



УДК 547.455.623'261'175-323:543.422.23

СИНТЕЗ НИТРАТОВ МЕТИЛ- α -D-ГЛЮКОПИРАНОЗИДА, ИХ ^{13}C -ЯМР-СПЕКТРЫ

Фирганг С. И., Шапков А. С., Усов А. И.

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

Получены и полностью расшифрованы спектры ^{13}C -ЯМР для девяти нитратов метил- α -D-глюкопиранозидов и трех нитратов метил-4,6-O-этилиден- α -D-глюкопиранозидов, различающихся степенью замещения и (или) положением нитратных групп. Определены изменения химических сдвигов сигналов атомов углерода, вызываемые введением нитратных групп в различные положения моносахаридного остатка. Показано, что спектроскопия ^{13}C -ЯМР может служить удобным и надежным методом установления строения нитратов моносахаридов.

Спектроскопия ^{13}C -ЯМР, чрезвычайно эффективный метод установления строения разнообразных замещенных углеводов [1], нашла весьма ограниченное применение для нитратов сахаров. Описаны спектры ^{13}C -ЯМР только для нитратов целлюлозы с различной степенью замещения [2-4]; хотя спектральные данные удалось использовать для определения положения заместителей и исследования механизма нитрации, при интерпретации спектров изученных полимеров явно ощущался недостаток сведений о спектрах ^{13}C -ЯМР более простых модельных соединений. Учитывая важность проблемы установления строения нитратов моносахаридов, используемых как промежуточные продукты в синтетической химии углеводов [5], и нитратов полисахаридов, имеющих практическое значение [6], мы в данной работе рассмотрели характерные особенности спектров ^{13}C -ЯМР нитратов моносахаридов на примере производных метил- α -D-глюкопиранозидов (I).

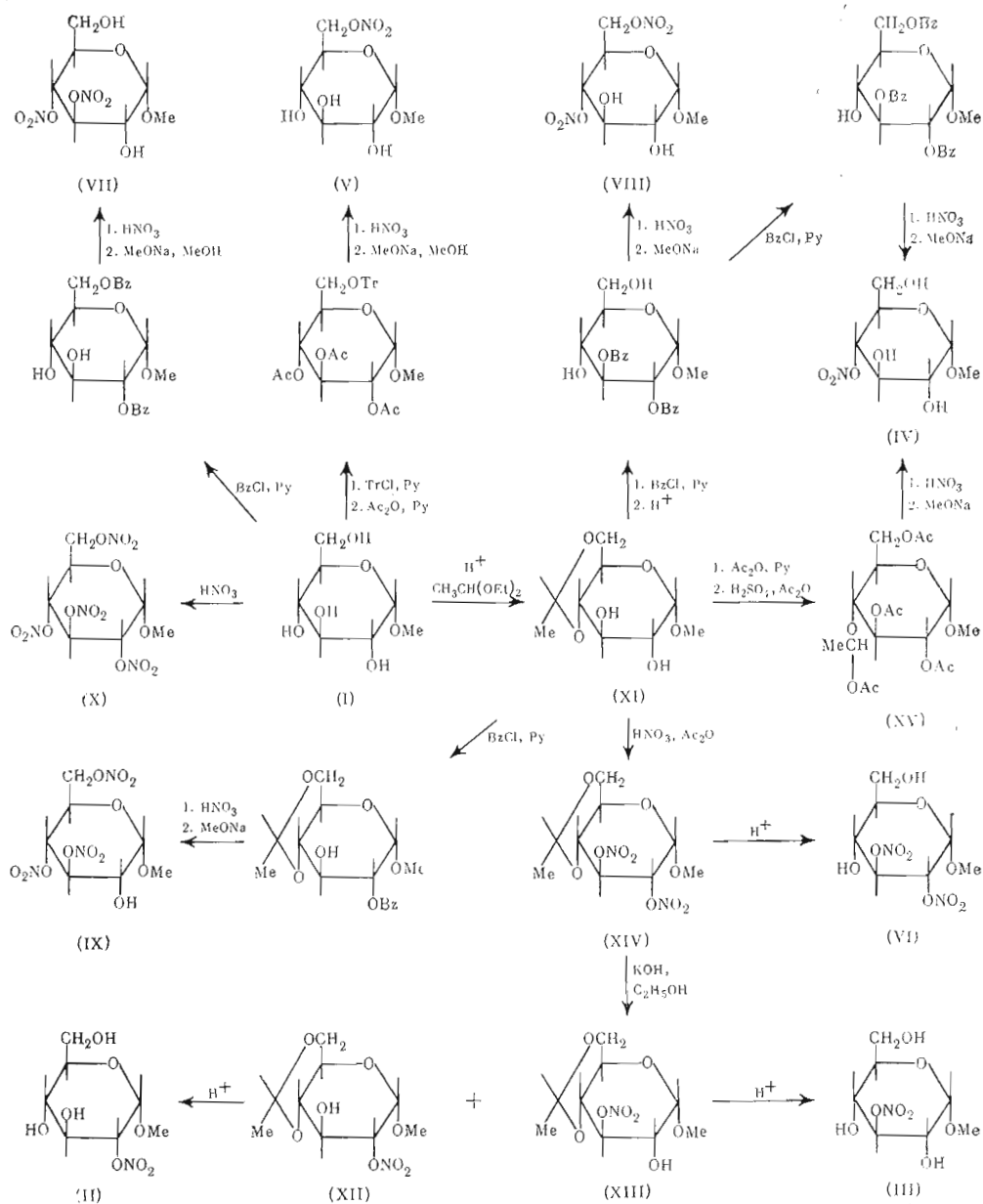
Соединения (II)-(XIV), перечисленные в табл. 1, были синтезированы по известным методикам или по аналогии с родственными нитратами метил- β -D-глюкопиранозидов и других моносахаридов. Последовательность превращений ясна из приведенной ниже общей схемы синтеза. Описанные

Таблица 1

Химические сдвиги сигналов атомов углерода в спектрах ^{13}C -ЯМР нитратов (II)-(X) метил- α -D-глюкопиранозидов (I) и нитратов (XII)-(XIV) метил-4,6-O-этилиден- α -D-глюкопиранозидов (XI)

Соединение	Положение ONO ₂ -групп	C-1	C-2	C-3	C-4	C-5	C-6	OCH ₃	C-7 *	CH ₃
(I)	-	100,3	72,4	74,1	70,7	72,6	61,7	55,55		
(II)	C-2	97,2	82,8	71,2	72,2	73,2	62,5	55,3		
(III)	C-3	100,6	70,6	86,6	68,3	73,3	62,0	55,5		
(IV)	C-4	100,7	73,8	72,1	81,2	69,6	61,8	55,6		
(V)	C-6	100,8	73,0	74,9	71,4	69,6	73,5	55,5		
(VI)	C-2, C-3	96,9	78,6	81,2	68,6	73,4	61,5	55,5		
(VII)	C-3, C-4	100,3	70,6	82,2	76,7	69,5	60,95	55,8		
(VIII)	C-4, C-6	100,8	73,3	71,9	80,6	66,0	71,9	55,9		
(IX)	C-3, C-4, C-6	100,5	70,7	81,8	76,4	66,3	71,3	56,1		
(X)	C-2, C-3, C-4, C-6	96,9	77,8	77,1	76,1	66,4	71,0	56,2		
(XI)	-	100,0	74,0	71,9	82,0	63,5	69,0	55,6	101,4	20,7
(XII)	C-2	97,8	82,6	68,3	81,9	63,3	68,7	55,5	100,2	20,6
(XIII)	C-3	100,1	70,8	82,6	78,3	63,7	68,8	55,8	101,5	20,5
(XIV)	C-2, C-3	97,8	78,0	77,6	78,3	63,6	68,5	55,7	100,5	20,4

* C-7 — ацетальный углеродный атом в 4,6-O-этилиденных производных (H-7 — протон при этом атоме, см. спектры ПМР в «Экспериментальной части»).



ранее соединения охарактеризованы сравнением их констант с литературными данными; кроме того, для всех веществ получены масс-спектры*, подтверждающие молекулярную массу, и спектры ^1H -ЯМР, необходимые при интерпретации спектров ^{13}C -ЯМР с помощью селективного двойного резонанса ^{13}C - ^1H . Протонные спектры в свою очередь были расшифрованы с применением методики селективного гомоядерного двойного резонанса (параметры спектров ПМР приведены в «Экспериментальной части»).

Химические сдвиги сигналов атомов углерода в спектрах ^{13}C -ЯМР соединений (I)–(XIV) приведены в табл. 1. Анализ данных табл. 1 позволяет сделать следующие заключения по влиянию нитратных групп на положение сигналов углеродных атомов в производных метил- α -D-глюкопиранозида (см. также табл. 2).

* Подробному рассмотрению масс-спектров нитратов моносахаридов будет посвящено отдельное сообщение.

Влияние ONO_2 -групп на химические сдвиги сигналов атомов углерода в спектрах ^{13}C -ЯМР производных метил- α -D-глюкопиранозида

Переход	Эффекты, м. д.		
	α	β	γ
(I) → (II)	+10,4(2)	-3,1(1); -2,9(3)	+1,5(4)
(III) → (VI)	+8,0(2)	-3,7(1); -5,4(3)	+0,3(4)
(IX) → (X)	+7,1(2)	-3,6(1); -4,7(3)	-0,3(4)
(XI) → (XII)	+8,6(2)	-2,2(1); -3,6(3)	-0,1(4)
(XIII) → (XIV)	+7,2(2)	-2,3(1); -5,0(3)	0(4)
(I) → (III)	+12,5(3)	-1,8(2); -2,4(4)	+0,3(1); +0,7(5)
(II) → (VI)	+10,0(3)	-4,2(2); -3,6(4)	-0,3(1); +0,2(5)
(IV) → (VII)	+10,1(3)	-3,2(2); -4,5(4)	-0,4(1); -0,1(5)
(VIII) → (IX)	+9,9(3)	-2,6(2); -4,2(4)	-0,3(1); +0,3(5)
(XI) → (XIII)	+10,7(3)	-3,2(2); -3,7(4)	+0,1(1); +0,2(5)
(XII) → (XIV)	+9,3(3)	-4,6(2); -3,6(4)	0(1); +0,3(5)
(I) → (IV)	+10,5(4)	-2,0(3); -3,0(5)	+1,4(2); +0,1(6)
(V) → (VIII)	+9,2(4)	-3,0(3); -3,6(5)	+0,3(2); -1,6(6)
(III) → (VII)	+8,4(4)	-4,4(3); -3,8(5)	0(2); -1,05(6)
(I) → (V)	+11,8(6)	-3,0(5)	+0,7(4)
(IV) → (VIII)	+10,1(6)	-3,6(5)	-0,6(4)
(VII) → (IX)	+10,35(6)	-3,2(5)	-0,3(4)

Примечание. В скобках приведен номер углеродного атома, для сигнала которого наблюдается данный эффект.

1. Замена протона гидроксильной группы на NO_2 -группу вызывает смещение сигнала α -углеродного атома в низкое поле (так называемый α -эффект заместителя [1]). Величина изменения химического сдвига, по данным спектров соединений (II) — (X), зависит от наличия или отсутствия нитратных групп при соседних атомах углерода: если при соседнем атоме углерода нет нитратной группы, α -эффекты лежат в интервале 9,2—12,5 м.д.; если же соседний атом углерода несет нитратную группу, α -эффект систематически меньше по абсолютной величине и находится в интервале 8,4—10,1 м.д. На величину α -эффекта, по-видимому, влияет также конформационная подвижность молекул: так, в спектрах 4,6-этиленовых производных (XII) — (XIV) с более жестко закрепленной конформацией α -эффекты меньше (8,6—10,7 м.д.) и дополнительно снижаются до 7,2—9,3 м.д. при наличии соседней нитратной группы.

2. Замена протона гидроксильной группы на NO_2 -группу вызывает смещение сигналов соседних атомов углерода в высокое поле (так называемые β -эффекты заместителя [1]). Величина β -эффекта зависит от наличия или отсутствия нитратной группы при атоме углерода, на котором наблюдается β -эффект: при отсутствии нитратной группы β -эффекты лежат в интервале 1,8—3,7 м.д., тогда как для углеродных атомов, несущих нитратную группу, β -эффект примерно вдвое больше по абсолютной величине (4,2—5,4 м.д.). Отсюда становится понятным различие в величинах α -эффектов для углеродных атомов, имеющих по соседству другой углеродный атом с нитратной группой и не имеющих такового (см. выше).

3. Смещения сигналов γ -углеродных атомов при замене протона гидроксильной группы на NO_2 -группу нерегулярны по величине и направлению. Наибольшие по абсолютной величине γ -эффекты наблюдаются при введении нитратной группы к C-4 (+1,4 м.д. на C-2 при переходе от соединения (I) к соединению (IV) и -1,6 м.д. на C-6 при переходе от соединения (V) к соединению (VIII)); следует отметить также отличия в положениях сигналов C-4 и C-6 в 4,6-динитрате (VIII) по сравнению с соответствующими мононитратами (IV) и (V) (табл. 1). Более дальние эффекты также нерегулярны по величине и направлению, но иногда могут достигать 1,2 м.д. по абсолютной величине (сигнал ацетального углеродного атома «C-7» при переходе (XI) → (XII), табл. 1).

Большие величины α -эффектов в случае нитратов нельзя объяснить только высокой электроотрицательностью ONO_2 -группы. Широкий диапа-

вои изменений α -эффектов сам по себе говорит о необходимости учитывать иные факторы, например влияние флуктуирующих полей диполей (ср. [7, 8]), создаваемых нитратными группами. Высокочастотное смещение сигналов β -углеродных атомов в нитратах находит частичное объяснение с точки зрения γ -гош-взаимодействий при замене протона гидроксильной группы на объемную группу NO_2 (подобное смещение сигналов β -углеродных атомов наблюдается и при метилировании [1]). Однако β -эффекты метиловых эфиров в отличие от β -эффектов нитратов не зависят от наличия метильного заместителя при β -углеродном атоме [9, 10]. Кроме того, β -эффекты метилирования чувствительны к взаимной ориентации заместителей при α - и β -углеродных атомах [1, 11–13]; наоборот, β -эффекты в нитратах, по-видимому, не зависят от этого фактора, поскольку при введении нитратной группы к С-2 β -эффект на С-1, несущем аксиальный заместитель, лежит в том же интервале величин, что и для атомов углерода с экваториальными гидроксильными группами. Отсюда следует, что характер β -эффектов в нитратах трудно объяснить с точки зрения только стерических взаимодействий и индуктивного влияния заместителя. Вероятно, полезные дополнительные сведения о спектрах ^{13}C -ЯМР этих соединений можно получить, если исследовать более широкий набор нитратов, различающихся стереохимией исходных моносахаридов. Однако уже сейчас, располагая данными табл. 1 и 2 и учитывая перечисленные выше характерные особенности спектров ^{13}C -ЯМР исследованных нитратов, можно использовать спектроскопию ^{13}C -ЯМР при определении положения нитратных групп в других представителях этого класса соединений.

Экспериментальная часть

Спектры ПМР и ^{13}C -ЯМР снимали на спектрометре Bruker WM-250 с рабочей частотой по углероду 62,89 МГц. В качестве растворителя использовали ацетон- d_6 или смесь ацетон- d_6 — D_2O в соотношении 2 : 1. Химические сдвиги даны в δ -шкале; внутренний стандарт — гексаметилдисилоксан (1,9 м.д.) или ацетон- d_6 (29,8 м.д.). Масс-спектры снимали на масс-спектрометре Varian MAT CN-6 с прямым вводом образца. Оптическое вращение измеряли на автоматическом поляриметре Perkin-Elmer 141.

ТСХ проводили на пластинках с незакрепленным слоем силикагеля марки L 5/40 мкм (ЧССР) в системах растворителей хлороформ — ацетон, 9 : 1 (А), бензол — метилэтилкетон, 4 : 1 (Б), метилэтилкетон (В). Вещества обнаруживали концентрированной серной кислотой при нагревании. Препаративную хроматографию проводили на колонках с силикагелем марки L 40/100 мкм (ЧССР). Растворы упаривали в вакууме при 35–40° С.

Метил-4,6-О-этилиден- α -D-глюкопиранозид (XI) получали по методу [14], т. пл. 75–76° С (из эфира), $[\alpha]_D^{20} +107^\circ$ (c 0,5; H_2O); лит. данные [15]: т. пл. 76–77° С, $[\alpha]_D^{19} +109,1^\circ$ (c 0,48; H_2O). ПМР-спектр: Н-1 (4,68, д, 1Н, $J_{1,2}$ 3,7); Н-2 (3,48, дд, 1Н, $J_{2,3}$ 9,1); Н-3 (4,72, т, 1Н, $J_{3,4}$ 9,1); Н-4 (3,20, т, 1Н, $J_{4,5}$ 9,1); Н-5 (4,00, м, 1Н); Н-6, Н-6' (м с центром 3,50, 2Н); Н-7 (4,71, к, 1Н, $J_{7,\text{СН}_3}$ 5,1); СН_3 (1,24, д, 3Н); ОСН_3 (3,36, с, 3Н). Масс-спектр ацетата соединения (XI), m/z : 303 ($M-1$), 289 ($M-15$), 273 ($M-31$).

2,3-Динитрат метил-4,6-О-этилиден- α -D-глюкопиранозид (XIV) получали по методу [15], т. пл. 95–96° С (из этанола), $[\alpha]_D^{20} +87,1^\circ$ (c 1,0; MeOH); лит. данные [15]: т. пл. 96–97° С, $[\alpha]_D^{20} +139,5^\circ$ (c 2,96; СНCl_3). Масс-спектр, m/z : 309 ($M-1$), 295 ($M-15$), 279 ($M-31$). ПМР-спектр: Н-1 (5,25, д, 1Н, $J_{1,2}$ 3,6); Н-2 (5,36, дд, 1Н, $J_{2,3}$ 10,2); Н-3 (5,56, т, 1Н, $J_{3,4}$ 10,2); Н-4, Н-5 (м с центром 3,82, 2Н); Н-6 (4,16, м, 1Н, $J_{5,6}$ 4,5, $J_{6,6'}$ 10,3); Н-6' (3,62, м, 1Н); Н-7 (4,83, к, 1Н, $J_{7,\text{СН}_3}$ 5,1); СН_3 (1,26, д, 3Н); ОСН_3 (3,47, с, 3Н).

2-Нитрат (XII) и 3-нитрат (XIII) метил-4,6-О-этилиден- α -D-глюкопиранозид. К раствору 1,5 г динитрата (XIV) в 27 мл этанола приливали рас-

твор 0,3 г КОН в 9 мл воды и кипятили с обратным холодильником в течение 24 ч. Смесь упаривали, сироп растворяли в 50 мл CHCl_3 , дважды промывали водой и упаривали досуха. Остаток хроматографировали на силикагеле (элюция градиентная, бензол — метилэтилкетон), получали 0,2 г (13%) исходного соединения (XIV), R_f 0,73 (А), и 0,56 г (45%) соединения (XIII), R_f 0,67 (А), 0,52 (Б), т. пл. 179–180,5° С, $[\alpha]_D^{20} +149,6^\circ$ (с 2,0; CHCl_3); по лит. данным [15]: т. пл. 172–173° С, $[\alpha]_D^{20} +150,3^\circ$ (с 0,45; CHCl_3). Масс-спектр, m/z : 264 ($M-1$), 250 ($M-15$), 234 ($M-31$). ПМР-спектр: Н-1 (4,81, д, 1Н, $J_{1,2}$ 3,8); Н-2 (3,77, дд, 1Н, $J_{2,3}$ 9,8); Н-3 (5,40, т, 1Н, $J_{3,4}$ 9,8); Н-4 (3,56, дд, 1Н, $J_{4,5}$ 11,0); Н-5 (3,75, дд, 1Н, $J_{5,6}$ 4,5); Н-6 (4,10, дд, 1Н, $J_{6,6'}$ 9,5); Н-6' (3,50, дд, 1Н, $J_{5,6'}$ 8,3); Н-7 (4,77, к, 1Н, J_{7,CH_3} 5,0); CH_3 (1,23, д, 3Н); OCH_3 (3,44, с, 3Н).

При дальнейшей элюции получали 0,11 г (9%) соединения (XII), R_f 0,44 (Б), т. пл. 132,5–134° С (из этанола), $[\alpha]_D^{20} +127,7^\circ$ (с 1,0; ацетон); по лит. данным [16]: т. пл. 133° С, $[\alpha]_D^{17,5} +147^\circ$ (с 1,1; CHCl_3). Масс-спектр, m/z : 264 ($M-1$), 250 ($M-15$), 234 ($M-31$). ПМР-спектр: Н-1, Н-2 (м с центром 5,05, 2Н); Н-3 (3,97, т, 1Н, $J_{2,3}$ 9,4, $J_{3,4}$ 9,4); Н-4, Н-5, Н-6' (м с центром 3,52; 3Н); Н-6 (4,07, дд, 1Н); Н-7 (4,78, к, 1Н, J_{7,CH_3} 5,0); CH_3 (1,26, д, 3Н); OCH_3 (3,40, с, 3Н).

3-Нитрат метил- α -D-глюкопиранозида (III). К раствору 0,63 г 4,6-этиленового производного (XIII) в 5,2 мл ацетона приливали 2,6 мл воды и 0,14 мл конц. H_2SO_4 и кипятили с обратным холодильником в течение 4,5 ч. Раствор охлаждали, нейтрализовали BaCO_3 , осадок отфильтровывали и раствор упаривали досуха. Остаток хроматографировали на силикагеле (элюция градиентная, хлороформ — метилэтилкетон), получали 0,40 г (70%) соединения (III), R_f 0,74 (В), т. пл. 139–143° С (из этанола), $[\alpha]_D^{20} +175,5^\circ$ (с 1,0; ацетон). Найдено, %: С 35,62; Н 5,68; N 5,69. $\text{C}_7\text{H}_{13}\text{NO}_8$. Вычислено, %: С 35,15; Н 5,44; N 5,86. ПМР-спектр: Н-1 (4,79, д, 1Н, $J_{1,2}$ 3,6); Н-2 (3,67, дд, 1Н, $J_{2,3}$ 9,9); Н-3 (5,41, дд, 1Н, $J_{3,4}$ 8,5); Н-4 (3,65, т, 1Н, $J_{4,5}$ 8,5); Н-5 (3,70, дд, 1Н, $J_{5,6}$ 2,0; $J_{5,6'}$ 4,0); Н-6 (3,84, дд, 1Н, $J_{6,6'}$ 11,8); Н-6' (3,76, дд, 1Н); OCH_3 (3,43, с, 3Н). Масс-спектр ацетата соединения (III), m/z : 334 ($M-31$), 292 ($M-\text{CH}_2\text{OAc}$).

2-Нитрат метил- α -D-глюкопиранозида (II). Кислотный гидролиз 0,08 г соединения (XII) проводили как описано выше для 3-нитрата (XIII), получали 0,05 г (68%) соединения (II), R_f 0,65 (В), сироп, $[\alpha]_D^{20} +101,7^\circ$ (с 1,2; ацетон). ПМР-спектр: Н-1 (5,01, д, 1Н, $J_{1,2}$ 3,6); Н-2 (4,94, дд, 1Н, $J_{2,3}$ 10,0); Н-3 (3,88, дд, 1Н, $J_{3,4}$ 6,9); Н-4 (3,55, т, 1Н, $J_{4,5}$ 6,9); Н-5, Н-6, Н-6' (3,70–3,82, м, 3Н); OCH_3 (3,49, с, 3Н). Масс-спектр ацетата соединения (II), m/z : 334 ($M-31$), 292 ($M-\text{CH}_2\text{OAc}$).

4-Нитрат метил- α -D-глюкопиранозида (IV). а) К раствору 1,5 г метил-2,3,6-три-О-бензоил- α -D-глюкопиранозида, полученного по методу [17], в 24 мл абс. CHCl_3 при 0° С приливали смесь 18 мл абс. CHCl_3 и 18 мл 100% HNO_3 , также охлажденную до 0° С, перемешивали при этой температуре 15 мин и выливали в 1 л воды со льдом. Хлороформный слой отделяли, промывали насыщенным водным раствором NaHCO_3 , сушили MgSO_4 и упаривали досуха. К остатку приливали 40 мл абс. метанола, прибавляли 2 капли 2 н. раствора MeONa в метаноле, встряхивали до растворения и выдерживали 30 мин при 20° С. Раствор нейтрализовали катионитом КУ-2 в H^+ -форме, фильтровали и упаривали досуха. Остаток экстрагировали эфиром для удаления метиловых эфиров нитробензойных кислот и хроматографировали на силикагеле (элюция градиентная, хлороформ — метилэтилкетон), получали 0,5 г (70%) соединения (IV), R_f 0,66 (В), т. пл. 119,5–121° С (из хлороформа), $[\alpha]_D^{20} +183,7^\circ$ (с 1,0; ацетон).

б) К раствору 5,7 г метил-4,6-О-этилиден-2,3-ди-О-ацетил- α -D-глюкопиранозида (ацетат соединения (XI)), полученного по методу [14], в 400 мл уксусного ангидрида приливали 0,1 мл конц. H_2SO_4 , перемешивали 15 мин при 20° С и выливали в 500 мл ледяной воды, содержащей небольшое количество AsONa . Смесь экстрагировали хлороформом, экстракт промывали водой и упаривали досуха, получали 7,25 г (99%) метил-2,3,6-три-О-аце-

тил-4-О-(1-ацетоксиэтил)- α -D-глюкопиранозида (XV), сироп, $[\alpha]_D^{20} +113,6^\circ$ (с 1,0; ацетон). К раствору 2 г производного (XV) в 10 мл абс. CHCl_3 при 0°C приливали смесь 10 мл абс. CHCl_3 и 10 мл 100% HNO_3 , охлажденную до 0°C , и перемешивали при этой температуре 15 мин. Дальнейшую обработку, дезацилирование и очистку проводили как в методике «а». Получали 0,8 г (66%) соединения (IV), R_f 0,66 (B), т. пл. $124,5-123^\circ\text{C}$ (из хлороформа), $[\alpha]_D^{20} +183,0^\circ$ (с 1,0; ацетон). Смесь образцов (IVa) и (IVб) не дает депрессии температуры плавления. Найдено, %: С 34,90; Н 5,53; N 5,74. $\text{C}_7\text{H}_{13}\text{NO}_8$. Вычислено, %: С 35,15; Н 5,44; N 5,86. ПМР-спектр: Н-1 (4,75, д, 1Н, $J_{1,2}$ 3,7); Н-2 (3,61, дд, 1Н, $J_{2,3}$ 9,6); Н-3 (3,92, т, 1Н, $J_{3,4}$ 9,6); Н-4 (5,21, т, 1Н, $J_{4,5}$ 9,6); Н-5, Н-6, Н-6' (м с центром 3,70, 3Н); OCH_3 (3,40, с, 3Н). Масс-спектр ацетата соединения (IV), m/z : 334 (M-31), 306 (M-59), 292 (M- CH_2OAc).

6-Нитрат метил- α -D-глюкопиранозида (V). К раствору 2,0 г метил-2,3,4-три-О-ацетил-6-О-тритил- α -D-глюкопиранозида, полученного по методу [18], в 20 мл абс. CHCl_3 при 0°C приливали смесь 20 мл абс. CHCl_3 и 20 мл 100% HNO_3 , охлажденную до 0°C , перемешивали при этой температуре 10 мин и обрабатывали как при получении соединения (IV). Вещество перекристаллизовывали из эфира, получали 0,7 г (53%) 6-нитрата метил-2,3,4-три-О-ацетил- α -D-глюкопиранозида, т. пл. $110-112^\circ\text{C}$, $[\alpha]_D^{20} +122,2^\circ$ (с 0,9; CHCl_3); по лит. данным [19]: т. пл. $112-113^\circ\text{C}$, $[\alpha]_D +132^\circ$ (с 1,1; CHCl_3). Масс-спектр, m/z : 334 (M-15), 305 (M-60), 289 (M- CH_2ONO_2).

К суспензии 0,5 г ацетата соединения (V) в 50 мл абс. метанола прибавляли 2 капли 2 н. раствора MeONa в метаноле и обрабатывали как описано выше. Получали 0,3 г (92%) соединения (V), R_f 0,46 (B), т. пл. $105-106^\circ\text{C}$ (из этанола), $[\alpha]_D^{20} +87,1^\circ$ (с 1,0; MeOH). Найдено, %: С 35,87; Н 5,50; N 5,56. $\text{C}_7\text{H}_{13}\text{NO}_8$. Вычислено, %: С 35,15; Н 5,41; N 5,86. ПМР-спектр: Н-1 (4,69, д, 1Н, $J_{1,2}$ 3,7); Н-2 (3,49, дд, 1Н, $J_{2,3}$ 9,7); Н-3 (3,71, т, 1Н, $J_{3,4}$ 9,7); Н-4 (3,40, дд, 1Н, $J_{4,5}$ 9,0); Н-5 (3,82, ддд, 1Н, $J_{5,6}$ 6,6; $J_{5,6'}$ 2,2); Н-6 (4,66, дд, 1Н, $J_{6,6'}$ 12,0); Н-6' (4,86, дд, 1Н); OCH_3 (3,33, с, 3Н).

2,3-Динитрат метил- α -D-глюкопиранозида (VI). 2,5 г соединения (XIV) гидролизovali как при получении нитрата (III). После хроматографии на силикагеле (элюция градиентная, хлороформ-ацетон) получали 1,3 г (57%) соединения (VI), R_f 0,10 (A), сироп, $[\alpha]_D^{20} +112,8^\circ$ (с 3,2; MeOH).

ПМР-спектр: Н-1, Н-2 (5,17, АВ-часть АВХ-спектра, 2Н, $J_{1,2}$ 3,4; $J_{2,3}$ 10,3); Н-3 (5,52, т, 1Н, $J_{3,4}$ 10,3); Н-4, Н-6, Н-6' (м с центром 3,88; 3Н); Н-5 (3,76, ддд, 1Н, $J_{4,5}$ 9,8; $J_{5,6}$ 4,7; $J_{5,6'}$ 2,5); OCH_3 (3,44, с, 3Н).

Масс-спектр ацетата соединения (VI), m/z : 337 (M-1), 295 (M- CH_2OAc).

3,4-Динитрат метил- α -D-глюкопиранозида (VII) получали по методу [20], т. пл. $139-140,5^\circ\text{C}$ (из этанола), $[\alpha]_D^{20} +208^\circ$ (с 0,85; MeOH), $+192,5^\circ$ (с 1,0; ацетон); лит. данные [20]: т. пл. $132-134^\circ\text{C}$, $[\alpha]_D^{20} +183\pm 4^\circ$ (с 0,85; MeOH). ПМР-спектр: Н-1 (4,88, д, 1Н, $J_{1,2}$ 3,5); Н-2 (3,93, дд, 1Н, $J_{2,3}$ 9,4); Н-3 (5,57, т, 1Н, $J_{3,4}$ 9,4); Н-4 (5,45, т, 1Н, $J_{4,5}$ 9,4); Н-5 (3,95, ддд, 1Н, $J_{5,6}$ 3,8; $J_{5,6'}$ 3,0); Н-6 (3,74, дд, 1Н, $J_{6,6'}$ 12,0); Н-6' (3,80, дд, 1Н); OCH_3 (3,46, с, 3Н).

Масс-спектр ацетата соединения (VII), m/z : 337 (M-31), 295 (M- CH_2OAc).

4,6-Динитрат метил- α -D-глюкопиранозида (VIII). 2 г метил-2,3-ди-О-бензоил- α -D-глюкопиранозида, полученного по методу [21], обрабатывали HNO_3 и дебензоилировали, как описано для (IVa). Получали 0,83 г (69%) соединения (VIII), т. пл. $66-67^\circ\text{C}$ (из метанола-гексана), $[\alpha]_D^{20} +123,5^\circ$ (с 1,1; MeOH). Найдено, %: С 30,00; Н 4,37; N 9,80. $\text{C}_7\text{H}_{12}\text{N}_2\text{O}_{10}$. Вычислено, %: С 29,58; Н 4,23; N 9,86. ПМР-спектр: Н-1 (4,71, д, 1Н, $J_{1,2}$ 3,8); Н-2 (3,57, дд, 1Н, $J_{2,3}$ 9,6); Н-3 (3,86, т, 1Н, $J_{3,4}$ 9,6); Н-4 (5,07, дд, 1Н, $J_{4,5}$ 10,5); Н-5 (4,01, ддд, 1Н, $J_{5,6}$ 5,1; $J_{5,6'}$ 3,1); Н-6 (4,70, дд, 1Н, $J_{6,6'}$ 12,3); Н-6' (4,78, дд, 1Н); OCH_3 (3,35, с, 3Н).

Масс-спектр ацетата соединения (VIII), m/z : 337 ($M-31$), 309 ($M-59$), 292 ($M-CH_2ONO_2$).

3,4,6-Тринитрат метил- α -D-глюкопиранозида (IX). К раствору 2,21 г соединения (XI) в 20 мл абс. пиридина при -30°C прибавляли по каплям при интенсивном перемешивании 1,5 мл хлористого бензоила. В течение 1 ч температуру повышали до 20°C и перемешивали еще 2 ч. Реакционную смесь выливали в воду, экстрагировали хлороформом, экстракт промывали водой и упаривали досуха. Остаток хроматографировали на силикагеле (элюция градиентная, хлороформ — ацетон), получали 1,8 г (55,2%) метил-2-O-бензоил-4,6-O-этилиден- α -D-глюкопиранозида (сироп, индивидуальный по ТСХ и ГЖХ), который обрабатывали HNO_3 и дезацилировали, как описано для соединения (IVa); получали 0,79 г (53%) соединения (IX), т. пл. $109,5-110,5^\circ\text{C}$ (из этанола), $[\alpha]_D^{20} +174,2^\circ$ (c 1,0; $CHCl_3$). Масс-спектр, m/z : 298 ($M-31$), 266 ($M-HNO_3$).

ПМР-спектр: Н-1 (4,88, д, 1Н, $J_{1,2}$ 3,7); Н-2 (3,97, дд, 1Н, $J_{2,3}$ 9,8); Н-3 (5,55, т, 1Н, $J_{3,4}$ 9,8); Н-4 (5,37, т, 1Н, $J_{4,5}$ 9,8); Н-5 (4,27, ддд, 1Н, $J_{5,6}$ 5,0; $J_{5,6'}$ 3,1); Н-6 (4,80, дд, 1Н, $J_{6,6'}$ 12,5); Н-6' (4,87, дд, 1Н); OCH_3 (3,37, с, 3Н).

Масс-спектр ацетата соединения (IX), m/z : 340 ($M-31$), 309 ($M-62$), 269 ($M-CH_2ONO_2$).

Тетранитрат метил- α -D-глюкопиранозида (X) получали по методу [22]. Масс-спектр, m/z : 343 ($M-31$), 279, 268, 251. ПМР-спектр: Н-1 (5,33, д, 1Н, $J_{1,2}$ 3,2); Н-2, Н-3, Н-4 (м с центром 5,73; 3Н); Н-5 (4,42, ддд, 1Н, $J_{4,5}$ 10,0; $J_{5,6}$ 4,8; $J_{5,6'}$ 3,1); Н-6 (4,89, дд, 1Н, $J_{6,6'}$ 12,6); Н-6' (4,98, дд, 1Н); OCH_3 (3,52, с, 3Н).

ЛИТЕРАТУРА

1. Шашков А. С., Чижов О. С. Биоорган. химия, 1976, т. 2, № 4, с. 437-497.
2. Wu T. K. Amer. Chem. Soc. Polym. Prepr., 1979, v. 20, № 2, p. 409-412.
3. Wu T. K. Macromolecules, 1980, v. 13, № 1, p. 74-79.
4. Панов В. П., Спичак В. Д., Дубина В. П. Высокомолекул. соединения, 1981, т. А23, № 2, с. 412-421.
5. Honeyman J., Morgan J. W. W. Adv. in Carbohydr. Chem., 1957, v. 12, p. 117-135.
6. Miles F. D. Cellulose Nitrate. N. Y.: Interscience, 1955.
7. Maciel G. E. In: Topics in Carbon-13 NMR Spectroscopy / Ed. Levy G. C., 1974, v. 1, p. 53-77.
8. Feeney J., Sutcliffe L. H., Walker S. M. Molec. Phys., 1966, v. 11, p. 117-128.
9. Shashkov A. S., Sviridov A. F., Chizhov O. S., Kovač P. Carbohydr. Res., 1978, v. 62, № 1, p. 11-17.
10. Шашков А. С., Евстигнеев А. Ю., Деревицкая В. А. Биоорган. химия, 1978, т. 4, № 11, с. 1495-1506.
11. Гуллыев Н., Шмырина А. Я., Свиридов А. Ф., Шашков А. С., Чижов О. С. Биоорган. химия, 1977, т. 3, № 1, с. 50-54.
12. Шашков А. С., Усов А. П., Яроцкий С. В., Рабовский А. Б. Биоорган. химия, 1978, т. 4, № 11, с. 1489-1494.
13. Деревицкая В. А., Шашков А. С., Новикова О. С., Евстигнеев А. Ю. Биоорган. химия, 1981, т. 7, № 3, с. 410-421.
14. Honeyman J., Morgan J. W. W. J. Chem. Soc., 1955, № 11, p. 3660-3674.
15. Ansell E. G., Honeyman J. J. Chem. Soc., 1952, № 7, p. 2778-2789.
16. Ennor K. S., Honeyman J. J. Chem. Soc., 1958, № 7, p. 2586-2594.
17. Bell D. J. J. Chem. Soc., 1934, № 8, p. 1177-1179.
18. Haworth W. N., Owen L. N., Smith F. J. Chem. Soc., 1941, № 2, p. 88-102.
19. Gladding E. K., Purves C. B. J. Amer. Chem. Soc., 1944, v. 66, p. 153-154.
20. Reeves R. E. J. Amer. Chem. Soc., 1948, v. 70, p. 259-260.
21. Mathers D. S., Robertson G. J. J. Chem. Soc., 1933, № 8, p. 1076-1081.
22. Brissaud L. Mém. services chim. état., 1943, v. 30, p. 120-132; C. A., 1947; v. 41, p. 715-717.

Поступила в редакцию 26.I.1983

SYNTHESIS AND ^{13}C NMR SPECTRA OF METHYL α -D-GLUCOPYRANOSIDE NITRATES

FIRGANG S. I., SHASHKOV A. S., USOV A. I.
N. D. Zelinsky Institute of Organic Chemistry, Academy of Sciences
of the USSR, Moscow

^{13}C NMR spectra of nine methyl α -D-glucopyranoside nitrates and three methyl 4,6-O-ethylidene- α -D-glucopyranoside nitrates, differing in degree of substitution and/or position of nitrate groups, were obtained and interpreted. The changes in the chemical shifts of carbon resonances as the result of nitration of different hydroxyl groups of the monosaccharide residue were determined. ^{13}C NMR spectroscopy was shown to be useful and reliable tool for structure elucidation of sugar nitrates.