



УДК 547.455:543.422.23

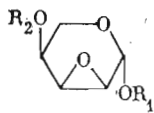
НЕКОТОРЫЕ ХАРАКТЕРНЫЕ ОСОБЕННОСТИ СПЕКТРОВ  $^{13}\text{C}$ -ЯМР  
 $\alpha$ -ОКИСЕЙ ПИРАНОЗИДОВ*Шашков А. С., Шмырина А. Я., Свиридов А. Ф.,  
Арифходжаев Х. А., Чижов О. С.**Институт органической химии им. Н. Д. Зелинского  
Академии наук СССР, Москва*

Проведен синтез ряда  $\alpha$ -окисей пиранозидов, различающихся положением эпоксидного цикла (2,3 или 3,4). Сняты и интерпретированы спектры  $^{13}\text{C}$ -ЯМР полученных  $\alpha$ -окисей. Показано, что замыкание  $\alpha$ -окисного цикла приводит к значительному смещению (10—23 м. д.) сигналов атомов углерода ( $\alpha$ -эффект), участвующих в нем, в сильное поле и сопровождается значительным  $\beta$ -эффектом (6 м. д.) в сильное поле, что позволяет по сдвигу сигнала 1-С различать положение эпоксидного цикла в пиранозиде. Влияние замещения по соседней гидроксильной группе (при 2-С или 4-С) на  $\alpha$ -окисный цикл имеет тот же характер, что и в обычных производных углеводов.

$\alpha$ -Окиси широко применяются в синтетической химии углеводов для получения разветвленных, дезокси- и аминсахаров и введения разнообразных функциональных групп в углеводные молекулы [1]. В связи с этим разработка методов анализа структуры и стереохимии этих соединений представляет несомненный интерес. Так как ПМР-спектры, обычно использующиеся для установления строения  $\alpha$ -окисей сахаров, имеют сложный характер и в ряде случаев требуют особых приемов для их расшифровки, мы обратились к  $^{13}\text{C}$ -ЯМР-спектрам.

В процессе исследования путей синтеза фрагментов макролидных антибиотиков нами были получены 2,3- $\alpha$ -окиси (I) —(XV), 3,4- $\alpha$ -окиси (XVI) —(XXV) пиранозидов и некоторые модельные соединения (XXVI) —(XXXIII), сняты и интерпретированы их  $^{13}\text{C}$ -ЯМР-спектры, а также выявлены характерные особенности спектров этих соединений (см. формулы).

Хотя мы имели достаточно большую серию родственных по строению веществ, в случае соединений (VI), (VIII), (IX), (XII), (XVI) —(XVIII), (XXI), (XXIII) —(XXV) для однозначной интерпретации спектров  $^{13}\text{C}$ -ЯМР была применена методика селективного двойного гетероядерного резонанса  $^{13}\text{C}$ -{ $^1\text{H}$ }. Необходимым условием применения этой методики является предварительная достоверная расшифровка спектров ПМР. Для некоторых ключевых соединений такая расшифровка была выполнена с использованием методики двойного гомоядерного резонанса  $^1\text{H}$ -{ $^1\text{H}$ } и в некоторых случаях путем съемки спектров ПМР с добавлением возрастающих количеств парамагнитных сдвигающих реагентов [16]. Экстраполяция прямых в координатах химический сдвиг/концентрация парамагнитного сдвигающего реагента к нулевой концентрации последнего позволила найти истинные значения химических сдвигов протонов даже в



(I)  $R_1 = \text{CH}_3$ ;  $R_2 = \text{H}$  [2]

(II)  $R_1 = \text{CH}_3$ ;  $R_2 = \text{CH}_2\text{Ph}$  [3]

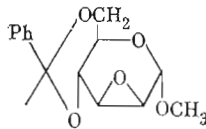
(III)  $R_1 = \text{CH}_3$ ;  $R_2 = \text{COCH}_3$

(IV)  $R_1 = \text{CH}_2\text{Ph}$ ;  $R_2 = \text{H}$  [4]

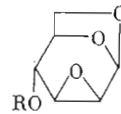
(V)  $R_1 = \text{CH}_2\text{Ph}$ ;  $R_2 = \text{CH}_3$

(VI)  $R_1 = \text{CH}_2\text{Ph}$ ;  $R_2 = \text{COCH}_3$

(VII)  $R_1 = \text{CH}_2\text{Ph}$ ;  $R_2 = \text{C}(\text{CH}_3)_3$



(VIII) [5]

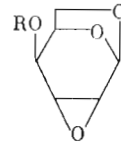


(X)  $R = \text{H}$  [7]

(XI)  $R = \text{CH}_3$  [8]

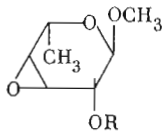
(XII)  $R = \text{CH}_2\text{Ph}$  [9]

(XIII)  $R = \text{Ts}$  [7]



(XIV)  $R = \text{H}$  [10]

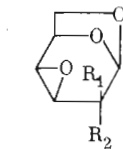
(XV)  $R = \text{COCH}_3$  [10]



(XVI)  $R = \text{H}$  [11]

(XVII)  $R = \text{CH}_3$  [11]

(XVIII)  $R = \text{COCH}_3$



(IX) [6]

(XIX)  $R_1 = \text{H}$ ;  $R_2 = \text{OH}$  [10]

(XX)  $R_1 = \text{H}$ ;  $R_2 = \text{OCH}_2\text{Ph}$  [12]

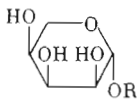
(XXI)  $R_1 = \text{H}$ ;  $R_2 = \text{OTs}$  [10]

(XXII)  $R_1 = \text{H}$ ;  $R_2 = \text{OCOCH}_3$

(XXIII)  $R_1 = \text{H}$ ;  $R_2 = \text{CH}_3$

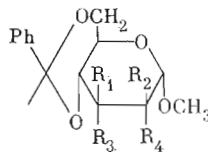
(XXIV)  $R_1 = \text{OH}$ ;  $R_2 = \text{H}$  [13]

(XXV)  $R_1 = \text{OCH}$ ;  $R_2 = \text{H}$



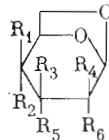
(XXVI)  $R = \text{CH}_2\text{Ph}$  [14]

(XXVII)  $R = \text{CH}_3$



(XXVIII)  $R_1 = R_2 = \text{OH}$ ;  $R_3 = R_4 = \text{H}$

(XXIX)  $R_1 = R_2 = \text{H}$ ;  $R_3 = R_4 = \text{OH}$



(XXX)  $R_1 = R_5 = R_6 = \text{H}$ ;  $R_2 = \text{OCH}_3$ ;  $R_3 = R_4 = \text{OH}$  [15]

(XXXI)  $R_1 = R_5 = R_6 = \text{OH}$ ;  $R_2 = R_3 = R_4 = \text{H}$

(XXXII)  $R_1 = R_3 = R_6 = \text{OH}$ ;  $R_2 = R_4 = R_5 = \text{H}$

(XXXIII)  $R_1 = R_3 = R_4 = \text{OH}$ ;  $R_2 = R_5 = R_6 = \text{H}$

Химические сдвиги сигналов атомов углерода (м.д.) в спектрах <sup>13</sup>C-ЯМР соединений (I) – (XXVII) (CDCl<sub>3</sub>, тетраметилсилан)

Соединение	1-С	2-С	3-С	4-С	5-С	6-С	ОСН <sub>3</sub>	СН <sub>2</sub> Ph	Ph	Остальные атомы углерода
(I)	95,6	51,85	51,85	61,8	61,8		55,7			
(II)	96,2	51,9	50,0	68,8	59,1		56,1	70,85	127,9 128,5 138,1	
(III)	95,8	51,0	49,35	65,35	58,6		56,1			CO 170,8; CII <sub>3</sub> CO 20,9
(IV)	93,7	52,0	52,0	61,8	62,3			70,2	128,2 128,65 137,4	
(V)	94,3	51,4	49,6	71,2	59,1		56,6	70,4	128,2 128,6 137,2	
(VI)	93,85	51,0	49,35	65,30	58,8			70,4	128,2 128,65 137,1	CO 170,65; CII <sub>3</sub> CO 20,8
(VII)	95,0	54,1	53,3	63,4	61,3			70,6	128,2 128,6 137,5	(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> C 28,3; (CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> C 74,5
(VIII)	97,0	50,6	53,9	75,0	61,8	69,5	55,8		126,3 126,8 129,4 140,3	PhCH 102,55
(IX)	95,4	53,2	50,8	77,95	60,1	69,0	55,9		126,4 128,4 129,3 136,6	PhCH 102,85
(X)	97,7	54,3	49,4	67,0	74,25	65,7				
(XI)	97,75	54,4	47,5	76,3	71,1	65,85	57,9			
(XII)	97,6	54,3	47,8	73,9	71,6	65,8		72,1	127,85 128,2 128,65 137,5	
(XIII)	97,5	54,4	47,1	74,2	71,8	65,6			128,0 130,3 133,4 145,7	CH <sub>3</sub> (Ts) 21,6
(XIV)	96,9	48,8	53,1	63,1	73,3	63,4				
(XV)	97,1	48,1	50,6	65,2	71,0	63,75				CO 169,45; CH <sub>3</sub> CO 20,7
(XVI)	100,45	63,4	51,8	54,7	61,2	17,3	55,25			
(XVII)	98,5	74,1	50,0	53,45	61,7	17,15	55,1(1) 57,1(2)			
(XVIII)	98,05	67,8	49,8	53,55	61,7	17,2	55,25			CO 170,9; CH <sub>3</sub> CO 21,8
(XIX)	100,85	65,8	50,0	52,95	72,2	65,0				
(XX)	98,6	72,9	47,9	52,3	72,2 *	63,9		71,45 *	127,4 127,55 128,2 137,75	

Таблица 1 (окончание)

Соединение	1-С	2-С	3-С	4-С	5-С	6-С	OCH <sub>3</sub>	CH <sub>2</sub> Ph	Ph	Остальные атомы углерода
(XXI)	98,2	72,0	47,65	52,9	71,7	64,8			128,0 130,3 133,4 145,8	CH <sub>3</sub> (Ts) 21,7
(XXII)	98,35	66,9	48,0	52,75	71,95	64,7				CO 170,7; CH <sub>3</sub> CO 20,8
(XXIII)	102,2	34,85	51,6	52,4	72,5	64,7				CH <sub>3</sub> 14,5
(XXIV)	98,1	66,8	50,4	57,3	71,8	64,05				
(XXV)	96,8	76,25	48,0	55,9	72,1	64,5	57,0			
(XXVI)	100,0	69,6	69,6	65,9	63,6			71,1	127,9 128,5 137,4	
(XVII)	101,9	66,9	68,4	81,4	73,6	64,9	57,5			

\* Отнесение может быть обратным.

сильно перекрывающихся спектрах ПМР  $\alpha$ -окисей. Линейность концентрационной зависимости химических сдвигов не требует доказательств, так как она получена для сигналов, которые не перекрываются с другими сигналами.

В табл. 1 представлены химические сдвиги сигналов атомов углерода  $\alpha$ -окисей с эпоксидным циклом при 2-С — 3-С [(I)—(XV)] или 3-С — 4-С [(XVI)—(XXV)]. Изученный ряд соединений дает возможность сделать некоторые выводы о влиянии  $\alpha$ -окисных циклов на химические сдвиги сигналов всех атомов углерода в пиранозном кольце и определить характер влияния замещения в пиранозном цикле по гидроксильной группе на положение резонансных линий углеродных атомов, входящих в эпоксидный цикл.

В качестве исходных соединений для оценки влияния образования эпоксицикла на химические сдвиги сигналов атомов углерода в пиранозном цикле нами были выбраны производные моносахаридов с той же конфигурацией асимметрических центров, что и у  $\alpha$ -окисей, но со свободными гидроксильными группами у соответствующих атомов углерода. Так, модельным соединением для пиранозидов (IV) при оценке влияния образования  $\alpha$ -окисного цикла служило соединение (XXVI), для соединения (XI)—(XXX) и т. д. Химические сдвиги <sup>13</sup>C для некоторых соединений взяты из литературы [17—19]. При оценке влияния образования  $\alpha$ -окисного цикла мы использовали терминологию, принятую в литературе при определении влияния заместителей на химические сдвиги <sup>13</sup>C [20]. При этом  $\alpha$ -эффектом мы называем изменение химических сдвигов сигналов атомов углерода, непосредственно участвующих в образовании эпоксицикла, по сравнению с их химическими сдвигами в модельном производном;  $\beta$ -эффект относится к соседним атомам углерода и т. д.

В табл. 2 приведены  $\alpha$ -,  $\beta$ -,  $\gamma$ - и  $\delta$ -эффекты (в м. д.), при этом знак «минус» означает смещение сигнала атома углерода в высокое поле при замыкании цикла, знак «плюс» — в низкое.

Как видно из табл. 2, замыкание  $\alpha$ -окисного цикла приводит к сильному смещению сигналов атомов углерода, участвующих в нем, в высокое поле (на 10—23 м. д.). В результате эти атомы углерода дают сигналы за пределами области резонанса кольцевых атомов углерода в обычных пиранозидов. Появление пары близлежащих сигналов при 47—57 м. д. может служить надежным тестом на наличие  $\alpha$ -окисного кольца в пиранозиде, если даже иметь в виду перекрывание этой области с областями ре-

Влияние замыкания  $\alpha$ -окисного цикла на химические сдвиги сигналов  $^{13}\text{C}$ -ЯМР пиранозидов ( $\alpha$ -,  $\beta$ -,  $\gamma$ - и  $\delta$ -эффекты)

Переход	Эффекты, м.д.			
	$\alpha$	$\beta$	$\gamma$	$\delta$
(XXVI) $\rightarrow$ (IV)	-17,6 (2) * -17,6 (3)	-6,3 (1) -4,1 (4)	-0,4 (5)	
(XXVII) [19] $\rightarrow$ (I)	-18,55 (2) -17,95 (3)	-8,2 (1) -10,8 (4)	-3,7 (5)	
(XXVIII) [17] $\rightarrow$ (VIII) **	-20,35 (2) -14,5 (3)	-5,1 (1) -3,9 (4)	-1,5 (5)	+0,7 (6)
(XXIX) [17] $\rightarrow$ (IX) **	-15,05 (2) -18,3 (3)	-5,15 (1) -0,5 (4)	+2,9 (5)	+0,2 (6)
(XXX) $\rightarrow$ (XI)	-12,5 (2) -20,9 (3)	-4,15 (1) -5,1 (4)	-2,5 (5)	+0,95 (6)
(XXXI) [18] ** $\rightarrow$ (XIV)	-23,1 (2) -17,6 (3)	-4,3 (1) -1,6 (4)	-1,4 (5)	-0,5 (6)
(XXXII) [18] ** $\rightarrow$ (XIX)	-20,7 (3) -18,95 (4)	-6,1 (2) -2,5 (5)	-0,45 (1) +1,1 (6)	
(XXXIII) [18] ** $\rightarrow$ (XXIV)	-18,6 (3) -9,7 (4)	-2,4 (2) -2,8 (5)	-3,1 (1) -0,95 (6)	

\* В скобках номер атома углерода, на котором наблюдается изменение химического сдвига при замыкании эпоксицикла.

\*\* В данном случае взяты химические сдвиги  $^{13}\text{C}$ -ЯМР из спектров, снятых в тех же условиях, что и для эталонных соединений [17, 18]. Они незначительно отличаются от приведенных в табл. 1 ( $< 0,5$  м.д.).

зонанса атомов углерода, связанных с азотом в аминасахарах, и метокси-групп в метилированных производных углеводов [20].

При замыкании  $\alpha$ -окисного цикла значительное смещение претерпевают также сигналы остальных атомов углерода пиранозного кольца, особенно находящиеся в  $\beta$ -положении к  $\alpha$ -окисному кольцу. Для них сдвиг в высокое поле достигает 6 м. д. Это приводит к смещению резонанса 1-С атома углерода в 2,3- $\alpha$ -окисях в аномально высокое поле (93—98 м. д. для О-бензил- и О-метилгликопиранозидов), что позволяет легко определить положение  $\alpha$ -окисного кольца в пиранозидах.  $\gamma$ -Эффекты от замыкания  $\alpha$ -окисного кольца нерегулярны, хотя могут достигать по абсолютной величине заметных значений (до 3 м. д.).  $\delta$ -Эффекты для изученных соединений оказались относительно небольшими ( $< 1$  м. д.).

В имеющемся ряду  $\alpha$ -окисей пиранозидов трудно найти общие для всего ряда закономерности по влиянию положения и ориентации  $\alpha$ -окисного цикла или соседних к нему функциональных групп на химические сдвиги сигналов атомов углерода в  $\alpha$ -окисном цикле. Отметим лишь, что инверсия положения  $\alpha$ -окисного цикла [(VIII) и (IX); (XI) и (XIV), табл. 1] приводит к обращению химических сдвигов сигналов 2-С и 3-С:  $\alpha$ -эффекты от замыкания эпосидного цикла больше для 2-С и меньше для 3-С в соединениях (VIII) и (XIV); для эпокисей (IX) и (XI) картина обратная (см. табл. 2). Можно предположить, что величины  $\alpha$ -эффектов на 2-С и 3-С в данном случае зависят от взаимной ориентации атомов кислорода пиранозного и  $\alpha$ -окисного циклов [транс-ориентация в соединениях (IX) и (XI) и цис-ориентация в (VIII) и (XIV)]. Однако пара соединений (XI) и (XIV) различается также ориентацией заместителей при 4-С, что также может вызвать изменение химических сдвигов сигналов атомов углерода  $\alpha$ -окисного кольца. Так, обращение конфигурации соседнего с  $\alpha$ -окисным циклом центра [соединения (XIX) и (XXIV)] неожиданным образом значительно изменяет химический сдвиг сигнала  $\gamma$ -углеродного атома (в при-

веденном примере изменение конфигурации 2-С резко изменяет химический сдвиг сигнала 4-С, входящего в  $\alpha$ -окисный цикл). Существенно различны также  $\alpha$ -,  $\beta$ - и  $\gamma$ -эффекты при замыкании  $\alpha$ -окисного цикла в эписмерах (VIII) и (IX). Все это не может быть объяснено с точки зрения стерических взаимодействий, так как заместители при 2-С в пиранозидах (XIX) и (XXIV) не являются чисто аксиальными или экваториальными и пространственное взаимодействие заместителей при 2-С с протоном при 4-С, как следует из рассмотрения моделей, исключено для обоих эписмеров. Сравнение спектров соединений (XX) и (XXV) позволяет также исключить влияние возможной внутримолекулярной связи в  $\alpha$ -окиси (XXIV).

Для полной расшифровки спектров  $^{13}\text{C}$ -ЯМР  $\alpha$ -окисей пиранозидов. в частности для правильного отнесения сигналов атомов углерода, входящих в  $\alpha$ -окисный цикл, важно знать, остаются ли в силе общие закономерности по влиянию замещения по ОН-группе в углеводах на химические сдвиги сигналов атомов углерода, входящих в эпоксидный цикл [20]. Для изученного ряда соединений решение задачи облегчается тем, что в каждом случае имеется только одна гидроксильная группа. Особый интерес представляют  $\beta$ - и  $\gamma$ -эффекты от замещения по ОН-группе, так как они позволяют различить положение резонанса двух атомов углерода в эпоксидном цикле при сопоставлении спектров  $\alpha$ -окисей со свободной и замещенной ОН-группой. Сопоставляя спектры изученных соединений, можно сделать ряд выводов о влиянии замещения по соседней ОН-группе в пиранозидах, имеющих  $\alpha$ -окисные циклы.

$\alpha$ -Эффект от метилирования составляет 9—11 м. д. в низкое поле, как и в углеводах без  $\alpha$ -окисного цикла [20].  $\beta$ -Эффекты от метилирования имеют ту же величину и направление, что и в углеводах без  $\alpha$ -окисного цикла (1,5—3 м. д. в высокое поле) независимо от того, на каких сигналах атомов углерода они наблюдаются: входящих в  $\alpha$ -окисный цикл (3-С) или не входящих в него (1-С и 5-С).  $\gamma$ -Эффекты чаще всего меньше по величине по сравнению с  $\beta$ -эффектами (0—3,1 м. д.).

При бензилировании или тозилровании гидроксильной группы отмечены те же закономерности, однако  $\alpha$ -эффекты меньше по абсолютной величине, чем при метилировании (6—7 м. д.). Ацетилирование сопровождается небольшим  $\alpha$ -эффектом (от 1 до 4,5 м. д.) в низкое поле и довольно регулярными  $\beta$ -эффектами (2—3,5 м. д.) в высокое поле независимо от того, входит ли углеродный атом, на котором наблюдается этот эффект, в  $\alpha$ -окисный цикл или нет.  $\gamma$ -Эффекты при ацетилировании составляют 0,2—1,2 м. д.

Замена гидроксильной группы при 2-С на  $\text{CH}_3$ -группу [переход от окиси (XIX) к (XXIII)] приводит к большому смещению сигнала 2-С в высокое поле (33 м. д.) и небольшим по величине смещением сигналов 1-С и 3-С в низкое поле (1,35 и 1,6 м. д. соответственно).

Как видно из табл. 1, замещение по ОН-группе в пиранозидах, имеющих  $\alpha$ -окисный цикл, сопровождается теми же изменениями спектров  $^{13}\text{C}$ -ЯМР, которые установлены для углеводов без  $\alpha$ -окисного цикла [20]. Для отнесения сигналов атомов углерода, входящих в  $\alpha$ -окисный цикл, можно рекомендовать в качестве наиболее удобного метода сравнение спектров ацетилированного и неацетилированного производных, так как  $\beta$ - и  $\gamma$ -эффекты от ацетилирования наиболее стабильны и значительно различаются по величине.

Таким образом, из приведенных выше данных можно сделать заключение, что замыкание  $\alpha$ -окисного цикла в пиранозидах вызывает значительное смещение сигналов атомов углерода, участвующих в нем, в высокое поле по сравнению с исходным соединением. Замыкание  $\alpha$ -окисного цикла оказывает также большое влияние на значение химических сдвигов сигналов соседних атомов углерода ( $\beta$ -эффект), что позволяет по положению резонанса  $\beta$ -атомов углерода, например 1-С, судить о положении  $\alpha$ -окисного цикла в пиранозном кольце (2,3 или 3,4). Влияние замещения

по соседней гидроксильной группе на химические сдвиги сигналов  $^{13}\text{C}$  в эпоксидах и других пиранозных производных аналогично по направлению и близко по величине.

### Экспериментальная часть

Спектры  $^{13}\text{C}$ -ЯМР снимали на приборе WP-60 с рабочей частотой по углероду 15,08 МГц, 4/8 К, частота повторения импульсов 1,1 с, импульс  $30^\circ$ . В качестве растворителя использовали хлороформ-d или обычный хлороформ. В последнем случае стабилизацию условий резонанса осуществляли и по ядрам дейтерия внешней  $\text{D}_2\text{O}$ . Все сдвиги даны в  $\delta$ -шкале; внутренний эталон — тетраметилсилан. Спектры  $^{13}\text{C}$  снимали при тотальном и/или селективном подавлении спин-спинового взаимодействия  $^{13}\text{C}$ - $^1\text{H}$ . Спектры ПМР получены на том же приборе в условиях, идентичных условиям съемки спектров  $^{13}\text{C}$ -ЯМР. Химические сдвиги также даны в  $\delta$ -шкале. Ниже приведены параметры спектров ПМР соединений, для которых при расшифровке спектров  $^{13}\text{C}$ -ЯМР использовалась методика двойного селективного гетероядерного резонанса  $^{13}\text{C}$ - $\{^1\text{H}\}$ :  $\delta$ , м. д. ( $J$ , Гц).

(VI). 1-Н, 5,02, уширенный с, 1Н ( $J_{1,2}$  0,6;  $J_{1,5}$  0,8); 2-Н, 3,15, д, 1Н ( $J_{2,3}$  3,8); 3-Н, 3,55, дд, 1Н ( $J_{3,4}$  4,3); 4-Н, 4,90, м, 1Н ( $J_{4,5}$  4,0;  $J_{4,5'}$  2,0); 5,5'-Н, АВ-часть АВХ-спектра, 3,48 и 3,88; 2Н ( $J_{5,5'}$  13,1);  $\text{CH}_3\text{CO}$ , 2,10, с, 3Н;  $\text{CH}_2\text{Ph}$ , АВ-спектр, 4,58 и 4,71; 2Н ( $J_{\text{AB}}$  11,5); Ph, 7,29, уширенный с, 5Н.

(VII). 1-Н, 4,87, с, 1Н ( $J_{1,2} < 0,5$ ); 2-Н, 3,15, д, 1Н ( $J_{2,3}$  3,6); 3-Н, 3,57, д, 1Н ( $J_{3,4} < 0,5$ ); 4,5,6-Н,  $\sim 3,67$ , м, 3Н; 6'-Н, 4,22, м, 1Н;  $\text{CH}_3\text{O}$ , 3,55, с, 3Н;  $\text{CHPh}$ , 5,55; 1Н; Ph, 7,40, м, 5Н.

(IX). 1-Н, 4,85, дд, 1Н ( $J_{1,2}$  1,9;  $J_{2,3} < 0,5$ ); 2-Н, 3-Н, 3,47, м, 2Н ( $J_{2,3}$  3,5) \*; 4,5,6,6'-Н, 3,62—4,20; 4Н, область не анализировалась;  $\text{OCH}_3$ , 3,45, с, 3Н;  $\text{CHPh}$ , 5,53, с, 1Н; Ph, 7,40, м, 5Н.

(XII). 1-Н, 5,64, дд, 1Н ( $J_{1,2}$  3,1;  $J_{1,6}$  0,4); 2-Н, 3,34, м, 1Н ( $J_{2,3}$  3,7;  $J_{2,4}$  1,0); 3-Н, 3,15, м, 1Н ( $J_{3,4}$  1,4;  $J_{3,5}$  0,6); 4-Н, 3,63, м, 1Н ( $J_{4,5}$  4,8); 5-Н, 4,45, м, 1Н ( $J_{5,6}$  3,8;  $J_{5,6'}$  0,8); 6,6'-Н, 3,63, м, 2Н;  $\text{CH}_2\text{Ph}$ , 4,68, с, 2Н; Ph, 7,32, уширенный с, 5Н.

(XVI). 1-Н, 4,42, уширенный с, 1Н ( $J_{1,2}$  1,3;  $J_{1,3}$  1,0); 2-Н, 3,64, м, 1Н ( $J_{2,3}$  5,2;  $J_{\text{нсон}}$  10,5); 3-Н, 3,52, м, 1Н ( $J_{3,4}$  4,0); 4-Н, 3,18, дд, 1Н ( $J_{4,5}$  1,1); 5-Н, 4,03, кватер с уширенными компонентами, 1Н ( $J_{5,6}$  6,7); 6-Н, 1,33, д, 3Н;  $\text{OCH}_3$ , 3,35, с, 3Н; OH, 2,84, д, 1Н.

(XVII). 1-Н, 4,46, уширенный с, 1Н ( $J_{1,2}$  1,7;  $J_{1,3}$  0,8;  $J_{1,5}$  1,0); 2,3-Н, 3,43, м, 2Н ( $J_{2,3}$  4,0) \*\*; 4-Н, 3,12, дд, 1Н ( $J_{3,4}$  4,0;  $J_{4,5}$  1,2); 5-Н, 4,06, кватер с уширенными компонентами, 1Н ( $J_{5,6}$  6,5); 6-Н, 1,35, д, 3Н;  $\text{OCH}_3$  (1), 3,35, с, 3Н;  $\text{OCH}_3$  (2), 3,50, с, 3Н.

(XVIII). 1-Н, 4,48, уширенный с, 1Н ( $J_{1,2}$  1,5;  $J_{1,3}$  1,0); 2-Н, 4,82, дд, 1Н ( $J_{2,3}$  4,2); 3-Н, 3,56, дублет триплетов, 1Н ( $J_{3,4}$  4,0); 4-Н, 3,13, дублет триплетов, 1Н ( $J_{4,5}$  1,1); 5-Н, 4,09, кватер с уширенными компонентами, 1Н ( $J_{5,6}$  6,8); 6-Н, 1,38, д, 3Н;  $\text{CH}_3\text{O}$ , 3,35, с, 3Н;  $\text{CH}_3\text{CO}$ , 2,15, с, 3Н.

(XXI). 1-Н, 5,15, уширенный с, 1Н ( $J_{1,2}$  1,3;  $J_{1,3}$  1,6); 2-Н, 4,38, уширенный с, 1Н ( $J_{2,3}$  0,7); 3-Н, 3,10, дд, 1Н ( $J_{3,4}$  4,0;  $J_{3,5} \approx 0,5$ ); 4-Н, 3,59, триплет с уширенными компонентами, 1Н ( $J_{4,5}$  4,8;  $J_{4,6}$  0,5); 5-Н, 4,82, триплет с уширенными компонентами, 1Н ( $J_{5,6}$  4,5;  $J_{5,6'}$  0,5); 6,6'-Н, 3,47 и 3,91, АВ-часть АВХ-спектра, 2Н ( $J_{6,6'}$  6,5);  $\text{CH}_3\text{Ph}$ , 2,45, с, 3Н; Ph, 7,60 (центр AA'BB'-спектра), 4Н.

(XXIII). 1-Н, 5,05, уширенный с, 1Н ( $J_{1,2}$  0,8;  $J_{1,3}$  1,4;  $J_{1,5}$  0,6); 2-Н, 2,10, кватер с уширенными компонентами, 1Н ( $J_{2,3} < 0,5$ ;  $J_{\text{CH}_3-2\text{H}}$  7,1); 3-Н, 2,83, дд, 1Н ( $J_{3,4}$  4,2); 4-Н, 3,40, дд, 1Н ( $J_{4,5}$  4,8); 5-Н, 4,75, триплет

\* Константа определена из спектра с добавкой  $\text{Eu}(\text{dPm})_3$  — трис-(дипивалоил-мегапата) европия. Селективный двойной резонанс 2-С-{2-Н} и 3-С-{3-Н} выполнен также для образца с добавкой  $\text{Eu}(\text{dPm})_3$ .

\*\* Константа определена из спектра с добавкой  $\text{Eu}(\text{dPm})_3$ .

триплетов, 1H ( $J_{5,6}$  4,8;  $J_{5,6'}$  0,6); 6,6'-H, 3,50 и 4,00, АВ-часть АВХ-спектра, 2H ( $J_{6,6'}$  6,5);  $\text{CH}_3$ , 1,07, д, 3H.

(XXIV)\*. 1-H, 5,26, дд, 1H ( $J_{1,2}$  3,8;  $J_{1,3}$  1,0); 2-H, 4-H, 3,75, м, 2H ( $J_{2,3}$  3,5;  $J_{4,5}$  4,6); 3-H, 3,30, м, 1H ( $J_{3,4}$  4,5); 5-H, 4,78, т, 1H ( $J_{5,6}$  4,6;  $J_{5,6} < 0,5$ ); 6,6'-H, 3,52 и 3,92, АВ-часть АВХ-спектра, 2H ( $J_{6,6'}$  6,8).

(XXV)\*. 1-H, 5,36, дд, 1H ( $J_{1,2}$  3,4;  $J_{1,3}$  1,3); 2-H, 3,56, т, 1H ( $J_{2,3}$  3,1); 3-H, 3,35, м, 1H ( $J_{3,4}$  4,3); 4-H, 3,72, т, 1H ( $J_{4,5}$  4,3); 5-H, 4,78, триплет с уширенными компонентами, 1H ( $J_{5,6}$  4,3;  $J_{5,6'} < 0,5$ ); 6,6'-H, 3,50 и 3,92, АВ-часть АВХ-спектра, 2H ( $J_{6,6'}$  6,4);  $\text{CH}_3\text{O}$ , 3,54, с, 3H.

Вещества (I), (II), (IV), (VIII)—(XVII), (XIX)—(XXI), (XXIV), (XXVI), (XXVII) синтезированы по методам, приведенным в литературе.

*Метил-2,3-ангидро-4-О-ацетил-β-L-рибопиранозид (III)*. К 1 г (6,85 ммоль) соединения (I) [3] прибавляли 2 мл абс. пиридина и 2 мл уксусного ангидрида. Смесь оставляли при  $\sim 20^\circ$  на 12 ч. Непрореагировавший уксусный ангидрид разлагали метанолом, растворители упаривали в вакууме, а остаток кристаллизовали из эфира — петролейного эфира. Выход 1,22 г (95%),  $[\alpha]_D^{21} -18,3^\circ$  ( $c$  0,54, хлороформ). Т. пл.  $75-76^\circ$ . Найдено, %: С 51,00; Н 6,40;  $\text{C}_8\text{H}_{12}\text{O}_5$ . Вычислено, %: С 51,06; Н 6,38.

*Бензил-2,3-ангидро-4-О-метил-β-L-рибопиранозид (V)*. Метилировали 1 г (4,5 ммоль) вещества (IV) [5] по методу Куна [21]. Выход 0,96 г (91%).  $[\alpha]_D^{21} +42^\circ$  ( $c$  0,86, хлороформ). Т. пл.  $94-95^\circ$  (из эфира). Найдено, %: С 66,0; Н 6,80.  $\text{C}_{13}\text{H}_{16}\text{O}_4$ . Вычислено, %: С 66,10; Н 6,78.

*Бензил-2,3-ангидро-4-О-ацетил-β-L-рибопиранозид (VI)*. Ацетилировали 1 г (4,5 ммоль) вещества (IV) [5] описанным для соединения (III) методом. Выход продукта (VI) 1,13 г (95%),  $[\alpha]_D^{21} +4,7^\circ$  ( $c$  1,3, хлороформ). Т. пл.  $72,5-73^\circ$  (из эфира — петролейного эфира). Найдено, %: С 63,70; Н 6,00.  $\text{C}_{14}\text{H}_{16}\text{O}_5$ . Вычислено, %: С 63,63; Н 6,06.

*Бензил-2,3-ангидро-4-О-трет-бутил-β-L-рибопиранозид (VII)* получен из соединения (IV) с 60% выходом по методу [22],  $[\alpha]_D^{21} +25,2^\circ$  ( $c$  1,2, хлороформ).

*Метил-3,4-ангидро-2-О-ацетил-6-дезоксид-α-L-талопиранозид (XVIII)*. 1 г (6,25 ммоль) метил-3,4-ангидро-6-дезоксид-α-L-талопиранозид (XVI) [12] ацетилировали описанным выше способом. Выход 1,2 г (95%),  $[\alpha]_D^{21} -157,7^\circ$  ( $c$  1,03, хлороформ), сирои. Найдено, %: С 53,30; Н 7,00.  $\text{C}_9\text{H}_{14}\text{O}_5$ . Вычислено, %: С 53,46; Н 6,93.

*1,6 : 3,4-Диангидро-2-О-ацетил-β-D-галактопиранозид (XXII)*. 1 г (6,94 ммоль) 1,6 : 3,4-диангидро-β-D-галактопиранозид (XIX) [11] ацетилировали описанным выше способом. Получено 1,23 г (95%);  $[\alpha]_D^{21} -55,5^\circ$  ( $c$  1,8, хлороформ). Т. пл.  $119,5-121^\circ$  (из эфира). Найдено, %: С 51,70; Н 5,49.  $\text{C}_8\text{H}_{10}\text{O}_5$ . Вычислено, %: С 51,61; Н 5,37.

*1,6 : 3,4-Диангидро-2-дезоксид-2-С-метил-β-D-галактопиранозид (XXIII)*. К 1 г (6,8 ммоль) 1,6-ангидро-2-дезоксид-2-С-метил-β-D-галактопиранозид (XXI) прибавляли раствор 1,311 г (6,9 ммоль) *n*-толуолсульфохлорида в 5 мл абс. пиридина и оставляли на 24 ч при  $20^\circ$ . Реакционную смесь растворяли в хлороформе, промывали водой, 2 н.  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , насыщенным раствором  $\text{NaHCO}_3$  и вновь водой. Растворитель упаривали в вакууме. Получено 1,568 г (81%) 1,6-ангидро-2-дезоксид-2-С-метил-3-О-ацетил-4-О-тозил-β-D-глюкопиранозид. Т. пл.  $74-75,5^\circ$  (из спирта),  $[\alpha]_D^{21} -55^\circ$  ( $c$  4, хлороформ). Найдено, %: С 53,72; Н 5,74.  $\text{C}_{16}\text{H}_{20}\text{O}_7$ . Вычислено, %: С 53,93; Н 5,62. К раствору 1,568 г (5,0 ммоль) полученного тозилата в 10 мл  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  прибавляли при внешнем охлаждении раствор метилата натрия в абс. метаноле (0,5 г Na в 10 мл MeOH). Смесь оставляли при  $20^\circ$  на 24 ч, затем выливали в 80 мл воды и экстрагировали  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (5 × 10 мл). Объединенные вытяжки высушивали  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , растворитель упаривали,

\* Результат совместного анализа спектров, снятых на частоте 60 МГц (Bruker WP-60) и 90 МГц (Bruker HX90E).



остаток перегоняли в вакууме. Получено 0,5 г (71%) соединения (XXIII). Т. кип. 50—56°/3 мм,  $[\alpha]_D^{21} -94,3^\circ$  (*c* 7,0, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>).

Спектр ПМР в CDCl<sub>3</sub>: 1-Н, 5,05, д, 1Н ( $J_{1,2}$  0,8;  $J_{1,3}$  1,4); 2-Н, 2,1, кватрет с уширенными компонентами, 1Н ( $J_{2,3} < 0,5$ ;  $J_{\text{CH}_3-2-\text{C}}$  7,2;  $J_{2,5}$  0,6); 3-Н, 2,83, дд, 1Н ( $J_{3,4}$  4,2); 4-Н, 3,50, дд, 1Н ( $J_{4,5}$  4,9); 5-Н, 4,76, тт, 1Н ( $J_{5,6}$  4,9;  $J_{5,6'}$  0,6); 6-Н, 3,50, дд, 1Н ( $J_{6,6'}$  6,4); 6'-Н, 4,0, дублет с уширенными компонентами, 1Н. Спектр <sup>13</sup>C-ЯМР приведен в табл. 1. Найдено, %: С 59,20; Н 7,00. С<sub>7</sub>Н<sub>10</sub>О<sub>3</sub>. Вычислено, %: С 59,15; Н 7,08.

1,6:3,4-Диангидро-2-О-метил-β-D-галопиранозид (XXV). 1 г (0,33 ммоль) 1,6:3,4-диангидро-β-D-галопиранозид (XXIV) [14] метилировали по Куну [21]. Получено 0,987 г (90%) соединения (XXV),  $[\alpha]_D^{21} -35,5^\circ$  (*c* 0,6, хлороформ). Т. пл. 84,5—86° (из эфира — петролейного эфира). Найдено, %: С 53,20; Н 6,30. С<sub>7</sub>Н<sub>10</sub>О<sub>4</sub>. Вычислено, %: С 53,16; Н 6,33.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Williams N. R. (1970) Adv. Carbohydr. Chem., 25, 109—179.
2. Honeyman J. (1946) J. Chem. Soc., 990—993.
3. Шмырина А. Я., Свиридов А. Ф., Чижов О. С., Шашков А. С., Кочетков Н. К. (1977) Изв. АН СССР. Сер. хим., 461—463.
4. Cohen S., Levy D., Bergmann E. D. (1964) Chem. and Ind., 43, 1802—1803.
5. Robertson J. J., Griffiths C. E. (1935) J. Chem. Soc., 1193—1204.
6. Richtmyer N. K., Hudson C. S. (1944) J. Amer. Chem. Soc., 63, 1727—1731.
7. Cerný M., Pacák J., Stanek J. (1965) Collect. Czech. Chem. Commun., 30, 1151—1157.
8. Carison L. J. (1965) J. Org. Chem., 30, 3953—3955.
9. Trnka T., Cerný M. (1971) Collect. Czech. Chem. Commun., 36, 2216—2225.
10. Cerný M., Buben J., Pacák J. (1963) Collect. Czech. Chem. Commun., 28, 1569—1578.
11. Charalambos J., Percival E. (1954) J. Chem. Soc., 2443—2448.
12. Cerný M., Cerný J., Pacák J. (1976) Collect. Czech. Chem. Commun., 41, 2942—2951.
13. Hann R. M., Hudson C. S. (1942) J. Amer. Chem. Soc., 64, 925—928.
14. Fletcher H. G., Ness R. K. (1954) J. Amer. Chem. Soc., 76, 760—763.
15. Aspinall G. O., Zweifel G. (1957) J. Chem. Soc., 2274—2278.
16. Слоним И. Я., Булай А. X. (1973) Успехи химии, 42, 1976—2006.
17. Conway E., Guthrie R. D., Gero S. D., Lukacs G., Sepulchre A.-M., Hagaman E. W., Wenkert E. (1972) Tetrahedron Lett., 4879—4882.
18. Paulsen H., Sinnwell V., Greve W. (1976) Carbohydr. Res., 49, 27—35.
19. Voelter W., Breitmaier E. (1973) Org. Magn. Reson., 5, 311—318.
20. Шашков А. С., Чижов О. С. (1976) Биоорган. химия, 2, 437—497.
21. Kuhn R., Trischmann H., Low J. (1955) Angew. Chem., 67, 32.
22. Kochetkov N. K., Klimov E. M. (1975) Carbohydr. Res., 44, 138—141.
23. Шмырина А. Я., Шашков А. С., Свиридов А. Ф., Чижов О. С., Кочетков Н. К. (1977) Биоорган. химия, 3, 1349—1354.

Поступила в редакцию  
19.IV.1977

#### SOME CHARACTERISTIC FEATURES OF <sup>13</sup>C-NMR SPECTRA OF EPOXIDES OF PYRANOSIDES

SHASHKOV A. S., SHMYRINA A. Ya., SVIRIDOV A. F.,  
ARIFKHODZHAEV Kh. A., CHIZHOV O. S.

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

A series of pyranoside epoxides differing in the position of α-oxirane ring (2, 3 or 3,4) have been synthesized. The <sup>13</sup>C-NMR spectra of the epoxides have been recorded and interpreted. Closure of the epoxide ring leads to significant upfield shifts of the related carbon atoms (-10-23-ppm, α-effect). The corresponding β-effect (up to 6 ppm upfield) allows to establish the position of the epoxide ring (2,3 or 3, 4) judging from the chemical shift of 1-C in pyranoside. The effect of substitution at adjacent positions (at 2-C or 4-C) on the chemical shifts of the carbons in epoxide ring is similar to that in other pyranoside derivatives.