [11]	104,2	74,2	72,9	80,3	65,9	68,3	101,5	56,8	—
	(CD ₃) ₂ SO	104,3	74,1	72,8	80,5	65,7	67,8	100,5	55,99	—
(II)	CDCl ₃	101,3	83,2	83,4	77,7	65,75	68,2	101,6	58,04	—
(III)	CDCl ₃	101,98	82,45	72,38	80,40	66,18	68,58	101,98	57,49	38,62
	(CD ₃) ₂ SO	101,5	82,8	70,9	80,2	65,5	67,6	100,6	56,2	37,77
(IV)	CDCl ₃	104,35	73,44	82,15	78,34	66,19	68,66	101,6	57,6	38,56
	(CD ₃) ₂ SO	103,9	71,9	82,5	77,9	64,9	67,6	100,1	56,2	37,7
Эффекты перехода										
(I) → (II)	CDCl ₃	-2,9	+9,0	+10,5	-2,6	-1,4	-0,12	—	—	—
(I) → (III)	CDCl ₃	-2,2	+8,25	-0,52	+0,1	+0,3	+0,3	—	—	—
	(CD ₃) ₂ SO	-2,8	+8,7	-1,9	-0,3	-0,2	-0,2	—	—	—
(I) → (IV)	CDCl ₃	+0,15	-0,75	+9,25	-2,0	+0,3	+0,4	—	—	—
	(CD ₃) ₂ SO	-0,4	-2,1	+9,7	-2,6	-0,8	-0,2	—	—	—

* Химические сдвиги Ph: 126,09; 127,88; 128,49; 137,5 (I) в (CD₃)₂SO; 126,0; 128,44; 129,41; 135,98 (II); 126,1; 127,9; 128,5; 137,5 (III) в (CD₃)₂SO; 126,40; 128,47; 129,41; 137,0 (III) в CDCl₃; 126,27; 128,43 129,37; 136,8 (IV) в CDCl₃; 125,8; 127,6; 128,4; 137,5 (IV) в (CD₃)₂SO.

ется и спектрами ^{13}C -ЯМР соединений (III) и (IV), в которых обнаружены изменения химических сдвигов углеродных атомов с диметиламидосульфатными заместителями в сравнении с диолом (I) и сигнал углеродных атомов самой диметиламидной группы (38,6 м. д.). Найденные α - и β -эффекты замещения гидроксильных групп в соединении (I) на диметиламидосульфатные приведены в табл. 2. Они были использованы далее для расшифровки спектра ^{13}C -ЯМР диметиламидосульфатного производного целлюлозы.

Из остальных продуктов реакции бисхлорсульфата (II) с диметиламином было выделено наиболее подвижное по ТСХ (R_f 0,6, система Б) вещество. По спектрам ^1H - и ^{13}C -ЯМР оно является 2,3-производным соединения (I), не содержит HO- и (CH₃)₂N-групп. В ИК-спектре также отсутствует поглощение в области HO-групп; уширенная полоса поглощения при 795 см⁻¹ вместо 830 см⁻¹ и пониженная интенсивность полосы при 1200 см⁻¹ в сравнении с производным (II) [10] позволяют идентифицировать его как 2,3-циклосульфатное производное соединения (I).

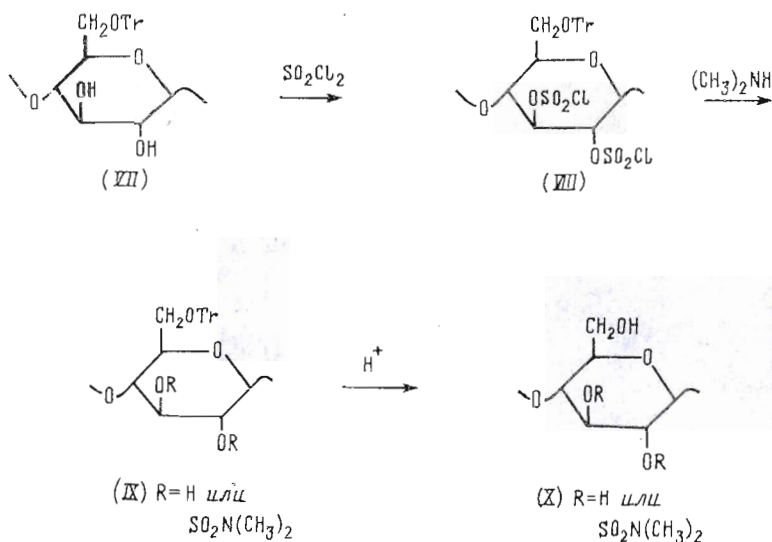
Два других минорных соединения, на долю которых остается 8% от выделенного суммарного продукта, в индивидуальном виде не выделяли. Вещество с R_f 0,43 (система Б) по ^1H -ЯМР-спектру — 2,3-бис(диметиламидосульфат) соединения (I). Можно предположить, что вещество с R_f 0,1 (система Б) — исходное (I) — продукт полного дехлорсульфатирования.

Таким образом, главным направлением реакции бисхлорсульфата (II) с диметиламином является замещение атома хлора в одной из хлорсульфатных группировок на диметиламиногруппу и параллельное отщепление соседней хлорсульфатной группировки, приводящее к регенерации гидроксильной группы без изменения конфигурации соответствующего асимметрического центра; изомерные диметиламидосульфаты (III) и (IV) образуются при этом в сравнимых количествах.

Для введения диметиламидосульфатных групп в молекулу целлюлозы был использован 2,3-бисхлорсульфат 6-О-тримилцеллюлозы, два способа получения которого предложены нами ранее [5]. По первому из них раствор 6-О-тримилцеллюлозы (VII) в хлороформе обрабатывают хлористым сульфуром и пиридином при сильном охлаждении ($-60 \div -70^\circ\text{C}$) и продукт хлорсульфатирования осаждают смесью петролейного эфира и метанола (5 : 1). Второй способ, более удобный в препаративном отношении, заключается в обработке суспензии 6-О-тримилцеллюлозы в толуоле хлористым сульфуром и пиридином при 20° С; продукт реакции, также нерастворимый в толуоле, выделяют фильтрованием. В обоих случаях

достигается полное хлорсульфатирование 6-О-третицеллюлозы, и соответствующий 2,3-бисхлорсульфат (VIII) получают с выходом 85—93% (схема 2); его строение подтверждено цветной реакцией на хлорсульфатную группу [6], ИК-спектрами и элементным анализом.

Схема 2.

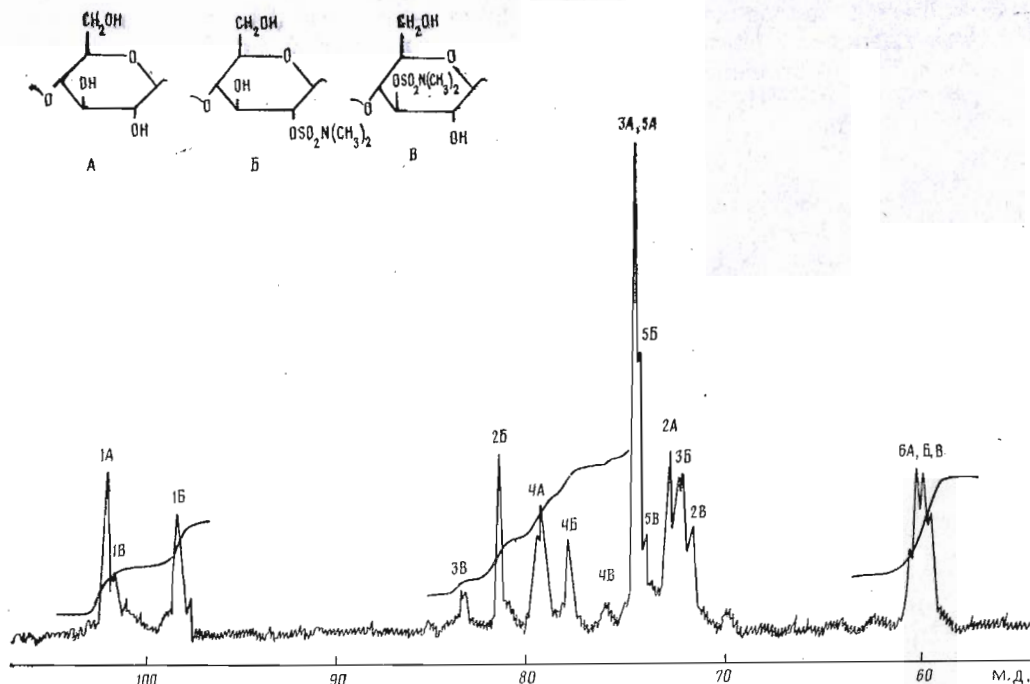


Обработка 2,3-бисхлорсульфата 6-О-третицеллюлозы (VIII) 8—16-кратным избытком диметиламина в толуоле в течение 7 сут привела к образованию диметиламидосульфата 6-О-третицеллюлозы (IX) (схема 2) со степенью замещения 0,56—0,75; хлорсульфатные группы в продукте реакции отсутствовали, что следовало из ИК-спектров (наличие полос поглощения $\text{OSO}_2\text{N}(\text{CH}_3)_2$ при 1180 и 1380 cm^{-1} и отсутствие полос OSO_2Cl при 1190 и 1420 cm^{-1} [12]). Из реакционной смеси были порознь выделены как растворимый, так и нерастворимый продукты реакции (общий выход 89%), однако они не различались по элементному анализу и имели одинаковые ИК-спектры.

При меньшем (4—6-кратном) избытке диметиламина диметиламидосульфатное производное не образуется. По данным элементного анализа и ИК-спектроскопии можно предположить образование в этих условиях циклосульфатного производного третицеллюлозы.

Детритилирование соединения (IX) проводили нагреванием с 80% уксусной кислотой или же обработкой 90% трифторуксусной кислотой при комнатной температуре. Оба метода практически не снижали содержания в полимере амидосульфатных групп и привели к получению диметиламидосульфата целлюлозы (X) со степенью замещения 0,55—0,65.

Несмотря на сравнительно высокую степень замещения и полярный характер замещающих группировок, полученные производные целлюлозы (X) не растворялись в воде. Однако эти вещества оказались растворимы в диметилсульфоксиде, что позволило применить для установления их строения спектроскопию ^{13}C -ЯМР (рисунок). Отнесение сигналов выполнено с использованием углеродных спектров модельных соединений (III) и (IV), из которых рассчитаны α -, β - и γ -эффекты диметиламидосульфатирования гидроксильных групп при C2 и C3 в глюкопиранозном звене (табл. 2). Из спектра диметиламидосульфата целлюлозы (X) со степенью замещения 0,55 следует, что главными моносахаридными звеньями полимера являются незамещенный остаток глюкозы А и замещенный диметиламидосульфатной группой в положении 2 остаток В. Содержание звеньев А, рассчитанное по интегральным интенсивностям сигналов при 102,46 (C1 А) и 79,64 (C4 А) м. д., составляет 39%, а звеньев В, рассчитанное по интенсивностям сигналов при 98,64 (C1 В), 81,79 (C2 В) и 78,35 (C4 В) м. д., — 40%. Содержание звеньев В с диметиламидосульфатной группой



Спектр ^{13}C -ЯМР 2(3)-диметиламидосульфата целлюлозы (X). Степень замещения 0,55

в положении 3, которое можно оценить по интенсивности сигналов при 84,02 (C3 В) и 76,55 (C4 В) м. д., составляет 15%. Таким образом, общая степень замещения, рассчитанная из спектра ^{13}C -ЯМР, составляет 0,55 и совпадает с величиной, вычисленной из данных элементного анализа; на долю неидентифицированных звеньев приходится 6%. Интересно, что реакция диметиламина с полимерным хлорсульфатом обладает более выраженной региоселективностью, чем с модельным производным глюкозы, и в положении 2 модифицированной целлюлозы находится 73% введенных диметиламидосульфатных групп.

Экспериментальная часть

ТСХ проводили на пластинках с незакрепленным слоем силикагеля 5—40 мкм (ЧСФР) в системах растворителей хлороформ — этанол, 9 : 1 (А) и хлороформ — ацетон, 19 : 1 (Б); зоны веществ обнаруживали конц. H_2SO_4 с нагреванием. Для специфического обнаружения хлорсульфатных производных пластинки обрабатывали смесью пиридин — анилин — бутанол [6]. Препаративное разделение проводили на колонке с силикагелем L 40—100 мкм (ЧСФР) с использованием растворителей А и Б. ИК-спектры снимали на спектрометрах UR-20, Perkin — Elmer 577, Spесord M-80 в прессовке с KBr (полисахариды) и в растворах в хлороформе (моносахариды), масс-спектры — на приборе Varian CH6 MAT при ионизирующем напряжении 70 эВ и температуре ионного источника 180° С. Спектры ЯМР снимали на приборах Bruker WM-250 и AM-300 (ФРГ) с рабочей частотой 250 и 300 МГц по ^1H и 62,89 и 75 МГц по ^{13}C соответственно. Химические сдвиги (δ , м. д.) приведены относительно DMSO (сдвиг DMSO относительно тетраметилсилана 39,5 м. д.), константы спин-спинового взаимодействия (J) — в герцах. Содержание S и Cl определяли сжиганием образца по Шенигеру с последующим потенциометрическим титрованием Cl-иона раствором AgNO_3 и SO_4 -иона раствором $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ в присутствии нитрохромазо [13]. Толуол, хлороформ, пиридин, хлористый сульфурил готовили как описано [6]. Диметиламин перед использованием отгоняли из 25% водного раствора, сушили пропусканием через слой NaOH.

2,3-Бисхлорсульфат метил-4,6-О-бензилиден-β-D-глюкопиранозида (II) (ср. [8]). Раствор 0,28 г (1,0 ммоль) 4,6-бензилиденового производного (I) в 8 мл хлороформа с 0,23 мл пиридина охлаждали до -70°C и добавляли по каплям 0,21 мл (2,5 ммоль) SO_2Cl_2 в 2 мл хлороформа. Реакционную смесь перемешивали 4 ч при $-65 \div -70^{\circ}\text{C}$. Охлаждение прекращали и через 5 мин слегка окрашенный раствор выливали в 20 мл 2 н. H_2SO_4 , охлажденной до 5°C . Хлороформный слой промывали охлажденным насыщенным раствором NaHCO_3 , ледяной водой, сушили CaCl_2 , отфильтровывали, упаривали, переосаждали из хлороформа гексаном, повторяли переосаждение, сушили в вакууме над P_2O_5 . Выход 0,34 г (71,5%), R_f 0,77 (А), дает положительную реакцию на OSO_2Cl -группу. Найдено, %: С 35,2; Н 3,57; Cl 15,0; S 14,0. $\text{C}_{14}\text{H}_{16}\text{Cl}_2\text{O}_{10}\text{S}_2$. Вычислено, %: С 35,07; Н 3,34; Cl 14,82; S 13,36. ИК-спектр, cm^{-1} : 832, 1196, 1424 (OSO_2Cl). ^1H -ЯМР (CDCl_3): 3,55 (м, 1H, $J_{5,4}$ 9,1; $J_{5,6b}$ 10,5; $J_{5,6a}$ 5,0, H5); 3,595 (с, 3H, OCH_3); далее как в [8]. ^{13}C -ЯМР (CDCl_3) см. в табл. 2.

Реакция 2,3-бисхлорсульфата (II) с диметиламином. К раствору 0,29 г (0,6 ммоль) хлорсульфата (II) в 3 мл толуола добавляли 0,32 мл (4,8 ммоль) диметиламина в 1 мл толуола (быстро образуется гелеобразный осадок). Смесь перемешивали при 20°C . Спустя 2 сут контроль ТСХ (системы А и Б) раствора показал отсутствие исходного (II). Раствор декантировали, осадок экстрагировали толуолом. Объединенный раствор с толуольными экстрактами упаривали до сиропа, вакуумировали до отсутствия запаха диметиламина, сушили в вакууме над P_2O_5 . Выход 0,26 г. На силикагеле в системе Б продукт отделяли от солей, упаривали. Получили 190 мг суммарного продукта (79%, считая на моно(диметиламидо)сульфат), который, по ТСХ (Б), содержал зоны с R_f 0,1 (следы); 0,2; 0,3; 0,43 (следы) и 0,6. Повторным хроматографированием выделены в индивидуальном виде вещества с R_f 0,2; 0,3 и 0,6 и выходами 37,34 и 21% соответственно от суммарного продукта реакции. Вещества характеризовали с помощью ИК-, ^1H - и ^{13}C -ЯМР-спектров, а также масс-спектров после ацетилирования.

2-Диметиламидосульфат метил-4,6-О-бензилиден-β-D-глюкопиранозида (III). Выход 0,065 г (34%), R_f 0,3 (Б), ИК-спектр, cm^{-1} : 820, 1172, 1372 ($\text{OSO}_2\text{N}(\text{CH}_3)_2$), ^1H -ЯМР (CDCl_3): 2,94 (с, 6H, $\text{OSO}_2\text{N}(\text{CH}_3)_2$), 3,21 (уш. с, OH-3), 3,45 (дд, 1H, $J_{4,5}$ 9,0, $J_{5,6a}$ 5,0, $J_{5,6b}$ 10,0, H5), 3,59 (с, 3H, OCH_3), 3,60 (т, 1H, $J_{3,4} = J_{4,5} = 9,0$, H4), 3,79 (т, 1H, $J_{5,6b} = J_{6b,6a} = 10,0$, H6b), 4,02 (т, 1H, $J_{3,2} = J_{3,4} 9,0$, H3), 4,285 (дд, 1H, $J_{2,1}$ 7,5, H2), 4,38 (дд, 1H, H6a), 4,485 (д, 1H, H1), 5,56 (с, 1H, PhCH), 7,28—7,5 (м, 5H, C_6H_5). ^{13}C -ЯМР (CDCl_3 и $\text{DMSO}-d_6$) см. в табл. 2.

Часть вещества (III) ацетилировали смесью пиридин — уксусный ангидрид. Выделяли ацетат (V). Масс-спектр (V) см. в табл. 1.

3-Диметиламидосульфат метил-4,6-О-бензилиден-β-D-глюкопиранозида (IV). Выход 0,07 г (37%), R_f 0,2 (Б). ИК-спектр, cm^{-1} : 810, 1170, 1370 ($\text{OSO}_2\text{N}(\text{CH}_3)_2$), ^1H -ЯМР (CDCl_3): 2,81 (с, 6H, $\text{OSO}_2\text{N}(\text{CH}_3)_2$), 3,145 (уш. с., OH-2), 3,49 (дд, 1H, $J_{5,4}$ 9,5, $J_{5,6a}$ 4,8, $J_{5,6b}$ 10,4, H5), 3,6 (с, 3H, OCH_3), 3,67 (дд, 1H, $J_{2,1}$ 7,5, $J_{2,3}$ 9,5, H2), 3,71 (т, 1H, $J_{4,3} = J_{4,5}$ 9,5, H4), 3,80 (т, 1H, $J_{6b,5} = J_{6a,6b}$ 10,4, H6b), 4,39 (д, 1H, H1), 4,39 (дд, 1H, H6a), 4,63 (т, 1H, H3), 5,56 (с, 1H, PhCH), 7,27—7,5 (м, 5H, C_6H_5). ^{13}C -ЯМР (CDCl_3 и $\text{DMSO}-d_6$) см. в табл. 2.

Часть вещества (IV) ацетилировали как (III), выделяли ацетат (VI). Масс-спектр для (VI) см. в табл. 1.

Вещество с R_f 0,6. Выход 0,04 г (21%). ИК-спектр, cm^{-1} : 795, 1195, 1410; ^1H -ЯМР (CDCl_3): 3,598 (м, 1H, $J_{5,4}$ 8,5, $J_{5,6b}$ 10,5, $J_{5,6a}$ 5,0, H5), 3,6 (с, 3H, OCH_3), 3,93 (т, 1H, $J_{6b,5} = J_{6b,6a} = 10,5$, H6b), 4,11 (дд, 1H, $J_{4,3}$ 10,0, H4), 4,41 (дд, 1H, H6a), 4,46 (дд, 1H, $J_{2,1}$ 7,5, $J_{2,3}$ 10,0, H2), 4,83 (д, 1H, H1), 4,87 (т, 1H, H3), 5,6 (с, 1H, PhCH), 7,27—7,5 (м, 5H, C_6H_5). ^{13}C -ЯМР (CDCl_3): 57,53 (OCH_3), 68,23 (C6), 68,49 (C5), 77,56 (C4), 82,00 (C2), 82,56 (C3), 100,4 (C1), 101,68 (PhCH), 126,24; 128,54; 129,15; 129,74; 134,65 (C_6H_5).

Вещество с R_f 0,43. Выход около 5 мг с небольшой примесью (III). ^1H -ЯМР (CDCl_3): 2,75 (с, 6H, 3- $\text{OSO}_2\text{N}(\text{CH}_3)_2$), 2,97 (с, 6H, 2- OSO_2N ·

$\cdot(\text{CH}_3)_2$, 3,52 (дд, 1H, $J_{5,4}$ 9,0, $J_{5,6a}$ 5,25, $J_{5,6b}$ 10,5, H5), 3,59 (с, 3H, OCH₃), 3,78 (т, 1H, $J_{4,3} = J_{4,5}$ 9,0, H4), 3,81 (т, 1H, $J_{6b,5} = J_{6b,6a}$ 10,5, H6b), 4,42 (дд, 1H, $J_{2,1}$ 7,3, $J_{2,3}$ 9,0, H2), 4,43 (дд, 1H, H6a), 4,55 (д, 1H, H1), 4,69 (т, 1H, $J_{3,2} = J_{3,4}$ 9,0, H3), 5,57 (с, 1H, PhCH), 7,28—7,5 (м, 5H, C₆H₅).

2,3-Бисхлорсульфат 6-О-тритилцеллюлозы (VIII). а) 1 г (2,5 ммоль; 5 ммоль OH-групп) 6-О-тритилцеллюлозы [14] высушивали в вакууме над P₂O₅ при 56° С, растворяли в 100 мл сухого хлороформа, добавляли 2 мл (25 ммоль) сухого пиридина, охлаждали до -70° С и добавляли при перемешивании 1,25 мл (15 ммоль) SO₂Cl₂ в 10 мл хлороформа. Реакционную смесь выдерживали при -60 ÷ -70° С 1 сут. Смесь при перемешивании выливали в 1,5 л предварительно охлажденной смеси растворителей петролейный эфир — метанол, 5 : 1. Выпавший белый волокнистый осадок быстро 3—4 раза отмывали с декантацией той же смесью растворителей, затем 3—4 раза метанолом до отсутствия ионов Cl⁻ и SO₄⁻². Сушили в вакууме над P₂O₅. Выход (VIIIa) 1,28 г (85%). Найдено, %: Cl 11,59; S 10,88. C₆H₇O₂(OTr)(OSO₂Cl)₂. Вычислено, %: Cl 11,7; S 10,7. ИК-спектр: 820, 1190, 1420 см⁻¹ (OSO₂Cl); OH-группы практически отсутствовали.

б) К 0,2 г 6-О-тритилцеллюлозы в 10 мл толуола после набухания в течение ночи добавляли 0,4 мл пиридина, охлаждали сухим льдом с ацетоном и добавляли при перемешивании 0,25 мл SO₂Cl₂ в 1 мл толуола. Выдерживали реакционную смесь при 20° С 3 сут с периодическим перемешиванием и выливали в 300 мл метанола. Маточник декантировали. Осадок экстрагировали несколько раз метанолом до отсутствия ионов Cl⁻ и SO₄⁻². Выход (VIIIб) 0,26 г (93%). Найдено, %: Cl 11,75; S 10,5. C₆H₇O₂(OTr)(OSO₂Cl)₂. ИК-спектр как у (VIIIa).

2(3)-Диметиламидосульфат 6-О-тритилцеллюлозы (IX). а) К 0,5 г (0,83 ммоль) предварительно высушенного 2,3-бисхлорсульфата 6-О-тритилцеллюлозы (VIIIa) со степенью замещения хлорсульфатными группами 2,0 добавляли 40 мл сухого толуола, 1,7 мл (26,6 ммоль), диметиламина (OSO₂Cl — HN(CH₃)₂ 1 : 16) и оставляли при 20° С на 7 сут, периодически перемешивая. Декантировали раствор с осадка А и выливали при перемешивании в 200 мл метанола. Высадился осадок Б. Оба осадка многократно экстрагировали метанолом до отсутствия ионов Cl⁻, сушили над P₂O₅ в вакууме. Выход продукта Б 0,21 г (53%). Найдено, %: N 1,74; S 4,08. Вычисленная степень замещения OSO₂N(CH₃)₂-группами 0,56. ИК-спектр: 820, 1180, 1380 см⁻¹ (OSO₂N(CH₃)₂). Выход продукта А 0,14 г (36%). Найдено, %: N 1,81; S 4,11. Вычисленная степень замещения OSO₂N(CH₃)₂-группами 0,61. C₆H₇O₂(OTr) [OSO₂N(CH₃)₂]_{0,61}(OH)_{1,39}. ИК-спектр как для Б.

б) Реакцию выполняли как в «а», за исключением того, что уменьшили избыток диметиламина до соотношения 1 : 8 и продукт реакции не делили на растворимую и нерастворимую фракции. Выход (IXб) 0,33 г (85%). Найдено, %: N 1,98; S 5,26. Вычисленная степень замещения OSO₂N(CH₃)₂-группами 0,75. C₆H₇O₂(OTr) [OSO₂N(CH₃)₂]_{0,75}(OH)_{1,25}. ИК-спектр как для (IXa).

2(3)-Диметиламидосульфат целлюлозы (X). а) К 0,19 г продукта В добавляли 10 мл 80% CH₃COOH и нагревали 1 ч при 100° С [15]. Раствор упаривали, остаток многократно экстрагировали метанолом. Выход 70 мг (53%). Найдено, %: N 3,19; S 7,96. Вычисленная степень замещения OSO₂N(CH₃)₂-группами 0,55. C₆H₇O₂(OH)_{2,45}[OSO₂N(CH₃)₂]_{0,55}. ИК-спектр: 820, 1180, 1380 см⁻¹ (OSO₂N(CH₃)₂). ¹³C-ЯМР (DMSO, 80° С): 102,46 (C1A), 101,88 (C1B), 98,64 (C1B), 84,0 (C3B), 81,79 (C2B), 79,64 (C4A), 78,36 (C4B), 76,55 (C4B), 75,17 (C3A, C5A), 74,55 (C5B), 74,11 (C5B), 72,97 (C2A), 72,58 (C3B), 71,85 (C2B), 60,29—60,06—59,56 (C6A, B, B), 37,8 (OSO₂N(CH₃)₂) (см. рис. 1).

б) К 160 мг соединения (IXб) добавляли 3 мл 90% водной трифторуксусной кислоты. Через 45 мин раствор упаривали. Остаток экстрагировали гексаном. Выход 120 мг. Добавляли 4 мл метанола и 0,04 мл пиридина. Перемешивали 1 ч. Осадок отфильтровывали, экстрагировали не-

сколько раз метанолом. Выход (Хб) 60 мг (75%). Найдено, %: N 4,15; S 8,28. Вычисленная степень замещения $\text{OSO}_2\text{N}(\text{CH}_3)_2$ -группами 0,65. $\text{C}_6\text{H}_7\text{O}_2(\text{OH})_{2,35}[\text{OSO}_2\text{N}(\text{CH}_3)_2]_{0,65}$. ИК- и ^{13}C -ЯМР-спектры аналогичны спектрам (Ха).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Haines A. H. // Adv. Carbohydrate Chem. and Biochem. 1976. V. 33. P. 11—109.
2. Naidoo N. T., Parolis H. // Abstracts XI International carbohydrate Symposium, Vancouver, Canada, August, 1982. P. 22—28.
3. Кочетков Н. К., Усов А. И., Дерябин В. В. // Журн. общей химии. 1971. Т. 41. № 8. С. 1866—1871.
4. Крылова Р. Г., Усов А. И., Шашков А. С. // Биоорган. химия. 1981. Т. 7. № 10. С. 1586—1593.
5. Усов А. И., Крылова Р. Г. Способ получения хлорсульфатного производного целлюлозы. А. с. 1157039 СССР // Б. И. 1985. № 19. С. 86.
6. Крылова Р. Г., Шашков А. С., Усов А. И. // Биоорган. химия. 1989. Т. 15. № 10. С. 1384—1393.
7. Крылова Р. Г., Шашков А. С., Усов А. И. // Биоорган. химия. 1990. Т. 16. № 1. С. 105—112.
8. Bundle D. R. // J. Chem. Soc. Perkin Trans. 1. 1979. № 11. P. 2751—2755.
9. Чижов О. С., Омт А. Я. // Успехи биол. химии. 1978. Т. 19. С. 151—183.
10. Jennings H. J., Jones J. K. N. // Can. J. Chem. 1963. V. 41. P. 1151—1158.
11. Bock K., Pedersen Ch. // Adv. Carbohydr. Chem. and Biochem. 1983. V. 41. P. 27—66.
12. Schwarz S., Weber G., Kühner T. // Z. Chem. 1970. B. 10. S. 299—300.
13. Климова В. А. Основные микрометоды анализа органических соединений. М.: Химия, 1975. С. 104—117, 120, 121.
14. Green J. W. // Meth. Carbohydr. Chem. 1963. V. 3. P. 327—331.
15. Shuman D. A., Robins M. J., Robins R. K. // J. Amer. Chem. Soc. 1970. V. 92. № 11. P. 3434—3440.

Поступила в редакцию
29.VIII.1990

R. G. KRYLOVA, A. S. SHASHKOV, A. I. USOV

REACTION OF METHYL 4,6-O-BENZYLIDENE- β -D-GLUCOPYRANOSIDE 2,3-BIS-CHLOROSULPHATE AND 6-O-TRITYL-CELLULOSE 2,3-BIS-CHLOROSULPHATE WITH DIMETHYLAMINE

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

6-O-Trityl-cellulose 2,3-bis-chlorosulphate was prepared by treatment of 6-O-trityl-cellulose with sulphuryl chloride in chloroform at -50 to -70°C or in toluene at 20°C . Its reaction with dimethylamine and subsequent detritylation afforded cellulose dimethylamidodisulphate having DS ca. 0,6. According to ^{13}C NMR spectral data, the dimethylamidodisulphate groups substitute mainly position 2 of the glucopyranoside residues in the polymer. The model methyl 4,6-O-benzylidene- β -D-glucopyranoside 2,3-bis-chlorosulphate was transformed under similar conditions into the corresponding 2- and 3-dimethylamidodisulphates isolated in approximately equal amounts. Their structure were elucidated by NMR spectroscopy and by mass-spectrometry of acetylated derivatives