



УДК 547.458.8 : 543.422.25 : 543.51

© 1992 г.

Р. Г. Крылова, А. С. Шашков, А. И. Усов

СИНТЕЗ 3-ДЕЗОКСИЦЕЛЛЮЛОЗЫ

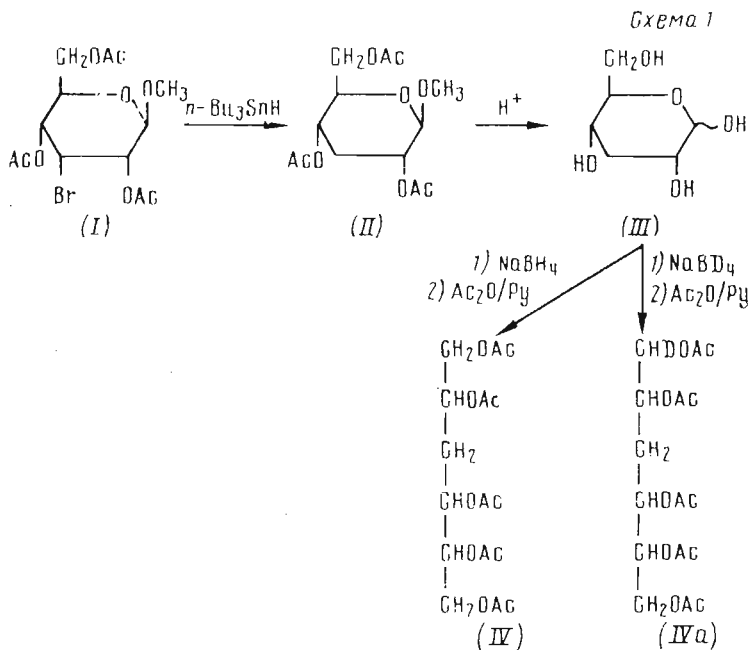
Институт органической химии им. Н. Д. Зелинского РАН, Москва

3-Дезоксицеллюлоза со степенью замещения 0,5–0,7 получена при восстановлении 3-бром-3-дезоксипроизводного 6-О-тритилцеллюлозы три-*n*-бутилстаннаном с последующим удалением тритильных групп. Строение 3-дезоксидеоксицеллюлозы установлено по данным спектроскопии ^{13}C -ЯМР, а также с помощью хроматографического и хроматомасс-спектрометрического исследования продуктов полного кислотного гидролиза. Описана масс-спектрометрическая фрагментация пента-О-ацетил-3-дезоксидеокси-*D*-сорбита при ионизации электронным ударом.

Дезоксипроизводные целлюлозы с различным положением дезоксигруппы представляют интерес для выяснения роли отдельных гидроксильных групп в реакциях ферментативного гидролиза полимера под действием целлюлаз [1]. Синтез 3-дезоксидеоксицеллюлозы до настоящего времени не осуществлен. Данная работа посвящена получению и установлению строения 3-дезоксидеоксицеллюлозы, исходя из 3-бром-3-дезоксипроизводного целлюлозы, описанного нами ранее [2,3]; восстановление галогена в этом соединении проведено действием три-*n*-бутилстаннана [4].

В качестве модельного соединения для предварительного изучения стадии восстановления был использован метил-2,4,6-три-О-ацетил-3-бром-3-дезоксидеокси- β -*D*-аллопиранозид (I) (схема 1). Его обработку 2,5-мольным избытком три-*n*-бутилстаннана проводили в кипящем диоксане вместо обычно используемого толуола, в котором защитное производное целлюлозы плохо растворялось. Продукт восстановления после хроматографической очистки был получен с выходом 88% и идентифицирован как метил-2,4,6-три-О-ацетил-3-дезоксидеокси- β -*D*-рибогексопиранозид (II) по удельному вращению и спектральным данным. Спектр ^1H -ЯМР соединения (II) был полностью расшифрован (см. «Экспериментальную часть») с применением методики двойного гомоядерного резонанса в разностном варианте. Он содержит, в частности, сигналы протонов дезоксигруппы при δ 3 с химическими сдвигами 2,56 (H3e) и 1,60 (H3a) м. д. Масс-спектр (II) в целом аналогичен масс-спектрам ацетатов метилгексопиранозидов [5]; присутствует пик молекулярного иона с m/z 304; пики образующихся из него фрагментов (см. «Экспериментальную часть») подтверждают наличие дезоксигруппы в положении 3 молекулы (II).

Кислотный гидролизом соединения (II) была получена 3-дезоксидеокси-*D*-рибогексоза (3-дезоксидеокси-*D*-глюкоза) (III), восстановление которой NaBH_4 или NaBD_4 с последующим ацетилированием дало 1,2,4,5,6-пента-О-ацетил-3-дезоксидеокси-*D*-рибогексит (ацетат 3-дезоксидеокси-*D*-сорбита) (IV) и его меченный атомом дейтерия по C1 аналог (IVa). Вещества (III) и (IV) были использованы как заведомые образцы при анализе состава 3-дезоксидеоксицеллюлозы. Поскольку масс-спектр пентаацетата 3-дезоксидеоксисорбита в литературе не описан, мы исследовали фрагментацию этого вещества при ионизации электронным ударом на примере меченого дейтерием аналога (IVa). Общая картина распада сходна с фрагментацией гексаацетата сорбита и пентаацетата 2-дезоксидеоксисорбита [6] (схема 2). Пик молекулярного



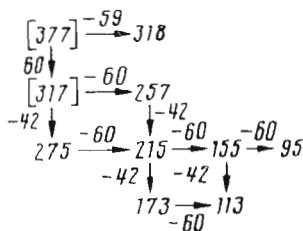
иона в масс-спектре отсутствует. Из двух пиков, отвечающих первичным C_5 -фрагментам с m/z 303 и 304, второй обладает меньшей интенсивностью; напротив, пик C_4 -фрагмента с m/z 232, содержащего дейтериевую метку, наиболее интенсивен в области высоких масс, тогда как пик второго C_4 -фрагмента с m/z 231 в спектре практически отсутствует. Также пониженной по сравнению с масс-спектрами ацетатов сорбита и 2-дезоксорбита интенсивностью обладают пики, отвечающие первичным C_3 -фрагментам с m/z 160 и 217. Соответственно пики вторичных ионов, образующихся при отщеплении элементов уксусной кислоты или кетена от фрагментов с m/z 304, 231, 217 и 160, малоинтенсивны, и соответствующие пути распада на схеме 2 не приведены.

Исходными соединениями для получения 3-деоксицеллюлозы послужили два образца 3-бромпроизводного 6-О-тритилцеллюлозы (V) (схема 3) со степенью замещения (с. з.) соответственно 0,5 и 0,7, полученные как описано в работе [3]. Восстановление проводили 4,6-кратным мольным избытком три-*n*-бутилстаннана в кипящем диоксане в течение 20 ч. В продукте реакции (VI), выделенном с выходом 75–95%, элементный состав соответствовал вычисленному для производного дезоксицеллюлозы со степенью замещения, равной степени замещения на атом брома в исходном производном (V). В спектре ^{13}C -ЯМР (рис. 1) тритилированной дезоксицеллюлозы (VI) наблюдались две серии сигналов, отвечающие немодифицированным глюкозным звеньям (G) и звеньям дезоксисахаров (D), причем соотношение интенсивностей этих серий сигналов соответствовало степени замещения. Отнесение сигналов выполнено с помощью спектров соответствующих производных моно- [7] и дисахаридов [8]. Химические сдвиги сигналов, отвечающих углеродным атомам звеньев G и D, и величины $\Delta\delta$, характеризующие изменения в спектре в результате введения дезоксиэвена (переход G \rightarrow D), хорошо совпадают с данными, полученными из спектров модельных соединений (ср. переход (X) \rightarrow (XI), таблица). Содержание 3-деокси-6-О-тритил- β -D-гексопиранозных звеньев, рассчитанное по соотношению интегральных интенсивностей сигналов C3 (39,9 м. д.) или C2 (69,0 м. д.) и суммы сигналов C1 или C6, составило 64–66% для с. з. 0,7 и 48–54% для с. з. 0,5.

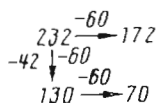
Первичная	m/z	377	Схема 2
		CH ₂ OAc	C ₁ 74(11,5)
		+	
G ₂ 146(15,4)		CH ₂ OAc	C ₅ 303(32,0)
		+	
G ₄ 231(2,9)		CH ₂	C ₃ 160(7,8)
		+	
G ₄ 232(100)		CH ₂ OAc	C ₃ 217(7,8)
		+	
G ₂ 145(94)		CH ₂ OAc	C ₅ 304(7,8)
		+	
		CH ₂ OAc	C ₁ 73(7,6)

Вторичная

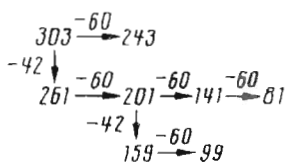
Серия C₆



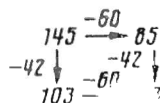
Серия C₄



Серия C₅



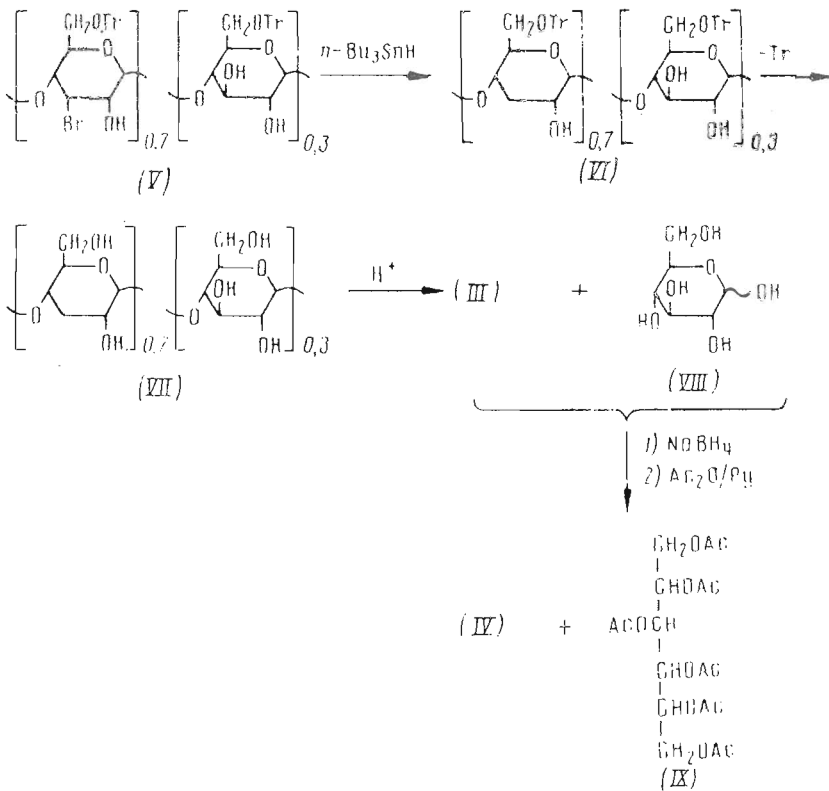
Серия C₂



Фрагментация пентаацетата 1-дейтеро-3-дезоксирибо-гексита при масс-спектрометрии под электронным ударом

Для удаления тритильных групп вещество (VI) нагревали с 80% уксусной кислотой. Хотя реакция протекает в гетерогенных условиях, она приводит к полному отщеплению тритильных остатков и дает 3-дезоксиглюкозу (VII) с количественным выходом. Для определения состава вещество (VII) подвергали полному кислотному гидролизу, растворяя в 72% серной кислоте и далее нагревая с 1 н. H₂SO₄. В продуктах гидролиза были обнаружены методом БХ только два сахара: глюкоза и 3-дезоксиглюкоза. Анализ гидролизата в виде ацетатов полиолов методом ГЖХ и ГЖХ-масс-спектрометрии подтвердил эти данные. Количественное определение сахаров методом ГЖХ с ацетатом инозита в качестве внутреннего стандарта позволило установить, что содержание глюкозы и 3-дезоксиглюкозы в гидролизате полимера (VII) со с.з. 0,7 составляет 34,9 и 61,8% соответственно. Масс-спектры ацетатов полиолов полностью совпали с масс-спектрами заводских образцов.

Спектр ¹³C-ЯМР 3-дезоксиглюкозы (VII) с с.з. 0,5 приведен на рис. 2. Химические сдвиги сигналов углеродных атомов остатков β-D-глюкопиранозы (G) практически совпадают с соответствующими сигналами метил-β-целлобиозида (XIII) (табл. 1). Для отнесения остальных сигналов были использованы величины Δδ для перехода (X) → (XI) (табл. 1). В целом спектр ¹³C-ЯМР подтверждает наличие в соединении (VII) 3-деокси-β-D-рибо-гексопиранозных остатков, несмотря на то что сигнал C3 звена



D экранируется сигналами DMSO. Четыре сигнала в аномерной области спектра, как мы полагаем, объясняются наличием в полимерной молекуле четырех возможных последовательностей (GG, GD, DG и DD) из имеющих в ее составе двух моносахаридных звеньев — G и D. Расщепление сигналов C2, C4 и C5 звена D (2D, 4D, 5D) связано с влиянием соседних у дезокси звена остатков D или G. Содержание дезокси звеньев, рассчитанное из соотношения интегральных интенсивностей сигнала C2 звена D при 67,24–67,52 м. д. и суммы сигналов C1, составляет 50%, что согласуется с с. в. 0,5 образца по данным элементного анализа.

Таким образом, восстановление 3-бромпроизводного 6-O-третилцеллюлозы три-*n*-бутилстиланном и последующее детритилирование с высоким выходом приводят к 3-деоксицеллюлозе, в составе которой обнаружены только остатки глюкозы и 3-деоксицеллюлозы. Положение дезокси группы доказано как бездеструктивным методом спектроскопии ^{13}C -ЯМР, так и хроматографической и хроматомасс-спектрометрической идентификацией продуктов гидролиза модифицированного полимера.

Экспериментальная часть

ТСХ проводили на пластинках с незакрепленным слоем силикагеля L 5/40 мкм (ЧСФР) в системах растворителей хлороформ (А), хлороформ — этанол, 39 : 1 (Б), этилацетат — гептан (В), хлороформ — ацетон, 49 : 1 (Г). Зоны веществ обнаруживали конц. H_2SO_4 с нагреванием.

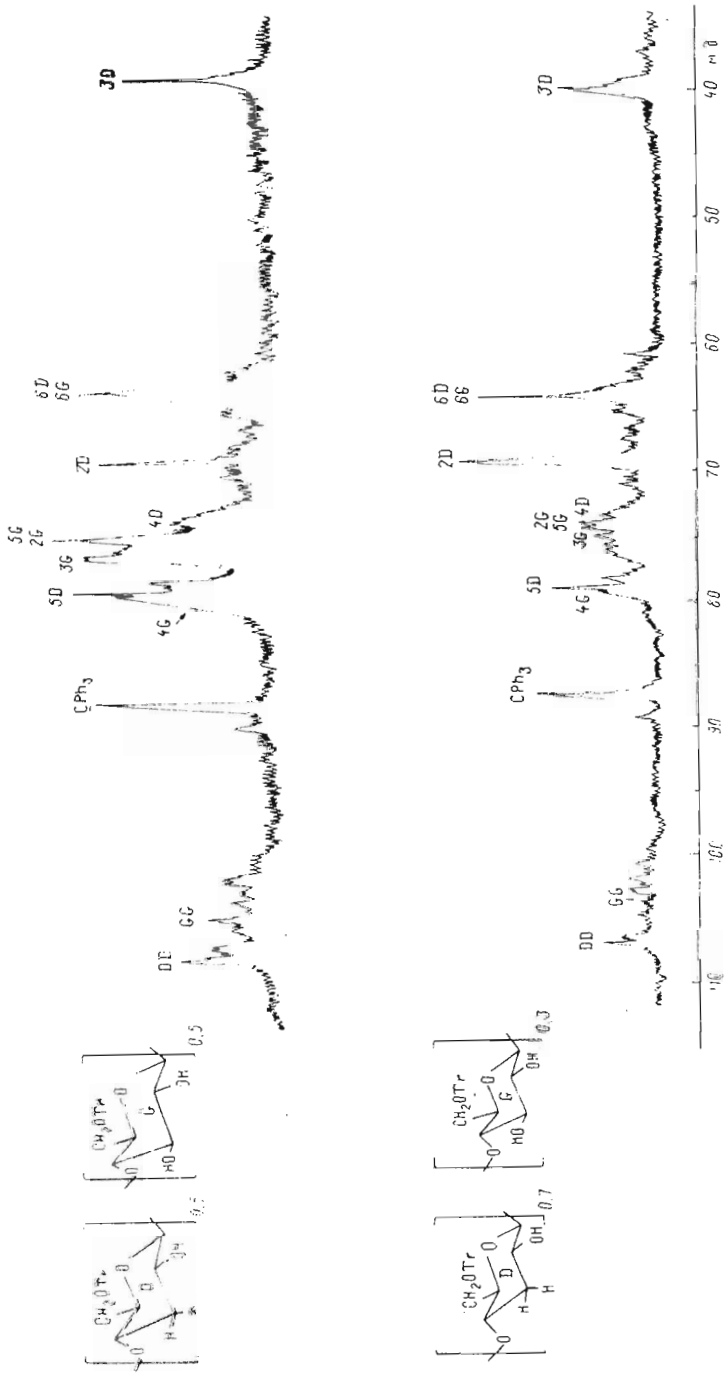


Рис. 1. Спектр ^{13}C -ЯМР 3-деокси-6-О-триэтилцеллюлозы (VIa, VIб)

¹³C-ЯМР-спектры 3-дезоксиг-6-О-тринилцеллюлозы, 3-дезоксигцеллюлозы и модельных соединений

Соединение	Шифр	C1	C2	C3	C4	C5	C6
Метил-β-D-гликопиранозид [7]	(X)	104,0	74,1	76,8	70,6	76,8	61,8
Метил-3-дезоксиг-β-D-рибогексопиранозид [7]	(XI)	106,1	68,5	39,1	65,2	80,5	61,8
Δδ при переходе (X) → (XI)		+2,1	-5,6	-37,7	-5,4	+3,7	0
Метил-6,6'-ди-О-тринил-β-целлобиозид [8]	(XII)	103,4 *	75,0 *	76,1	79,3	75,0	63,5
3-Дезоксиг-6-О-тринилцеллюлоза ** звено G	(VIa)	103,7 (GG); 104,8 (GD)	74,79	76,04	79,58	75,46	63,7
звено D		106,3 (DG); 106,8 (DD)	69,06	39,92	73,77	78,95	63,7
Δδ при переходе G → D		+2,6; +2,0	-5,73	-36,12	-5,81	+3,49	0
β-Метилцеллобиозид [2]	(XIII)	102,85 *	73,25 *	74,75	80,15	74,75	60,55
3-Дезоксигцеллюлоза звено G	(VIIб)	102,6 (GG); 103,26 (GD)	73,15	74,95	79,71	74,70	60,42; 60,65
звено D		104,86 (DG); 105,47 (DD)	67,24; 67,52	~40 *** 67,52	73,38; 73,54	78,69; 78,95	61,07
Δδ при переходе G → D		+2,26; +2,21	-5,91; -5,63	~ -35	-6,33; -6,17	+4,0; +4,25	+0,6; +0,4

* Химические сдвиги C1'- и C2'-атомов.

** Химические сдвиги 127,49; 128,41; 129,53; 144,9 (Ph); 87,21 (CPh)

*** Сигнал от C3 D находится в области сигналов DMSO.

БХ выполняли нисходящим способом на бумаге Filtrak FN12 (ГДР) в системе растворителей *n*-бутанол — пиридин — вода, 6 : 4 : 3; зоны веществ обнаруживали анилинфталатом.

Препаративное разделение веществ проводили на колонках с силикагелем L 40/100 мкм (ЧСФР).

ГЖХ ацетатов полиолов выполняли на хроматографе Hewlett — Packard 5890A с пламенно-ионизационным детектором, капиллярной колонкой Ultra-1 и интегратором HP 3393 A.

Оптическое вращение определяли на поляриметре Jasco DIP-360 (Япония).

ИК-спектры снимали на приборе Specord M-80 в прессовке с KBr.

Масс-спектры снимали на масс-спектрометре Varian CH6 MAT с прямым вводом образца в ионный источник при ионизирующем напряжении 70 эВ, температуре ионного источника 180°С.

Хроматомасс-спектрометрию вели на приборе MAT-311 A при ионизирующем напряжении 70 эВ и температуре ионного источника 200°С.

Спектры ЯМР сняты на приборе Bruker WM-250 с рабочей частотой 250 мГц по ¹H и 62,89 мГц по ¹³C (δ-шкала).

Bu₃SnH * получен по реакции восстановления гексабутилдиоксана LiAlH₄ [9]. α-α'-Азобисизобутиронитрил (ч) — препарат фирмы Fluka.

Диоксан (ч. д. а.) выдерживали над KOH, декантировали, кипятили с Na и перегоняли над Na (т. кип. 100,7°С).

* Любезно предоставлен Д. В. Яшунским (ИОХ РАН).

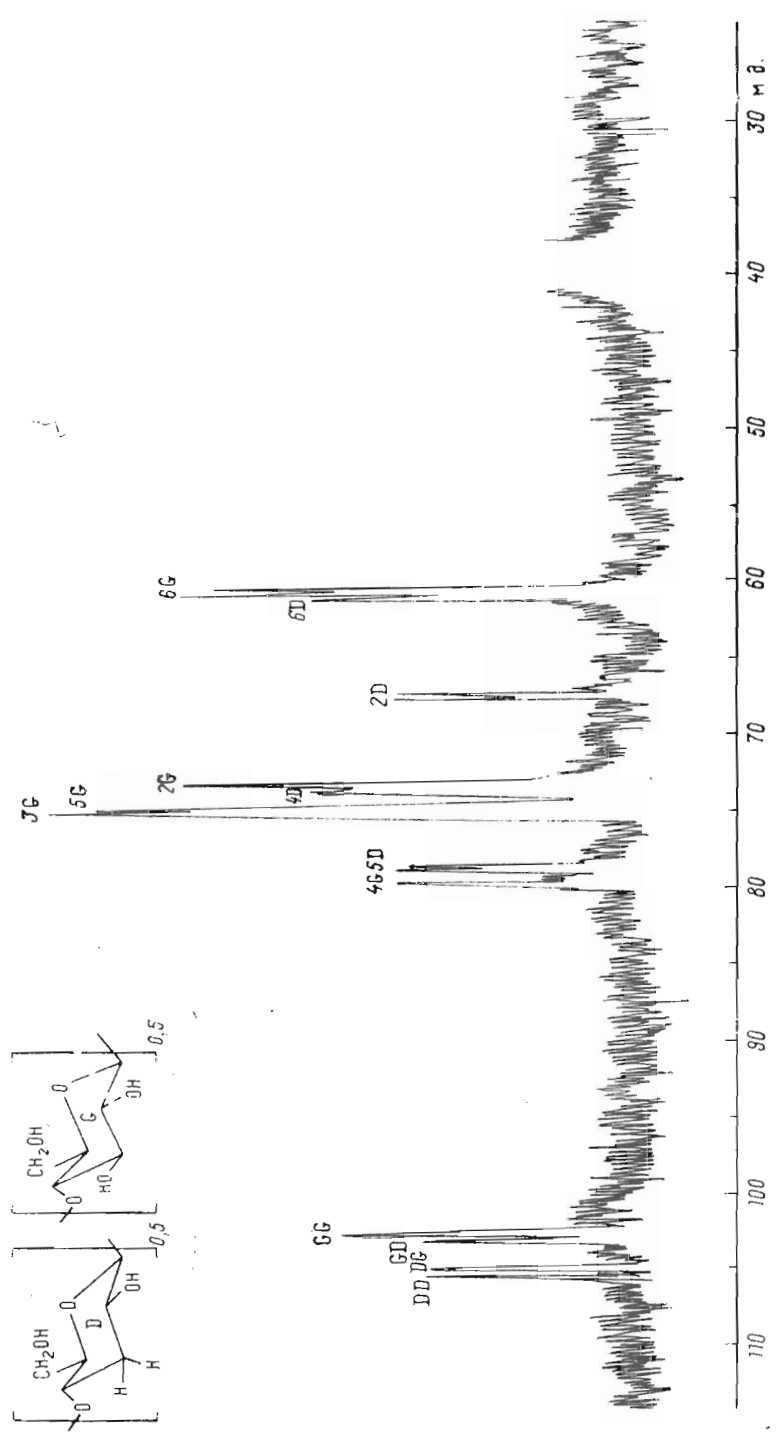


Рис. 2. Спектр ¹³С-ЯМР 3-дезоксиглюкозы (VIIб)

Для гидролиза соединения (II) использовали 1 н. H_2SO_4 (100° С, 4,5 ч); (VI) и (VII) гидролизовали 72% H_2SO_4 (20° С, 2 ч), разбавляли водой до 1 н. H_2SO_4 и нагревали 4,5 ч при 100° С. Гидролизаты нейтрализовали $CaCO_3$, отфильтровывали, упаривали и исследовали БХ. Упаривали досуха и добавляли небольшое количество смеси этанол — вода (1:1), центрифугировали от остатка солей бария, упаривали. Добавляли раствор $NaNH_4$ и оставляли на ночь. Нейтрализовали $KU-2$ (H^+), отфильтровывали, упаривали, соупаривали с CH_3OH , сушили и ацетилировали смесью $Pu - As_2O$ (1:1) 1 сут при 20° С. Упаривали, соупаривали с толуолом, гептаном, исследовали ТСХ, ГЖХ, масс-спектрометрически и хроматомаксиметрией.

Метил-2,4,6-три-О-ацетил-3-бром-3-дезоксид-β-D-аллопиранозид (I) получали по [3].

Метил-3-дезоксид-2,4,6-три-О-ацетил-β-D-рибогексопиранозид (II). 120 мг (0,3 ммоль) бромпроизводного (I) растворяли в 5 мл диоксиана, свежеперегнанного над Na. Прибор вакуумировали и заполняли аргоном. Добавляли 0,2 мл (0,74 ммоль) *n*- Bu_3SnH , 1–2 мг α, α' -азобисизобутиронитрила и кипятят в токе аргона около 10 ч до исчезновения исходного (R_f 0,43, А; 0,7, Б). Смесь упаривали, остаток экстрагировали гептаном и хроматографировали на силикагеле в системе В. Выход 85 мг (88%), R_f 0,26 (А); 0,6 (Б); $[\alpha]_D^{27} -45,35^\circ$ (с 1,12, $CHCl_3$), ^1H-NMR ($CDCl_3$), δ , м. д.: 4,844 (ддд, 1H, $J_{4,3ax}$ 11,0, $J_{4,3e}$ 5,0, $J_{4,5}$ 9,1, H4), 4,768 (ддд, 1H, $J_{2,1}$ 7,5, $J_{2,3e}$ 5,0, $J_{2,3ax}$ 11,0, H2), 4,396 (д, 1H, H1), 4,254 (дд, 1H, $J_{6a,6b}$ 12,0, $J_{6a,5}$ 4,7, H6a), 4,188 (дд, 1H, $J_{6b,5}$ 3,35, H6b), 3,70 (м, 1H, H5), 3,52 (с, 3H, OCH_3), 2,56 (дт, 1H, $J_{3e,3ax}$ 12,1, H3e), 2,05–2,1 (3с, 9H ($OCOCH_3$)₃), 1,60 (дт, 1H, H3a). Масс-спектр, m/z (I, %): 304(5,6) [M^+], 273(19,4) [$M^+ - OCH_3$], 244(10,4) [273– CHO], 231(62,5) [$M^+ - CH_2OAc$], 201(23,6) [244– $COCH_3$], 184(100) [244– CH_3COOH], 171(38,8) [231– CH_3COOH], 158(172) [201– $COCH_3$], 142(167) [201– CH_3COO^-], 129(56) [231– $CH_3COO^- - COCH_3$] и др. Данные [4]: $[\alpha]_D^{25} -45,3^\circ$ (с 1,07, $CHCl_3$) 10 мг дезоксисахара (II) гидролизовали 1 н. H_2SO_4 (см. общую часть), выделяли (III) в виде сиропа, индивидуальный по БХ с R_G 1,6. Дезоксигексозу (III) восстанавливали $NaNH_4$ или $NaBD_4$ и ацетилировали как обычно (см. общую часть) до пентаацетатов (IV) и (IVa) соответственно. Для (IV) по ТСХ R_f 0,44 (Г), время выхода при ГЖХ 8,027 мин. Масс-спектр (IVa) см. на схеме 2. Масс-спектр (IV), m/z (I, %): 303(10,9) [$M^+ - CH_2OAc$], 256(7) [$M^+ - 2CH_3COOH$], 231(29,3) [303– $OCOCH_3$], 217(7,9) [$M^+ - 159$], 201(34,9) [303– $CH_2CO - CH_3COOH$], 175(6,97) [217– CH_2CO], 171(13,95) [231– CH_3COOH], 159(6,97) [201– CH_2CO], 157(11,6) [217– CH_3COOH], 154(25,6) [$M^+ - 60 - 42 - 60 - 60$], 145(65,1) [376–231], 141(48,8) [201– CH_3COOH], 129(100) [171–42], 115(53,4) [175– CH_3COOH], 112(32,6) [154– CH_2CO], 111(30,2) [171– CH_3COOH], 103(90,7) [145– CH_2CO], 99(20,9) [159– CH_3COOH], 97(46,5) [157– CH_3COOH], 94(55,8) [154– CH_3COOH], 87(18,6) [129– CH_2CO], 85(46,5) [145– CH_3COOH] и т. д.

3-Бром-3-дезоксид-6-О-триглицеллюлозу (V) получали как в работе [3]. а) Выход 87,7%. Найдено, %: С 66,61; Н 5,46; Вр 12,74. Вычисленная степень замещения бромом 0,7. Вычислено, %: С 66,85; Н 5,19. $C_6H_7O_2(OH)_{1,3} \cdot (OTr)Br_{0,7}$. б) Выход 90%. Найдено, %: С 71,26; Н 5,51; Вр 8,56. Вычисленная степень замещения бромом 0,5. Вычислено, %: С 70,8; Н 5,42. $C_6H_7O_2(OH)_{1,35}(OTr)_{1,15}Br_{0,5}$.

3-Дезоксид-6-О-триглицеллюлоза (VI). а) 0,36 г (0,8 ммоль) бромдезоксиглицеллюлозы (Va) сушили в вакууме над P_2O_5 и растворяли в 60 мл сухого диоксиана. Прибор вакуумировали и заполняли аргоном. Добавляли 1 мл (3,7 ммоль) *n*- Bu_3SnH , около 2 мг α, α' -азобисизобутиронитрила и кипятят

ли 20 ч. Прозрачный, практически бесцветный раствор упаривали до ~10 мл и по каплям выливали в ~100 мл гексана. Выпавший осадок белого цвета отфильтровывали, промывали гексаном и дважды переосаждали из диоксана в гексан. Осадок отфильтровывали, сушили в вакууме над P_2O_5 . Выход (VIa) 0,3 г (95,2%). Найдено, %: С 76,24; Н 6,14. Вычислено, %: С 76,4; Н 6,1. $C_6H_7O_2(OH)_{1,3}H_{0,7}(OTr)_{1,0}$. ^{13}C -ЯМР-спектр ($C_5H_5N-d_5$, 80°С) см. в таблице и на рис. 1.

б) Из 180 мг бромдезокситритилцеллюлозы (Vб) в тех же условиях получали дезокситритилцеллюлозу (VIб). Выход 120 мг (75%). Найдено, %: С 77,9; Н 6,32. $C_6H_7O_2(OH)_{1,35}H_{0,5}(OTr)_{1,15}$. Вычислено, %: С 77,3; Н 6,0. ^{13}C -ЯМР ($C_5H_5N-d_5$, 80°С), δ , м. д.: 127,52; 128,43; 129,55; 144,89 (Ph), 106,77 (C1 DD), 106,4 (C1 DG), 104,8 (C1 GD), 103,76 (C1 GG), 87,27 (CPh₃), 78,96 (C5 D), 75,92 (C3 G), 74,91 (C2 и C5 G), 73,7 (C4 D), 69,05 (C2 D), 63,72 (C6 G и D), 39,91 (C3 D).

3-Дезоксицеллюлоза (VII). а) 180 мг тритилдезоксидцеллюлозы (VIa) нагревали с 38 мл 80% CH_3COOH в течение 5,5 ч при 65–70°С. Уксусную кислоту отгоняли в вакууме, трифенилкарбинол из остатка экстрагировали гексаном и высушили в вакууме над P_2O_5 . Выход (VIIa) 70 мг (97%). ИК-спектр: Tr-группы отсутствовали.

БХ гидролизата: $R_G=1$ (VIII) и 1,66 (III). Продукт гидролиза восстанавливали $NaBH_4$ и ацетилировали по стандартным методикам (см. общую часть). ТСХ: R_f 0,53 (IX) и 0,44 (IV) (система Г). ГЖХ (внутренний стандарт — ацетат инозита), время выхода, мин (содержание, %): 8,005 (61,8) (IV), 9,035 (34,9) (IX).

б) 120 мг тритилдезоксидцеллюлозы (VIб) обрабатывали как (VIa). Выход (VIIб) 48 мг (100%). Найдено, %: С 46,02; Н 6,29. Вычислено, %: С 46,7; Н 6,49. $C_6H_7O_2(H)_{0,5}(OH)_{2,5}$. Данные ИК-спектроскопии, БХ (после гидролиза) и ТСХ ацетатов полиолов (гидролизата) как для (VIIa). ГЖХ, время выхода, мин (содержание, %): 8,005 (54) (IV), 9,031 (42) (IX). Хроматомасс-спектрометрия, m/z (I, %): (IV): 317(3,5) (M^+-59). В основном масс-спектр полностью соответствует спектру модельного пентаацетата 3-дезоксисорбита (IV). Масс-спектр (IX) полностью соответствует описанному масс-спектру гексаацетата сорбита [6]. ^{13}C -ЯМР-спектр (VIIб) (DMSO- d_6 , 70°С), δ , м. д., см. на рис. 2 и в табл. 1.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Крылова Р. Г. // Успехи химии. 1987. Т. 56. № 12. С. 175–189.
2. Крылова Р. Г., Шашков А. С., Усов А. И. // Биоорганич. химия. 1989. Т. 15. № 10. С. 1384–1393.
3. Крылова Р. Г., Шашков А. С., Усов А. И. // Биоорганич. химия. 1990. Т. 16. № 1.
4. Arita H., Ueda N., Matsushima Y. // Bull. Chem. Soc. Jap. 1972. V. 45. № 2. P. 567.
5. Чижов О. С., Орт А. Я. // Успехи биол. химии. 1978. Т. 19. С. 151–183.
6. Головкина Л. С., Чижов О. С., Вульфсон Н. С. // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1966. С. 1915–1926.
7. Bock K., Pedersen Ch. // Adv. Carbohydr. Chem. and Biochem. 1983. V. 41. P. 27–66.
8. Utamura T., Koizumi K. // J. Pharm. Soc. Jap. 1980. V. 100. № 3. P. 307–312.
9. Consideine W. J., Ventura J. J. // Chem. and Ind. 1962. № 38. P. 1683.

Поступила в редакцию 8.VII.1991

R. G. KRYLOVA, A. S. SHASHKOV, A. I. USOV

SYNTHESIS OF 3-DEOXYCELLULOSE

N. D. Zelinsky Institute of Organic Chemistry,
Russian Academy of Sciences, Moscow

Synthesis of 3-deoxycellulose (degree of substitution 0,5–0,7) has been carried out by the tri-*n*-butyltin hydride reduction of 3-bromo-3-deoxyderivative of 6-O-trityl-cellulose followed by detritylation of the reduced polymer. Structure of 3-deoxycellulose was proved by chromatography and chromatomass-spectrometry of the hydrolysis products as well as by ^{13}C NMR spectroscopy of the undegraded polymer. Fragmentation of 3-deoxy-*D*-ribohexitol-1d pentaacetate under the electron-impact mass-spectrometry conditions was compared with that of ordinary adfitol acetates.