



ПИСЬМА РЕДАКТОРУ

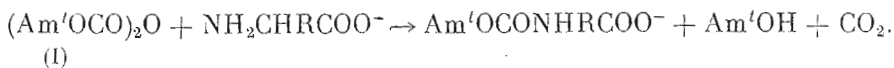
УДК 547.466'493

СИНТЕЗ ТРЕТ-АМИЛОКСИКАРБОНИЛЬНЫХ
ПРОИЗВОДНЫХ АМИНОКИСЛОТ
С ПРИМЕНЕНИЕМ ДИ-ТРЕТ-АМИЛПИРОКАРБОНАТА
Позднев В. Ф.

Институт биологической и медицинской химии
Академии медицинских наук СССР, Москва

В ряде сообщений последних лет [1—6] была показана высокая эффективность применения пирокarbonатов в качестве доноров защитных группировок уретанового типа. По данным рекламных сообщений, синтез *N*-трет-бутилоксикарбонильных производных аминокислот из ди-трет-бутилпирокarbonата осуществляется в промышленном масштабе, что определяет актуальность и практическое значение исследований по синтезу и применению пирокarbonатов.

В настоящем сообщении представлены результаты исследования по синтезу трет-амилоксикарбонильных (Аос-) производных аминокислот из ди-трет-амилпирокarbonата (I). Пирокarbonат (I) получен из трет-амилкарбоната натрия и трихлорацетилхлорида с выходом ~ 50% по методике, применяемой для получения ди-трет-бутилпирокarbonата [7]. Он представляет собой устойчивую при обычных условиях жидкость и получен в аналитически чистом виде перегонкой в вакууме с т. кип. 66—67° при 0,05 мм рт. ст., n_D^{20} 1,4256, d_{20}^{20} 1,008. ИК-спектр, см⁻¹: 1825, 1775 (C=O). По реакционной способности пирокarbonат (I) практически не отличается от ди-трет-бутилпирокarbonата [1—4]. С щелочными солями аминокислот в водно-органических растворах пирокarbonат (I) легко реагирует по следующей схеме:



После добавления пирокarbonата (I) к раствору аминокислоты и карбоната калия в водном изопропиловом спирте наблюдается выделение CO₂ и при 25—40° реакция заканчивается через 30—60 мин, в зависимости от реакционной способности аминогруппы. При 10—30% молярном избытке пирокarbonата ацилирование аминогруппы проходит, как правило, количественно и выходы Аос-производных аминокислот определяются лишь потерями при выделении. Физико-химические характеристики производных, выделенных в виде свободных кислот или их дидиклогексил-аммонийных солей без дополнительной очистки, в большинстве случаев совпадают с характеристиками, опубликованными для аналитически чистых образцов (таблица).

Характеристики *tert*-амилоксикарбонильных производных аминокислот

L-Аминокислота	Выход, %	Т. пл., °С	[α] _D ²⁰ (с 1, С ₂ Н ₅ ОН)	Данные работы [8]		
				выход, %	т. пл., °С	[α] _D ²⁰ (С ₂ Н ₅ ОН)
Ala *	85,3	124–125		85,1	126–129	+3,77 (4,4) **
Asn	78,7	159–160	–8	83,5	151–152	–8,2 (3,4)
Gly	87,6	82–83		72,5	84–85	
Leu·H ₂ O	72,0	57–58	–26	75,6	67–67,5	–17,0 (2,0)
Phe *	91,2	209–210	+41	94,8	208–210	+40,3 (0,67)
Pro	93,8	96–98	–48	83,0	99–99,5	–47,6 (1,0)
Thr *	88,5	110–112	+45	79,3	110–112	+12,0 (2,8)
Trp	96,3	137–138	+7	74,0	126–127	+7,1 (1,2)
Tyr *	83,6	202–203	+45	78,0	203–204	+44,1 (1,0)

* Дициклогексиламмонийная соль.
** В скобках приведена концентрация.

Кроме устойчивости и высокой реакционной способности важным преимуществом пирокarbonата (I) по сравнению с другими *tert*-амилоксикарбонилирующими реагентами [8–10] является тот факт, что в результате реакции его с аминами не образуется никаких трудноудаляемых или токсичных побочных продуктов, загрязняющих сточные воды и требующих специальной очистки.

Полученные результаты позволяют надеяться, что новый *tert*-амилоксикарбонилирующий реагент наряду с ди-*tert*-бутилпирокarbonатом окажется полезным в лабораторной практике и найдет применение в промышленном производстве.

ЛИТЕРАТУРА

1. Позднев В. Ф. (1974) Химия природн. соедин., 764–766.
2. Moroder L., Hallett A., Wunsch E., Keller O., Wersin G. (1976) Hoppe-Seyler's Z. Physiol. Chem., 357, 1651–1653.
3. Позднев В. Ф. (1977) Ж. орган. химии, 13, 2531–2535.
4. Позднев В. Ф. (1977) Биоорган. химия, 3, 1605–1610.
5. Позднев В. Ф. (1978) Ж. общ. химии, 48, 476–477.
6. Позднев В. Ф. (1978) Ж. орган. химии, 14, 730–732.
7. Позднев В. Ф. (1971) Ж. орган. химии, 7, 1078–1079.
8. Honda I., Shimonishi J., Sakakibara S. (1967) Bull. Chem. Soc. Jap., 40, 2415–2418.
9. Sakakibara S., Honda I., Takada K., Miyoshi M., Ohnishi T., Okumura K. (1969) Bull. Chem. Soc. Jap., 42, 809–811.
10. Rzeszotaska B., Wiejak S. (1968) Ang. Chem., 80, 364–365.

Поступило в редакцию
31.III.1978

THE SYNTHESIS OF *tert*-AMYLOXYCARBONYL DERIVATIVES
OF AMINO ACIDS USING DI-*tert*-AMYL PYROCARBONATE

POZDNEV V. F.

*Institute of Biological and Medical Chemistry,
Academy of Medical Sciences of the USSR, Moscow*

It has been shown that the *tert*-amyloxy carbonyl group can be introduced quite readily into amino acids by using *tert*-amyl pyrocarbonate.