

ЛИТЕРАТУРА

1. T. Tsuda, T. Nomura, Y. Yamashita, Makromolek. Chem., 86, 301, 1965.
2. Ch. Aoki, T. Otsu, M. Imoto, Kagyo Kagaku Zasshi, 67, 1958, 1964.
3. T. R. Mayo, F. M. Lewis, J. Amer. Chem. Soc., 66, 1594, 1944.
4. Y. Yamashita, T. Tsuda, M. Okada, Sh. Iwatsuki, J. Polymer Sci., 4, A-1, 2121, 1966.
5. А. А. Дургарян, Р. М. Бегиняи, Высокомолек. соед., 6, 362, 1964.
6. А. А. Дургарян, Р. М. Бегиняи, Высокомолек. соед., 8, 1326, 1966.
7. А. А. Дургарян, Р. А. Аракелян, Высокомолек. соед., А9, 114, 1967.
8. А. А. Дургарян, Высокомолек. соед., 8, 226, 1966.
9. А. А. Дургарян, Высокомолек. соед., А9, 2335, 1967.
10. A. Ishikaki, T. Shimo, Y. Nachihami, Makromolek. Chem., 79, 170, 1964.

УДК 541:64:664.2

СИНТЕЗ 3-АМИНО-3-ДЕЗОКСИ-6-O-ТРИТИЛАМИЛОЗЫ

Р. Г. Крылова, С. Н. Рядовская, О. П. Голова

Для химии ряда полисахаридов представляет существенный интерес изучить возможность осуществления и закономерности новой реакции конденсации 2,3-диальдегидуглеводов с арилгидразинами, которая может быть осуществлена только в случае блокировки первичной гидроксильной группы, как показано Гатри и Джонсоном на моносахариде 4,6-бензилиден-*a*-D-метилглюкозиде [1] и нами на полисахариде 6-O-тритилцеллюзополисахариде [2].

Для выявления роли в данной реакции конформации элементарного звена полисахарида, типа глюкозидных связей между элементарными звеньями после осуществления ее на целлюлозе было интересно осуществить данный синтез на амилозе, полисахариде, наиболее важном и распространенному в природе наряду с целлюлозой.

Недавно в литературе появилось сообщение Вольфрома с сотр. о том, что при попытке осуществить реакцию Гатри на амилозе им не удалось получить продукта, дающего нингидринную реакцию [3]. Данное авторами объяснение неудачи, заключающееся в полимерной природе продукта, не могло удовлетворить нас, так как нами, как уже указывалось, осуществлена данная реакция на целлюлозе.

Для проведения синтеза на амилозе первичную гидроксильную группу блокировали тритиловой защитой, как и в случае целлюлозы. Полученная 6-O-тритиламилоза содержала 60,1% тритильных групп, что соответствовало $\gamma = 90$.

Окисление гликолевых группировок в 6-O-тритиламилозе осуществили с помощью тетраацетата свинца в растворе в диоксане. Побочные процессы взаимодействия окислителя с органическим растворителем устранили добавкой уксусной кислоты [4]. Продукт окисления был охарактеризован поглощением 0,76 молей тетраацетата свинца на моль элементарного звена 6-O-тритиламилозы.

Конденсирование с *n*-толилгидразином было проведено в условиях, описанных нами ранее [2]. Продукт конденсации содержал 4,55% азота; рассчитанное содержание азота в соответствии с количеством окисленных элементарных звеньев 4,71%. Данные анализа соответствуют составу $C_6H_7O_2(OH)_{1,34}(N_2C_7H_7)_{0,76}(OTr)_{0,9}$.

Продукт конденсации восстанавливали в условиях, разработанных нами ранее для 6-O-тритилцеллюлозы [2]. Наблюдалось характерное обесцвечивание раствора. Продукт восстановления охарактеризован нингидринной реакцией и содержанием азота. Найденное содержание азота (2,98%) соответствовало рассчитанному, исходя из состава $C_6H_7O_2(OH)_{1,34}(NH_2)_{0,76}(OTr)_{0,9}$.

Экспериментальная часть

Подготовка амилозы. Амилозу, полученную в НИИКрахмала и крахмалопродуктов в виде комплекса с амиловым спиртом, отфуговывали от амилового спирта, многократно промывали метанолом и эфиром до получения рассыпающегося осадка, который сушили при остаточном давлении $1 \cdot 10^{-2}$ мм и сохраняли в вакууме.

Тритирирование амилозы. 0,0615 молей амилозы растворяли в 100 мл сухого пиридина, добавляли 0,186 молей трифенилхлорметана, и реакционную смесь нагревали 2,5 часа при 100° в сушильном шкафу, время от времени встряхивая реакционную массу. По окончании реакции охлажденный до обычной температуры раствор выливали при перемешивании в десятикратный объем метилового спирта. Выпавший осадок отфильтровывали, промывали большим количеством метанола до отсутствия в промывных водах трифенилкарбинола, сушили и анализировали на содержание тритиевых групп.

Окисление 6-O-тритиамилозы тетраацетатом свинца. 0,001238 молей 6-O-тритиамилозы растворяли в мерной колбе емкостью 250 мл в 100 мл смеси диоксан — уксусная кислота (1 : 1 по объему). К полученному раствору углевода добавляли 100 мл раствора 0,00453 молей тетраацетата свинца в диоксане и доводили объем до 250 мл смесью растворителей диоксан — уксусная кислота (1 : 1). Окисление проводили при комнатной температуре с параллельным глухим опытом. Поглощение тетраацетата свинца определяли иодометрически. По окончании окисления продукт осаждали выливанием раствора в метанол; осадок промывали и сушили в вакуумэксикаторе; выход неочищенного продукта 96%, а после переосаждения из раствора в диоксане метанолом — 77%.

Конденсацию 2,3-диальдегид-6-O-тритиамилозы с n-толилгидразином проводили по описанной методике [2]. Выход неочищенного продукта конденсации 100%.

Восстановление продукта конденсации проводили в растворе в диоксане в присутствии большого избытка катализатора Ni-Ренея при давлении водорода 120 атм и 90° в течение 20 час.

Для выделения продукта восстановления отфильтровывали раствор от катализатора по окончании реакции и упаривали в вакууме; выход неочищенного продукта 74%. Его дважды переосаждали из раствора в хлороформе петролейным эфиром и сушили в вакууме.

Условия проведения нингидринной реакции. Небольшое количество восстановленного продукта нагревали в пробирке с 2%-ным водным раствором нингидрина, содержащего 4% пиридина, при 70 — 80° до появления характерной фиолетовой окраски.

Выводы

1. Осуществлен синтез 3-амино-3-дезокси-6-O-тритиамилозы по реакциям окисления 6-O-тритиамилозы тетраацетатом свинца, конденсации с n-толилгидразином и восстановления продукта конденсации на никеле Ренея.

2. Тип глюкозидной связи между элементарными звеньями и конформация элементарного звена не оказывают влияние на направление реакции конденсации с n-толилгидразином 2,3-диальдегидуглеводов с блокированной первичной гидроксильной группой.

3. Полимерная природа амилозы не препятствует проведению данного синтеза.

Институт высокомолекулярных
соединений

Поступила в редакцию
17 V 1968

ЛИТЕРАТУРА

1. R. D. Guthrie, L. F. Johnson, J. Chem. Soc., 1961, 4166.
2. Р. Г. Крылова, С. Н. Рядовская, О. П. Голова. Высокомолек. соед., A9, 993, 1967.
3. M. L. Wolfson, H. Kato, M. J. Taha, A. Sato, C. U. Yuen, T. Kinoshita, E. J. Soltes. J. Organ. Chem., 32, 3086, 1967.
4. V. Zitko, C. T. Bischoff, Canad. J. Chem., 44, 1749, 1966.