

L-METIONINAREN DERIBATU ETA 2,3,4,6-TETRA-O-AZETIL- α -D-GLUKOPIRANOSILOAREN ETA 2,3,4-TRI-O-AZETIL- α -D-XILOPIRANOSILOAREN BROMUROEN ARTEKO ERREAKZIOA

C. Laborra Erdozain eta A. Fdez. Urizar

Kimika Organikoko Laborategia. Kimika Departamentua. Zientzi Fakultatea. E.H.U.. P.K.644.
Bilbo

SUMMARY:

In the present paper, the reactions between the silver salt of N-tosyl derivative of L-methionine and 2,3,4,6-tetra-O-acetyl- α -D-glucopyranosyl and 2,3,4-tri-O-acetyl- α -D-xilopyranosyl bromides, are described. So, the corresponding glycosylesters of these amino acids are synthesized. The structure of these compounds was assigned on the base on elemental analysis, optical rotations, and spectral data.

SARRERA

Aurreko lanetan (1), α -aminoazido N-tosilatu eta 2,3,4,6-tetra-O-azetil- α -D-glukopiranosiloaren eta 2,3,4-tri-O-azetil- α -D-xilopiranosiloaren bromuroen arteko erreakzioetan lortutako aminoazidoen glikosilesterren sintesia azaldu zen.

Aipatutako lan hauekin loturik eta beste aminoazidoei erreakzioa hedatu asmoz, artikulu honetan deskribatzen denez, N-tosil-L-metioninaren glikosilesterren prestaketa egin zen; hain zuzen ere, (VI) 1-(N-tosil-L-metionil)-2,3,4,6-tetra-O-azetil- β -D-glukopiranosidoa eta (VII) 1-(N-tosil-L-metionil)-2,3,4-tri-O-azetil- β -D-xilopiranosidoa.

EMAITZAK ETA EZTABAIDA

Saioan, (I) L-metioninaren (bere amino-taldea babestu naharrik aurretik tosilatua (2)) eta (IV) α -azetobromoglukosa, hots, 2,3,4,6-tetra-O-azetil- α -D-glukopiranosiloaren bromuroaren arteko erreakzioa zehaztu zen. Baita (V) α -azetobromoxilosa, hots, 2,3,4-tri-O-azetil- α -D-xilopiranosiloaren bromuro eta L-metioninaren arteko erreakzioa ere.

(II) N-tosil-L-metioninaren zilar-gatzek eta (IV), (V) delako haloazukreek zilar-gatza metodoari jarraituz (3) elkarrekin erreakzionatu zuten.

(VI), (VII) delako glikosilesterren prestaketa lortzera eramán gintuen erreakzio-segida, hurrengo eskeman adierazitakoa da:

metroan egin ziren, barne-erreferentzi gisa TMS hartuz.

2,3,4,6-tetra-O-azetil- α -D-glukopiranosiloaren bromuroa, 2,3,4-tri-O-azetil- α -D-xilopiranosiloaren bromuroa eta N-tosil-L-metioninaren zilar-gatzaren prestaketak (8) eta (9) erreferentziek adierazten duten eran egin ziren.

1-(N-tosil-L-metionil)-2,3,4,6-tetra-O-azetil- β -D-glukopiranosidoa (VI)

N-tosil-L-metioninaren zilar-gatzaren 3 g (7,5 mmol) eta 30 ml bentzenoz osaturiko esegidurari α -azetobromoglukosaren 3 g (7,2 mmol) 40 ml bentzenotan disolbaturik gehitu zitzaion. Nahastea baldintza anhidrotan eta eragin magnetikoz, errefluxuz

berotu zen bi ordutan zehar, erreakzioaren garapena kromatografiaz jarraituz. Denbora hau bete ondoren erreakzioa bukatutzat eman zen. Eratatuko zilar-bromuroa eta soberan zegoen aminoazidoaren zilar-gatza banandu eta gero, lurringailu birakarrian disolbatzailea kanporatu egin zen. Geratutako hondakin koipatsua eter anhidroz sarritan garbitu zen. Eter-soberakina presio baxuz (0,1 mm) kanpora atera ondoren, eterra/petroleo-etera nahastean kristaldu zen, kromatografikoki purua zen produktua erdietsi arte. Erreakzioaren errendimendua %73koa izan zen.

(VI) delako konposatuaren ezau-garriak:

U.P.: 165-167°C bitartekoa

Errotazio-ahalmen espezifikoa $[\alpha]_D^{22} = -23,07^\circ$ (c:0,52, Cl₄C-tan)

IG (KBr) $\nu_{\max_1} \text{ cm}^{-1}$: 3300 (N-H), 1740 (C=O), 1100-1000 (C-O-C)

¹H EMR (CDCl₃) δ : 5,7 (d, 1H, H-1, J_{1,2} = 7 Hz), 1,9 (4s, 12H, -OOC-CH₃)

C₂₆H₃₅NO₁₃S₂ delakoarentzat analisi kuantitatiboa kalkulatu:

%C: 48,89 %H: 5,26 %N: 2,37 %S: 10,11

Aurkitua:

%C: 49,18 %H: 5,62 %N: 2,27 %S: 10,20

1-(N-tosil-L-metionil)-2,3,4-tri-O-azetil- β -D-xilopiranosidoa (VII)

Aurreko saioan (VI) delako produktuarentzat ikusitako bide berberari jarraituz, N-tosil-L-metioninaren 3 g, hots, 7,5 mmol-ek, α -azetobromoxilosaren 2,2 g, hots, 6,6 mmol-ekin

erreakzionatu ostean, (VII) delakoaren 2,9 g eratu zuten. Beraz errendimendua %68koa izan zen eta erreakzio-denbora 3 ordukoa.

(VII) delako produktuaren ezau-garriak:

U.P.. 122-124°C-ren tartekoa

Errotazio-ahalmen espezifikoa $[\alpha]_D^{22} = -15$ (c:1,2, Cl₄C-tan)

IG (KBr) ν_{\max_1} cm⁻¹: 3301 (N-H), 1750 (C=O), 1100-1000 (C-O-C)

H¹EMR (CDCl₃) δ : 5,5 (d, 1H, H-1, J_{1,2}=7 Hz), 2 (s, 9H, -OOC-CH₃)

C₂₃H₃₁NO₁₁S₂ delakoarentzat analisi kuantitatiboa kalkulatua:

%C: 49,19 %H: 5,52 %N: 2,49 %S: 11,40

Aurkitua:

%C: 49,53 %H: 5,61 %N: 2,42 %S: 11,35

ESKER ONEZ

Egileek egindako H¹EMR espektroatik, M. Victoria Arrandiagari eskerrak ematen dizkiote.

BIBLIOGRAFIA

- 1.- LABORRA, C., MÁRQUEZ, F.; *An. Quim.*, Onartua 278/85 zenbakia.
- 2.- THEODOROPOULOS, D., CRAIG, L.C.; *J. Org. Chem.*, **21**, 1376 (1965).
- 3.- KISFALUDY, L., LOW, M.; *Peptides Proc. European Symp.*, 5 th, Oxford (1962), 239 or. *Chem. Abstr.*, **62**, 7857e (1965).
- 4.- CONCHIE, I., LEWY, G.A., MARSH, C.A.; *Adv. Carbohydr. Chem.*, **12**, 157 (1965).
- 5.- BROCKNEELY, W.; *Adv. Carbohydr. Chem.*, **12**, 23 (1967).
- 6.- HUDSSON, C.S.; *J. Am. Chem. Soc.*, **31**, 66 (1909).
- 7.- LEMIEUX, R.U., KULLING, R.K., BERNSTEIN, H.J., SCHNEIDER, W.G.; *J. Am. Chem. Soc.*, **79**, 1005 (1957).
- 8.- LEMIEUX, R.U.; *Methods Carbohydr. Chem.*, **2**, 221 (1963).
- 9.- WILSON, C.V., en R. Adams (Ed.), *Organic Reactions*, Vol. IX, J. Wiley and Sons Inc., London, 1957, pp. 332-387.