

АКАДЕМИЯ НАУК СССР

Ю. А. ЖДАНОВ  
Г. Н. ДОРОФЕЕНКО

ХИМИЧЕСКИЕ  
ПРЕВРАЩЕНИЯ  
УГЛЕРОДНОГО  
СКЕЛЕТА  
УГЛЕВОДОВ

А К А Д Е М И Я   Н А У К   С С С Р  
И Н С Т И Т У Т   Х И М И И   П Р И Р О Д Н Ы Х   С О Е Д И Н Е Н И Й

Ю. А. ЖДАНОВ, Г. Н. ДОРОФЕЕНКО

ХИМИЧЕСКИЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ  
УГЛЕРОДНОГО СКЕЛЕТА  
УГЛЕВОДОВ

ИЗДАТЕЛЬСТВО АКАДЕМИИ НАУК СССР  
Москва 1962

## ПРЕДИСЛОВИЕ

Химия углеводов и их многочисленных производных с давних времен привлекает внимание исследователей. Особенно быстро и бурно идет ее развитие в последние годы. Это объясняется той выдающейся ролью, которую играют вещества данного класса в разнообразных биохимических процессах, их участием в построении многочисленных биологически важных соединений, их значением для практики.

В органической химии уже длительное время изучаются многочисленные природные и синтетические производные углеводов, в которых остаток молекулы сахара связан с каким-либо иным радикалом (агликоном) при помощи кислородного мостика. К этой области относится вся химия гликозидов. В ряде случаев связующими звеньями между углеводным остатком и агликоном могут являться другие гетероатомы — азот, сера, селен.

О различных реакциях замещения по гидроксильным или аминогруппам углеводов издано много работ, в которых описываются многочисленные метильные, бензильные, изопропилиденовые, этилиденовые, бензилиденовые, ацетилированные, бензоилированные и т. п. производные сахаров, разнообразные ангидриды и окиси. Много работ посвящается олиго- и полисахаридам, которые в конечном итоге являются также O-замещенными монозами.

Вместе с тем существует обширный класс химических превращений сахаров, которые связаны с изменением их углеродного скелета. Сюда относятся классические реакции надстройки и деструкции моноз, изомеризации их в сахариновые кислоты. За последние годы накопилось много новых фактов химического изменения углеродного скелета сахаров, представляющих большой интерес для химика-органика и биохимика. Реакции циклизации углеродной цепи, новые методы удлинения и укорочения молекул углеводов,

образование разнообразнейших гетероциклов из моноз, создание нового класса С-замещенных углеводов — все это заслуживает специального обобщения и систематизации, опыт которой авторы представляют на суд читателя, не стремясь, однако, к исчерпывающей полноте справочника.

В монографии материал расположен следующим образом: сначала рассматриваются химические превращения сахаров, не затрагивающие их углеводной природы: удлинение и укорочение углеродной цепи молекул и ее изомеризация; затем описываются процессы, приводящие к синтезу карбоциклических и гетероциклических соединений в результате все более глубокого превращения углеводов; и, наконец, приводятся данные по конденсационным методам удлинения углеродного скелета моносахаридов с образованием С-замещенных углеводов и их производных.

I глава книги написана Г. Н. Дорофеевко, II и IV главы — Ю. А. Ждановым, III и V главы — совместно.

*Ю. А. Жданов, Г. Н. Дорофеевко*

## О Г Л А В Л Е Н И Е

Предисловие . . . . .	3
<b>Глава I. Химические методы построения и конденсационной надстройки углеродной цепи углеводов . . . . .</b>	<b>5</b>
1. Полный синтез моносахаридов . . . . .	5
а) Получение моносахаридов из простейших карбонильных соединений . . . . .	5
б) Синтез моносахаридов из диальдегидов и нитрометана . . . . .	7
в) Получение моносахаридов и многоатомных спиртов из непредельных соединений . . . . .	9
2. Конденсационная надстройка углеродной цепи углеводов . . . . .	13
а) Циангидринный метод . . . . .	13
б) Использование метода альдольной конденсации для синтеза высших гомологов сахаров . . . . .	16
в) Нитропарафиновый метод надстройки цепи . . . . .	18
г) ДиазOMETANОВЫЙ метод . . . . .	20
д) Другие методы надстройки углеродной цепи сахаров . . . . .	22
Литература . . . . .	24
<b>Глава II. Дегградация и изомеризация углеродной цепи углеводов . . . . .</b>	<b>27</b>
1. Укорочение углеродной цепочки углеводов без окисления . . . . .	30
а) Щелочная деструкция сахаров . . . . .	30
б) Кислотная дегградация по Соудену . . . . .	34
в) Декарбоксилирование урoновых кислот . . . . .	34
г) Ферментативный распад углеводов . . . . .	34
д) Расщепление по Волю . . . . .	36
е) Дегградация сахаров по Г. О. Л. Фишеру . . . . .	37
2. Окислительное расщепление углеводов . . . . .	40
а) Расщепление по Руффу . . . . .	41
б) Декарбоксилирование по Райсу . . . . .	42
в) Расщепление гликалей с помощью озона . . . . .	44
г) Деструкция с помощью тетраацетата свинца . . . . .	44
д) Расщепление углеводов периодатом . . . . .	48
3. Радиолитический разрыв углерод-углеродных связей сахаров . . . . .	54
4. Изомеризация углеродной цепи углеводов . . . . .	55
Литература . . . . .	62
<b>Глава III. Циклизация углеродной цепи углеводов . . . . .</b>	<b>66</b>
1. Образование карбоциклических соединений из углеводов . . . . .	67
а) Термическая карбоциклизация углеводов . . . . .	67
б) Биосинтез алициклических и ароматических соединений из углеводов . . . . .	68
в) Химические методы превращения углеводов в карбоциклические соединения . . . . .	74

2. Образование гетероциклических соединений из углеводов . . . . .	85
А. Синтез соединений фуранового ряда . . . . .	85
а) Получение фурфурола . . . . .	86
б) Получение 5-метилфурфурола . . . . .	89
в) Получение 5-оксиметилфурфурола и его производных . . . . .	89
г) Получение фуранкарбоновых кислот . . . . .	92
д) Получение других фурановых соединений . . . . .	94
Б. Синтез соединений пиранового ряда . . . . .	95
В. Получение соединений тиофенового ряда . . . . .	103
Г. Получение пиррола и его производных . . . . .	103
Д. Получение производных имидазола . . . . .	106
Е. Получение производных пиридина и пиразина . . . . .	108
Литература . . . . .	109
<b>Г л а в а IV. Конденсационное С-замещение по карбонильному углероду</b> <b>моноз. . . . .</b>	<b>116</b>
1. Природные С-гликозиды . . . . .	116
2. Методы синтеза С-гликозидов . . . . .	124
3. Свойства и превращения С-замещенных углеводов . . . . .	137
Литература . . . . .	146
<b>Г л а в а V. Конденсационные методы синтеза углеродзамещенных угле-</b> <b>водов с гетероциклическими агликонами . . . . .</b>	<b>149</b>
1. Производные кислородсодержащих гетероциклов . . . . .	151
а) Производные фурана . . . . .	151
б) Производные пирана и изокумарина . . . . .	155
2. Производные сернистых гетероциклов . . . . .	157
3. Производные азотсодержащих гетероциклов . . . . .	158
А. Пятичленные гетероциклы . . . . .	158
а) С-Замещенные пирролы . . . . .	158
б) Производные пиразола . . . . .	161
в) Производные имидазола . . . . .	164
г) Бензимидазольные производные . . . . .	167
д) Синтез пурinov . . . . .	179
е) Синтез производных триазола . . . . .	181
ж) Тетразольные производные сахаров . . . . .	185
Б. Шестичленные азотсодержащие гетероциклы . . . . .	186
а) Производные пиразина и пиперазина . . . . .	186
б) Производные хиноксалина . . . . .	188
в) Птеридиновые С-производные углеводов . . . . .	192
4. Производные гетероциклов с несколькими различными гетероато- <b>мами . . . . .</b>	<b>197</b>
а) Оксазолиновые и оксазиновые производные сахаров . . . . .	197
б) Производные тиазолина и тиазола . . . . .	199
в) Тиадиазолиновые и тиадiazиновые производные углеводов . . . . .	201
Литература . . . . .	204