



Patent dodatkowy
do patentu nr _____

Zgłoszono: 29.06.73 (P. 163702)

Pierwszeństwo _____

Zgłoszenie ogłoszono: 11.09.76

Opis patentowy opublikowano: 15.07.1978

MKP C07d 7/14
C07c 69/32

Int. Cl.² C07D 309/10
C07H 15/00



Twórca wynalazku: Marek Chmielewski

Uprawniony z patentu: Polska Akademia Nauk, Instytut Chemii
Organicznej, Warszawa (Polska)

Sposób wytwarzania alkilo-2,3,4-trój-0-acetylo -7,8-dwudezoksy- -6-keto- α i β -DL-galakto-oktopiranozydów

1

Przedmiotem wynalazku jest sposób wytwarzania alkilo-2,3,4-trój-0-acetylo-7,8-dwudezoksy-6-keto- α i β -DL-galakto-oktopiranozydów o wzorze ogólnym 1, w którym R oznacza niższą grupę alkilową.

Związki otrzymane sposobem według wynalazku stanowią nową grupę oktoz nieznaną dotychczas w literaturze.

Celem wynalazku jest otrzymanie związków o wzorze ogólnym 1 stanowiących substraty do pełnej syntezy linkozaminy.

Stwierdzono, że wytwarza się związki o wzorze 1, w którym R ma wyżej podane znaczenie, jeżeli ketal alkilowy alkilo-3,4,7,8-czterodezoksy-6-keto- α lub β -DL-erytro-okteno-3-piranozydu o wzorze ogólnym 2, w którym R ma takie samo znaczenie jak we wzorze 1, a R_1 oznacza niższą grupę alkilową, traktuje się wodnym roztworem kwasu, a następnie hydroksyluje i acetyluje.

Według wynalazku katele alkilowe alkilo-3,4,7,8-czterodezoksy-6-keto- α lub β -DL-erytro-okteno-3-piranozydów o wzorze ogólnym 2 traktuje się wodnym roztworem kwasu, korzystnie octowego. W kolejnym etapie wyodrębniony produkt hydrolizy poddaje się hydroksylacji odczynnikiem Milasa, tj. bezwodnym 6% roztworem nadtlenu wodoru w III rzęd.-butanolu i katalityczną ilością czterotlenku osmu, a następnie otrzymane cukry acetyluje się.

Przykład. 2 g ketalu dwumetylowego metylo-3,4,7,8-czterodezoksy-keto- α -DL-erytro-okteno-3-piranozydu rozpuszczono w 15 ml 0,5 M kwasu octowego i odstawiono na 24 godziny. Następnie zobojętniono węglanem

2

wapnia i ekstrahowano octanem etylu. Ekstrakt po wysuszeniu odparowano a pozostałość hydroksylowano odczynnikiem Milasa (10 ml). Surowy produkt po usunięciu III-rzęd.-butanolu i nadmiaru nadtlenu wodoru zacetylowano bezwodnikiem octowym w pirydynie. Otrzymano 0,5 g bezbarwnych kryształów o temperaturze topnienia 102—104°C.

Analiza dla $C_{15}H_{22}O_9$ (346,3):

obliczono: % C 52,0 %H 6,4
otrzymano: % C 52,0 %H 6,4

NMR ($CDCl_3$) δ ppm: 1,07 tryplet 3H; 2,01, 2,10, 2,155 3×singlet 3H×3; 2,66 kwartet 2H, 3,52 singlet 3H, 4,45 dublet 1H $J_{4,5}=1,6$ Hz; 5,1—5,6 multiplet 3H; 5,8 para dubletów 1H $J_{4,5}=1,6$ Hz, $J_{4,3}=3,2$ Hz.

W identyczny sposób, wychodząc z ketalu dwumetylowego metylo-3,4,7,8-czterodezoksy-6-keto- β -DL-erytro-okteno-3-piranozydu, otrzymano metylo-2,3,4-trój-0-acetylo-7,8-dwudezoksy-6-keto- β -DL-galakto-oktopiranozyd; bezbarwne kryształy o temperaturze topnienia 126—128°C.

Analiza dla $C_{15}H_{22}O_9$ (346,3):

obliczono: % C 52,0 %H 6,4
otrzymano: % C 52,0 %H 6,4

NMR ($CDCl_3$) δ ppm: 1,05 tryplet 3H; 1,98, 2,10 2×singlet 3×3H; 2,70 kwartet 2H, 3,62 singlet 3H; 4,18 dublet 1H $J_{4,5}=1,5$ Hz; 4,48 dublet 1H, $J_{1,2}=7,4$ Hz; 5,10 para dubletów 1H $J_{3,4}=3,1$ $J_{2,3}=10,1$ Hz; 5,20 para dubletów 1H; $J_{2,3}=10,1$ Hz, $J_{3,2}=7,4$ Hz; 5,75 para dubletów 1H $J_{3,4}=3,1$ Hz, $J_{4,5}=1,5$ Hz.

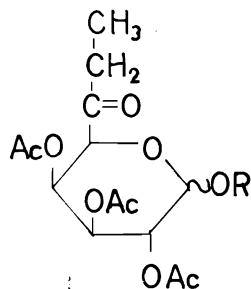
Zastrzeżenie patentowe

Sposób wytwarzania alkilo-2,3,4-trój-0-acetylo-7,8-dwudezoksy-6-keto- α i β -DL-galakto-oktopiranozydów o wzorze ogólnym, 1 w którym R oznacza niższą grupę alki-

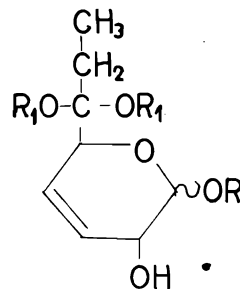
lową, **znamienny tym**, że na ketal alkilowy alkilo-3,4,7,8-czterodezoksy-6-keto- α lub β -DL-erytro-okteno-3-piranozydu o wzorze ogólnym 2, w którym R ma takie samo znaczenie jak we wzorze 1, a R_1 oznacza niższą grupę alkilową, działa się wodnym roztworem kwasu, a następnie hydroksyluje się i acetyluje.

Errata

łam 2, wiersz 11
jest: 2,155
powinno być: 2,15
łam 2, wiersz 13
jest: 5,8
powinno być: 5,85



wzór 1



wzór 2