

Аналогичные линейнорасторимые полимерные основания Манниха были получены также при использовании в качестве аминного компонента бензиламина (таблица).

Полученные полимеры представляют собой каучукоподобные или порошкообразные вещества, растворимые в этаноле, диоксане, тетрагидрофуране, а также в соляной кислоте. Полимер, полученный на основе *n*-диэтилбензола, термостоек (не плавится до 200°), не набухает в обычных растворителях, однако растворяется в концентрированной H₂SO₄. В ИК-спектрах полученных полимеров имеются полосы поглощения, соответствующие их строению.

Поступило в редакцию
18 III 1971

Л. А. Акопян, Э. В. Овакимян,
И. С. Цатуриан, С. Г. Мацоян

УДК 541.64 : 547.45

СИНТЕЗ МОНОМЕТАКРИЛОВОГО ЭФИРА ЛЕВОГЛЮКОЗАНА С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ В КАЧЕСТВЕ ЗАЩИТЫ ФЕНИЛБОРОНАТНОГО ЦИКЛА

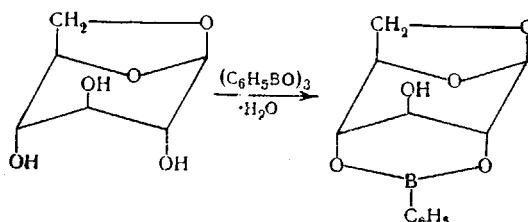
Глубокоуважаемый редактор!

С целью получения биологически активных линейных полимеров с углеводными заместителями в боковой цепи, представляющих интерес для практической медицины и биохимии, нами проведены исследования в области синтеза монометакриловых эфиров левоглюказана, способных к радикальной полимеризации.

Обязательным требованием синтеза монометакриловых эфиров левоглюказана является предварительная защита двух гидроксилов в молекуле левоглюказана. В связи с этим была исследована возможность образования фенилборных эфиров левоглюказана и применение фенилборнатного цикла в качестве защиты в реакциях дальнейшего ацилирования левоглюказана по оставшемуся гидроксилу.

Известно, что фенилборная кислота образует циклические эфиры с моносахаридами, содержащими пространственно-ближенную гликольную группировку [1—3].

Реакцией левоглюказана с фенилборным ангидридом в среде сухого кипящего бензола в условиях азеотропной отгонки, образующейся в ходе реакции воды, был получен ранее неизвестный 2,4-фенилборонат левоглюказана (ФБЛГ) с количественным выходом



Реакция идет в гетерогенной среде, так как исходный левоглюказан не растворяется в бензоле. Контроль за ходом реакции осуществляли методом тонкослойной хроматографии на силикагеле.

ФБЛГ — белое кристаллическое вещество с т. пл. 137—139°. Удельное вращение в сухом диоксане $[\alpha]_D^{20} = -59,7^\circ$ ($c = 4,8 \text{ г}/100 \text{ см}^3$).

Найдено, %: С 57,84; Н 5,69; В 4,26. Вычислено, %: С 58,06; Н 5,24; В 4,43.

ИК-спектры ФБЛГ подтверждают предполагаемую структуру (рис. 1). Интенсивная полоса с частотой 1350 см^{-1} относится к валентным колебаниям связи В—О, полоса 1440 см^{-1} характеризует валентные колебания связи В — арил [4]. Информация, полученная от ЯМР-спектров ФБЛГ, согласуется с данными ИК-спектроскопии. ЯМР-спектры раствора ФБЛГ в диоксане обнаружили химический сдвиг В¹¹ $\delta = -29,5$ м.д. от эфирата трехфтористого бора, использованного в качестве эталона (рис. 2). Это зна-

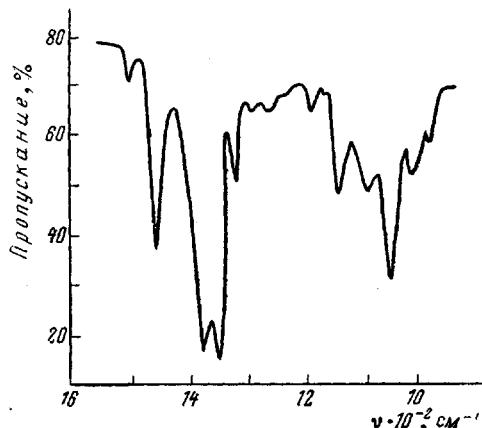


Рис. 1

Рис. 1. ИК-спектр 2,4-о-фенилбороната левоглюкозана

Рис. 2. Спектр ЯМР на В¹¹ 2,4-о-фенилбороната левоглюкозана в диоксане при 80°

Рис. 3. Молекулярная модель 2,4-о-фенилбороната левоглюкозана

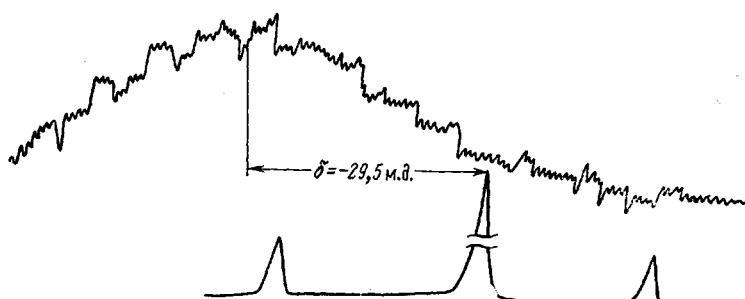


Рис. 2

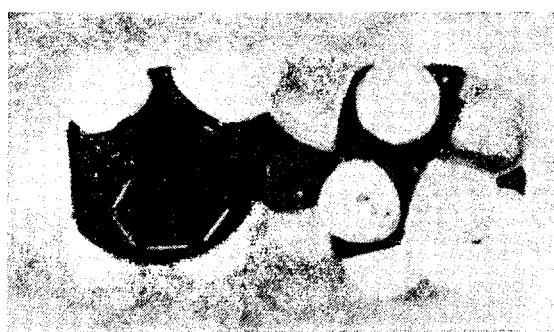


Рис. 3

чение химического сдвига характеризует бор, соединенный с двумя атомами кислорода и фенильным радикалом [5]. Молекулярная модель ФБЛГ также подтверждает возможность существования предполагаемой структуры (рис. 3).

Метакрилирование осуществляли действием на ФБЛГ метакрилового ангидрида в сухом пиридине в присутствии гидрохинона, ингибирующего реакцию полимеризации. Продукт реакции после очистки на колонке с силикагелем и последующего высушивания полимеризовался. Элементарный анализ полученного полимера соответствует поли-3-*o*-метакрилил-2,4-*o*-фенилборонату левоглюкозана.

Найдено, %: С 61,51; Н 5,14; В 2,76. Вычислено, %: С 60,95; Н 5,39; В 3,44.

*C. П. Валуева, Е. П. Чернева,
|B. A. Каргин|, Н. М. Мерлис*

Поступило в редакцию
21 III 1971

ЛИТЕРАТУРА

1. R. J. Ferrier, J. Chem. Soc., 1961, 2325.
 2. R. J. Ferrier, A. J. Hannaford, W. Overend, B. C. Smith, Carbohydrate Res., 1, 38, 1965.
 3. R. J. Ferrier, D. Prasad, A. Rudowski, J. Sangster, J. Chem. Soc. 1964, 3330.
 4. L. Bellamy, S. Gerrard, K. Lapert, J. William, J. Chem. Soc., 1958, 2412.
 5. Дж. Эсли, Спектроскопия ЯМР высокого разрешения, т. 2, изд-во «Мир», 1969.
-