

Доказательство строения
3. АМИНО-3-ДЕЗОКСИ-6-O-ТРИТИЛЦЕЛЛЮЗЫ
МЕТОДОМ ХРОМАТОГРАФИИ НА БУМАГЕ

**P. Г. Ерылова, С. Н. Рядовская, Ш. Каримова,
O. П. Голова**

Ранее нами сообщалось о синтезе 3-амино-3-дезокси-6-O-тритилцеллюзы по схеме реакций: целлюзоза → 6-O-тритилцеллюзоза → 2,3-диальдегид-6-O-тритилцеллюзоза → 3-n-толилазо-3-дезокси-6-O-тритилцеллюзоза → 3-амино-3-дезокси-6-O-тритилцеллюзоза [1].

На основе данных, сообщенных о 4,6-бензилиден- α -D-метилглюкозиде [2], было предположено, что элементарные звенья полисахарида, полученного по указанной схеме реакций, являются главным образом остатками 3-амино-3-дезокси-6-O-тритил-D-глюкозы.

Так как синтез состоит в размыкании пиранового цикла мономерных звеньев целлюзозы с последующим его замыканием и одновременным введением азотсодержащей и гидроксильной группы, т. е. с образованием двух новых асимметрических атомов углерода, то нельзя исключить присутствие элементарных звеньев с амино-группой у второго углеродного атома, а также манно-, алло- и альтроконфигурацию вновь образующихся пирановых циклов.

Исчерпывающее строение полисахарида можно доказать только последовательным применением ряда методов.

На первом этапе изучения строения полученного полисахарида мы считали необходимым показать методом хроматографии на бумаге идентичность продуктов гидролиза изучаемой 3-амино-3-дезокси-6-O-тритилцеллюзозы и 3-амино-3-дезокси-4,6-бензилиден- α -D-метилглюкозида по главному продукту — 3-амино-3-дезокси-D-глюкозе.

Для хроматографического разделения продуктов гидролиза использовали три системы растворителей: система I — бутанол, этанол, вода

Таблица 1

R_f веществ, обнаруживаемых нингидрином в свидетелях и исследуемых образцах 3-амино-3-дезокси-6-O-тритилцеллюзозы (в системе I)

Обнаруженные вещества	Исследованные продукты полного гидролиза								
	3-амино-3-дезокси-4,6-бензилиден- α -D-метилглюкозида (№ 1)	канамицина	3-амино-3-дезокси-6-O-тритилцеллюзозы различной степени замещения					№ 2 + № 3	№ 3 — № 1
			0,5 (№ 2)	0,7	0,8	1,0	1,0 (№ 3)		
3-Амино-3-дезокси-D-глюкоза-3-амино-3-дезокси- α -D-метилглюкозид	0,31—0,33 0,4	0,30	0,32	0,33	0,31	0,31—0,33	0,33	0,33	0,32—0,33
Неидентифицированные вещества	нет	0,44; 0,23	0,47; 0,39;	0,46	0,26 0,22	0,46	0,23 0,18 0,10	0,39 0,23	0,43; 0,23 0,18

(40 : 19 : 11); система II — бутанол, пиридин, вода, уксусная кислота (6 : 4 : 3 : 1); система III — бутанол, уксусная кислота, вода (4 : 1 : 5). Применили восходящую методику с фигурной хроматограммой; опрыскивающим реагентом был раствор нингидрина.

В качестве свидетеля 3-амино-3-дезокси-D-глюкозы использовали продукты гидролиза 3-амино-3-дезокси-4,6-бензилиден- α -D-метилглюкозида и канамицина, так как 3-амино-3-дезокси-D-глюкоза как индивидуальное соединение до настоящего времени не выделена и не охарактеризована.

3-Амино-3-дезокси-4,6-бензилиден- α -D-метилглюкозид, полученный нами описанным методом [2], имел т. пл. 182—183° (по литературным данным т. пл. 184—186°), содержал 5,15% азота (рассчитано 5,0%), был хроматографически чистым ($R_f = 0,86$ в системе I). Получено его N-ацетильное производное с т. пл. 184—186° (по литературным данным т. пл. 186—188°). При частичном гидролизе 3-амино-3-дезокси-4,6-бензилиден- α -D-метилглюкозида получен хроматографически чистый 3-амино-3-дезокси- α -D-метилглюкозид ($R_f = 0,4$ в системе I) (табл. 1, 2). Продукт полного

Таблица 2

R_f веществ, обнаруживаемых нингидрином в свидетелях и исследуемых образцах
3-амино-3-дезокси-6-O-тритилцеллюлозы (в системах II и III)

Продукты полного гидролиза	Обнаруженные вещества					
	В системе II			В системе III		
	3-амино-3-дезокси-D-глюкоза	3-амино-3-дезокси- α -D-метилглюкозид	неидентифицированные вещества	3-амино-3-дезокси-D-глюкоза	3-амино-3-дезокси- α -D-метилглюкозид	неидентифицированные вещества
3-Амино-3-дезокси-4,6-бензилиден- α -D-метилглюкозида	0,37	0,48	Нет	0,30	0,42—0,45	Нет
Канамицина	0,38	—	0,3 0,24	—	—	0,57; 0,27 0,23
3-Амино-3-дезокси-6-O-тритилцеллюлозы	0,38	—	0,6; 0,5 0,25; 0,2	0,31 0,31	—	0,42; 0,37 0,24, 0,17

гидролиза кроме основной нингидринной полосы, соответствующей 3-амино-3-дезокси-D-глюкозе ($R_f = 0,30—0,33$ в системе I и III и 0,38 в системе II), показывал слабую нингидринную полосу 3-амино-3-дезокси- α -D-метилглюкозида ($R_f = 0,4$ в системе I и III и 0,48 в системе II).

Другой используемый нами свидетель канамицин, как известно, содержит 3-амино-3-дезокси- и 6-амино-6-дезокси-D-глюкозу и может быть легко гидролизован [3]. Одна из двух обнаруженных нами интенсивных нингидринных полос имеет $R_f = 0,30—0,31$ (в системах I и III) и 0,38 (в системе II), которые совпадают со значениями R_f 3-амино-3-дезокси-D-глюкозы в соответствующих системах растворителей, найденными нами в продуктах гидролиза 3-амино-3-дезокси-4,6-бензилиден- α -D-метилглюкозида.

В отработанных на свидетелях условиях проведено хроматографирование продуктов гидролиза ряда образцов 3-амино-3-дезокси-6-O-тритилцеллюлозы параллельно со свидетелями, а также с вспрыскиванием свидетеля. Результаты приведены в табл. 1 и 2 (значения R_f наиболее интенсивных полос подчеркнуты).

Для исследования использовали образцы 3-амино-3-дезокси-6-O-тритилцеллюлозы со степенью замещения по аминогруппе от 0,5 до 1,0.

Продукты гидролиза образцов 3-амино-3-дезокси-6-O-тритилцеллюлозы в наиболее благоприятных условиях хроматографирования обнаруживают по шести полос. Наиболее интенсивной полосой является полоса с $R_f = 0,31—0,33$ в системах I и III или с $R_f = 0,38$ в системе II; исключение составляет лишь один образец, в котором интенсивно проявляются две полосы. Наиболее интенсивная полоса продуктов гидролиза исследованных образцов аминодезоксицеллюлозы совпадает по R_f с найденным для 3-амино-3-дезокси-D-глюкозы в использованных нами в качестве свидетелей продуктах гидролиза 3-амино-3-дезокси-4,6-бензилиден- α -D-метилглюкозида и канамицина. Одновременное нанесение на одну и ту же хроматограмму исследуемого продукта гидролиза и свидетеля не приводит к увеличению числа полос в области $R_f 0,30—0,33$.

Таким образом, в трех системах растворителей продукты гидролиза исследованных образцов аминодезоксицеллюлозы по главной полосе, соот-

ветствующей 3-амино-3-дезокси-D-глюкозе, идентичны с продуктами гидролиза 3-амино-3-дезокси-4,6-бензилиден- α -D-метилглюкозида и канамицина.

Слабые нингидринные полосы, обнаруживаемые выше 3-амино-3-дезокси-D-глюкозы, возможно соответствуют ее стериоизомерам. Так как эти полосы проявляются слабо и только при увеличении количества наносимого на хроматограмму вещества, то, следовательно, пиранозные звенья с конфигурацией, отличной от глюкозной, если и образуются, то лишь в незначительном количестве. Нам кажется, что слабые полосы, обнаруживаемые ниже 3-амино-3-дезокси-D-глюкозы, соответствуют продуктам реверсии, как известно, всегда образующимся при гидролизе целлюлозы.

Вопрос о присутствии 2-амино-2-дезокси-D-глюкопиранозных элементарных звеньев в исследуемой аминодезоксицеллюлозе в данной работе не решен; исследование продолжается.

Экспериментальная часть

Подготовка продуктов гидролиза к хроматографированию.

1. Продукт гидролиза 3-амино-3-дезокси-6-O-тритилцеллюзы.

а. N-ацетилирование 3-амино-3-дезокси-6-O-тритилцеллюлозы проводили по методике, описанной для N-ацетилирования 4,6-бензилиден- α -D-глюкозамина [4].

б. Гидролиз 3-ацетамидо-3-дезокси-6-O-тритилцеллюлозы проводили по методике, описанной для поли-N-ацетил-D-глюкозамина [5].

2. Для приготовления продукта гидролиза 3-амино-3-дезокси-4,6-бензилиден- α -D-метилглюкозида использовали описанные методики N-ацетилирования [2] и гидролиза [6].

3. Гидролиз канамицина проводили по описанной методике [7].

Для хроматографирования использовали ленинградскую бумагу Е. Фигурная хроматограмма имела длину 32 см и ширину 4 см. Вещества наносили либо в виде спиртовых, либо в виде водных 5—10%-ных растворов. Опрыскивающий раствор нингидрина готовили по следующей методике: 0,6 г нингидрина растворяли в 22,5 мл метилцеллозольва (т. кип. 105—110°), свежеперегнанного над $FeCl_2$ и $NaOH$; добавляли 7,5 мл ацетатного буфера с $pH = 5,4—5,5$ и хлористое олово.

Выводы

Исследовано строение синтезированной по новому методу 3-амино-3-дезокси-6-O-тритилцеллюлозы методом хроматографии на бумаге со свидетелем.

Показана идентичность по главной нингидринной полосе с 3-амино-3-дезокси-D-глюкозой.

Институт высокомолекулярных
соединений АН СССР

Поступила в редакцию
6 X 1967

ЛИТЕРАТУРА

1. Р. Г. Крылова, С. Н. Рядовская, О. П. Голова, Изв. АН СССР, серия химич., 1966, 947.
2. R. D. Guthrie, R. F. Johnson, J. Chem. Soc., 1961, 4166.
3. M. J. Cron, D. L. Evans, F. M. Palermi, D. F. Whitenhead, I. R. Hooper, P. Chu, R. U. Lemieux, J. Amer. Chem. Soc., 80, 4741, 1958.
4. C. Coutsogeorgopoulos, L. Zervas, J. Amer. Chem. Soc., 83, 1885, 1961.
5. F. Michel, D. M. Mempel, Makromolek. Chem., 48, 24, 1961.
6. R. L. Whistler, Methods in Carbohydrate Chemistry, Acad. Press, N. Y., London, v. I, 1960, p. 214.
7. M. J. Cron, O. B. Fardig, D. L. Johnson, H. Schmitz, D. E. Whitenhead, I. R. Hooper, R. U. Lemieux, J. Amer. Chem. Soc., 80, 2342, 1958.