

УДК 547.45

САХАРИНОВЫЕ КИСЛОТЫ

Р. А. Гахокидзе

Рассмотрен и систематизирован материал по химии сахариновых кислот. Обсуждена щелочная деструкция моно-, олиго- и полисахаридов, причем большое внимание уделено условиям, которые влияют на ход реакции. Показано, что природа катиона щелочи, pH среды, температура, а также строение углевода играют важную роль. Подробно изложены данные, касающиеся стабилизации полисахаридов в щелочной среде. Рассмотрен вопрос о применении сахариновых кислот.

Библиография — 254 ссылки.

ОГЛАВЛЕНИЕ

I. Введение	420
II. Механизм образования сахариновых кислот	422
III. Влияние природы катиона щелочи, pH и температуры на реакцию образования сахариновых кислот	426
IV. Влияние заместителей	428
V. Образование сахариновых кислот расщеплением олиго- и полисахаридов действием щелочей	431
VI. Свойства и применение сахариновых кислот	442

I. ВВЕДЕНИЕ

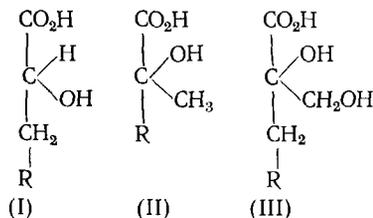
Сложные и разнообразные превращения углеводов в щелочной среде давно обратили на себя пристальное внимание исследователей. Однако несмотря на интенсивные исследования, реакции взаимопревращений и деструкции углеводов в щелочных растворах изучены еще недостаточно. Превращение восстанавливающих сахаров под действием водных оснований включает следующие процессы¹⁻³: мутаротацию (аномеризацию); эпимеризацию (реакцию Лобри де Брюина — Альберда ван Экенштейна); ретроальдольное расщепление, продукты которого способны к новым реакциям, сахариновую перегруппировку. Возможны также образование карбоциклических соединений⁴⁻⁸, реакция Канныцаро⁹ и внутримолекулярное окисление — восстановление¹⁰. Замечено также образование полимерных соединений¹¹ (вероятно, через альдозулозы при повышенных температурах¹²). Кроме того, сахара образуют комплексы (сахараты) с гидроокисями¹³⁻¹⁹. Под действием щелочей гликозиламины претерпевают перегруппировку Амандори²⁰. Многочисленные производные углеводов под влиянием щелочных агентов претерпевают внутримолекулярные замещения, например элиминацию таких групп, как алкил- и арилсульфониокси-группы, атом галогена, нитратная и сульфатная группы, с образованием окисного кольца (внутримолекулярного эфира)^{21, 22} и миграцию ацильных групп²¹, включающую изомеризацию через внутримолекулярную трансэтерификацию. Однако сахара достаточно устойчивы к действию основания при 5°. Так, 85—90% сахара (*D*-глюкоза, *D*-манноза и *D*-фруктоза) остается неизменным при длительном контакте (9 месяцев) с разбавленной гидроокисью натрия²³.

Предлагаемый обзор является попыткой осветить современное состояние в области химии сахариновых кислот*. К сахариновым кисло-

* Обзор ранних работ см. 24—27.

там, которые возникают из восстанавливающих углеводов при действии различных щелочей, причисляются все одноосновные оксикислоты (дезоксигликоновые кислоты) с эмпирической формулой $C_nH_{2n}O_n$, которые имеют те же составы, что и соответствующие углеводы. Первое упоминание о веществах этого типа относится к 1838 г.^{28, 29}. Первое из изученных веществ этого типа было ошибочно принято за изомер сахарозы. Отсюда произошло название сахариновые кислоты.

Сахариновые кислоты можно синтезировать из несхароподобных соединений³⁰ и окислением соответствующих дезоксисахаров. Реакции Гриньяра³¹ и Фишера — Киллиани (циангидринный метод)^{32, 33} также использовались для синтеза сахариновых кислот и их производных. Однако в настоящем обзоре рассматриваются вопросы образования сахариновых кислот из восстанавливающих углеводов в щелочной среде в отсутствие кислорода. Углеводы в щелочной среде в присутствии кислорода претерпевают как окисление, так и щелочную деструкцию с образованием сложной смеси продуктов*. Сахариновые кислоты по своему углеродному скелету относятся к трем типам: 3-дезоксигликоновые (метасахариновые) (I) 2-С-метилальдоновые (сахариновые) (II) и 2-С-(оксиметил)-3-дезоксигликоновые (изосахариновые) (III):



Строению сахариновых кислот посвящен обзор²⁶. Позже конфигурация α -D-глюкоизосахариновой кислоты³⁶⁻³⁸ и ее лактона³⁹ была установлена рентгеноструктурным анализом; оба оказались *эритро*-соединениями. Химическими методами показано⁴⁰, что α -D-глюкосахариновая кислота имеет *рибо*-конфигурацию. γ -Лактон α -D-глюкосахариновой кислоты (2-С-метил-D-рибоновой кислоты) и гамамелоза (2-С-оксиметил-D-рибоза), структура которой установлена независимым путем, имеют одинаковую абсолютную конфигурацию, что подтверждено превращением каждого из этих соединений в 5-деокси-2-С-метил-D-рибитол⁴¹. Разветвленные сахарные кислоты⁴² и ди- и три-дезоксисахарные кислоты^{43, 44} обнаружены в продуктах превращения полимерных углеводов в щелочи. Несмотря на то, что образование сахариновых кислот известно в сильно щелочных растворах, метасахариновые кислоты и их серусодержащие производные получены воздействием на углеводы нейтральных⁴⁵⁻⁴⁸ и кислых сульфитных растворов (pH 4,4—6,0; 135°)⁴⁹⁻⁵¹.

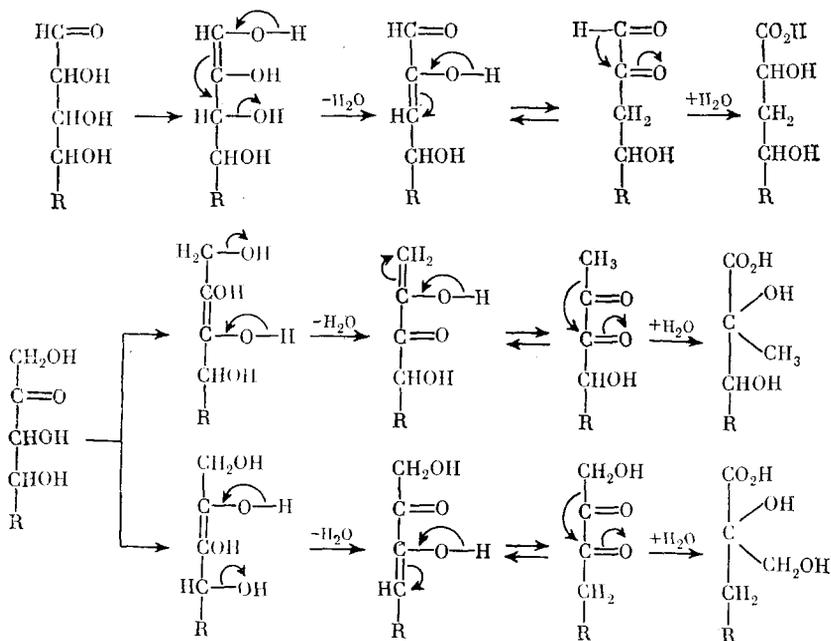
Сахариновая перегруппировка углеводов имеет в природе несомненно более широкое значение, чем это было известно до сих пор. Сахариновые кислоты найдены в растениях^{52, 53}; они, видимо, образуются из моносахаридов в слабо щелочных средах, и из них, вероятно, возникают дезоксисахара с прямым и разветвленным углеродным скелетом вследствие восстановления карбоксильной группы. Однако дезоксидирование сахаров может происходить также из-за восстановительных превращений спиртовых групп.

* Окислением D-глюкозы и целлобиозы кислородом в сильно щелочной среде выделены соответственно 13 и 19 одноосновных кислот³⁴. О выделении 21 органической кислоты из продуктов окисления целлобиозы молекулярным кислородом в щелочной среде сообщается в³⁵.

Применение газовой хроматографии⁵⁴⁻⁶³, масс-спектрометрии⁶⁴⁻⁶⁷ и спектрофотометрии^{68, 69}, также как ионообменной^{70, 71} и тонкослойной⁷² хроматографии позволяет быстро определить сахариновые кислоты в сложной смеси получаемых при щелочной деструкции углеводов.

II. МЕХАНИЗМ ОБРАЗОВАНИЯ САХАРИНОВЫХ КИСЛОТ

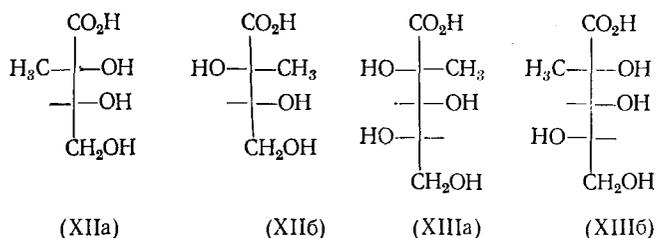
Предложено большое число механизмов образования сахариновых кислот из восстанавливающих сахаров. Для объяснения образования сахариновых кислот Неф^{11, 73} предложил схемы, по которым монозы превращаются сначала в бирадикалы вследствие отщепления воды от какой-нибудь одной спиртовой группы; миграция атомов водорода от другой соседней спиртовой группы к атому углерода с насыщенной связью приводит к образованию альдегидо-кетонной или дикетонной формы, претерпевающей бензильную перегруппировку в сахариновые кислоты. Однако эта схема сложна, и сомнительно образование бирадикалов в том или другом месте цепи. Авторы работ^{74, 75} видоизменили схему Нефа, предложив в качестве промежуточного продукта изомеризации углеводов образование окисей эндиолов. Последние превращаются в дикетоны, претерпевающие бензильную перегруппировку. Однако в настоящее время считается невероятным образование структур ненасыщенной окиси. В⁷⁶ предложено, что образование сахариновых кислот происходит по механизму пинаколиновой перегруппировки через спиртоокисные формы. Образование сахариновых кислот рекомбинацией углеводных фрагментов обсуждается в⁷⁷ и⁷⁸. Наиболее распространенным в настоящее время является ионный механизм Исбелла⁷⁹, трактующий гипотезу Нефа с точки зрения электронных представлений. Механизм возникновения сахариновых кислот представлен, по Исбеллу, следующими стадиями: (а) образование и ионизация эндиола; (б) β -отщепление гидроксильной или алкоксильной группы; (в) перегруппировка в α -дикарбонильное промежуточное соединение и (г) бензильная перегруппировка с образованием сахариновой кислоты. Соответственно образование сахариновых кислот может происходить путем следующих реакций:



Предполагаемые промежуточные дикарбонильные соединения, участвующие в реакциях образования сахаринных кислот, синтезированы или выделены при щелочной обработке соответственно замещенных сахаров*. Быстрое превращение их в сахаринные кислоты под действием известковой воды свидетельствует в пользу механизма Нефа — Исбелла. Предложенный механизм подтверждается отчасти в экспериментах на меченых соединениях^{67, 70, 82, 83}.

Из промежуточных соединений (IV) и (V) получают две возможные сахаринные кислоты, соответственно α - и β -*D*-глюкосахаринные кислоты (VIIIa, VIIIб) и α - и β -*D*-глюкоизосахаринные кислоты (IXa, IXб). Аналогично в щелочной среде (VI) образует метасахаринные кислоты с пятью атомами углерода (Xa, Xб)⁸⁴. Однако обработка (VII) щелочью дает только α -*D*-глюкосахаринную кислоту (XI)⁵⁴ (см. схему 1).

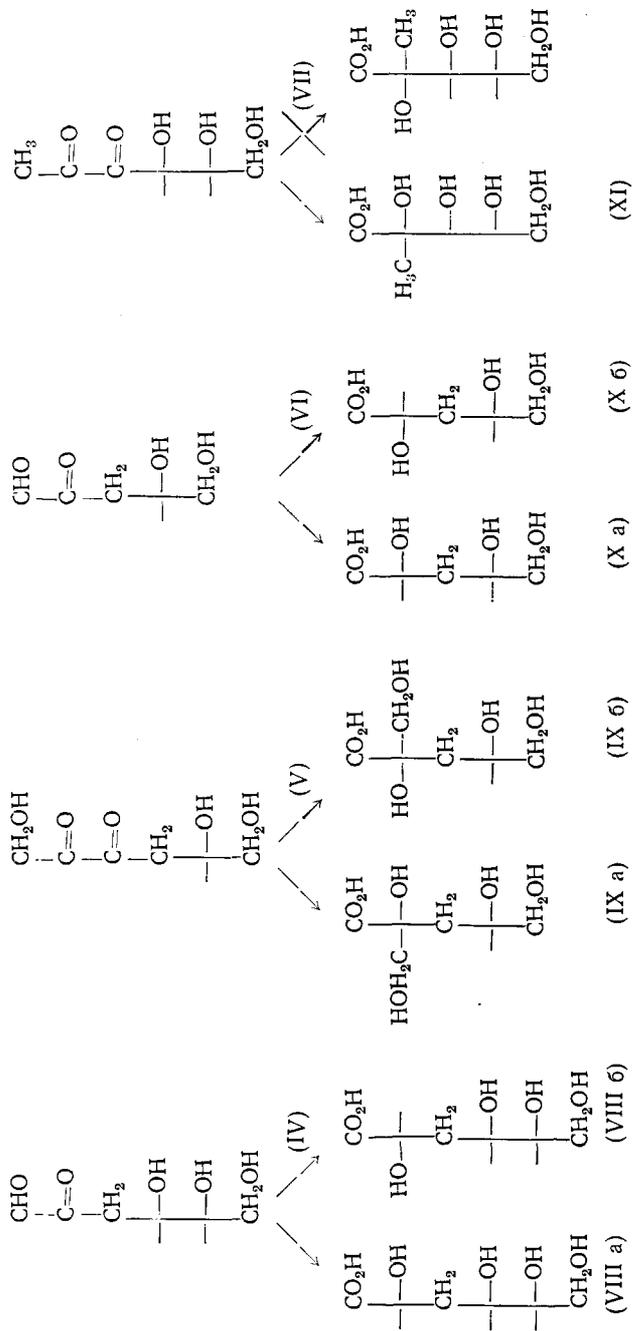
В связи с тем, что только (VII) имеет асимметрический атом углерода, примыкающий к карбонильной группе, было высказано предположение⁵⁴ о том, что стереоспецифичность зависит от асимметрии в (VII), в то время как из (IV) и (V) должны образоваться две изомерные кислоты. Действительно, обработка щелочью превращает *D*-арабино-гексоз-2-улозу (*D*-глюкозон) преимущественно в *D*-манноновую кислоту⁸⁵. Однако обработка *D*-ксилозы⁵⁷ и *L*-сорбозы³³ гидроокисью кальция дает соответственно α - и β -*D*-ксилосахаринные кислоты (XIIa, XIIб) и α - и β -*L*-галактосахаринные кислоты (XIIIa, XIIIб).

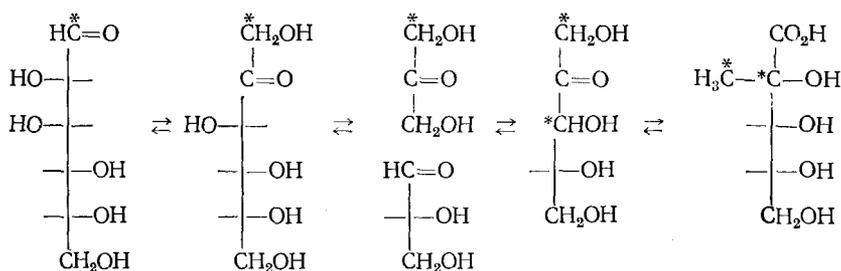


С помощью меченых гексоз в^{82, 83} показано, что различные кислоты возникают по разным механизмам. При действии $\text{Ca}(\text{OH})_2$ на *D*-галактозу-1-¹⁴C была получена α -*D*-галактометасахаринная кислота. Как оказалось, 95% исходной активности приходится на карбоксильную группу, что находится в полном соответствии с механизмом Нефа — Исбелла. Из лактозы-1-¹⁴C в тех же условиях образовалась α -*D*-глюкоизосахаринная кислота, в которой 94% исходной активности содержалось в C_2 ; это также полностью соответствует механизму Нефа — Исбелла. Однако обработка *D*-маннозы-1-¹⁴C гидроокисью кальция приводила к образованию α -*D*-глюкосахаринной кислоты, содержавшей 39% исходной активности в CH_3 -группе и 57% активности в C_2 . В противоположность этим наблюдениям, механизм Нефа — Исбелла предсказывает появление радиоактивности целиком в CH_3 -группе. Для объяснения этого явления высказано предположение⁸⁶, что *D*-манноза в условиях реакции быстро претерпевает ретроальдовый распад, а затем из получившихся диоксиацетона и *D*-глицеринового альдегида вновь образуется меченая гексоза-1,3-¹⁴C, которая и подвергается далее перегруппировке с образованием сахаринной-2,2'-¹⁴C кислоты.

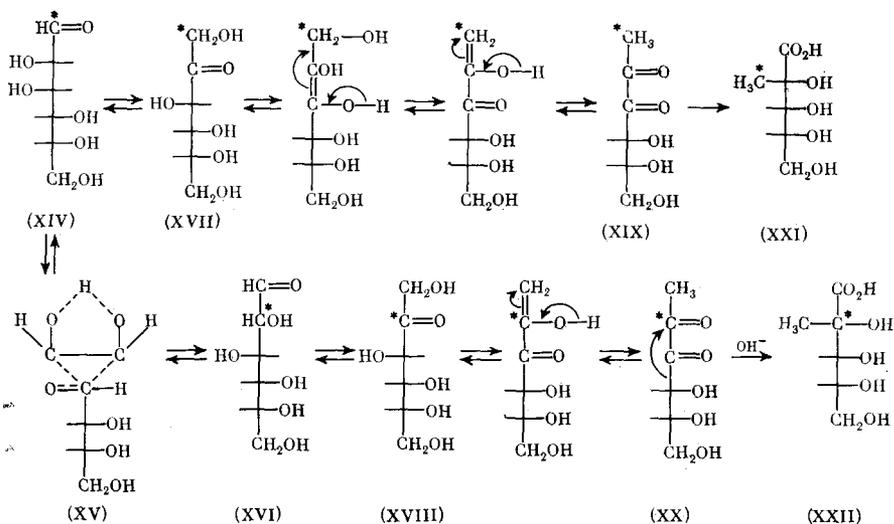
* Подробно о дикарбонильных производных углеводов см. ^{80, 81}.

Схема I





Однако эта гипотеза была опровергнута Соуденом с сотр.^{26, 82}. По их мнению, при рекомбинации триоз радиоактивность должна равномерно распределиться в кетогексозе между C₁ и C₂. Последняя, согласно схеме Исбелла, привела бы к α -D-глюкосахариновой кислоте, в которой в равной степени радиоактивными оказались бы C₂ и атом углерода в CH₃. Была предположена⁸⁷ изомеризация D-маннозы-1-¹⁴C (XIV) в D-глюкозу-2-¹⁴C (XVI) за счет внутримолекулярного разрыва между C₂ и C₃ в образовавшемся промежуточном соединении (XV). D-Фруктоза-1-¹⁴C (XVII) по механизму Исбелла и D-фруктоза-2-¹⁴C (XVIII) по внутримолекулярному механизму могут соответственно образовать α -D-глюкосахариновую кислоту с радиоактивностью в метильной группе (XXI) и у C₂ (XXII):



Однако предположение о перемещении метильной и [CH₂OH—C(=O)—C(=O)—OH]—группы соответственно в дикарбонильных промежуточных продуктах (XIX) и (XX) не учитывает экспериментальных результатов, и образование α -D-глюкосахариновой кислоты с пониженной радиоактивностью (2%) в карбоксильной группе в случае миграции метильной группы в (XX) ослабляет это предположение. Кроме того, D-фруктоза, приготовленная из D-маннозы-1-¹⁴C, в аналогичных условиях, применяемых для получения α -D-глюкосахариновой кислоты, содержала 98% радиоактивности в C₁.²³

Согласно другому механизму²³, α -D-глюкосахариновая кислота может образоваться из гексозы через 3-дезоксидикарбонильный промежу-

точный продукт. На самом деле этот продукт образует только метасахариновые кислоты^{81, 88, 89}. Таким образом, вопрос о механизме образования *D*-глюкосахариновой кислоты остается пока открытым.

Образование сахариновых кислот с четырьмя, пятью и шестью атомами углерода из *D*-ксилозы и *D*-фруктозы⁵⁶ так же, как обнаружение α -*D*-глюкосахариновой кислоты в продуктах взаимодействия $\text{Ca}(\text{OH})_2$ с глицерозой⁹⁰, указывает на течение реакции по механизму фрагментации и рекомбинации наряду с прямой изомеризацией.

III. ВЛИЯНИЕ ПРИРОДЫ КАТИОНА ЩЕЛОЧИ, pH И ТЕМПЕРАТУРЫ НА РЕАКЦИЮ ОБРАЗОВАНИЯ САХАРИНОВЫХ КИСЛОТ

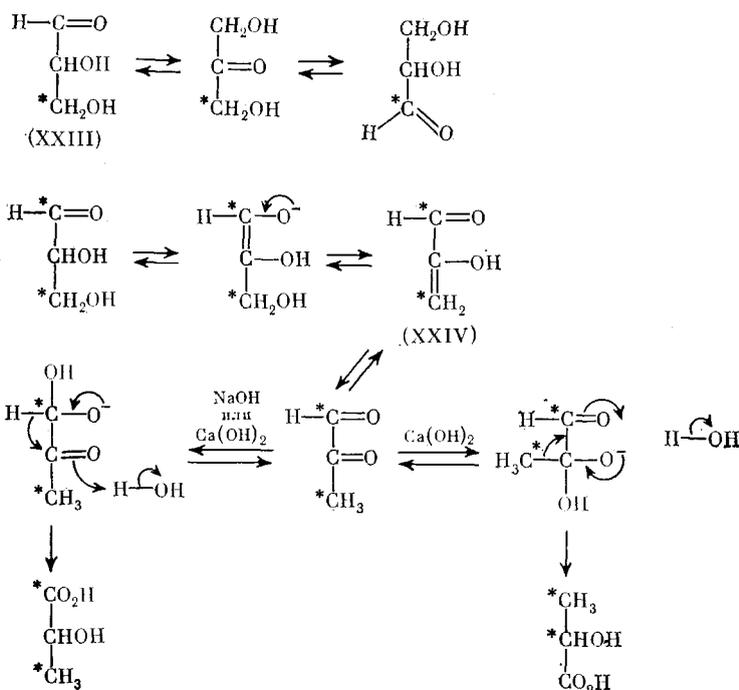
Ранние работы Килиани и Нефа²⁶ показали, что под действием гидроокиси кальция глюкоза превращается в глюкосахариновую кислоту, в то время как при обработке сахара едким натрием образуются в основном метасахариновая кислота и незначительные количества изосахариновой кислоты*. Аналогичный результат получен при действии концентрированного раствора гидроокиси натрия на *D*-фруктозу; *D*-глюкосахариновая кислота не была обнаружена, в то время как она была главным продуктом при действии $\text{Ca}(\text{OH})_2$ на *D*-фруктозу⁵⁶. При действии $\text{Ca}(\text{OH})_2$ на *D*-ксилозу выделены α - и β -*D*-ксилосахариновые кислоты, наряду с другими кислотами⁵⁶. Следовательно, влияние природы катиона на механизм образования сахариновых кислот очевидно, и его можно приписать кинетическому эффекту^{92**}.

В работе⁹⁰ показано, что *D*-глицероза-3-¹⁴C (XXIII) в 1,68*N* NaOH при 25° изомеризуется в молочную кислоту, в которой радиоактивность распределяется только между атомами C₁ и C₃. Аналогичный результат получен при действии 3*N* NaOH на *D*-глюкозу-1-¹⁴C при 25°⁹⁷. В противоположность этому *D*-глицероза-2-¹⁴C в насыщенной известковой воде при 25° изомеризуется в молочную кислоту с 37, 13 и 50% исходной радиоактивности при атомах C₁, C₂ и C₃ соответственно⁹⁰.

Очевидно, что эпимеризация (глицероза \rightleftharpoons 1,3-диоксипропанон) в щелочной среде протекает быстрее, чем сахариновая перегруппировка. В щелочной среде происходит присоединение гидроксильного иона к альдегидному карбонилу α -дикарбонильного промежуточного продукта (метилглиоксаль (XXIV)). В присутствии $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ион гидроксила атакует кетонный карбонил (XXIV), что, вероятно, объясняется стабилизацией переходного состояния за счет взаимодействия с двухвалентным ионом кальция и последующей миграцией метильной группы. *D,L*-Молочная кислота является главным продуктом щелочной деструкции 1-О-замещенной фруктозы⁸⁶ и 6-О-замещенных сахаров, 6-О-метил-*D*-глюкозы⁹³ и мелибиозы (6-О- α -*D*-галактопиранозил-*D*-глюкозы)^{99, 100}.

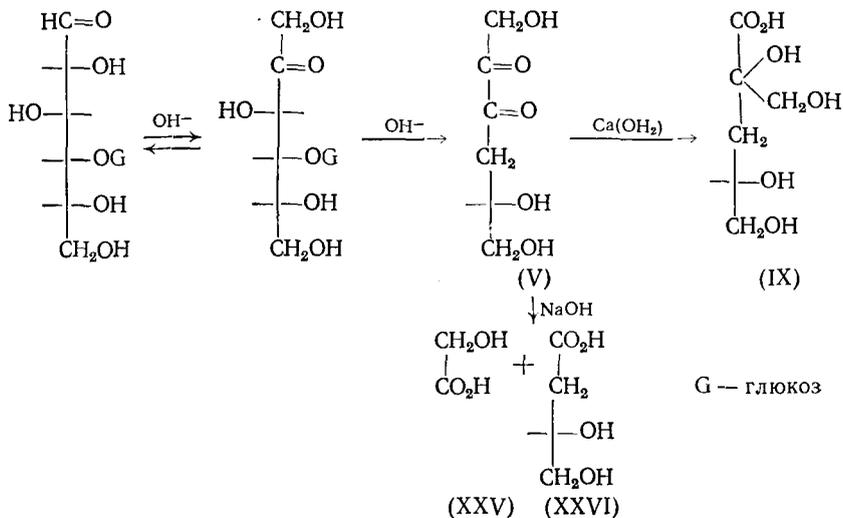
* Однако *D*-галактоза-1-¹⁴C и *D*-манноза-1-¹⁴C при действии $\text{Ca}(\text{OH})_2$ изомеризуются соответственно в α -*D*-галактометасахариновую кислоту и α -*D*-глюкосахариновую кислоту⁸². Показано⁹¹, что выходы *D*-глюкометасахариновой и α -*D*-глюкосахариновой кислот становятся сравнимыми при высоких концентрациях ионов кальция.

** Протекание многих реакций сахаров зависит от природы катиона щелочи. Так, например, в реакции Лобри де Брюина — Альберда ван Экенштейна гидроокиси двухвалентных металлов несколько более эффективны (в сравнимых концентрациях), чем едкий натр или едкое кали. Ион кальция оказывает более сильное действие, чем ион бария^{93, 94}. В реакции метилирования диметилсульфатом гидроокись натрия действует более эффективно, чем гидроокись калия⁹⁵. Тенденция к образованию алкоголята в реакции целлюлозы со щелочью возрастает в ряду $\text{LiOH} < \text{NaOH} < \text{KOH} < \text{RbOH} < \text{CsOH} <$ органические четвертичные основания⁹⁶.



Постулированный теорией Нефа — Исбелла промежуточный продукт реакции образования изосахариновых кислот — 4-дезоксид-*D*-глицерогексоз-2,3-диулоза (V) — выделена в ¹¹⁰ при обработке гидроокисью натрия мальтозы; при обработке гидроокисью кальция обнаружены только следы (V). Выделенная (V) при действии водного раствора гидроокиси кальция почти количественно превращалась в *D*-глюкоизосахариную кислоту. α -Дикетогруппа в молекуле сахара также является объектом весьма энергичной атаки со стороны щелочей, приводящей к разрыву углерод-углеродной связи. Ионы кальция катализируют бензильную перегруппировку диулозы в сахарининовые кислоты, т. е. (V) \rightarrow (IX), в то время как ионы натрия способствуют расщеплению на фрагменты (схема 2).

Схема 2



Показано¹⁰², что при действии гидроокиси натрия на 4-О-замещенную *D*-глюкозу образуются в значительном количестве продукты фрагментации — гликолевая (XXV) и *D*-3,4-диоксималяновая (XXVI) кислоты. Образование муравьиной и молочной кислот в концентрированном растворе гидроокиси натрия ускоряется при повышении температуры. Зависимость от температуры относительных количеств кислот, получаемых действием NaOH на гидроцеллюлозу, показана в работе⁵⁸.

Изменение pH реакционной среды оказывает значительное влияние на процесс образования сахариновых кислот от концентрации и щелочи сахара. Так например, *D*-глюкоза при малых концентрациях гидроокиси кальция образует больше кислоты, чем при высоких концентрациях⁹¹. Главными продуктами щелочной деструкции целлобиозы гидроокисью натрия являются изосахариновые кислоты наряду с малыми количествами 2-дезокситетроновой, 3-дезоксипентоновой и 3,4-дидезоксипентоновой кислот^{43, 103, 104}, в то время как при обработке целлобиозы гидрокарбонатом преобладают последние⁴³.

IV. ВЛИЯНИЕ ЗАМЕСТИТЕЛЕЙ НА РЕАКЦИЮ ОБРАЗОВАНИЯ САХАРИНОВЫХ КИСЛОТ

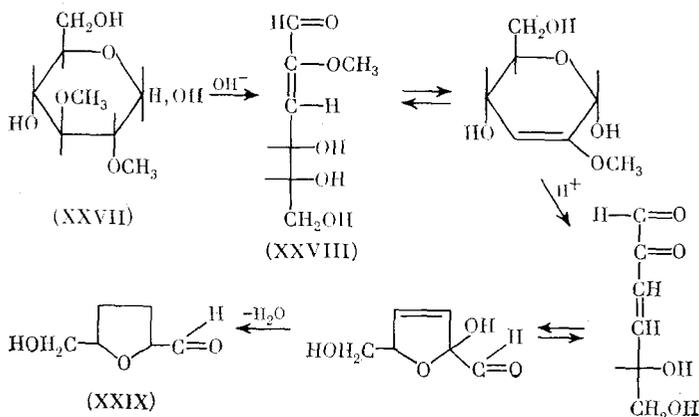
1. Влияние 1-О-заместителя

Ацеталь-О-замещенные углеводы (алкил-гликозиды^{105–108}, сахароза¹⁰⁹, трегалоза¹⁰⁹) обычно стабильны по отношению к щелочным растворам, не содержащим кислорода, и лишь при жестких условиях, например, при действии 10%-ного раствора NaOH в течение нескольких часов при 170° подвергаются щелочному гидролизу. Однако гликозиды фенолов, енолов и спиртов, замещенных в β-положении электроотрицательной группой, чувствительны к действию щелочей¹¹⁰.

1-О-Замещенные кетозы превращаются в обычные сахариновые кислоты. Так, например, под действием известковой воды 1-О-метил-*D*-фруктоза образует α-*D*-глюкосахариновую кислоту с более высоким выходом (наряду с *D*, *L*-молочной кислотой), нежели *D*-фруктоза⁸⁶. При действии щелочи (0,46 *N* NaOH при 100°, 15 мин) на 1,6-дифосфат *D*-фруктозы происходит образование 6-фосфата α-*D*-глюкосахариновой кислоты¹¹¹, в то время как щелочная деструкция 6-фосфата *D*-глюкозы приводит к образованию 6-фосфата *D*-глюкометасахариновой кислоты¹¹².

2. Влияние 2-О-заместителя

2-О-Замещенные альдозы относительно стабильны по отношению к щелочным растворам и не образуют сахариновых кислот^{113–115}. Спектр поглощения 2,3-ди-О-метил-*D*-глюкозы (XXVII) в щелочном растворе соответствует 1,2-ненасыщенному карбонильному производному (XXVIII), которое в кислых условиях легко превращается в 5-оксиметилфурфурол (XXIX)¹¹⁵.



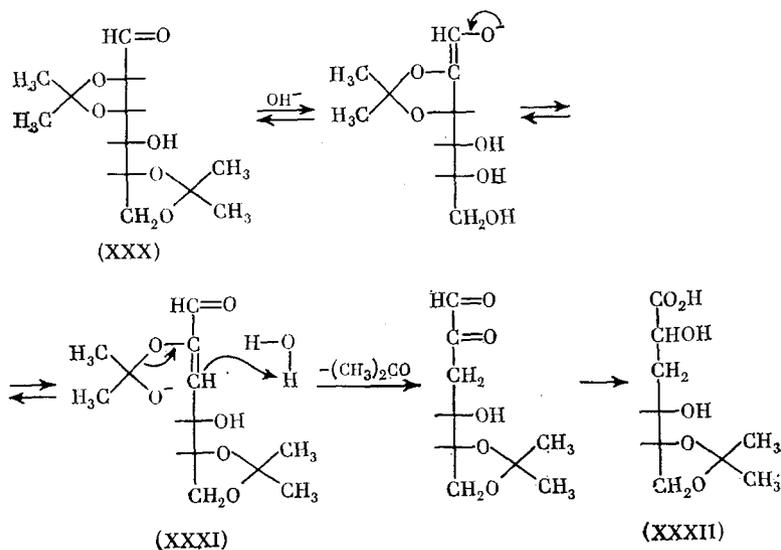
Замещение у C₂ препятствует образованию сахариновых кислот благодаря неспособности остатка углевода у CO₂ к ионизации. Однако при высоких температурах, как это показано на примере ксиланов, выделенных из древесины и содержащих остатки 4-О-метил- α -*D*-глюкопиранозилуруновой кислоты у C₂¹¹⁶, 2-О-*D*-ксилопиранозил-*L*-арабинозы¹¹³, 2-О-(4-О-метил- α -*D*-глюкоуронопиранозил)-*D*-ксилозы¹¹⁷ и 4-О-(β -*D*-глюкопиранозил)-2-О-метил- β -*D*-глюкозы (2-О-метил-целлобиозы)¹¹⁸, 2-О-заместитель не затормаживает процесса деструкции. 2,3,4-Три-О-метил-*D*-глюкоза в 1 *M* NaOH (в отсутствие кислорода) разлагается полностью за 5 час при 100°. Из реакционной смеси выделены муравьиная, уксусная, молочная, гликолевая и глицериновая кислоты. 2-О-Метилцеллобиоза в аналогичных условиях полностью превращается за 4 час. Кроме продуктов, получаемых из 2,3,4-три-О-метил-*D*-глюкозы, в продуктах реакции обнаружены *D*-глюкоза и сахариновые кислоты¹¹⁸. В обоих случаях 4-О-замещенный (XXVIII) был идентифицирован. Главным продуктом превращения 2-дезоксид-*D*-арабиногексозы под действием щелочи является 3,6-ангидро-2-дезоксид-*D*-арабиногексоза¹¹⁹.

3. Влияние 3-О-заместителя

Щелочная деструкция 3-О-замещенных сахаров, 3-О-метил-*D*-глюкозы¹²⁰, 3-О-метил-*D*-фруктозы¹²⁰, 3-О-этил-*D*-глюкозы¹²¹, 3-О-*n*-пропил-*D*-глюкозы¹²¹, 3-О-*n*-бутил-*D*-глюкозы¹²¹, 3-О-бензил-*D*-глюкозы¹²¹, 3-О-метансульфонил-*D*-глюкозы¹²¹ и 3-О-толуол-*n*-сульфонил-*D*-глюкозы¹²¹ приводит к образованию преимущественно α - и β -*D*-глюкометасахариновых кислот; деградация легче протекает в известковой воде, чем в растворе гидроксида натрия той же нормальности¹²⁰. Превращение 3,6-Ангидро-*D*-глюкозы в известковой воде¹²² приводит к образованию в основном *D*-глюкометасахариновой кислоты (помимо следов молочной, глицериновой и 3-дезоксипентоновой кислот, которые получаются в растворе гидроксида натрия). Главным продуктом щелочной деструкции 3-О-метил-*D*-ксилозы гидрооксидом кальция¹²³ является 3-дезоксид-трео-пентоновая кислота, однако малое количество 3-дезоксид-эритро-пентоновой кислоты было также обнаружено. Гликозилфосфаты и другие невосстанавливающие фосфаты стабильны к действию щелочей. Однако такие соединения, как глицероза-3-фосфат, *D*-рибоза-3-фосфат и *D*-глюкоза-3-фосфат легко претерпевают β -элиминирование с образованием соответственно *D,L*-молочной, *D*-глюкометасахариновой и 3-дезоксипентоновой кислот¹²⁴.

3,6-Ди-О-метил-*D*-глюкоза⁹⁸ и 6-О-β-*D*-глюкопиранозил-3-О-метил-*D*-глюкоза¹²⁵ превращаются соответственно в 6-О-метил-*D*-глюкометасахариновые и 6-О-β-*D*-глюкопиранозил-*D*-глюкометасахариновые кислоты при действии Са(ОН)₂ при комнатной температуре. Щелочная деструкция 3-О-метил-6-(дигидрофосфат)-*D*-глюкозы приводит к образованию 6-(дигидрофосфат)-*D*-глюкометасахариновых кислот¹²⁶, а превращение 3,5-(гидрофосфат)-*D*-арабинозы или 3,5-(гидрофосфат)-*D*-ксилозы — к образованию смеси 3-дезоксид-5-фосфо-*D*-эритро-пентоновой и 3-дезоксид-5-фосфо-*D*-трео-пентоновой кислот¹²⁷.

2-О-Замещенные альдозы стабильны по отношению к действию щелочей, однако 2,3; 5,6-ди-О-изопропилиден-*D*-манноза (XXX) под действием гидроксида кальция¹²⁸ превращается в 5,6-О-изопропилиден-*D*-глюкометасахариновые кислоты (XXXII), так как β-элиминация приводит к отрыву 2,3-О-изопропилиденной группы*:



4. Влияние 4-О-заместителя

При щелочной деструкции 4-О-замещенных сахаров образуются изосахариновые кислоты. Так, например, главными продуктами деградации 4-О-метил-*D*-глюкозы^{54, 102, 129, 130}, 4-О-метил-*D*-фруктозы¹²⁹ и 4,6-О-бензилиден-*D*-глюкозы¹²⁸ являются *D*-глюкоизосахариновые кислоты. В результате действия щелочи на 4,6-ди-О-метил-*D*-глюкозу⁹⁸ образуется 5-О-метил-α-*D*-глюкоизосахариновая кислота. Щелочная обработка 4,6-(гидрофосфат)-*D*-глюкозы приводит к образованию смеси 2-С-(оксиметил)-3-дезоксид-5-фосфо-*D*-эритро-пентоновой и *трео*-пентоновой кислот (5-фосфо-*D*-глюкоизосахариновых кислот)¹²⁷. 4-О-Метил-*D*-ксилоза в щелочной среде превращается в *D*-ксилоизосахариновые кислоты¹³¹.

* Соединение (XXX) в насыщенной известковой воде, не содержащей кислорода, остается неизменным при 25° благодаря неспособности первоначально образовавшегося аниона (XXXI) к превращению в α-дикетон и впоследствии в (XXXII). Однако при 100° наступает диссоциация с образованием (XXXII).

Образование сахариновых кислот из 4-О-замещенных сахаров происходит медленнее, чем из 3-О-замещенных сахаров. 4-О-замещенные кетозы разрушаются с большей скоростью, чем родственные альдозы, что согласуется с механизмом Нефа — Исбелла. Однако лактоза и лактулоза превращаются медленнее мальтозы или мальтулозы. Целлобиоза разрушается примерно с той же скоростью, что и лактоза.

5. Влияние 6-О-заместителя

Замещение у C_6 активирует атаку щелочью на гидроксильные группы у C_3 или C_4 . Так, например, 3,6- и 4,6-ди-О-метил-*D*-глюкозы разрушаются быстрее в известковой воде, чем соответственно 3- и 4-О-метил-*D*-глюкозы. При действии гидроокиси кальция на *D*-глюкозу получается главным образом α -*D*-глюкосахариновая кислота (наряду с малым количеством *D*-глюкоизосахариновых кислот), в то время как аналогичная обработка 6-О-замещенной *D*-глюкозы приводит к образованию α - и β -*D*-глюкометасахариновых кислот. Авторы работ^{98, 99} показали, что главными продуктами превращения 6-О-замещенных сахаров являются *D,L*-молочная кислота и 6-О-замещенная метасахариновая кислота.

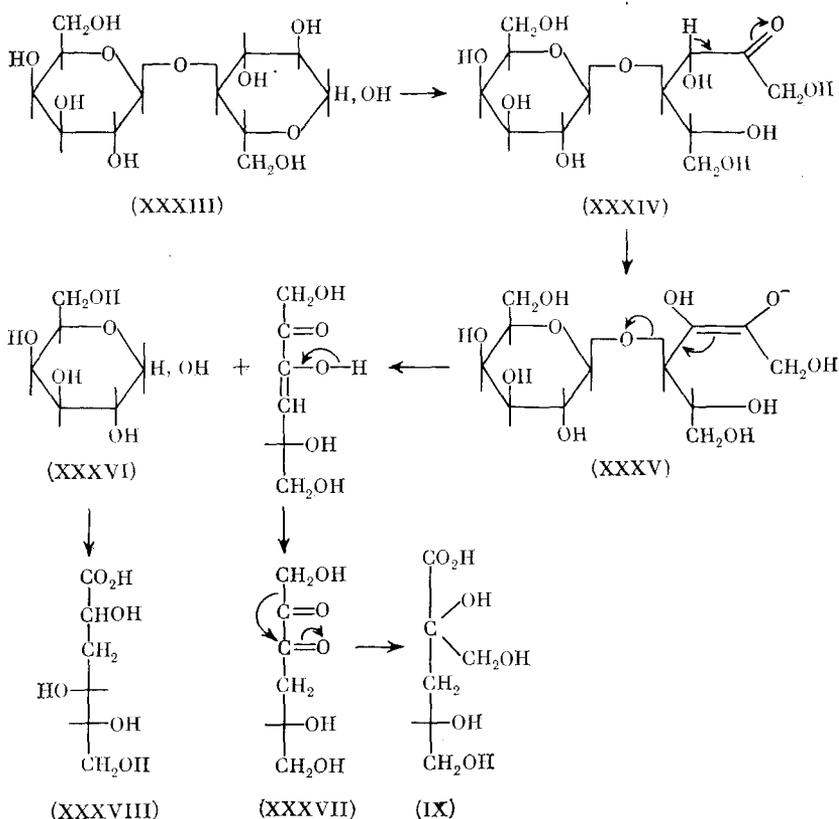
V. ОБРАЗОВАНИЕ САХАРИНОВЫХ КИСЛОТ РАСЩЕПЛЕНИЕМ ОЛИГО- И ПОЛИСАХАРИДОВ ДЕЙСТВИЕМ ЩЕЛОЧЕЙ

Действие щелочей на полисахариды подробно освещалось в обзорах^{110, 132-137}. В данной главе рассматривается образование сахариновых кислот в отсутствие кислорода. Щелочная деструкция полисахаридов протекает в этих условиях с образованием определенных типов сахариновых кислот, характерных для присутствующих в полисахариде связей, и разветвления в цепи специфически влияют на процесс расщепления.

1. Гликаны с (1→4)-связями

а) Лактоза и лактулоза

Давно известно, что восстанавливающие дисахариды с (1→4)-связями расщепляются известковой водой с образованием α -*D*-изосахариновой кислоты. Так, в ранних исследованиях¹³⁸ показано, что щелочная деструкция лактозы приводит к образованию сукциновой кислоты, муравьиной кислоты и кристаллического лактона, идентифицированного в¹³⁹ как α -*D*-глюкосахаринолактон. Из лактозы при действии $Ca(OH)_2$ получается около 20% этого лактона. Помимо этого, в продуктах реакции обнаружены *D*-галактоза^{140, 141}, формальдегид¹⁴² и другие сахариновые кислоты. Присутствие малого количества β -*D*-глюкоизосахариновой кислоты было также доказано^{11, 54, 129, 143-146}. α -*D*-Галактометасахариновая кислота впервые обнаружена как продукт длительного воздействия известковой воды на лактозу при комнатной температуре¹⁴⁷. Позднее показали, что ее можно получить путем действия растворов гидроокисей натрия и кальция на *D*-галактозу²⁶ или на мелибиозу⁹⁹. Из продуктов действия щелочи на лактозу выделена кристаллическая лактулоза (4-О- β -*D*-галактопиранозил-*D*-фруктоза)¹³⁸. В самом начале процесса происходит сравнительно медленное превращение лактозы (XXXIII) в соответствующую лактулозу (XXXIV). Далее лактулоза с уже большей скоростью через предполагаемые промежуточные продукты (XXXV) → (XXXVII) превращается в смесь α - и β -*D*-глюкоизосахариновых кислот (IX) и *D*-галактозу (XXXVI), которая в свою очередь дает α - и β -*D*-галактометасахариновые кислоты (XXXVIII)¹⁴⁴.



б) Мальтоза и мальтулоза

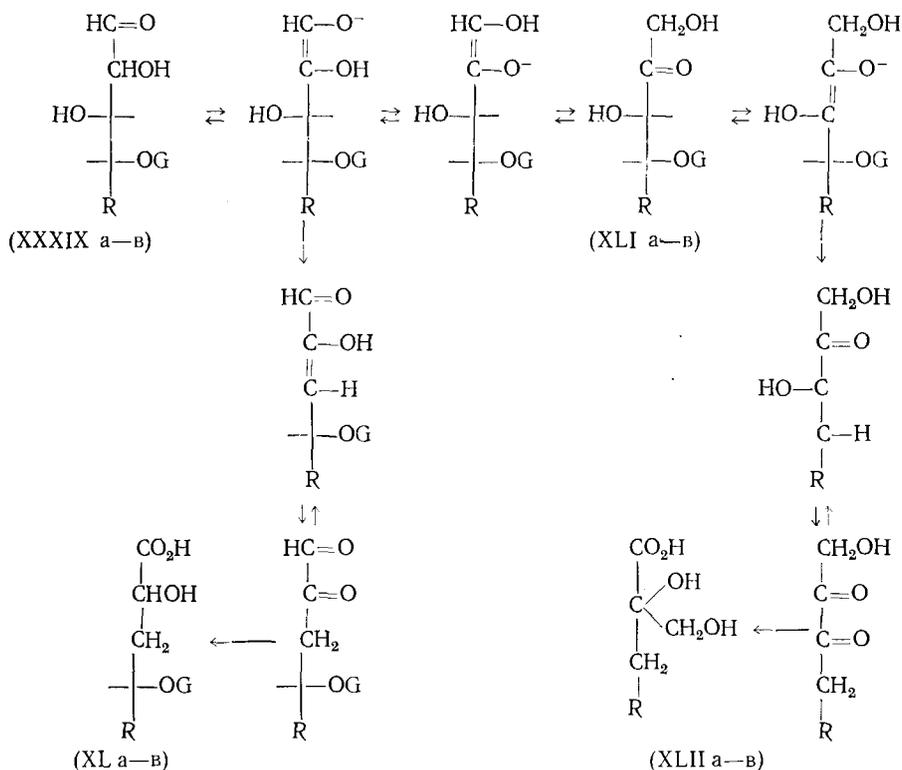
При воздействии на мальтозу^{54, 144} и мальтулозу¹⁴⁴ $\text{Ca}(\text{OH})_2$ при 25° образуется смесь α - и β -*D*-глюкозосахариновых кислот. Щелочная деструкция мальтозы аналогично деструкции лактозы должна протекать через мальтулозу. Однако в щелочной среде мальтулоза по сравнению с лактулозой разлагается так быстро, что ее обнаружение практически невозможно.

в) Целло-, манно- и ксило-олигосахариды

Установлено¹⁴⁸, что α -*D*-глюкозосахариновая кислота является главным продуктом деструкции целлобиозы под действием $\text{Ca}(\text{OH})_2$. Помимо изосахариновой кислоты, образуются целлобиулоза, *D*-глюкоза и *D*-фруктоза. В растворе NaOH наряду с изосахариновой кислотой образуются и другие кислые продукты. Показано¹⁴⁹, что целлобиоза под действием 1 *M* NaOH образует эпимерную 4-*O*- β -*D*-глюкопиранозил-*D*-маннозу (глюкозил-маннозу), целлобиулозу, *D*-глюкозу, *D*-фруктозу и *D*-маннозу. При воздействии на целлобиозу 0,04 *N* $\text{Ca}(\text{OH})_2$ при 25° и 50° обнаружено^{150, 151} значительное количество *D*-глюкозосахариновой кислоты и *D*-глюкозы, помимо малых количеств глицириновой, 3,4-диоксимасляной и *D*-арабиновой кислот. В присутствии кислорода преобладает реакция окисления с образованием альдоновых кислот^{150, 152, 153}. Целлобиулоза¹⁴⁸ реагирует с $\text{Ca}(\text{OH})_2$ с образованием целлобиозы, *D*-фруктозы, *D*-глюкозы и α -*D*-глюкозосахариновой кислоты. Щелочная деструкция целлотетраозы¹⁴⁸ и частично гидролизованной целлюлозы¹⁵² приводит к образованию той же *D*-глюкозосахариновой кислоты.

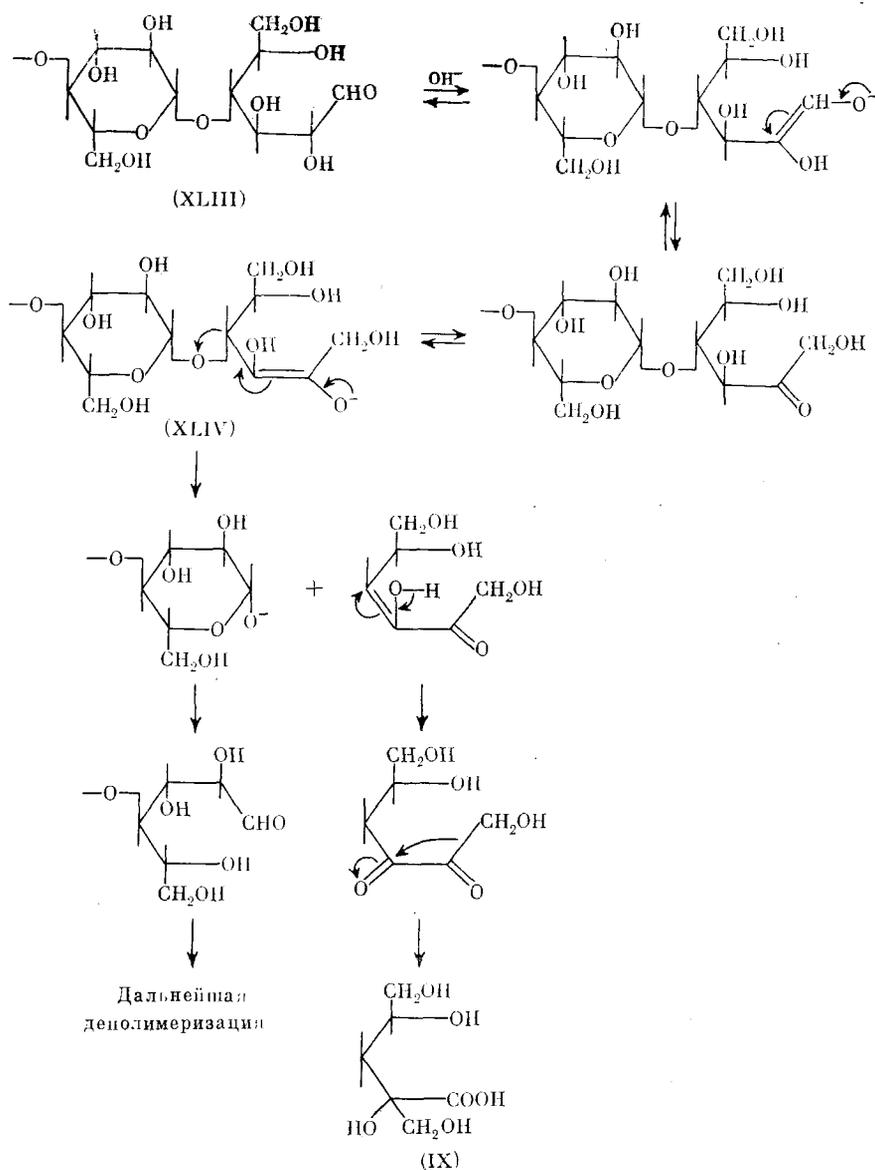
Ксилобиоза (4-О-β-*D*-ксилопиранозил-*D*-ксилоза)^{154, 155} (XXXIXв) деструктируется аналогично при действии щелочей, вероятно, через ксилобиулозу (4-О-β-*D*-ксилопиранозил-*D*-ксилозу) (XLI в) и промежуточные продукты с образованием 2-С-(оксиметил)-2,4-диоксимасляной кислоты (XLII в). Аналогично образуется (XLII в) из ксилотриозы¹⁵⁶. Путем кинетического изучения деструкции молекулы ксилотетраозы с восстанавливающего конца установлено¹⁵⁷, что общая скорость деструкции в основном определяется скоростью превращения аниона восстанавливающего концевго звена ксилозы в звено ксилулозы. Во второй стадии деструкции, определяющей суммарную скорость реакции, происходит перегруппировка концевой группы ксилулозы с разрывом гликозидной связи. Эта ступень реакции медленнее протекает с целлотетраозой, чем с ксилотетраозой, и скорость не зависит от числа ксилозных звеньев в олигомере. Из целлобиозы (XXXIX а) 4-О-β-*D*-маннопиранозил-*D*-маннозы (XXXIX б) и 4-О-β-*D*-ксилопиранозил-*D*-ксилозы (XXXIX в) при обработке основаниями образуются изосахаринные кислоты (XLII а—в) соответственно) и О-гликозил-сахаринные кислоты (XL а—в). О-Гликозил-сахаринные кислоты при гидролизе образуют метасахаринные кислоты¹⁵⁸ (схема 3).

Схема 3



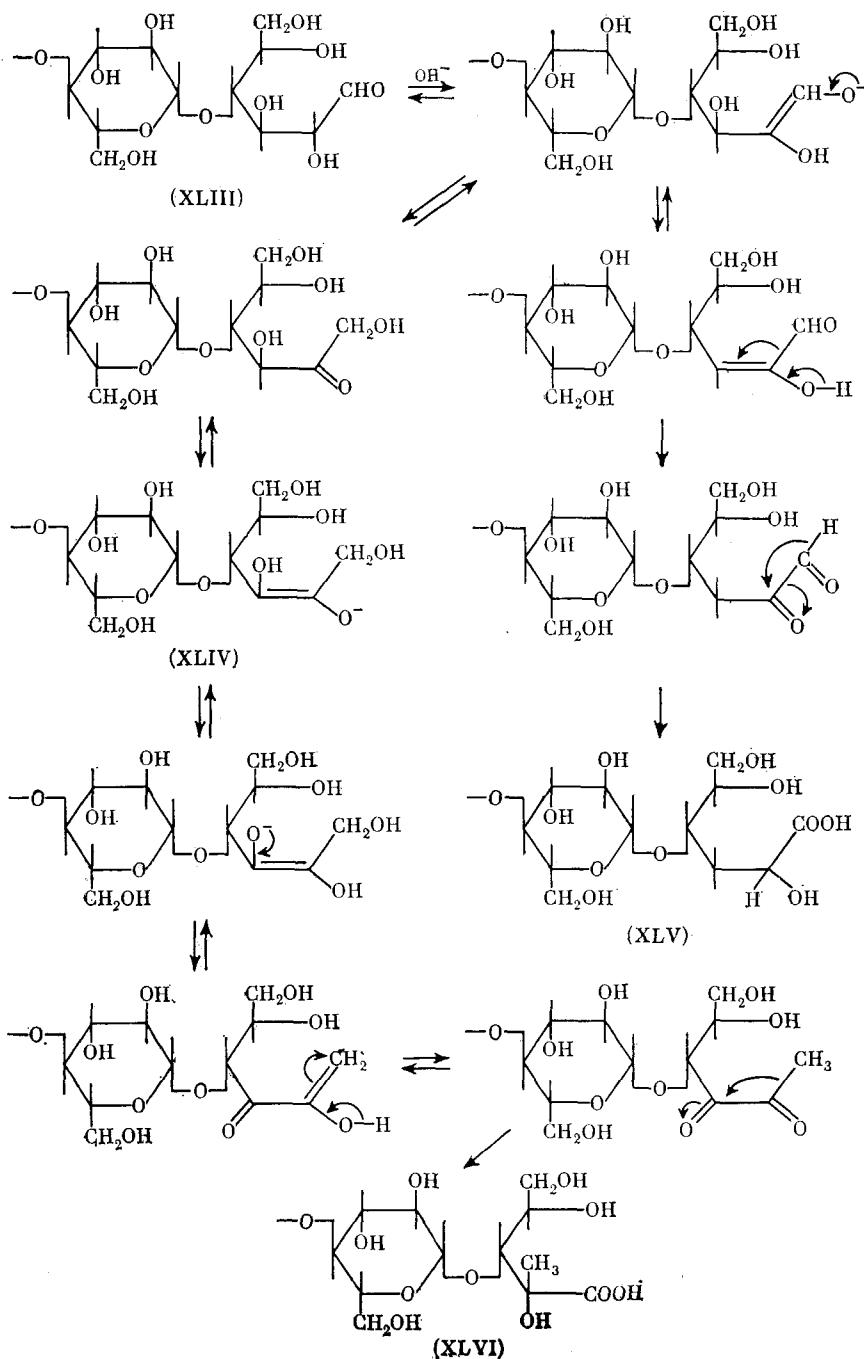
г) Целлюлоза

Изосахаринная кислота (IX) является главным продуктом деструкции целлюлозы (XLIII) под действием щелочей^{102, 159-161} (процесс «отслаивания»).



Щелочная деструкция целлюлозы и других полисахаридов обычно не проходит до конца. Обрыв процесса «отслаивания» обусловлен превращением восстанавливающих моносахаридных концевых звеньев в невосстанавливающие сахаринные кислоты^{159, 162}. Авторы работ^{163, 164} подвергли стабилизированную щелочью гидроцеллюлозу кислотному гидролизу и выделили *D*-глюкометасахаринные кислоты, образование которых в процессе щелочной обработки может быть следствием β -элиминации гидроксильной группы у атома C_3 концевой *D*-глюкозы и последующей перегруппировки получающегося при этом енола. *D*-Глюкометасахаринные кислоты также изолированы из гидролизата сульфатной целлюлозы сосны как доказательство протекания реакции стабилизации во время сульфатной варки¹⁶⁵. Обнаружены также незначительные количества α -*D*-глюкометасахаринной кислоты¹⁶³. Однако образование устой-

чивых обычных сахаринных концевых звеньев (XLV) затруднено, так как образовавшийся промежуточный енол (XLIV) в процессе образования метасахаринных концевых звеньев (XLIII)→(XLVI) легко может претерпевать превращения по альтернативной схеме (XLIII)→(IX).



В состав гидроцеллюлозы хлопковой целлюлозы, подвергнутой щелочной обработке при 170° , входили α - и β -D-глюкометасахаринные и

2-С-метил-глицериновые кислоты, в меньшем количестве α -D-глюкосахариновая кислота¹⁶⁶. 2-С-Метил-глицериновая кислота также обнаружена в продуктах гидролиза небеленых целлюлоз эвкалипта и сосны¹⁶⁷.

Реакция стабилизации (процесс «торможения») обычно протекает более медленно, чем реакция деструкции (процесс «отслаивания») с восстанавливающего конца из-за влияния 4-О-заместителя. Показано¹⁶⁸, что энергия активации для реакции деструкции целлюлозы при действии 5%-ного раствора NaOH равна 24 ккал/моль; энергия активации реакции стабилизации 34 ккал/моль, и при повышении температуры скорость стабилизации повышается. При температуре выше 150° имеет место щелочной гидролиз гликозидных связей с образованием новых восстанавливающих концевых групп, способствующих дальнейшей деструкции по механизму «отслаивания»¹⁶⁹. Показано¹⁷⁰, что скорость щелочного гидролиза гликозидных связей в хлопковой целлюлозе прямо пропорциональна концентрации гидроксильных ионов, и энергия активации составляет 35,9 ккал/моль. Гидроцеллюлоза деструктируется быстрее, и чувствительность предварительно гидролизированных древесных целлюлоз к щелочи повышается в процессе щелочной варки¹⁷¹. С уменьшением степени полимеризации скорость деструкции гидроцеллюлозы увеличивается^{162, 172}.

Вопросу образования сахариновых кислот из древесных полисахаридов в процессе сульфатной варки в последние годы уделяется большое внимание. Как и следовало ожидать, главными продуктами (50%) сульфатной варки сосновой целлюлозы являются D-глюкоизосахариновые кислоты¹⁰⁴. Обнаружены также молочная кислота (20%) и незначительные количества гликолевой, 2-оксимасляной, 3-оксипропионовой, 2,5-дихлорвалериановой, D-ксилоизосахариновой и 3-дезоксипентоновой кислот. При сульфатной варке березовой древесины преобладают D-ксилоизосахариновые и D-глюкоизосахариновые кислоты¹⁰⁴.

Главными продуктами превращения гидроцеллюлозы¹⁷⁵, хлопковой целлюлозы¹⁷⁷ и целлобиозы^{150, 186} под действием щелочей в отсутствие кислорода являются изосахариновые кислоты, а при обработке кислородом воздуха в щелочной среде происходит окисление концевых альдегидных групп до группы альдоновых (в основном арабиновой, манноновой и эритроновой) кислот. Окислительная стабилизация целлюлозы, глюкоманнана и ксилана происходит с промежуточным образованием глюконозой (D-арабино-гексозулозной) и ксилозоновой (D-трео-пентозулозной) структур и их превращением в остатки альдоновых кислот^{85, 161, 182, 187}.

Щелочная деструкция целлюлозы имеет огромное научное и практическое значение. Прежде всего, ее следует учитывать в процессах выделения целлюлозы из растительных материалов (щелочная варка, облагораживание) и химической переработки целлюлозы (производство вискозного волокна, простых эфиров, ксантогенатов и некоторых частично замещенных производных целлюлозы для технического использования, мерсеризация текстильных материалов), происходящих в щелочной среде. Так как деструкция целлюлозы с восстанавливающего конца, неизбежно протекающая в той или иной степени в этих условиях, приводит к значительным потерям целлюлозы в виде низкомолекулярных веществ (например, при производстве целлюлозы ее выход достигает только 20—45% в зависимости от применяемого метода производства), сведение потерь такого рода к минимуму представляет важную задачу для бумажной и текстильной промышленности. Уменьшения этих потерь принципиально можно достигнуть различными путями: модификацией восстанавливающих концевых групп целлюлозы с образованием концевых

вых структурных единиц, стабильных к действию щелочей (путем гликозидирования, восстановления или окисления полуацетальных групп), либо путем уменьшения деструкции целлюлозы с восстанавливающего конца за счет ускорения реакции стабилизации¹³⁶.

Стабильность полисахаридов к действию щелочей повышается. путем каталитического гидрирования¹⁸⁸ и восстановления боргидридом натрия^{131, 159, 162, 180, 188–197} концевых альдегидных групп в первичные спиртовые группы; путем окисления восстанавливающих групп до альдоновых кислот хлоритом (хлоритом натрия или хлористой кислотой)^{198–201}, полисульфидом (обычно полисульфидом натрия)^{165, 176, 188, 201–207}, бисульфитом (бисульфитом натрия или смесью бисульфита и сульфита натрия)²⁰⁸ и медноаммиачным раствором²⁰⁹; путем гликозидирования (обработка полисахарида спиртовым раствором хлористого водорода²¹⁰ или метилирования с помощью диметилсульфата и щелочи и последующей дегидратации в инертной среде при 175–220° (это, вероятно, приводит к образованию внутримолекулярного ангидрида, включающего гликозидную гидроксильную группу)²¹¹; путем превращения восстанавливающих концевых групп в меркаптановые группы под действием сероводорода в присутствии водного карбоната натрия²¹².

Наряду с этим имеются указания, что деструкция целлюлозы^{158, 172} и модельных соединений²¹³ может ограничиваться за счет ускорения реакции стабилизации при помощи ионов щелочно-земельных металлов (Ca^{2+} , Sr^{2+} , Ba^{2+}). Наиболее эффективными оказались соединения магния^{175, 187, 214–217} и лантана^{184, 218}. Роль ингибиторов точно не установлена. Еще не полностью доказано, что двухвалентные катионы стабилизируют промежуточный енол за счет комплексообразования^{121, 219, 220} или оказывают влияние на бензильную перегруппировку¹⁹². Соли железа, кобальта, меди и марганца оказывают заметное каталитическое действие на скорость деструкции^{35, 184, 217}, а введение лигнина, ксилана и глюкозы усиливает катализ тяжелыми металлами²¹⁷. Изучено влияние множества реагентов с целью увеличения стабильности полисахаридов к действию щелочей^{221–223}.

д) Амилоза

Амилоза является щелочечувствительным компонентом крахмала. В разбавленных щелочных растворах в отсутствие кислорода амилоза слабо расщепляется, и деструкция картофельной амилозы (степень полимеризации 415) прекращается после отщепления 230 глюкозных единиц из каждой цепи²²⁴. При действии 1 *N* и 0,5 *N* NaOH, свободной от кислорода, на амилозу при 100° интенсивно идет ступенчатая деполимеризация. Дегградация протекает с образованием *D*-глюкоконзосахариновой, муравьиной и молочной кислот, а реакция стабилизации приводит к образованию щелочестойчивой амилозы с *D*-глюкометасахариновой концевой группой^{225, 226}.

В отличие от амилозы вторая фракция крахмала — амилопектин проявляет относительную стабильность к действию щелочей и претерпевает лишь незначительную деструкцию при действии 1 *N* NaOH в отсутствие кислорода при комнатной температуре²²⁷, что, по-видимому, обусловлено высокоразветвленным строением. В²²⁸ проведено кинетическое изучение деструкции амилозы. При 100° увеличение концентрации щелочи до 0,1 *N* вызывает увеличение скорости деструкции. Более высокие концентрации щелочи не влияют на скорость деструкции, в то время как скорость реакции стабилизации возрастает при повышении concentra-

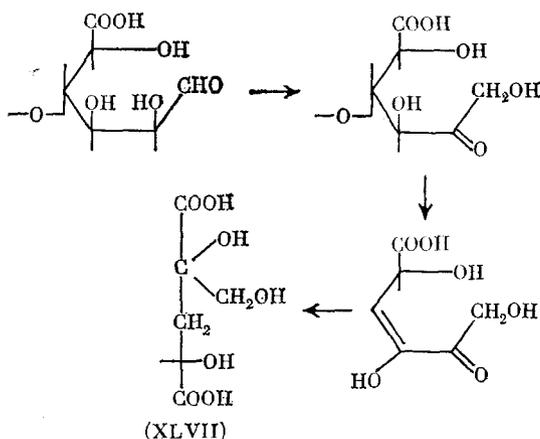
ции щелочи до 1,5 *N*. Энергии активации для реакции деструкции и стабилизации в 1,25 *N* NaOH составляют соответственно 21,1 и 19,3 ккал/моль²²⁸.

е) Ксилан

Ксилан кукурузной кочерыжки проявляет достаточную стабильность к действию 1 *N* NaOH при 100°¹⁵⁶ *, а при окислительно-щелочной деструкции в больших количествах образуется 3-дезокси-2-С-оксиметилтетроновая кислота (ксилоизосахариновая кислота)¹⁷⁸. Однако при воздействии на арабиноксилан из ржаной муки разбавленного водного раствора гидроокиси натрия, не содержащего кислорода, при комнатной температуре образуется 3-дезокси-2-С-оксиметилтетроновая кислота наряду с другими кислотами¹³¹. Щелочная деструкция ксилана из березы в отсутствие и в присутствии кислорода приводит к образованию приблизительно разных количеств ксилоизосахариновой кислоты¹⁸³. Показано¹³¹, что торможение деструкции обусловлено превращением восстанавливающих концевых групп в невосстанавливающие ксилометасахаринные звенья. Ксиланы после предварительного восстановления боргидридом^{131, 188} становятся устойчивыми к действию щелочи, и образования кислот или уменьшения молекулярной массы не наблюдается.

ж) Альгиновая кислота

Главными продуктами деструкции солей и эфиров альгиновой кислоты (гетерогликуроногликана, состоящего из остатков *D*-маннуровой и *D*-гулуруновой кислот) под действием щелочей являются 3-дезокси-2-С(оксиметил)-*D*-эритро(*трео*)-пентаровые кислоты (двухосновные изосахариновые кислоты с шестью атомами углерода) (XLVII)²²⁹:



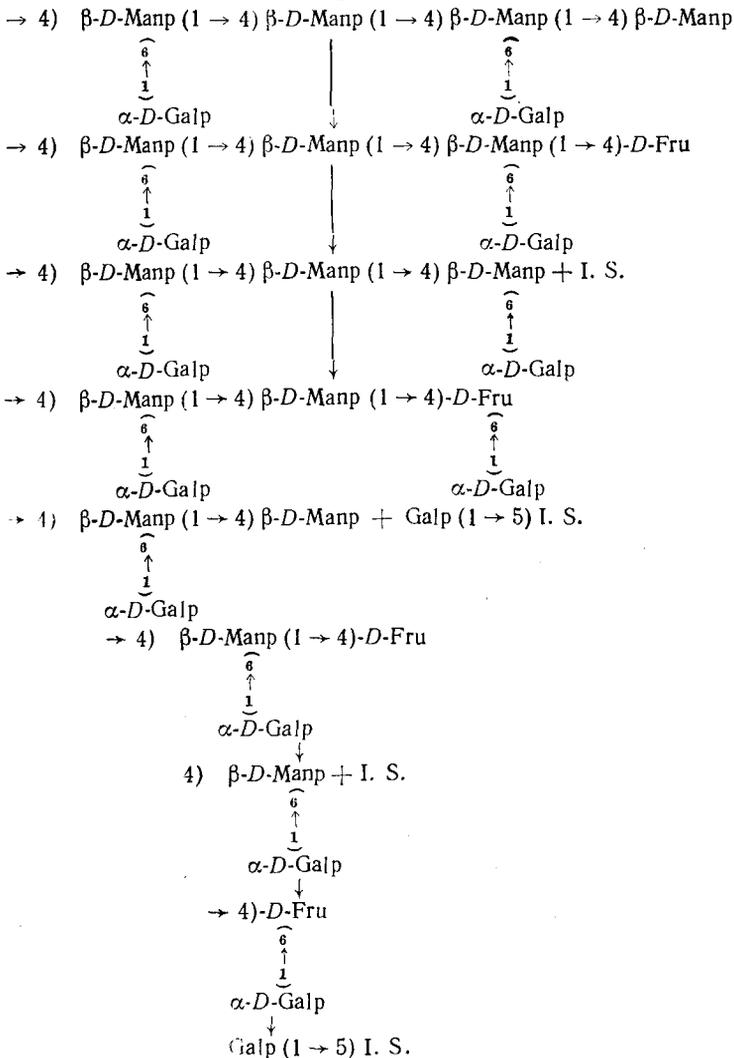
3-Дезокси-2-С-(оксиметил)-пентаровые кислоты (с преобладанием *трео*-изомера) образуются и при действии щелочей на 4-О-метил-*D*-глюкуроновую кислоту²³⁰. Легкая изомеризация 4-О-метил-*D*-глюкуроновой кислоты в соответствующую гексулозу в щелочной среде²³¹ свидетельствует в пользу предложенного механизма.

* Показано¹⁷⁸, что молекула ксилана кукурузной кочерыжки содержит остатки *L*-арабинодуранозы, а также глюкуроновую кислоту и ее 4-О-метилпроизводное и эти последние присоединяются к главной цепи (1→2)-связями. Ответвление у атома C₂ в главной цепи, соединенной (1→4)-связями, должно приостановить процесс деструкции.

з) Гуаран.

Щелочная деструкция гуарана — полисахарида с главной цепью, состоящей из β -(1→4)-*D*-маннопиранозных остатков, к которым через один присоединены по атомам C₆ остатки α -*D*-галактопиранозы, приводит к образованию *D*-глюкоизосахариновой^{54, 145} и 5-*O*- α -*D*-галактопиранозил-*D*-глюкоизосахариновой кислот¹⁴⁵. Предполагают, что реакция деструкции протекает по β -алкоксикарбонильному механизму. Сначала восстанавливающее концевое звено маннозы под действием щелочи превращается в звено фруктозы, которое отщепляется в виде енола дикарбонильного соединения; в условиях реакции енол тотчас претерпевает последующую перегруппировку в изосахариновую кислоту. Образование *D*-глюкоизосахариновой кислоты и 5-*O*- α -*D*-галактопиранозил-*D*-глюкоизосахариновой кислоты обусловлено структурой гуарана. Обнаружение *D*-галактозы и равных количеств *D*-глюкоизосахариновой и 5-*O*- α -*D*-галактопиранозил-*D*-глюкоизосахариновой кислот в продуктах реакции согласуется с предложенным механизмом (см. схему 4).

Схема 4



2. Гликаны с (1→3)-связями

Ламинарибиоза (3-О-β-*D*-глюкопиранозил-*D*-глюкоза)²³², тураноза (3-О-α-*D*-глюкопиранозил-*D*-фруктоза)²³² и ламинарин^{148, 233} деструктируются при действии щелочей с образованием *D*-глюкометасахариновых кислот. При деградации 48% исходного ламинарина процесс прекращается и возобновляется после частичного гидролиза оставшегося продукта. Обрыв процесса деструкции может быть обусловлен структурной особенностью цепи. На самом деле, недавно показано²³⁴, что ламинарин содержит цепи с концевыми невосстанавливающими маннитольными единицами. Точно так же происходит в этих условиях распад ларицинина и пахинана²³³ с образованием метасахариновых кислот. Возможно, наличие разветвлений также является причиной неполной деструкции этих полисахаридов. Результаты кинетических исследований щелочной деструкции (1→3)-глюканов приводятся в работе²³³.

3. Гликаны с (1→6)-связями

При действии на мелибиозу (6-О-α-*D*-галактопиранозил-*D*-глюкозу) (XLVIII) гидроокиси кальция образуются⁹⁹ *D,L*-молочная кислота (XLIX), *D*-галактоза, 6-О-α-*D*-галактопиранозил-*D*-глюкомета-(L) и -изосахариновые кислоты. Обработка мелибиозы гидроокисью бария²³⁵ помимо этих соединений приводила к образованию значительных количеств 3-дезоксид-*D*-ксилогексоновой и 3-дезоксид-*D*-ликсигексоновой кислот (α- и β-*D*-галактометасахариновые кислоты) (LI) и 2-С-метилглицериновой кислоты (LII). 6-О-α-*D*-Галактопиранозил-*D*-глюкосахариновые кислоты образуются согласно механизму Исбелла и гликозидная связь остается нетронутой; разрыв гликозидной связи в мелибиозе сопровождается образованием (XLIX), (LI) и (LII). Расщепление связи C₃-C₄ в восстанавливающем *D*-глюкозном звене дисахарида приводит к образованию триозы, которая после отщепления *D*-галактозы перегруппировывается в *D,L*-молочную кислоту. Разрыв связи C₂-C₃ должен приводить к образованию 4-О-замещенной тетрозы, которая может расщепляться с образованием 2-С-метилглицериновой кислоты (LII). Отщепившаяся при этом *D*-галактоза может подвергаться последующей перегруппировке с образованием *D*-галактометасахариновых кислот (LI) (схема 5).

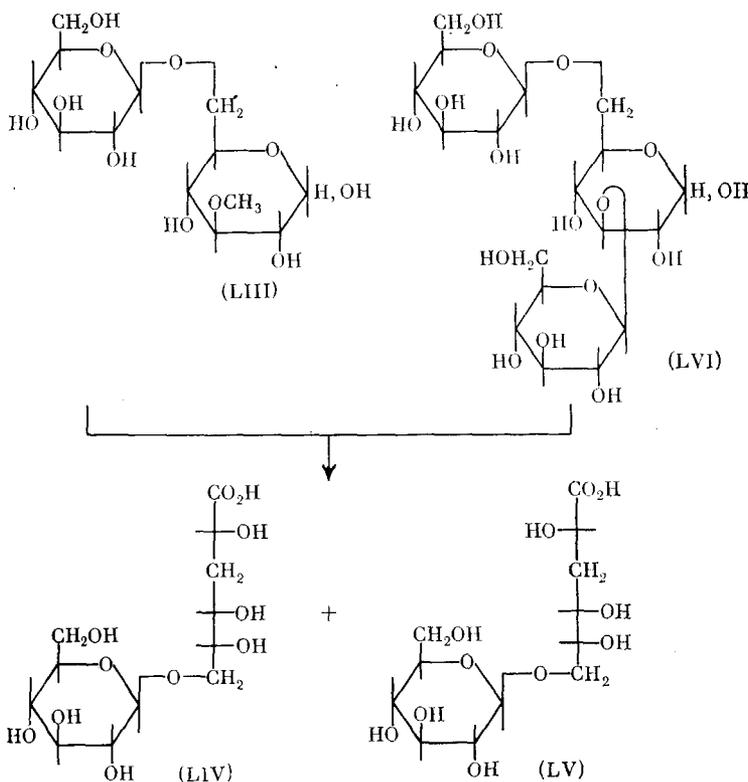
Согласно такой схеме, из *D*-глюкозы-6-*t*, меченной в положении 6 тритием, должны образоваться (LII) и пировиноградная кислота (предшественник молочной кислоты), меченные соответственно у C₄ и C₃. На самом деле, радиоактивность *D*-глюкозы -6-*t*, (LII) и пировиноградной кислоты была почти одинаковой (±5%)²³⁵.

2-С-Метилглицериновая кислота является продуктом последовательной деструкции цепей и олигосахаридов изомальтозы (изомальтозы, изомальтотриозы и изомальтотетраозы) под действием Ва(ОН)₂. Помимо 2-С-метилглицериновой кислоты образуются значительные количества продуктов реакции стабилизации, в частности 6-О-замещенные 3-дезоксид-*D*-гексоновые кислоты²³⁵.

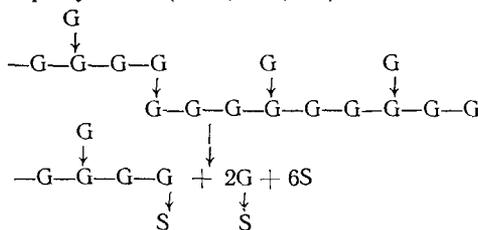
Как было показано выше, замещение у C₆ влияет на возрастание скорости деструкции 3-О- и 4-О-замещенных сахаров с сохранением 6-О-заместителя. При воздействии на 6-О-β-*D*-глюкопиранозил-3-О-метил-*D*-глюкозу (LIII) известковой воды при комнатной температуре образуются О-гликозилметасахариновые кислоты: 6-О-β-*D*-глюкопиранозил-α-*D*-глюкометасахариновая (3-дезоксид-6-О-β-*D*-глюкопиранозил-*D*-рибо-гексоновая) (LIV) и 6-О-β-*D*-глюкопиранозил-β-*D*-глюкометаса-

хариновая (3-дезоксиглюкопиранозил-*D*-арабиногексоновая)

(LV) кислоты¹²⁵. Кислоты были охарактеризованы восстановлением до замещенных 3-дезоксигексоз. Те же 6-О-глюкозил-метасахаринные кислоты образуются²³⁶ при действии 0,05 *N* Ва(OH)₂ на трисахарид — 3-О-β-6-β-ди-*D*-глюкопиранозил-*D*-глюкозу (LVI).

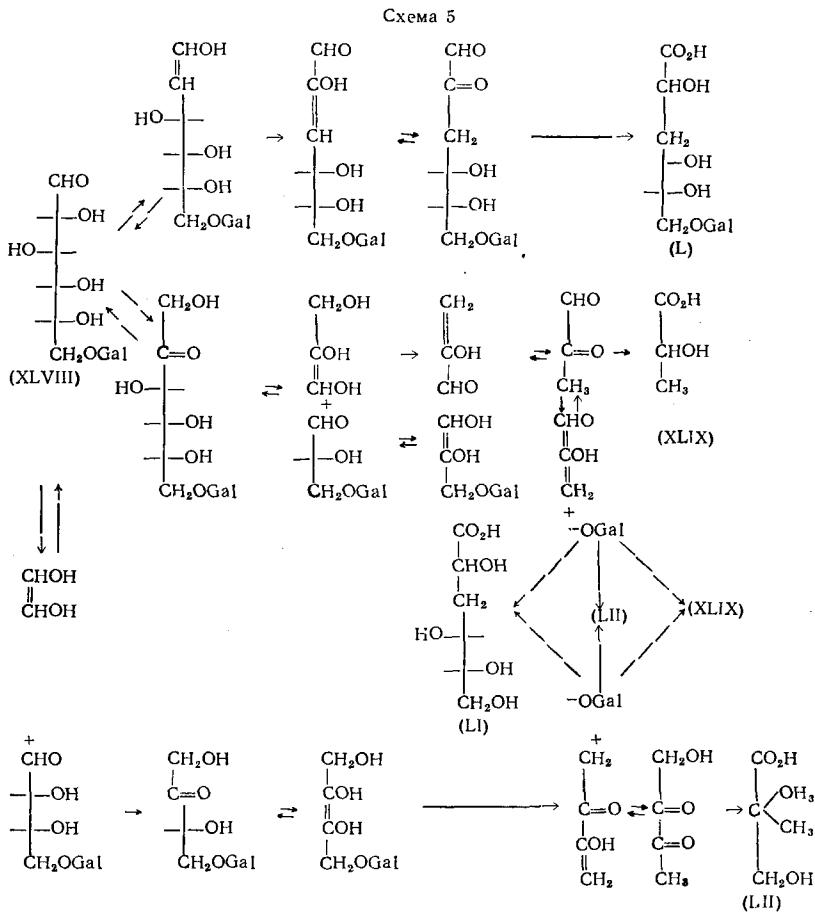


Соединения (LIII) и (LVI) моделируют (1→3)-связанный β-*D*-глюкан из *Sclerotium rolfsii*, содержащий β-*D*-глюкопиранозильные заместители при каждом третьем глюкозном остатке основной (1→6)-связной цепи²³⁷. При деструкции этого полисахарида под действием NaOH в отсутствие кислорода при 56° образуются (LIV) и (LV)¹²⁵:



Здесь G — β-*D*-глюкопираноза, S — остаток *D*-глюкометасахаринной кислоты, черточкой показана (1→3)-связь, а стрелкой — (1→6)-связь.

Показано²³⁸, что декстран расщепляется при действии 1 *N* NaOH при 60° с образованием устойчивого кислотного декстрана, содержащего одну единицу *D*-глюкометасахаринной кислоты на каждую цепь декстрана. Гидролиз кислотного декстрана приводит к α- и β-*D*-глюкометасахаринным кислотам.



Щелочная деструкция окисленных целлюлоз и влияние надмолекулярной структуры целлюлозы на ее щелочную деструкцию обсуждаются в обзоре ¹³⁷.

VI. СВОЙСТВА И ПРИМЕНЕНИЕ САХАРИНОВЫХ КИСЛОТ

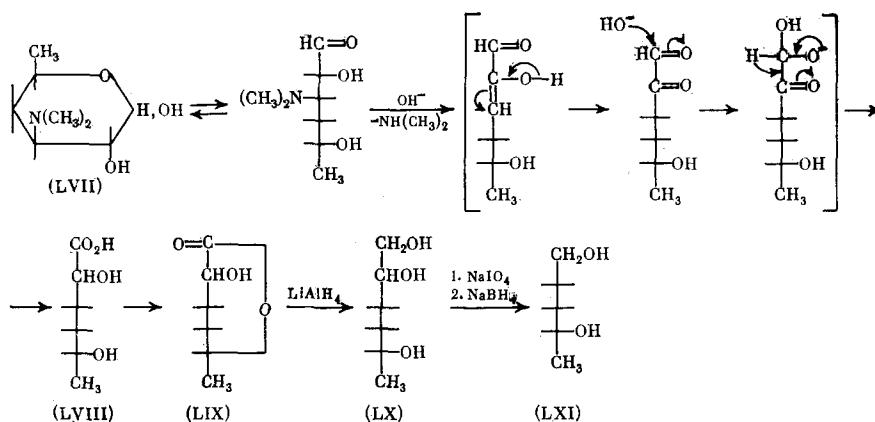
1. Образование сахариновых кислот в качестве аналитического метода исследования структуры полисахаридов и некоторых производных углеводов

Исследование действия щелочей на модельные частично замещенные моносахариды, олигосахариды и полисахариды с известной структурой показывает, что в общих чертах можно предсказать, какие продукты реакции должны образоваться при действии щелочи на главные цепи полисахаридов. Так, полисахариды с (1→2)-связями устойчивы к действию разбавленной щелочи при 25°. Полисахариды с (1→3)-связями расщепляются щелочью в отсутствие кислорода с образованием метасахаринатов, с (1→4)-связями — с образованием изосахаринатов. Полисахариды с (1→5)-связями стабильны, а с (1→6)-связями проявляют относительную стабильность к разбавленной щелочи при 25°; они образуют 6-О-гликозилметасахаринат, 2-С-метилглицерат и лактат при более высокой температуре и повышенной концентрации щелочи. Полисахариды с (2→1)-связями, содержащие кетозные единицы (например, ину-

лин), расщепляются разбавленной щелочью с образованием обычных сахаринатов.

При наличии разветвления цепи ход щелочной деградации и природа образующихся веществ часто могут дать информацию относительно типов связей в исходном моносахариде. Так, ответвление у атома C_6 будет отщепляться, и в зависимости от типа связи в главной цепи оканчиваться стабильными *изо*- или *мета*-сахаринатными концевыми звеньями. Ответвления у C_4 в главных цепях, соединенных связями (1→5) или (1→6), не будут отщепляться вследствие устойчивости главных цепей к действию щелочи. При отщеплении ответвлений у C_4 в цепях, соединенных (1→3)-связями, а также ответвлений у C_3 будет образовываться устойчивое метасахаритное концевое звено, полученное из того остатка в главной цепи, к которому было присоединено ответвление. Это звено в первом случае (C_4) будет находиться на ответвлении, а во втором (C_3) — на главной цепи. Главная цепь далее не деградирует, но отщепившиеся ответвления будут распадаться по пути, который зависит от типа связей в ответвлении. Ответвления у C_2 в главной цепи, соединенной связями (1→3), должны отщепляться и оканчиваться устойчивым по отношению к щелочи 2,3-ненасыщенным моносахаридным звеном, образующимся из моносахаридного остатка главной цепи, у которого находилось ответвление. Ответвления у C_2 в главной цепи, соединенной (1→4)-связями, должны приостановить процесс деградации. Таким образом, использование сахариновой перегруппировки в качестве аналитического метода в сочетании с другими методами позволяет получить весьма ценные сведения о строении полисахаридов.

Метод сахариновых кислот является особенно полезным для установления структуры моно-О-замещенных восстанавливающих сахаров. Этот метод успешно применили в²³⁹ для установления абсолютной конфигурации в положении 5 дезозамина, важного углеводного компонента макролидных антибиотиков эритромицина, метилмицина, нарбомицина, олеандомицина и пикромицина. Щелочная деструкция дезозамина 3,4,6-тридезокси-3-диметиламиногексозы (LVII) привела к *эритро*+*трео*-2,5-диоксигексоновой кислоте (LVIII). δ -Лактон этой кислоты (LIX) после восстановления алюмогидридом лития давал гексантриол (LX). Окисление гексантриола периодатом натрия с последующим восстановлением боргидридом натрия привело к —-пентандиолу-1,4 (LXI), в молекуле которого остался только один асимметричный центр, соответствующий пятому углеродному атому дезозамина. Так как абсолютная конфигурация пентандиола (LXI) соответствует конфигурации *D*-глицеринового альдегида, то и дезозамин относится к *D*-ряду.

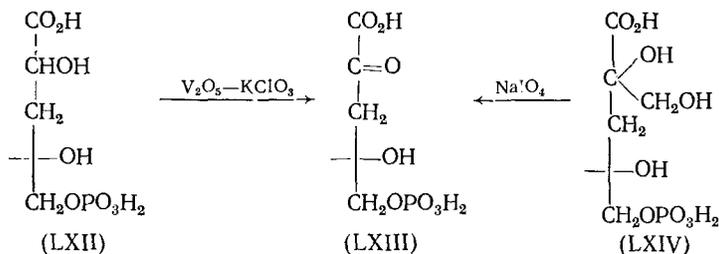


2. Синтезы дезоксисахаров через сахариновые кислоты

Сахариновые кислоты особенно полезны для синтеза дезокси- и разветвленных производных сахаров. При восстановлении γ -лактонов α - и β -*D*-глюкометасахариновых кислот образуются соответственно 3-дезоксид-рибо-гексоза и 3-дезоксид-арабино-гексоза³². Восстановление γ -лактонов α - и β -*D*-глюкоизосахариновых кислот соответственно ведет к 3-дезоксид-2-С (оксиметил)-*D*-эритро-альдопентозе и 3-дезоксид-2-С (оксиметил)-*D*-трео-альдопентозе. Показано⁵⁶, что восстановление обоих γ -лактонов боргидридом натрия идет лучше, чем при применении амальгамы натрия. Восстановление лактона α -*D*-глюкоизосахариновой кислоты было изучено ранее²⁴⁰. Восстановлением лактона α -*D*-глюкосахариновой кислоты амальгамой натрия получена 2-С-метил-*D*-рибоза⁵⁶ *.

Из *D*-галактометасахариновых кислот получена 2-дезоксид-*D*-ксилоза расщеплением по Руффу²⁴¹. Многочисленные исследования^{242, 244} посвящены превращению солей *D*-глюкометасахариновых кислот в 2-дезоксид-*D*-эритро-пентозу (2-дезоксид-*D*-рибозу) по этому же методу. Синтез через метасахариновые кислоты применен также для получения 2-дезоксид-*D*-эритро-тетрозы и 2-дезоксид-*D*-трео-тетрозы соответственно из *D*-арабинозы и *D*-ксилозы²⁴⁵.

Из α -*D*-галактометасахариновой кислоты получена 2-кето-3-дезоксид-*D*-трео-гексоновая кислота²⁴⁶. При избирательном окислении смеси 5-фосфатов 3-дезоксид-*D*-эритро- и *D*-трео-пентоновых кислот по атому С₂ (LXII) действием хлората калия и пятиокси ванадия (V) получена 5-фосфат-2-кето-3-дезоксид-*D*-глицеропентоновая кислота (LXIII). Последняя получена и периодатным окислением смеси 5-фосфатов 3-дезоксид-2-С (оксиметил)-*D*-эритро- и -*D*-трео-пентоновых кислот (LXIV)²⁴⁷.



Из 6-фосфатов *D*-глюкометасахариновой и *D*-галактометасахариновой кислот получены соответственно 6-фосфаты 2-кето-3-дезоксид-*D*-эритро- и -*D*-трео-гексоновые кислоты²⁴⁸. Образование циклического енола окислением 6-фосфата *D*-глюкометасахариновой кислоты действием хлората калия в присутствии пятиокси ванадия изучено в работе²⁴⁹. γ -Лактон α -*D*-глюкосахариновой кислоты применен в качестве исходного соединения в синтезе нуклеозидов, содержащих разветвленные сахара^{250–252}.

Некоторые свойства сахариновых кислот освещены в обзоре²⁶. Позже показано^{56, 145}, что α - и β -*D*-глюкоизосахариновые кислоты проявляют стабильность к щелочным растворам вплоть до температуры 125°, и в этих условиях не превращаются друг в друга. α -*D*-Глюкосахариновая кислота также не изомеризуется при щелочной обработке или нагревании⁵⁶, в то время как лактоны α - и β -*D*-глюкометасахариновых кислот взаимопревращаются путем эпимеризации^{49, 120, 166, 253}. Подобное превращение отмечено Нефом¹¹ для лактонов *D*-галактометасахариновых кислот. Кислоты, не содержащие водород у С₂, не превращаются.

* Восстановлением сахариновых кислот боргидридом можно получать и соответствующие полиолы⁵⁶.

γ -Лактоны сахариновых кислот более устойчивы в водных растворах, чем лактоны альдоновых кислот, и остаются неизменными в течение нескольких дней. Лактоны дезокси- и 2-С-метилальдоновых кислот, подобно нормальным алифатическим эфирам и лактонам, весьма устойчивы к некатализируемому гидролизу²⁵⁴.

ЛИТЕРАТУРА

1. Н. К. Кочетков, А. Ф. Бочков, Б. А. Дмитриев, А. И. Усов, О. С. Чижов, В. Н. Шубаев, Химия углеводов, «Химия», М., 1967, с. 97.
2. W. Pigman, E. F. L. J. Anet, in *The Carbohydrates*, ed., v. 1A, Acad. Press, N. Y., 1972, ch. 4.
3. L. Hough, A. C. Richardson, in *Rodds Chemistry of Carbon Compounds*, v. 1, pt. F, Amsterdam — London — N. Y., 1967, p. 251.
4. T. Enkoist, *Finska Kemists. Medd.*, 71, 105 (1962).
5. E. Shaw, J. H. Tatum, R. E. Berry, *J. Agr. Food Chem.*, 16, 979 (1968).
6. H. Kato, M. Mizushima, T. Kurata, M. Fujimaki, *Agr. Biol. Chem.*, 37, 2677 (1973).
7. R. Koetz, H. Neukom, *Carbohydr. Res.*, 42, 365 (1975).
8. I. Forsskahl, T. Popoff, O. Theander, Там же, 48, 13 (1976).
9. В. Ф. Казимирова, С. Н. Данилов, *Ж. общ. химии*, 33, 1424 (1963).
10. Р. А. Гахокидзе, Там же, 46, 1620 (1976).
11. J. U. Nef, *Ann.*, 376, 1 (1910).
12. F. Shafizadeh, Y. Z. Iai, *Carbohydr. Res.*, 7, 263 (1975).
13. A. Herzfeld, *Ann.*, 220, 214 (1883).
14. J. E. Mackenzie, J. P. Quin, *J. Chem. Soc.*, 1929, 951.
15. E. G. V. Percival, Там же, 1934, 1160.
16. N. Roy, A. K. Mitra, *Carbohydr. Res.*, 24, 175 (1972).
17. N. Roy, A. K. Mitra, Там же, 24, 180 (1972).
18. S. P. Moulik, A. K. Mitra, Там же, 28, 371 (1973).
19. S. P. Moulik, D. P. Kahn, Там же, 41, 93 (1975).
20. J. E. Hodge, *Adv. Carbohydrate Chem.*, 10, 169 (1955).
21. J. M. Sugihara, Там же, 8, 1 (1953).
22. R. S. Tipson, Там же, 8, 107 (1953).
23. H. S. Isbell, H. L. Frush, R. Schaffer, C. W. R. Wade, R. A. Peterson, *Nat. Bur. Stand. Tech. Note*, 274, 36 (1965).
24. W. L. Evans, *Chem. Rev.*, 6, 281 (1929).
25. W. L. Evans, Там же, 31, 537 (1942).
26. J. C. Sowden, *Adv. Carbohydrate Chem.*, 12, 35 (1957).
27. J. Staněk, M. Černý и др. *The Monosaccharides*, Acad. Press, N. Y. 1963.
28. E. Peligot, *Compt. rend.*, 7, 106 (1838).
29. G. J. Mulder, *J. Pract. Chem.*, 21, 203 (1840).
30. J. D. Crum, *Adv. Carbohydrate Chem.*, 13, 169 (1958).
31. А. М. Гахокидзе, *Ж. общ. химии*, 11, 109 (1941).
32. H. B. Wood, Jr., H. G. Fletcher, Jr., *J. Org. Chem.*, 26, 1969 (1961).
33. A. Ishizu, K. Yoshida, N. Yamazaki, *Carbohydr. Res.*, 23, 23 (1972).
34. O. Samuelson, L. Thede, *Acta Chem. Scand.*, 22, 1913 (1966).
35. R. Malinen, E. Sjöström, *Paperi ja Puu*, 54, 451 (1972).
36. М. von Glehn и др. P.-E. Warner, *Chem. Commun.*, 1967, 291.
37. R. Norrestam, P.-E. Werner, M. von Glehn, *Acta Chem. Scand.*, 22, 1395 (1968).
38. P.-E. Werner, R. Norrestam, C. Rönnquist, *Acta Cryst.*, B25, 714 (1969).
39. D. L. Hudhes, J. Trotter, J. Woward, *J. Chem. Soc.*, 1970, B, 983.
40. J. C. Sowden, D. S. Strobach, *J. Am. Chem. Soc.*, 82, 3707 (1960).
41. A. B. Foster, T. D. Inch, J. Lehman, J. M. Weber, *J. Chem. Soc.*, 1964, 948.
42. G. Petersson, *Carbohydr. Res.*, 43, 1 (1975).
43. L. Löwendahl, O. Samuelson, *Acta Chem. Scand.*, B30, 691 (1976).
44. L. Löwendahl, G. Petersson, O. Samuelson, *Cellul. Chem. Technol.*, 10, 471 (1976).
45. S. Ylner, *Acta Chem. Scand.*, 10, 1251 (1956).
46. R. H. Cordingly, *TAPPI*, 42, 654 (1959).
47. D. L. Ingles, *Chem. Ind. (London)*, 1961, 1312.
48. U. Schmidt, *Holzforschung*, 55, 79 (1961).
49. B. Lindberg, O. Theander, *Svensk Papperstidn.*, 65, 509 (1962).
50. B. Lindberg, J. Tanaka, O. Theander, *Acta Chem. Scand.*, 18, 1164 (1964).
51. H.-L. Hardell, O. Theander, *Acta Chem. Scand.*, 25, 877 (1971).
52. С. В. Солдатенков, Т. А. Мазурова, *Биохимия*, 21, 6 (1956).
53. С. В. Солдатенков, *Биохимия органических кислот растений*, Изд-во Ленинградского ун-та, 1971, с. 50.
54. А. А. J. Feast, B. Lindberg, O. Theander, *Acta Chem. Scand.*, 19, 1127 (1965).
55. D. Monzie-Guillemet, P. Monzie, *Tech. Rech. Papet.*, 4, 74 (1966).
56. A. Ishizu, B. Lindberg, O. Theander, *Carbohydr. Res.*, 5, 329 (1967).

57. A. Ishizu, B. Lindberg, O. Theander, *Acta Chem. Scand.*, 21, 424 (1967).
58. B. Alfredson, O. Samuelson, *Svensk Papperstidn.*, 71, 679 (1968).
59. J. J. M. Rowe, K. B. Gibney и др. *J. Am. Chem. Soc.* 90, 1924 (1968).
60. V. Alfredson, O. Samuelson, *Svensk Papperstidn.*, 72, 361 (1969).
61. M. S. Feather, J. F. Harris, *Carbohydr. Res.*, 15, 304 (1970).
62. W. Droge, V. Lehmann, O. Luderitz, O. Westphal, *Europ. J. Biochem.*, 14, 175 (1970).
63. G. Petersson, *Carbohydr. Res.*, 33, 47 (1974).
64. G. Petersson, *Tetrahedron*, 26, 3413 (1970).
65. G. Petersson, *Org. Mass. Spect.*, 6, 577 (1972).
66. G. O. Aspinall, Sze Chan Tam, *Carbohydr. Res.*, 38, 71 (1974).
67. R. F. Burns, P. J. Somers, Там же, 31, 289 (1973).
68. S. A. Barker, A. R. Law, P. J. Somers, M. Stacey, Там же, 3, 435 (1967).
69. A. M. Y. Ko, P. J. Somers, Там же, 33, 281 (1974).
70. R. F. Burns, P. J. Somers, Там же, 31, 301 (1973).
71. K. Larsson, L. Olsson, O. Samuelson, Там же, 38, 1 (1974).
72. S. A. Barker, J. M. Edwards, P. J. Somers, A. Repas, Там же, 6, 341 (1968).
73. J. U. Nef, *Ann.*, 357, 214 (1907).
74. W. L. Evans, R. H. Edgar, G. P. Hoff, *J. Am. Chem. Soc.*, 48, 2665 (1926).
75. M. P. Benoy, W. L. Evans, Там же, 48, 2675 (1926).
76. H. Ohle, *Ergeb. Physiol.*, 33, 694 (1931).
77. H. Kiliani, S. Kleemann, *Ber.*, 17, 1302 (1884).
78. A. Windaus, *Chem. Z.*, 29, 564 (1904).
79. H. S. Isbell, *J. Res. Nat. Bur. Stand.*, 32, 45 (1944).
80. O. Theander, *Adv. Carbohydrate Chem.*, 17, 223 (1962).
81. E. F. L. J. Anet, Там же, 19, 181 (1964).
82. J. C. Sowden, M. G. Blair, D. J. Kuenne, *J. Am. Chem. Soc.*, 79, 6450 (1957).
83. J. C. Sowden, D. J. Kuenne, Там же, 75, 2788 (1953).
84. H. P. Humphries, O. Theander, *Acta Chem. Scand.*, 25, 883 (1971).
85. B. Lindberg, O. Theander, Там же, 22, 1782 (1968).
86. J. Kenner, G. N. Richards, *J. Chem. Soc.*, 1954, 1784.
87. R. U. Lemieux, in *Molecular Rearrangements*, pt. 2, ed. P. de Mayo, Intersci. Publ. N. Y., 1964, p. 744.
88. G. Machell, G. N. Richards, *J. Chem. Soc.*, 1960, 1938.
89. R. M. Rowell, J. Green, *Carbohydr. Res.*, 15, 197 (1970).
90. J. C. Sowden, E. K. Pohlen, *J. Am. Chem. Soc.*, 80, 242 (1958).
91. W. M. Corbett, A. M. Liddle, *J. Chem. Soc.*, 1961, 531.
92. M. S. Feather, J. F. Harris, *Adv. Carbohydrate Chem.*, 28, 161 (1973).
93. J. C. Sowden, R. Schaffer, *J. Am. Chem. Soc.*, 74, 499 (1952).
94. J. C. Speck Jr., *Adv. in Carbohydrate Chem.*, 13, 63 (1958).
95. H. A. Hampton, W. N. Haworth, E. L. Hirst, *J. Chem. Soc.*, 1929, 1739.
96. С. В. Блещинский, С. Ф. Лозицкая, *Труды хим. ин-та Киргизского филиала АН СССР*, 4, 73 (1951).
97. M. Gibbs, *J. Am. Chem. Soc.*, 72, 3964 (1950).
98. J. Kenner, G. N. Richards, *J. Chem. Soc.*, 1956, 2916.
99. W. M. Corbett, J. N. Kenner, Там же, 1954, 3281.
100. R. F. Burns, P. J. Somers, *Carbohydr. Res.*, 31, 191 (1973).
101. G. Machell, G. N. Richards, *J. Chem. Soc.*, 1960, 1932.
102. G. Machell, G. N. Richards, Там же, 1960, 1924.
103. J. W. Green, *J. Am. Chem. Soc.*, 78, 1894 (1956).
104. R. Malinen, E. Sjoström, *Paperi Puu*, 57, 728 (1975).
105. E. Fischer, *Ber.*, 26, 2400 (1893).
106. E. Fischer, L. Beensch, *Ber.*, 27, 2478 (1894).
107. E. Fischer, B. Helferich, *Ann.* 383, 68 (1911).
108. B. Indberg, *Svensk Papperstidn.*, 59, 531 (1956).
109. C. S. Hudson, *J. Am. Chem. Soc.*, 38, 1566 (1916).
110. C. E. Ballou, *Adv. Carbohydrate Chem.*, 9, 59 (1954).
111. J. B. Lee, *J. Org. Chem.*, 28, 2473 (1963).
112. Ch. Degani, M. Halmann, *J. Am. Chem. Soc.*, 90, 1313 (1968).
113. R. L. Whistler, W. M. Corbett, Там же, 77, 3822 (1955).
114. R. L. Whistler, W. M. Corbett, Там же, 77, 6328 (1955).
115. J. Kenner, G. N. Richards, *J. Chem. Soc.*, 1956, 2921.
116. J. K. Hamilton, *Pure Appl. Chem.*, 5, 197 (1962).
117. R. Aurell, N. Hartler, G. Persson, *Acta Chem. Scand.*, 17, 545 (1963).
118. B. Lindberg, O. Theander, Там же, 20, 206 (1966).
119. R. J. Ferrier, W. G. Overend, A. E. Ryan, *J. Chem. Soc.*, 1962, 1488.
120. J. Kenner, G. N. Richards, Там же, 1954, 278.
121. J. Kenner, G. N. Richards, Там же, 1957, 3019.
122. W. M. Corbett, J. Kenner, Там же, 1957, 927.
123. W. M. Corbett, G. N. Richards, R. L. Whistler, Там же, 1957, 11.

124. D. Brown, F. Hayes, A. Todd, Ber., 90, 936 (1957).
125. G. O. Aspinall и др. Canad. J. Chem., 53, 2171 (1975).
126. S. Lewak, L. Szabo, J. Chem. Soc., 1963, 3975.
127. W. Jachymczyk, L. Menager, L. Szabo, Tetrahedron, 21, 2049 (1965).
128. W. M. Corbett, J. Kenner, G. N. Richards, J. Chem. Soc., 1955, 1709.
129. J. Kenner, G. N. Richards, Там же, 1955, 1810.
130. M. Sten, T. Mustola, Cellul. Chem. Technol., 7, 359 (1973).
131. G. O. Aspinall, C. T. Greenwood, R. J. Sturgeon, J. Chem. Soc., 1961, 3667.
132. R. L. Whistler, J. N. BeMiller, Adv. Carbohydrate Chem., 13, 289 (1958).
133. J. Honeyman (ed.), Recent Advances in the Chemistry of Cellulose and Starch, Intersci. Publ., N. Y., 1959.
134. H. C. Маят, О. П. Голова, Успехи химии, 28, 1114 (1959).
135. A. Meller, Holzforschung, 14, 78, 129 (1960).
136. G. N. Richards, in Cellulose and Cellulose Derivatives, Wiley Intersci., N. Y., 1971, p. 1007.
137. О. П. Голова, Н. И. Носова, Успехи химии, 42, 743 (1973).
138. J. R. Clamp, L. Hough и др. Adv. Carbohydrate Chem., 16, 159 (1961).
139. H. Kiliani, Ber., 42, 3903 (1909).
140. J. U. Nef, Ann., 357, 301 (1907).
141. T. M. Lowry, G. L. Wilson, Trans. Faraday Soc., 24, 683 (1928).
142. G. Klein, Biochem. Z., 169, 132 (1926).
143. W. M. Corbett, J. N. Kenner, J. Chem. Soc., 1953, 2245.
144. W. M. Corbett, J. N. Kenner, Там же, 1954, 1789.
145. R. L. Whistler, J. N. BeMiller, J. Org. Chem., 26, 2886 (1961).
146. R. L. Whistler, D. G. Medcalf, Там же, 27, 3560 (1962).
147. H. Kiliani, Ber., 16, 2625 (1883).
148. W. M. Corbett, J. Kenner, J. Chem. Soc., 1955, 1431.
149. D. J. MacLaurin, J. W. Green, Canad. J. Chem., 47, 3957 (1969).
150. R. M. Rowell, P. J. Somers, S. A. Barker, M. Stacey, Carbohydr. Res., 11, 17 (1969).
151. R. M. Rowell, Pulp. Paper Mag. Can., 72, 74 (1971).
152. O. Samuelson, L. Thede, Acta Chem. Scand., 22, 1913 (1968).
153. R. Malinen, E. Sjöstrom, Papperi ja Puu, 54, 451 (1972).
154. G. O. Aspinall, M. E. Carter, M. Los, J. Chem. Soc., 1956, 4807.
155. G. O. Aspinall, M. E. Carter, M. Los, Chem. Ind. (London), 1955, 1553.
156. R. L. Whistler, W. M. Corbett, J. Am. Chem. Soc., 78, 1003 (1956).
157. M. H. Johansson, O. Samuelson, Chem. Scripta, 9, 151 (1976).
158. B. Lindberg, O. Theander, J.-E. Uddegard, Svensk Papperstidn., 69, 360 (1966).
159. H. Richtzenhain, B. A. Abrahamsson, Там же, 57, 538 (1954).
160. J. W. Green, TAPPI, 39, 472 (1956).
161. G. N. Richards, H. H. Sephton, J. Chem. Soc., 1957, 4492.
162. H. Richtzenhain, B. O. Lindberg, B. A. Abrahamsson, K. Holmberg, Svensk Papperstidn., 57, 363 (1954).
163. G. Machell, G. N. Richards, J. Chem. Soc., 1957, 4500.
164. G. Machell, G. N. Richards, H. H. Sephton, Chem. Ind. (London), 1957, 467.
165. B. Alfredson, O. Samuelson, B. Sandstig, Svensk Papperstidn., 66, 703 (1963).
166. M. H. Johansson, O. Samuelson, Carbohydrate Res., 34, 33 (1974).
167. P. F. Nelson, O. Samuelson, Svensk Papperstidn., 71, 325 (1968).
168. D. W. Hass, B. F. Hrutfiord, K. V. Sarkanen, J. Appl. Polymer Sci., 11, 587 (1967).
169. A. Meller, Holzforschung, 14, 81 (1960).
170. Y.-Z. Lai, K. V. Sarkanen, Cellulose Chem. Technol., 1, 517 (1967).
171. G. Centola, F. Pancirolli, G. Ceragioli, Chim. e Ind. (Milan), 37, 345 (1955).
172. R. L. Colbran, G. F. Davidson, J. Textile Inst., 52, T140 (1961).
173. R. Malinen, E. Sjöstrom, Papperi ja Puu, 57, 101 (1975).
174. D. Monzie-Guillemet, H. Roux, P. Monzie, Tech. Rech. Papet., 7, 37 (1966).
175. O. Samuelson, L. Stolpe, TAPPI, 52, 1709 (1969).
176. L. Jansen, O. Samuelson, Svensk Papperstidn., 72, 216 (1969).
177. H. Kolmodin, O. Samuelson, Там же, 73, 93 (1970).
178. H. Kolmodin, O. Samuelson, Там же, 74, 310 (1971).
179. S. M. Aronovic, E. P. Crowell, D. M. Whalen, B. B. Vurnett, TAPPI, 54, 1693 (1971).
180. R. Malinen, E. Sjöstrom, J. Ylijoki, Papperi ja Puu, 55, 5 (1972).
181. H. Kolmodin, O. Samuelson, Svensk Papperstidn., 75, 369 (1972).
182. R. Malinen, E. Sjöstrom, Papperi ja Puu, 55, 547 (1973).
183. H. Kolmodin, O. Samuelson, Svensk Papperstidn., 76, 71 (1973).
184. M. Manouchehri, O. Samuelson, Там же, 76, 486 (1973).
185. R. Malinen, Papperi ja Puu, 57, 193 (1975).
186. R. M. Rowell, Pulp. Paper Mag. Can., 72, T236 (1971).
187. O. Samuelson, Papier, 24, 671 (1970).
188. J.-A. Hansson, N. Hartler, Svensk Papperstidn., 71, 669 (1968).
189. E. Dryselius, B. Lindberg, O. Theander, Acta Chem. Scand., 11, 663 (1957).

190. J. L. Minor, L. E. Kihle, N. Sanyer, TAPPI, 52, 2178 (1969).
191. R. M. Rowell, J. Green, Там же, 55, 1326 (1972).
192. A. Meller, Там же, 38, 682 (1955).
193. F. S. Head, J. Text. Ind., 46, T58 (1955).
194. N. Hartler, Svensk Papperstidn., 65, 513 (1962).
195. A. Meller, TAPPI, 46, 317 (1963).
196. A. Meller, E. L. Ritman, Там же, 47, 55 (1964).
197. R. L. Casebier, J. K. Hamilton, Там же, 50, 441 (1967).
198. A. Meller, Там же, 38, 682 (1955).
199. A. Meller, Там же, 39, 722 (1956).
200. W. K. Wilson, A. A. Podgett, Там же, 38, 292 (1955).
201. I. Szabo, O. Teder, Svensk Papperstidn., 72, 68 (1969).
202. O. Samuelson, N. Hartler, Svensk Kem. Tidskr., 62, 197 (1950).
203. E. Venemark, Svensk Papperstidn., 67, 157 (1964).
204. S. A. Rydholm, Pulping Processes, Intersci. N. Y., 1965, p. 642.
205. P. H. Abenius и др. Svensk Papperstidn., 70, 612 (1967).
206. A. Teder, Там же, 71, 149 (1968).
207. P. Ahlgren, A. Ishizu, I. Szabo, O. Theander, Там же, 71, 355 (1968).
208. A. Meller, Там же, 65, 307 (1962).
209. A. Meller, TAPPI, 45, 481 (1962).
210. R. E. Reeves, W. M. Schwartz, J. E. Giddens, J. Am. Chem. Soc., 68, 1383 (1962).
211. A. Meller, Svensk Papperstidn., 65, 629 (1962).
212. A. R. Procter, R. H. Wielenkamp, J. Polymer. Sci., pt. C, 28, 1 (1969).
213. G. Machell, G. N. Richards, TAPPI, 41, 12 (1958).
214. A. Robert, P. Perolle, A. Viallet, C. M. Barret, Bull. ATIP, 18, 151 (1964).
215. O. Samuelson, L. Stolpe, Svensk Papperstidn., 74, 662 (1969).
216. O. Samuelson, L. Stolpe, Там же, 74, 545 (1971).
217. B. Ericsson, B. Lindgren, O. Theander, Там же, 74, 757 (1971).
218. O. Samuelson, L. Stolpe, Там же, 77, 16 (1974).
219. J. Dejaye, A. Gadelle, Pulp. Paper Mag. Can., 75, T394 (1974).
220. J. Dejaye, H. Driguez, A. Gadelle, Carbohyd. Res., 38, C4 (1974).
221. D. W. Clayton, L. M. Marricini, Svensk Papperstidn., 69, 311 (1966).
222. М. Я. Зарубин, Д. В. Тищенко, Ж. прикл. химии, 35, 2724 (1962).
223. Г. Чиркин, Д. В. Тищенко, Там же, 35, 153 (1962).
224. R. T. Bottle, G. A. Gilbert, Chem. Ind. (London), 1954, 1201.
225. J. Kenner, G. N. Richards, Там же, 1954, 1483.
226. G. Machell, G. N. Richards, J. Chem. Soc., 1958, 1199.
227. C. J. Stacey, J. F. Foster, S. N. Erlander, Macromol. Chem., 17, 181 (1956).
228. Y.-Z. Lai, K. V. Sarkanen, J. Polymer. Sci., C, 28, 15 (1969).
229. R. L. Whistler, J. N. BeMiller, J. Am. Chem. Soc., 82, 457 (1960).
230. L. Löwendahl, G. Peterson, O. Samuelson, Carbohyd. Res., 43, 355 (1975).
231. K. Larsson, O. Samuelson, Там же, 31, 81 (1973).
232. W. M. Corbett, J. Kenner, J. Chem. Soc., 1954, 3274.
233. R. A. Young, K. V. Sarkanen и др. Carbohyd. Res., 21, 111 (1972).
234. T. E. Nelson, B. A. Lewis, Там же, 33, 63 (1974).
235. R. F. Burns, P. J. Somers, Там же, 31, 191 (1973).
236. A. Klemmer, K. Homborg, Ber., 96, 631 (1963).
237. T. E. Nelson, J. Johnson, E. Jantzen, S. Kirkwood, J. Biol. Chem., 244, 5972 (1969).
238. T. Bremner, J. S. G. Cox, G. F. Moss, Carbohyd. Res., 11, 77 (1969).
239. C. H. Bolton, A. B. Foster, M. Stacey, J. M. Webber, J. Chem. Soc., 1961, 4831.
240. P. Schorigin, N. N. Makarowa-Semlianskaia, Ber., 66, 387 (1933).
241. H. Kiliani, P. Loeffler, Там же, 38, 2667 (1905).
242. G. N. Richards, J. Chem. Soc., 1954, 3639.
243. J. C. Sowden, J. Am. Chem. Soc., 76, 3541 (1954).
244. H. W. Diehl, H. G. Fletcher, Arch. Biochem. Biophys., 78, 386 (1958).
245. H. Venner, Ber., 90, i2i (1951).
246. I. De Ley, M. Doudoroff, J. Biol. Chem., 227, 745 (1957).
247. F. Trigalo, L. Szabo, J. Chem. Soc., Perkin Trans. I, 1975, 604.
248. F. Trigalo, W. Jachymczyk, J. C. Young, L. Szabo, Там же, 1975, 593.
249. F. Trigalo, L. Szabo, Там же, 1975, 598.
250. E. Walton, S. R. Jenkins, R. F. Nutt, M. Zimmermann, F. W. Holley, J. Am. Chem. Soc., 88, 4524 (1966).
251. S. R. Jenkins, B. Arison, E. Walton, J. Org. Chem., 33, 2490 (1968).
252. J. J. Novak, I. Smejkal, F. Sorm, Tetrahedron Letters, 1969, 1627.
253. B. Alfredson, O. Samuelson, Svensk Papperstidn., 65, 690 (1962).
254. F. Shafizadeh, Adv. Carbohydrate Chem., 13, 9 (1958).