



УДК 547.455'118'366.057

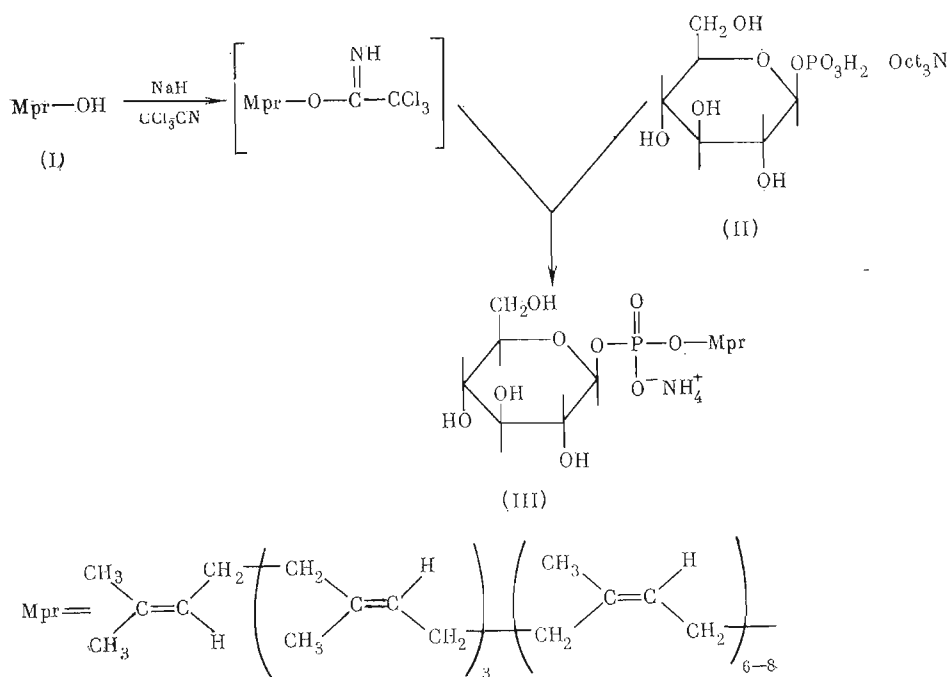
СИНТЕЗ ПОЛИПРЕНИЛМОНОФOSFATСАХАРОВ ЧЕРЕЗ ТРИХЛОРАЦЕТИМИДАТЫ ПОЛИПРЕНОЛОВ

Мальцев С. Д., Данилов Л. Л., Шибасов В. Н.,
Кочетков Н. К.

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

Недавно нами было показано [1, 2], что трихлорацетимидаты полипренолов, содержащих ненасыщенное α -концевое звено, благодаря легкому нуклеофильному замещению у аллильного атома углерода служат удобными исходными веществами для получения полипренилфосфатов. Оказалось, что подобная реакция с моно(три-*n*-октил)аммониевыми солями гликозилфосфатов может быть использована для получения полипренилмонофосфатсахаров, которые являются предшественниками биосинтеза бактериальных полисахаридов (обзор см. [3]).

Этот тип реакции иллюстрируется ниже на примере получения морапсенил- β -D-глюкопиранозилфосфата (III), аналога промежуточного соединения при биосинтезе O-специфических полисахаридов сальмонелл (см. работу [4] и приведенные там ссылки), содержащего остаток растительного полипренола. Ранее это соединение было получено из морапсенилфосфата и 3,4,6-три-O-ацетил-1,2-O-*трет*-бутилортоацетил- α -D-глюкопиранозы [5] или реакцией фикапренола с 2,3,4,6-тетра-O-ацетил- β -D-глюкопиранозилфосфатом и 2,4,6-триизопропилбензолсульфонилхлоридом [6].



Трихлорацетимидат морапсенола получили из 45 мкмоль морапсенола (I) [7], как описано в работах [1, 2]. Смесь фильтровали через небольшой

слой окиси алюминия, раствор упаривали досуха, к остатку прибавляли раствор 45 мкмоль моно(три-*n*-октил)аммониевой соли β -*D*-глюкопиранозилфосфата (II) [8] в 0,3 мл абс. тетрагидрофурана и выдерживали смесь 18 ч при 40° С. Главный продукт реакции отделяли от исходных веществ и небольшого количества побочного продукта с помощью ионообменной хроматографии (колонка 15×1 см DEAE-целлюлозы DE-52 (OAc⁻), Whatman) с элюцией раствором ацетата аммония в 99% метаноле (линейный градиент 0→22 мМ, по 75 мл), выход 57%.

Структура соединения (III) для основного продукта реакции (R_f 0,55 при ТСХ, $\text{CHCl}_3 - \text{CH}_3\text{OH} - \text{H}_2\text{O}$, 60 : 25 : 4, силикагель G 60, Merck) подтверждена аналитическими данными: отношение кислотлабильный фосфат [9] – морепренол [10] равно 1 : 0,95. Гидролиз 40% водным фенолом требует для своего завершения 1,5 ч при 70° С, как это характерно для полипренилмонофосфатсахаров; образующийся фосфат сахара идентифицирован как β -*D*-глюкопиранозилфосфат по электрофоретической подвижности (триэтиламмонийбикарбонат, рН 7,5) и константе скорости кислотного гидролиза [9].

Предлагаемый метод синтеза полипренилмонофосфатсахаров значительно удобнее и дает более высокие выходы, чем описанные в литературе синтезы этих соединений.

ЛИТЕРАТУРА

1. Данилов Л. Л., Шibaев В. Н., Кочетков Н. К. Биоорган. химия, 1983, т. 9, № 6, с. 844–845.
2. Danilov L. L., Shibaev V. N., Kochetkov N. K. Synthesis, 1984, № 5, p. 404–406.
3. Шibaев В. Н. Успехи биол. химии, 1976, т. 17, с. 187–215.
4. Дружинина Т. Н., Гоголашвили Л. М., Шibaев В. Н., Рожнова С. Ш., Килесо В. А. Биоорган. химия, 1983, т. 9, № 8, с. 1074–1081.
5. Данилов Л. Л., Дружинина Т. Н., Шibaев В. Н., Кочетков Н. К. Биоорган. химия, 1980, т. 6, № 3, с. 468–470.
6. Yamazaki T., Laske W. D., Herscovics A., Warren C. D., Jeanloz R. W. Carbohydr. Res., 1983, v. 120, p. 159–170.
7. Вергунова Г. И., Глухогод И. С., Данилов Л. Л., Елисеева Г. И., Кочетков Н. К., Троицкий М. Ф., Усов А. И., Шашков А. С., Шibaев В. Н. Биоорган. химия, 1977, т. 3, № 11, с. 1484–1492.
8. Мальцев С. Д., Юрченко Н. Н., Данилов Л. Л., Шibaев В. Н. Биоорган. химия, 1983, т. 9, № 8, с. 1097–1100.
9. Данилов Л. Л., Уркина Н. С., Шibaев В. Н. Биоорган. химия, 1980, т. 6, № 5, с. 780–782.
10. Danilov L. L., Maltsev S. D., Shibaev V. N., Kochetkov N. K. Carbohydr. Res., 1981, v. 88, № 2, p. 203–211.

Поступило в редакцию
10.VIII.1984

SYNTHESIS OF POLYPRENYL PHOSPHATE SUGARS VIA TRICHLOROACETIMIDATES OF POLYPRENOLS

MAL'TSEV S. D., DANILOV L. L., SHIBAEV V. N., KOCHETKOV N. K.

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

Moraprenyl β -*D*-glucopyranosyl phosphate was prepared by the reaction of moraprenyl trichloroacetimidate with β -*D*-glucopyranosyl tri-*n*-octylammonium hydrogen phosphate.

Технический редактор Кузьмишкина Е. С.

Сдано в набор 19.10.84 Подписано к печати 13.12.84 Т-21843 Формат бумаги 70×108^{1/16}
Высокая печать Усл. печ. л. 12,6 Усл. кр.-отт. 11,5 тыс. Уч.-изд. л. 14,7 Бум. л. 4,5
Тираж 898 экз. Зак. 666

Издательство «Наука». 103717 ГСП, Москва, К-62, Подсосенский пер., 21
2-я типография издательства «Наука», 121099, Москва, Шубинский пер., 10