

Tesis de Posgrado

Síntesis de algunos aldobiononitrilos benzoilados con unión 1-4, correlaciones espectroscópicas y reacciones de degradación de los mismos

D'Accorso, Norma Beatriz

1987

Tesis presentada para obtener el grado de Doctor en Ciencias Químicas de la Universidad de Buenos Aires

Este documento forma parte de la colección de tesis doctorales y de maestría de la Biblioteca Central Dr. Luis Federico Leloir, disponible en digital.bl.fcen.uba.ar. Su utilización debe ser acompañada por la cita bibliográfica con reconocimiento de la fuente.

This document is part of the doctoral theses collection of the Central Library Dr. Luis Federico Leloir, available in digital.bl.fcen.uba.ar. It should be used accompanied by the corresponding citation acknowledging the source.

Cita tipo APA:

D'Accorso, Norma Beatriz. (1987). Síntesis de algunos aldobiononitrilos benzoilados con unión 1-4, correlaciones espectroscópicas y reacciones de degradación de los mismos. Facultad de Ciencias Exactas y Naturales. Universidad de Buenos Aires.

http://digital.bl.fcen.uba.ar/Download/Tesis/Tesis_2030_DAccorso.pdf

Cita tipo Chicago:

D'Accorso, Norma Beatriz. "Síntesis de algunos aldobiononitrilos benzoilados con unión 1-4, correlaciones espectroscópicas y reacciones de degradación de los mismos". Tesis de Doctor. Facultad de Ciencias Exactas y Naturales. Universidad de Buenos Aires. 1987.

http://digital.bl.fcen.uba.ar/Download/Tesis/Tesis_2030_DAccorso.pdf

EXACTAS UBA

Facultad de Ciencias Exactas y Naturales



UBA

Universidad de Buenos Aires

UNIVERSIDAD DE BUENOS AIRES.

FACULTAD DE CIENCIAS EXACTAS Y NATURALES.

SINTESIS DE ALGUNOS ALDOBIONONITRILOS BENZOILADOS
CON UNION 1-4. CORRELACIONES ESPECTROSCOPICAS Y
REACCIONES DE DEGRADACION DE LOS MISMOS.

NORMA BEATRIZ D'ACCORSO

TESIS PRESENTADA PARA OPTAR AL TITULO DE
DOCTORA EN CIENCIAS QUIMICAS.

1987.

UNIVERSIDAD DE BUENOS AIRES.
FACULTAD DE CIENCIAS EXACTAS Y NATURALES.

SINTESIS DE ALGUNOS ALDOBIONONITRILOS BENZOILADOS
CON UNION 1-4. CORRELACIONES ESPECTROSCOPICAS Y
REACCIONES DE DEGRADACION DE LOS MISMOS.

NORMA BEATRIZ D'ACCORSO

DIRECTOR DE TESIS
Dra. Inge M. E. Thiel

LUGAR DE TRABAJO
Departamento de Química Orgánica

Tesis
2030
ef.2

TESIS PRESENTADA PARA OPTAR AL TITULO DE
DOCTORA EN CIENCIAS QUIMICAS.
1987.

A Francis
A mis hijas
A mis padres

Mi más profundo y sincero agradecimiento a la Dra. Inge M. E. Thiel, quien sugiriera el tema del presente trabajo, por su interés en mi formación científica, su confianza, apoyo y dedicación continua, así como sus consejos y experiencia brindada en todo momento.

Agradezco:

- al Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas por haberme otorgado las Becas de Iniciación y Perfeccionamiento que me permitieron realizar este trabajo.

- al Departamento de Química Orgánica de la Facultad de Ciencias Exactas y Naturales de la Universidad de Buenos Aires por haberme concedido el lugar de trabajo.

- a la Dra I. M. E. Thiel por las muestras de los compuestos 6 - 10, 29 - 31, 55, 56, 63 y 66.

- al Dr. Marzoa las muestras de los compuestos 26, 28, 32, 37, 39-42, 51 y 53.

- a la Dra I. M. Vazquez las muestras de los compuestos 11, 12, 53 y 54.

- al Dr. J. O. Deferrari las muestras de los compuestos 57, 64, 65, 33 - 35.

- al UMYNFOR (CONICET-FCEyN) la realización de los microanálisis, espectros de masa, espectros de r.m.n.-¹H y r.m.n.-¹³C, al igual que al Lic. Dario Doller la corrida del espectro de r.m.n.-¹H del compuesto 50 y los espectros de r.m.n.-¹³C de los compuestos 4 y 5.

- al Diplom. Chem. A. M. Schüller de la Universität de Hamburg, Alemania, la realización de los espectros de r.m.n.-¹H a 400 MHz.

- al Prof. Dr. M. Fontanille y Dr. D. Adès de la Université de Paris-Nord, Francia por la realización de los espectros de r.m.n.-¹³C de los compuestos 29, 43 y 44.

- al Dr. Steven Silver de la Texas A M University - E.E.U.U. por la realización de algunos espectros de r.m.n.-¹H a 200 MHz.

- al Dr. M. Gonzalez Sierra del IQUIOS, Universidad Nacional de Rosario por la realización de los espectros de r.m.n.-¹H del compuesto 17 y r.m.n.-¹³C del compuesto 40.

- al Prof. Dr. T. N. Mitchell y al Prof. Dr. W. P. Neuman de la Universität Dortmund, Alemania por los espectros realizados a 300 MHz.

- al Dr. R. Bittman de New York City University, E.E.U.U. por la realización de algunos espectros a 200 MHz.

- al Dr. J. Kavka del Laboratorio de Espectroscopía Aplicada de la Universidad Nacional de San Luis por los espectros de masa de los compuestos 3, 6 y 7.

- a los profesores, compañeros, amigos y demás miembros del Departamento de Química Orgánica por su permanente cordialidad y apoyo.

Abreviaturas

Ac.	acetilo	Rend.	rendimiento.
Ald.	alditol	r.m.n.- ¹ H	resonancia magnética nuclear protónica
Aromat.	aromáticos		
Bz	benzoílo		
Carb.	carbonilo	r.m.n.- ¹³ C	resonancia magnética nuclear de carbono 13
c.g.l.	cromatografía gas líquido		
ClBz	cloruro de benzoílo		
col.	colaboradores	s	singulete
d	doblete	t	triplete
dd	doble doblete	Tet.	tetrazol
ddd	doble doble doblete	⚡~	corte de escala
dt	doble triplete		
dm.	decímetro		
eV	electrón Volt		
exp.	experimental		
Fig.	figura		
g.	gramo		
h.	hora		
Hz	hertz		
Lit.	literatura		
m	multiplete		
M	molar		
Me	metilo		
mg.	miligramo		
MHz	megahertz		
mL	mililitro		
mmoles	milimoles		
pág.	página		
p.f.	punto de fusión		
Ph	fenilo		
ppm	partes por millón		
Py	piridina		
R _F	relación de frente		
R _G	relación respecto de glucosa		

INTRODUCCION

La síntesis de octa-O-benzoíl-aldobiononitrilos con unión glicosídica 1→4, realizado en este trabajo condujo a compuestos no descritos en literatura.

Su caracterización espectroscópica requirió la síntesis de los correspondientes derivados de monosacáridos perbenzoilados y la realización de los estudios espectroscópicos de los mismos, ya que los datos de bibliografía eran escasos.

En literatura existían algunos datos de resonancia magnética nuclear protónica de algunos compuestos cíclicos benzoilados, sin embargo no existían datos sobre derivados benzoilados acíclicos, así mismo no había datos de resonancia magnética nuclear de C-13 ni de fragmentaciones de masa de estos compuestos.

En este trabajo se describe la síntesis y los espectros de octa-O-benzoíl-celobiononitrilo, octa-O-benzoíl-lactononitrilo, octa-O-benzoíl-maltononitrilo y de las sustancias de referencia sintetizadas para el análisis de los espectros de los mismos, tales como penta-O-benzoíl-α-D-galactofuranosa, penta-O-benzoíl-β-D-galactofuranosa, 1,2-di-O-benzoíl-propanodiol, penta-O-benzoíl-6-desoxi-L-manitol, tetra-O-benzoíl-D-ribononitrilo, 5-[1(R,S),2-di-O-benzoíl-et-1-il]tetrazol, 5-(tetra-O-benzoíl-D-ribo-tetritol-1-il)tetrazol y 5-[1(R,S),2-dihidroxi-et-1-il]tetrazol. Los otros compuestos utilizados en los estudios espectroscópicos estaban descritos en literatura.

La aplicación del método de degradación de Wohl al octa-O-benzoíl-lactononitrilo condujo a la formación de cuatro hexosíl-pentosas y del 1,1-bis(benzamido)-1-desoxi-3-O-β-D-galactopiranosil-D-arabinitol.

La aplicación de esta reacción al octa-O-benzoíl-maltononitrilo sólo dió lugar a la formación de las hexosil-pentosas correspondientes.

Las degradaciones por el método de Zemplén de los tres octa-O-benzoil-aldobiononitrilos condujeron a las hexosil-pentosas. Dichos compuestos presentan equilibrios complejos ya que se pueden formar α - ó β -piranosas y α - ó β -furanosas, como se observaron en los espectros de resonancia magnética nuclear de C-13 de las mezclas de reacción.

Con el fin de simplificar los resultados, se redujo la mezcla de reacción a los hexosil-pentitales correspondientes y se sintetizaron los derivados benzoilados de los mismos.

En los hexosil-pentitales no se podía interpretar el espectro de r.m.n.- ^1H debido a su complejidad, pero los espectros tanto de r.m.n.- ^1H como de ^{13}C de los benzoatos contaban con abundantes antecedentes nuestros para su interpretación.

El estudio sistemático de las fragmentaciones de masa se realizó con los perbenzoatos de piranosas y furanosas, alditales, aldiononitrilos, aldobiononitrilos, tetrazoles, así como de los 1,1-bis(benzamido)-1-desoxi-alditales.

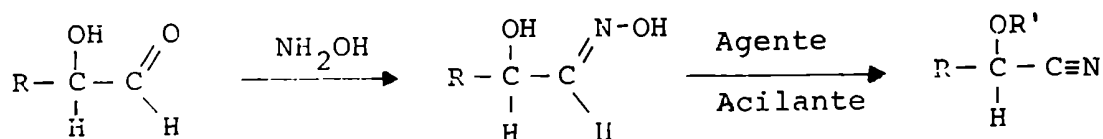
CAPITULO I

ANTECEDENTES SOBRE DERIVADOS BENZOILADOS CICLICOS Y ACICLICOS Y DERIVADOS ACILADOS DE ALDONO- Y ALDOBIONONITRILOS.

En literatura se encuentran numerosas referencias sobre derivados benzoilados de hidratos de carbono. En los trabajos más antiguos se usó la reacción de Schotten-Baumann (cloruro de benzoílo/ NaOH), pero posteriormente se usó cloruro de benzoílo/quinoleína y cloruro de benzoílo/piridina con o sin solventes.

En la Tabla 1 se agrupan los derivados benzoilados de las principales pentosas, hexosas y disacáridos y en la Tabla 2 se presentan los alditoles y tetrazoles benzoilados.

La síntesis de aldononitrilos acilados se realiza habitualmente a partir de las oximas correspondientes (Fig. 1) y se conocen derivados acetilados, propionilados y benzoilados. Así se encuentran en literatura los peracetatos de aldononitrilos y aldobiononitrilos, que se obtuvieron por acetilación de las oximas con anhídrido acético/acetato de sodio ó anhídrido acético/piridina y los compuestos se presentan en la Tabla 3.



R= resto de la cadena hidrocarbonada

R' = grupo acilo.

Fig. 1

TABLA 1

Derivados benzoilados de las principales aldosas y aldobiosas.

Sustancia	$[\alpha]_D$	Rend. (%)	p.f.	lit.
<u>Pentosas</u>				
tetra-O-benzoil- α -D-arabinopiranosas	-114.4	29	164-165	1
tetra-O-benzoil- β -D-arabinopiranosas	-301.1	-	153	2
	-322.7	-	160-161	1
tetra-O-benzoil- α -L-arabinopiranosas	+114.4	29	164-165	1
	+112.5	-	160-161	3
tetra-O-benzoil- β -L-arabinopiranosas	+300.8	-	153	2
	+322.7	-	160-161	1
	+325	-	173-174	3
tetra-O-benzoil- α -D-lixopiranosas	-49.0	75	138-139	4
tetra-O-benzoil- β -D-ribopiranosas	-102	35	131	5
tetra-O-benzoil- α -D-xilopiranosas	+143.7	78	118-120	6
tetra-O-benzoil- β -D-xilopiranosas	-42.1	52	173-177	6
<u>Hexosas</u>				
penta-O-benzoil- α -D-galactopiranosas	+187.1	-	128-129	3
	+187.1	89	158-159	7
penta-O-benzoil- β -D-galactopiranosas *	+53.5	-	169-170	8
penta-O-benzoil- α -D-glucopiranosas	+138.5	-	187	9
	+136.8	50	190-191	10
penta-O-benzoil- β -D-glucopiranosas	+24.03	-	155-187	9,11
	+24.2	61	185-192	10
penta-O-benzoil- α -D-glucofuranosas				12
penta-O-benzoil- α -D-manopiranosas	+18.6	40	152-153	10
penta-O-benzoil- β -D-manopiranosas	-81	6.3	160-161	10
	-80.44	-	160-161.5	13
<u>Aldobiosas</u>				
octa-O-benzoil- α -celobiosas	-77.7	93	194-196	14
octa-O-benzoil- β -celobiosas	+37	98	188-191	14

* En este trabajo de Tesis se demuestra la verdadera estructura de este compuesto.

TABLA 1 (Continuación)

Sustancia	$[\alpha]_D$	Rend. (%)	p.f.	lit.
1,2,6,2',3',4',6'-hepta-O-benzóil- β-celobiosa.	-7.4	21.4	201-204	15
octa-O-benzóil-β-genciobiosa **	+22.8	87	189-191	16*
octa-O-benzóil-α-lactosa	+113	66	124-126	17
octa-O-benzóil-β-lactosa	+36.7	34	140-142	17
1,2,6,2',3',4',6'-hepta-O-benzóil- β-lactosa.	+71.2	24	196-197	18
octa-O-benzóil-α-maltosa	+137.2	93	130-133	19
octa-O-benzóil-β-maltosa	+67.6	94	190-192	19
1,2,6,2',3',4',6'-hepta-O-benzóil- β-maltosa	+47	54	139-140	20

* * En este trabajo se informan algunos derivados parcialmente benzoilados de genciobiosa.

En literatura se encuentran derivados parcialmente benzoilados de estructura no bien determinada de celobiosa²¹, maltosa²²⁻²⁵, lactosa²²⁻²⁵, isomaltosa²⁶, trehalosa²⁷ y sacarosa^{23,24,28}.

TABLA 2

Alditales y tetrazoles benzoilados

Sustancia	$[\alpha]_D$	Rend. (%)	p.f.	lit.
di-O-benzoil-etanodiol	-	-	71-74	29
tetra-O-benzoil-eritritol	-	98	188-188.5	30, 31
tetra-O-benzoil-D-treitol	-4.2	-	97	32
tetra-O-benzoil-L-treitol	+4.3	70	97	32
penta-O-benzoil-D-ribitol	-	86	108-109	33
penta-O-benzoil-D-xilitol	-	97	105-106 107-108	34 35
hexa-O-benzoil-D-galactitol	-	-	188-188.5 189-191	36 37
hexa-O-benzoil-D-glucitol	+24.3	-	129	38
hexa-O-benzoil-D-manitol	-	65	147-148	39
5-(tetra-O-benzoil-D-arabino-tetritol-1-il) tetrazol	-24.5	69	201-203	40
5-(tetra-O-benzoil-D-arabino-tetritol-1-il) tetrazol	-13	81.5	-	40
5-(tetra-O-benzoil-D-xilo-tetritol-1-il) tetrazol	-13	85	-	40
5-(penta-O-benzoil-D-galacto-pentitol-1-il) tetrazol	-5.76	95	163-165	41
5-(penta-O-benzoil-D-gluco-pentitol-1-il) tetrazol	+65.5	87	106-108	40
5-(penta-O-benzoil-D-mano-pentitol-1-il) tetrazol	+50.4	-	172-173	40
5-(1,2,3,4-tetrabenzoiloxi-L-mano-pent-1-il) tetrazol	+31.4	74	92-95	40

TABLA 3

Nitrilos acetilados de monosacáridos y disacáridos.

Sustancia	$[\alpha]_D$	Rend. (%)	p. f.	lit.
tetra-O-acetil-D-arabinonitrilo	-3.3	63	120-121	42,43
tetra-O-acetil-L-arabinonitrilo	+3.4	-	120-121	44
tetra-O-acetil-D-ribonitrilo	+34.4	46	71-72	45
tetra-O-acetil-D-xilonitrilo	+50.4	14	81-82	46
tetra-O-acetil-L-xilonitrilo	-50.4	48	81-82	47,48
penta-O-acetil-D-galactonitrilo	+43.2	-	138-139	44
		40	135	49
penta-O-acetil-D-gluconitrilo	+47.8	-	83-84	50,51
penta-O-acetil-D-manonitrilo	-1.8	45	-	50,52
penta-O-acetil-D-glucosaminonitrilo	+20,5	-	118-119	53
			126	54
penta-O-acetil-N-metil-L-glucosaminonitrilo	-38	-	132-134	55
penta-O-acetil-N-metil-L-manosaminonitrilo	-27.5	-	-	50 a
tetra-O-acetil-L-fuconitrilo	-22.4	-	176-177	53,56
tetra-O-acetil-6-desoxi-L-manonitrilo	-4.6	70	71	46,57
hexa-O-acetil-D-glicero-D-gala-heptonitrilo	+31.4	-	-	58
hexa-O-acetil-D-glicero-D-gulo-heptonitrilo	+24.6	69	113-114	51, (53, 55)
hexa-O-acetil-D-glicero-L-ido-heptonitrilo	+0.68	60	105-108	59,60
hexa-O-acetil-D-glicero-L-mano-heptonitrilo	+31.7	-	-	61
penta-O-acetil-7-desoxi-L-glicero L-gala-heptonitrilo	-33.9	37	127-128	43,62
octa-O-acetil-celobionitrilo	+34.4	50	132	63
octa-O-acetil-lactonitrilo	+35.5	88.9	90-93	64,65
octa-O-acetil-maltonitrilo	+67.8	45	170-171	66
octa-O-acetil-melibionitrilo	+100.6	65.8	64-66	67
octa-O-acetil-2-O-β-D-glucopiranosil-D-gluconitrilo	-	45	149-151	68
octa-O-acetil-3-O-β-D-glucopiranosil-D-gluconitrilo	-	55.5	152-153	69

En la síntesis de aldnonitrilos acetilados Furneaux⁷⁰ descubre toda una gama de productos cíclicos y acíclicos que se pueden formar además de los nitrilos.

Los derivados propionilados se encuentran listados en la Tabla 4.

TABLA 4
Nitrilos propionilados de hexosas.

Sustancia	$[\alpha]_D$	Rend.'(%)	p.f.	lit.
penta-O-propionil-D-galactonitrilo	+36.7	65	60-61	71
penta-O-propionil-D-gluconitrilo	+40.1	60	68-70	71
penta-O-propionil-D-manonitrilo	+5.6	43	-	71
tetra-O-propionil-6-desoxi-L-manono-nitrilo	-6.0	87	26-28	71

Los aldnonitrilos benzoilados se obtienen por benzoilación de las oximas con cloruro de benzoílo/piridina. Los compuestos descritos en literatura se agrupan en la Tabla 5.

Es interesante destacar la influencia de la temperatura de benzoilación sobre los compuestos obtenidos, ya que menores temperaturas conducen a nitrilos parcialmente benzoilados. Se observó⁷² que la D-glucosa oxima produce, según las condiciones de reacción, el 2,4,5,6-tetra-O-benzoílo-D-gluconitrilo ó el penta-O-benzoílo-D-gluconitrilo (Fig. 2).

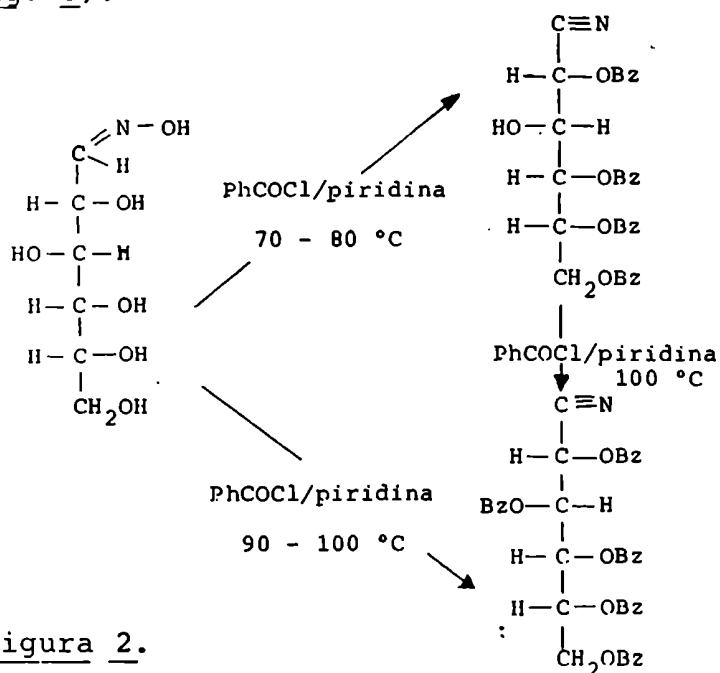


Figura 2.

TABLA 5

Nitrilos benzoilados de monosacáridos y disacáridos.

Sustancia	$[\alpha]_D$	Rend. (%)	p.f.	lit.
di-O-benzoil-D,L-gliceronitrilo	-	64	93-94	73
tetra-O-benzoil-D-arabinonitrilo	+13.8	64	81-83	40
tetra-O-benzoil-L-arabinonitrilo	-16.5	70	107-108	74,75
tetra-O-benzoil-D-xilononitrilo	-2.9	-	61-66	76
penta-O-benzoil-D-galactononitrilo	+9.7	96	144	76
penta-O-benzoil-D-glucononitrilo	+15.1	71	118	76
penta-O-benzoil-D-manononitrilo	+10.2	93	130	76
tetra-O-benzoil-6-desoxi-L-manono- nitrilo	+4.7	91	114	76
2,4,5,6-tetra-O-benzoil-D-glucono- nitrilo	+48.6	17	235-238	73
hexa-O-benzoil-D-glicero-D-galacto- heptononitrilo	+30.3		124-125	77
hexa-O-benzoil-D-glicero-D-gulo- heptononitrilo	+30.5	67	166-167	78
hexa-O-benzoil-D-glicero-L-mano- heptononitrilo	+19.5	65.6	190-191	78
octa-O-benzoil-melibiononitrilo*	+91.3	86.8	96-97	79

* Tesis doctoral de Beatriz Noemí Zuazo.

CAPITULO II.

ESPECTROS DE RESONANCIA MAGNETICA NUCLEAR PROTONICA DE DERIVADOS BENZOILADOS DE MONOSACARIDOS Y DISACARIDOS.

II-a. Espectros de derivados benzoilados cíclicos.

II-a.1 Derivados de monosacáridos.

Entre las primeras publicaciones se encontraban pocos datos sobre los espectros de resonancia magnética nuclear protónica de azúcares libres, debido a la compleja superposición y las señales poco definidas. Los estudios de derivados acetilados iniciados por Lemieux⁸⁰ en 1958 encontraron amplia aplicación y sus resultados fueron confirmados por otros autores⁸¹⁻⁸³. Las constantes de acoplamiento entre los protones sesgados y antiperiplanares cumplen con los valores esperados por la ecuación de Karplus⁸⁴. Recopilaciones sobre estos temas fueron realizadas por Hall⁸⁵, Inch⁸⁶ y otros^{87,88}. Sin embargo son escasos los datos de literatura sobre derivados benzoilados de hidratos de carbono.

Para poder interpretar los espectros de resonancia magnética nuclear de C-13 de los octa-O-benzoil-aldobiononitrilos, teníamos que conocer la conformación de los mismos y de los monosacáridos benzoilados cíclicos y acíclicos estructuralmente relacionados, para realizar asignaciones correctas. Estos datos se obtienen de sus espectros de resonancia magnética nuclear protónica y extendimos el estudio a otros compuestos benzoilados para tener un panorama más completo.

Con respecto a los monosacáridos cíclicos benzoilados, existen en literatura estudios realizados por Durette y Horton^{89,90} sobre tetra-benzoatos de aldopentopiranosas y algunos derivados de tri-O-benzoil-aldopentopiranosas realizados a 100 MHz, en los cuales se determinaban las conformaciones preferenciales en solución. En el trabajo de Steven y Fletcher⁹¹ se informan los espectros de aldopentofuranosas benzoiladas realizados a 100 MHz.

Por otra parte Paulsen y col.⁹² determinaron las conformaciones de algunos benzoatos de pentopiranosas por difracción de rayos X, ellos determinaron que en estos compuestos las interacciones 1,3 diaxiales son menos importantes que en el caso de los correspondien-

tes derivados acetilados.

Sobre algunos penta-O-benzoil-aldohexopiranosas solamente existía un trabajo realizado por Deferrari y col.⁹³ en un equipo de 60 MHz y donde la información resultaba sumamente limitada ya que se determinaba el desplazamiento químico y la constante de acoplamiento del protón anomérico.

Los espectros de r.m.n.-¹H a 400 MHz de algunos penta-O-benzoil-aldohexosas permitieron un análisis de primer orden y adjudicación de todas las señales, éstas fueron confirmadas por experimentos de doble resonancia. En base a estos datos se pudo proponer su conformación preferencial en solución.

Se presentan los espectros de r.m.n.-¹H a 400 MHz, de la zona alifática de penta-O-benzoatos de α -D-glucopiranososa (1) (A-1*), β -D-glucopiranososa (2) (A-2), α -D-galactopiranososa (3) (A-3), α -D-manopiranososa (4) (A-4), β -D-manopiranososa (5) (A-5), α -D-galactofuranosa (6) (A-6) y a 100 MHz del penta-O-benzoil- β -D-galactofuranosa (7) (A-7). (Fig. 3.)

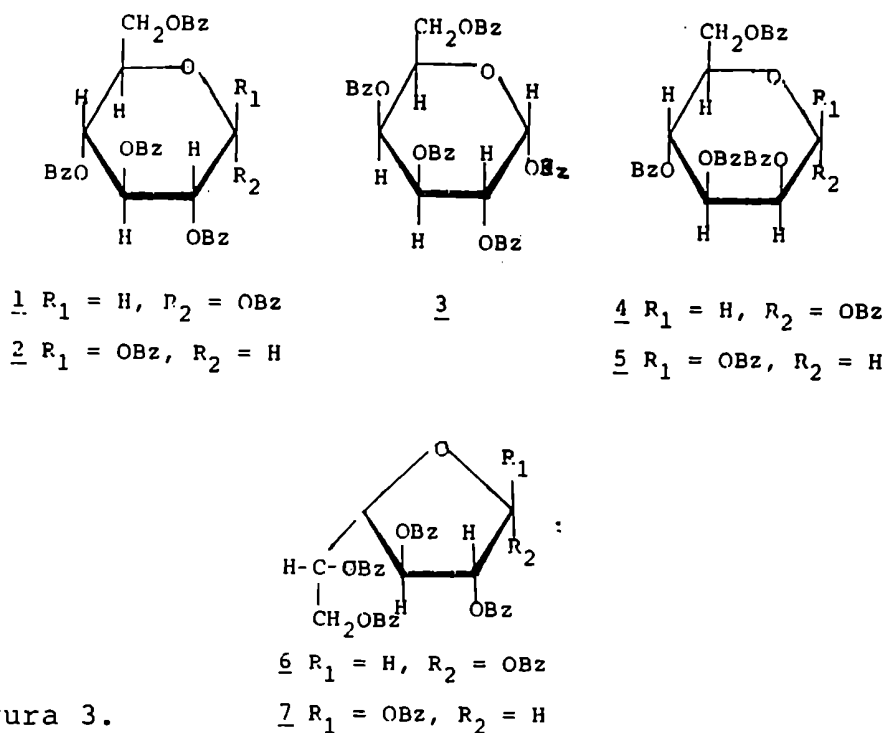


Figura 3.

* Ver apéndice de espectros.

Para ejemplificar se presenta el espectro de r.m.n.- ^1H de la penta-O-benzoil- α -D-glucopiranososa (1), en la Fig. 4 donde puede observarse el espectro completo de este compuesto. En la Fig. 5 (A-1) se puede ver la ampliación de la zona alifática y la adjudicación de las señales. En la Fig. 6 se presentan los experimentos de doble resonancia que nos permitieron asignar en forma unívoca cada uno de los protones alifáticos.

Los espectros de los restantes penta-O-benzoatos, fueron adjudicados en forma similar y sólo presentamos los espectros de la ampliación de la zona alifática de la cadena en el apéndice (A-2 - A-7), sus desplazamientos químicos y constantes de acoplamiento que además se encuentran listados en las Tablas 6 y 7.

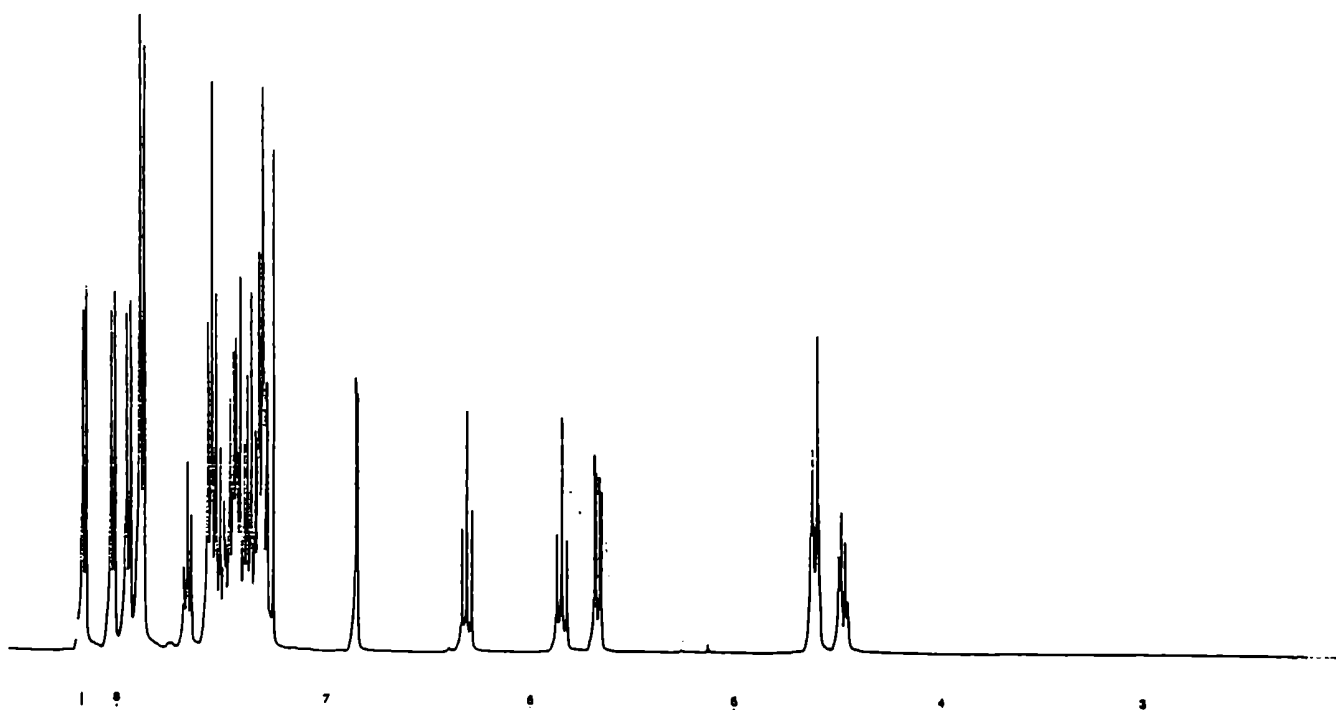


Figura 4.

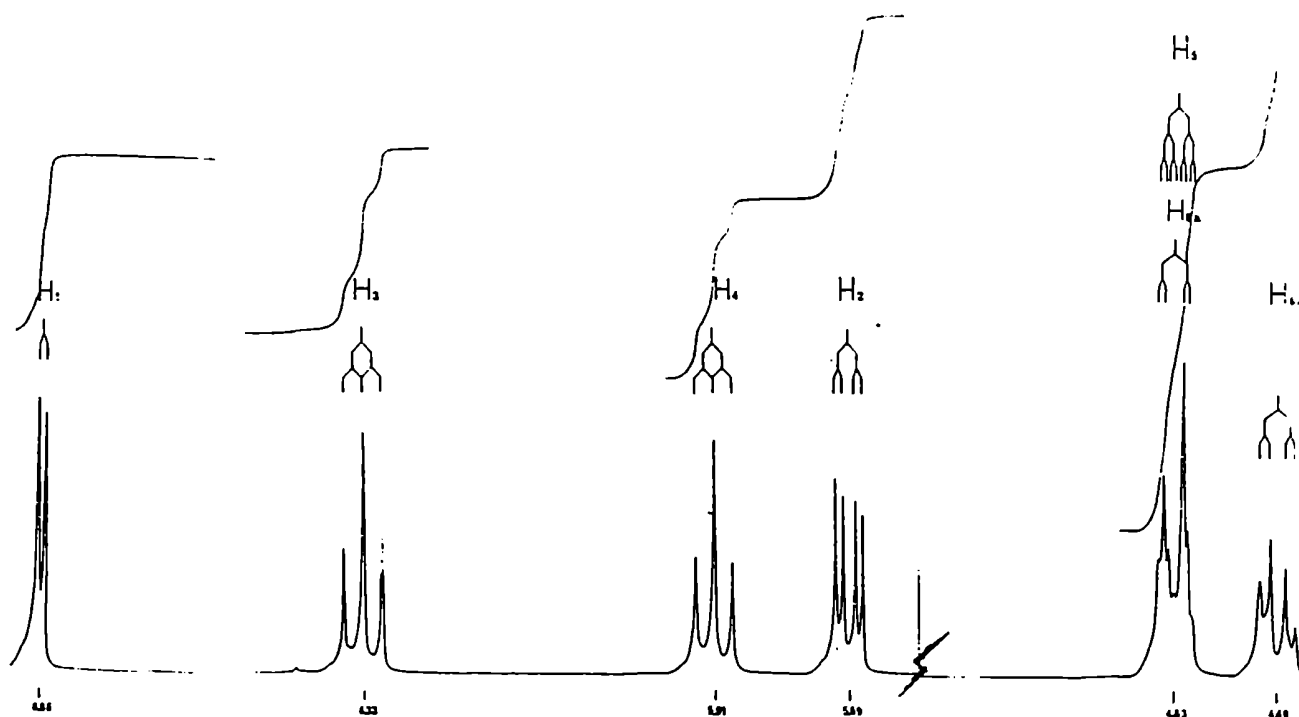


Figura 5.

En la Figura 6 se presentan las irradiaciones realizadas sobre el espectro de la penta-O-benzoyl- α -D-glucopiranososa (1), que permitieron corroborar las adjudicaciones realizadas de los diferentes protones de la molécula, en base a sus constantes de acoplamiento.

La primera irradiación fue realizada sobre la señal que aparecía como doblete a δ 6,86 (H-1), que originó únicamente modificaciones sobre la señal a δ 5,69 (H-2); hecho que confirmaba que se trataba del H-1 único protón que es vecino a un único protón. La segunda irradiación fue realizada sobre la señal a δ 6,33 (H-3) y provoca dos modificaciones que fueron las siguientes: la señal a δ 5,69 (H-2) y la señal a δ 5,91 (H-4), esta irradiación confirmaba la señal δ 5,69 como la del H-2.

La tercer irradiación a δ 5,91 (H-4) modificó las señales a δ 6,33 (H-3) y la señal a δ 4,63 (H-5), permitiendo de este modo corroborar la señal adjudicada a H-3 y evidenciar la señal de H-5 que con las irradiaciones de H-6a y H-6b luego era confirmada.

Como puede observarse de lo expuesto anteriormente se puede

determinar sin ambigüedad la posición de los diferentes protones de la molécula. Un análisis similar fue realizado con todos los espectros realizados a 400 MHz.



TABLA 6. Desplazamientos químicos (δ) y multiplicidades de las señales de los espectros de resonancia magnética nuclear protónica de algunas aldohexosas perbenzoiladas realizados en solución de CDCl_3 .

Compuesto	H-1	H-2	H-3	H-4	H-5	H-6a	H-6b	Protones Aromáticos
1 ^a	6,86 d	5,69 dd	6,33 t	5,91 t	4,63 ddd	4,63 dd	4,49 dd	7,25 - 8,18
2 ^a	6,31 d	5,86 dd	6,05 t	5,83 t	4,41 ddd	4,67 dd	4,52 dd	7,22 - 8,04
3 ^a	6,98 d	6,05 dd	6,15 dd	6,21 dd	4,86 t	4,65 dd	4,44 dd	7,25 - 8,22
4 ^a	6,65 d	5,93 dd	6,09 dd	6,31 t	4,60 ddd	4,71 dd	4,51 dd	7,26 - 8,26
5 ^a	6,47 d	6,14 dd	5,84 dd	6,20 t	4,40 ddd	4,77 dd	4,57 dd	7,25 - 8,18
6 ^a	6,86 d	5,96 dd	6,30 t	4,82 dd	5,98 ddd	4,84 dd	4,78 dd	7,09 - 8,00
7 ^b	6,81 d	c	6,16 dd	d	c	d	d	7,10 - 8,03

* Medidos utilizando TMS como standard interno.

^a Espectros realizados a 400 MHz

^b Espectro realizado a 100 MHz

^c 2 H en δ de 5,90 - 5,80 (H-2 y H-5).

^d 3 H en δ de 5,00 - 4,72 (H-4, H-6a y H-6b)

TABLA 7. Constantes de acoplamiento de las señales de los espectros de resonancia magnética nuclear protónica de los compuestos 1 - 6 (400 MHz).

Compuesto	J _{1,2}	J _{2,3}	J _{3,4}	J _{4,5}	J _{5,6a}	J _{5,6b}	J _{6a,6b}
1	3,8	10,2	9,9	9,9	3,0	5,4	12,9
2	8,3	9,7	9,8	9,9	3,0	4,9	12,4
3	3,6	10,6	3,2	1,0	6,5	6,9	11,4
4	2,0	3,2	10,2	10,1	2,6	3,4	12,1
5	1,0	3,2	10,0	9,9	2,8	4,2	12,3
6	4,8	7,4	7,2	4,8	4,4	6,7	12,1

En base a constantes de acoplamiento de estos benzoatos piranósicos, se puede ver que las mismas se insertan en la curva de Karplus⁸⁴ y que se encuentran en la conformación ${}^4C_1$. Esta es la conformación preferida en todos los derivados piranósicos, excepto en el derivado benzoilado de la α -D-galactopiranososa donde se observa una ligera deformación de la conformación silla, evidenciado por la constante de acoplamiento $J_{4,5}$: 1,0 Hz. Esto se puede atribuir a la presencia del grupo O-benzoílo en el C-4 en posición axial.

Al sintetizar la penta-O-benzoíl- β -D-galactopiranososa, de acuerdo a la técnica descripta en la literatura⁸, se obtuvo un compuesto de constantes físicas idénticas, pero ni su espectro de r.m.n.- ${}^1H$ ni de ${}^{13}C$ podrían justificar una estructura piranósica. Durante esta preparación, la D-galactosa es calentada durante 1 hora en piridina.

Acrée y col.⁹⁴ describieron una compleja mutarrotación de D-galactosa en piridina, y un aumento en la proporción de estructuras furanósicas, con el incremento de temperatura. Además, se describen en literatura^{95,96} mutarrotaciones complejas de D-galactosa en agua y se informa la obtención de dos pares de per(trimetilsilil)derivados⁹⁷.

Furneaux⁷⁰ al sintetizar la D-galactosa oxima en piridina, obtiene por acetilación no sólo el nitrilo acetilado sino una compleja mezcla de derivados α - y β -furanósicos y β -piranósicos.

Nosotros encontramos que, en las condiciones dadas en literatura⁸ se obtenía una mezcla formada principalmente por las dos penta-O-benzoíl-furanosas, como pudo verificarse por r.m.n.- ${}^{13}C$ del producto crudo de reacción (que se discute en las páginas 81 y 83). La purificación de la misma condujo a los compuestos 6 y 7. Las constantes físicas de 6 coincidían con los datos de literatura⁸ para la penta-O-benzoíl- β -D-galactopiranososa, sin embargo este producto tenía un espectro de r.m.n.- ${}^1H$ que no coincidía con las expectativas para una estructura piranósica.

La parte no reductora de la 1,2,6,2',3',4',6'-hepta-O-benzoíllactosa⁹⁸ presenta el grupo β -D-galactopiranosilo que se encuentra en la conformación ${}^4C_1$, con sólo ligera distorsión. Esto nos permitió concluir que si la parte del β -D-galactopiranosilo perbenzoilado

en un disacárido se encuentra en la conformación ${}^4C_1$, con sólo pequeñas distorsiones, luego en el monosacárido, menos impedido estéricamente, no debería observarse deformaciones mayores.

A los compuestos 6 y 7 se deben asignar entonces estructuras furanósicas, hecho que se confirmó por sus espectros de r.m.n.- ${}^{13}C$ y de masa.

En las estructuras furanósicas las barreras energéticas de interconversión son bajas (3 - 4 Kcal/mol) y no se puede asegurar una única conformación.

En la Fig. 7. se presentan las conformaciones de los compuestos 1 - 6.

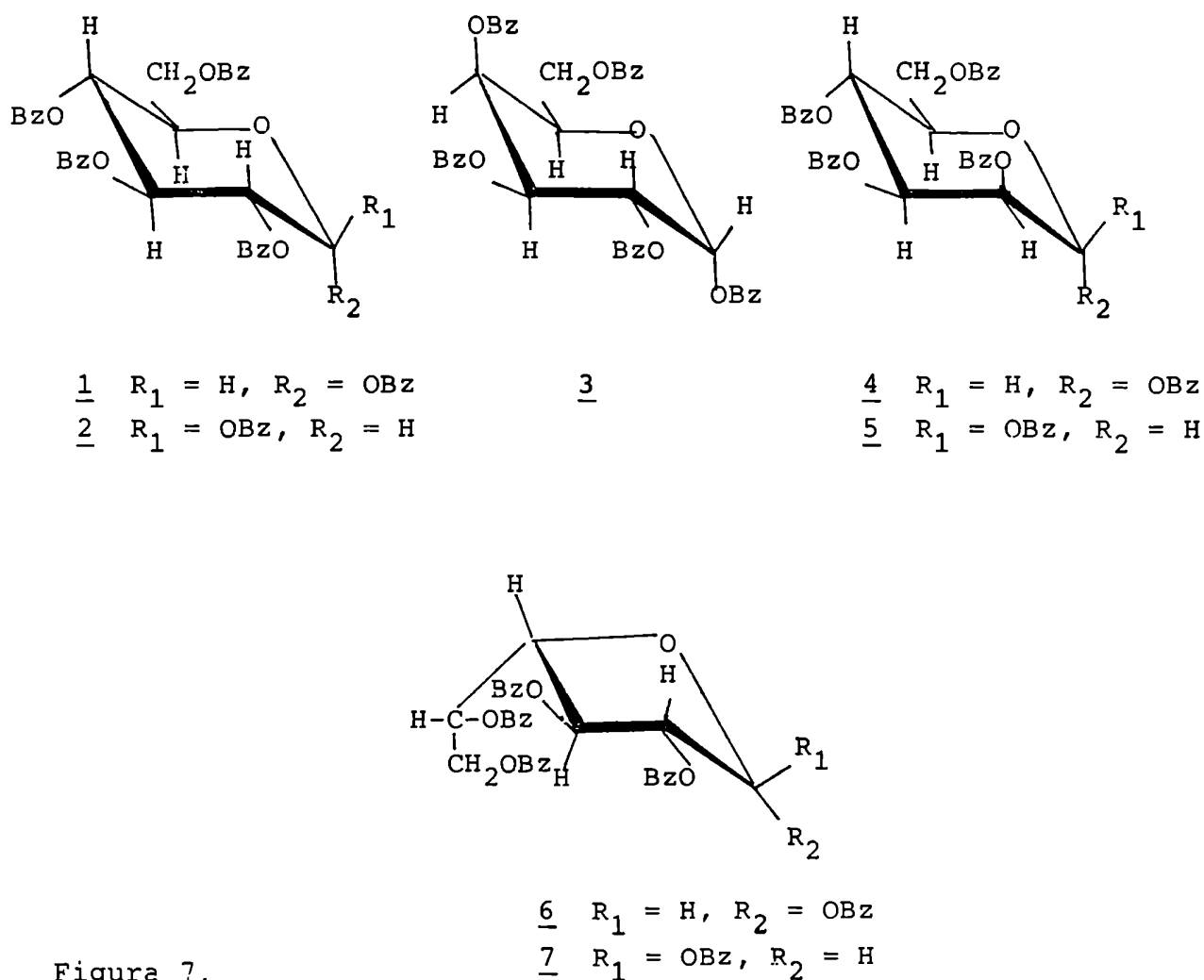


Figura 7.

II-a.2 Derivados de disacáridos.

En literatura existen datos de r.m.n.-¹H de disacáridos benzoilados y derivados de ellos^{16,93,98,100-101}. Los espectros realizados a 60 MHz dieron limitada información mientras que los espectros a 220 MHz^{98, 99} ó a 270 MHz⁹⁶ permitieron la asignación de casi todos los protones.

Aquí presentamos los espectros de octa-O-benzoíl-β-celobiosa (8) (A-8*), octa-O-benzoíl-β-lactosa (9) (A-9), octa-O-benzoíl-β-maltosa (10) (A-10), hepta-O-benzoíl-3-O-metil-β-celobiosa (11) (A-11), hepta-O-benzoíl-3-O-metil-β-lactosa (12) (A-12), (Fig. 8) realizados a 400 MHz.

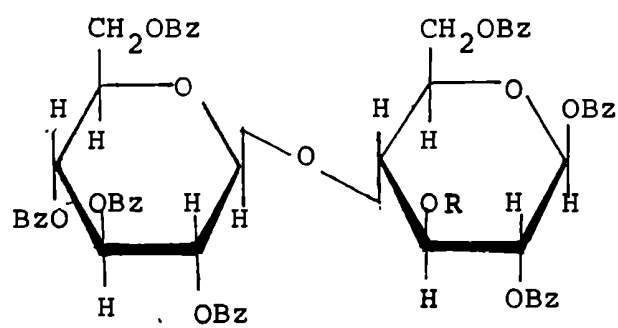
Los espectros de estos compuestos fueron realizados en CDCl₃ ya que en la literatura se informaba que en C₆D₆ había un corrimiento de los protones alifáticos hacia campos bajos, hecho que origina una superposición de una señal con las señales de los protones aromáticos⁹⁸.

Las señales aromáticas de estos compuestos aparecen entre 7,2 y 8,1 ppm. Las señales de los protones de la cadena alifática se midieron en los espectros ampliados, y en los casos de señales complejas a partir de los espectros ampliados (1cm = 2Hz) con mayor resolución y las asignaciones fueron confirmadas por experimentos de doble irradiación.

En el espectro de la octa-O-benzoíl-β-lactosa (9) (A-9) aparecen dos dobletes a δ 6,14 y 4,89, atribuibles a H-1 y H-1', respectivamente. La constante de acoplamiento muestra en ambos casos una relación di-axial.

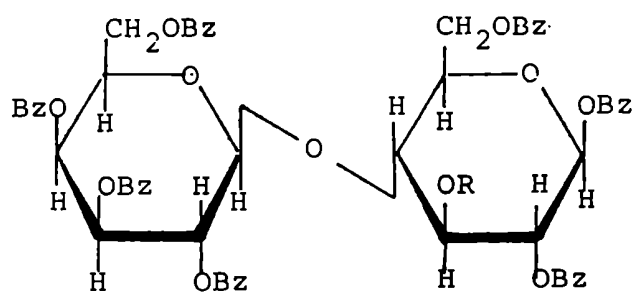
Las señales de H-5, H-6a y H-6b forman un sistema ABX. La parte AB de este sistema corresponde al H-6a (δ 4,59) y H-6b (δ 4,52) que se presentan como doble dobletes con una constante de acoplamiento geminal de 12,4 Hz. La multiplicidad de la parte X del sistema, H-5 (δ 4,07) puede ser medido solamente a partir del espectro con una mayor resolución y da una señal de doble doblete (ddd).

* Ver apéndice de espectros.



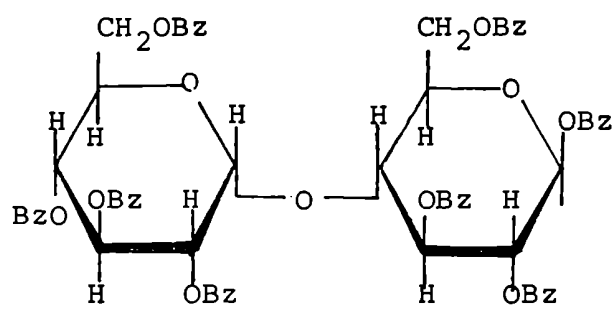
8. R = Bz

11. R = CH₃



9. R = Bz

12. R = CH₃



10.

Figura 8.

El sistema ABX de la parte no-reductora para el compuesto 9 es asignada a H-6'a (δ 3.78 dd), H-6'b (δ 3,71 dd) con una constante de acoplamiento geminal de 11,4 Hz y H-5 (δ 3,89 como ddd).

Las asignaciones de los otros protones se confirmaron por experimentos de doble resonancia.

Los desplazamientos químicos y las constantes de acoplamiento de estos compuestos se presentan en las Tablas 8 y 9 respectivamente.

Si comparamos los desplazamientos químicos de la porción reductora de 8, 9 y 10 observamos gran coincidencia entre 8 y 9 y variaciones con 10 (en el desplazamiento químico de H-4) debidas al cambio de un resto β -glicosílico por α -glicosílico.

A su vez se observa una variación en el desplazamiento químico de H-1' en el compuesto 10, debido también al mismo cambio.

A partir de las constantes de acoplamiento concluimos que la conformación preferencial en solución de la porción reductora y no reductora de estos compuestos es ${}^4C_1$, con ligeras deformaciones en la parte galactopiranosilo de los compuestos 9 y 12, debido al benzoílo axial sobre C-4'. Las conformaciones de los compuestos 8 a 12 se presentan en la Figura 9

TABLA 8. Desplazamientos químicos (δ) y multiplicidades de las señales de los espectros de r.m.n.-¹H de algunos disacáridos benzoilados (8 - 12), realizados a 400 MHz en CDCl₃.

Comp.	H-1	H-2	H-3	H-4	H-5	H-6a	H-6b	H-1'	H-2'	H-3'	H-4'	H-5'	H-6'a	H-6'b
<u>8</u>	6,12 d	5,73 dd	5,92 t	4,38 t	4,05 ddd	4,61 dd	4,49 dd	4,96 d	5,41 dd	5,74 t	5,39 t	3,79 ddd	4,05 dd	3,81 dd
<u>9</u>	6,14 d	5,78 dd	5,94 dd	4,39 dd	4,07 ddd	4,59 dd	4,52 dd	4,89 d	5,72 dd	5,38 dd	5,75 t	3,89 ddd	3,78 dd	3,71 dd
<u>10</u>	6,27 d	5,63 dd	5,85 t	4,66 t	4,37 ddd	4,90 dd	4,78 dd	5,78 d	5,26 dd	6,11 t	5,67 t	4,45 dt	4,39 dd	4,22 dd
<u>11^a</u>	5,98 d	5,48 dd	3,82 t	4,14 dd	3,88 ddd	4,56 dd	4,33 dd	5,07 d	5,59 dd	5,87 t	5,72 t	4,08 ddd	4,71 dd	4,43 dd
<u>12^b</u>	6,02 d	5,51 dd	3,90 t	4,20 dd	3,95 ddd	4,61 dd	4,34 dd	5,16 d	5,85 dd	5,58 dd	5,99 dd	4,28 ddd	4,66 dd	4,44 dd

^a OCH₃ δ 3,54 s
^b OCH₃ δ 3,64 s

Los protones aromáticos de estos compuestos aparecen a δ 7,2 - 8,1

TABLA 9. Constantes de acoplamiento de los compuestos 8 - 12.

Comp.	J _{1,2}	J _{2,3}	J _{3,4}	J _{4,5}	J _{5,6a}	J _{5,6b}	J _{6a,6b}	J _{1',2'}	J _{2',3'}	J _{3',4'}	J _{4',5'}	J _{5',6'a}	J _{5',6'b}	J _{6'a,6'b}
<u>8</u>	8,2	9,5	9,3	9,4	1,0	3,8	12,3	7,8	9,8	9,6	9,6	1,0 ,	5,4	11,9
<u>9</u>	8,0	9,5	9,0	10,0	2,0	3,9	12,4	8,0	10,5	3,4	1,0	6,4	6,9	11,4
<u>10</u>	7,6	8,6	8,8	9,2	2,5	3,8	12,4	4,0	10,2	10,1	9,9	3,2	3,5	12,4
<u>11</u>	7,9	8,4	8,3	9,9	2,0	4,2	12,3	7,8	9,8	9,9	9,9	3,3	4,4	12,2
<u>12</u>	7,7	8,1	8,1	10,0	2,1	4,0	12,4	8,0	10,5	3,4	1,0	6,1	7,4	11,4

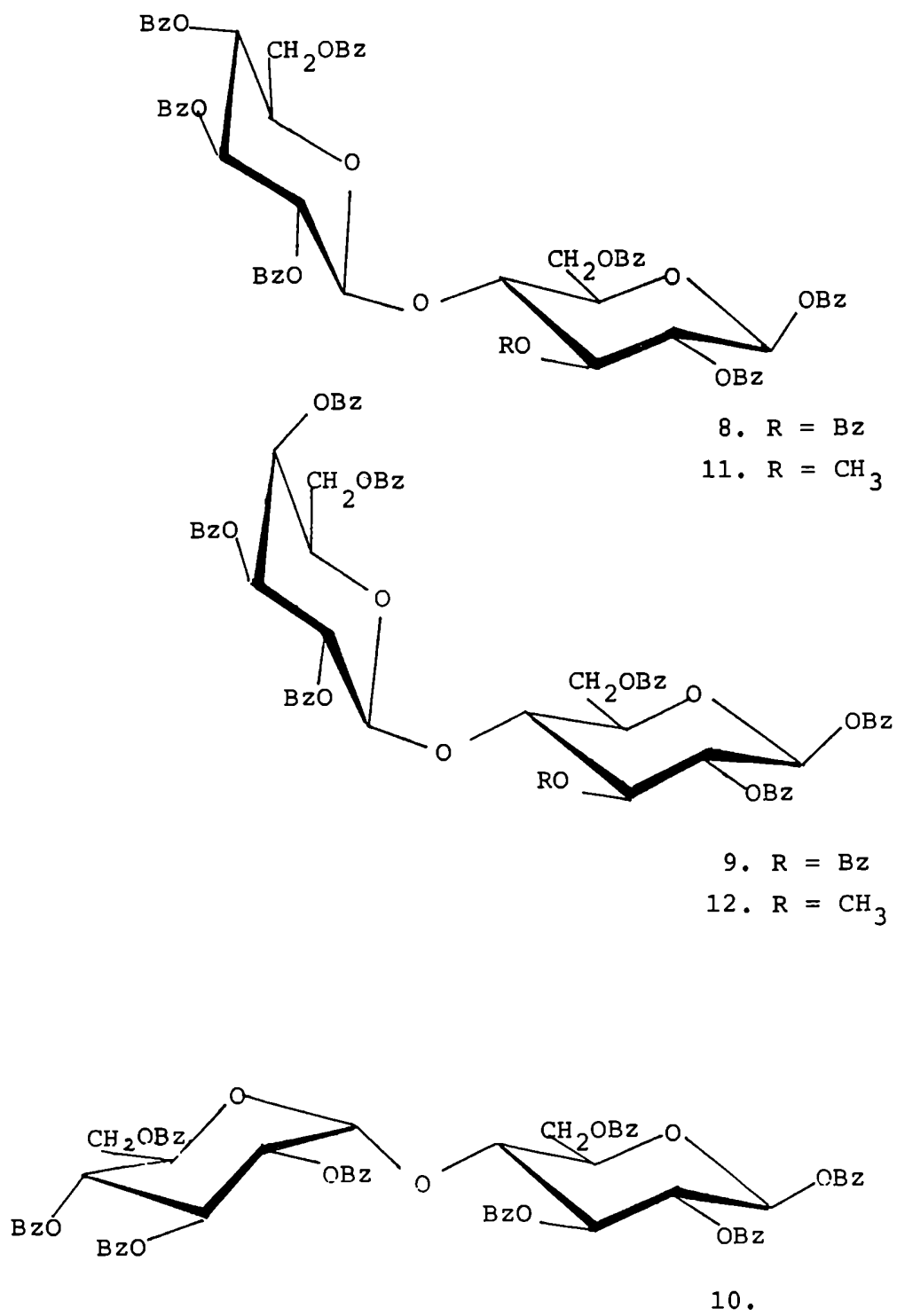
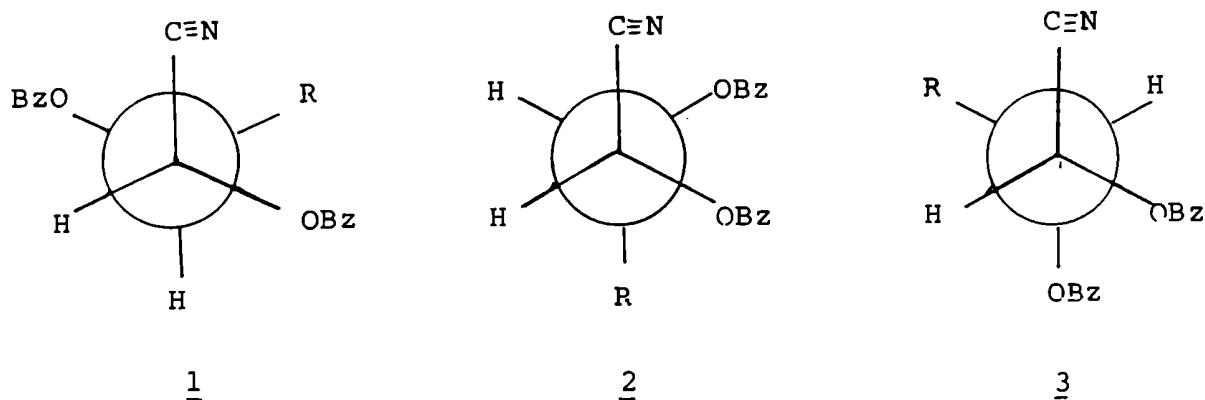


Figura 9

II-b. Espectros de derivados benzoilados acíclicos.

En los estudios conformacionales de derivados acíclicos de hidratos de carbono, se postula como estructura de referencia una conformación planar, zig-zag y extendida. Si se producen interacciones entre grupos sustituyentes voluminosos en posiciones 1-3, se observan giros que alivian dichas interacciones. En estos casos y debido a que la energía para la rotación de la unión C-C es baja¹⁰² se puede suponer que a temperatura ambiente, existen interconversiones de rotámeros, siempre que no existan impedimentos estéricos grandes, y se observan valores promedios de las constantes de acoplamiento.



$$J_{H,H \text{ obs.}} = x_1 \cdot J_{H,H \text{ sesg.}} + x_2 \cdot J_{H,H \text{ sesg.}} + x_3 \cdot J_{H,H \text{ ant.}}$$

$$x_1 + x_2 + x_3 = 1 \text{ (donde } x_i \text{ son las fracciones molares)}$$

Si se produce un giro de la unión C-2 → C-3 hablamos de un ${}_2G$; para determinar el signo seguimos la convención de Angyal y col.¹⁰³ que es la siguiente: se coloca la molécula en su forma planar zig-zag y extendida, mirando desde el átomo remoto (C-3) hacia el átomo cercano (C-2) (Ver Figura 10). Se gira el remoto, en un ángulo de 120°; este giro se puede realizar en el sentido de las agujas del reloj, en cuyo caso el giro es positivo, y hablamos de un ${}_2G^+$; si el giro se realiza en el sentido contrario a las agujas del reloj estamos en presencia de un ${}_2G^-$. Si bien en este caso hemos adoptado el criterio de Angyal y col.¹⁰³ es importante destacar que existe otra

propuesta de Horton y Wander¹⁰⁴, que es diferente en la forma de observar la molécula para llegar a las mismas adjudicaciones.

A continuación ejemplificaremos con derivados acíclicos de D-glucosa:

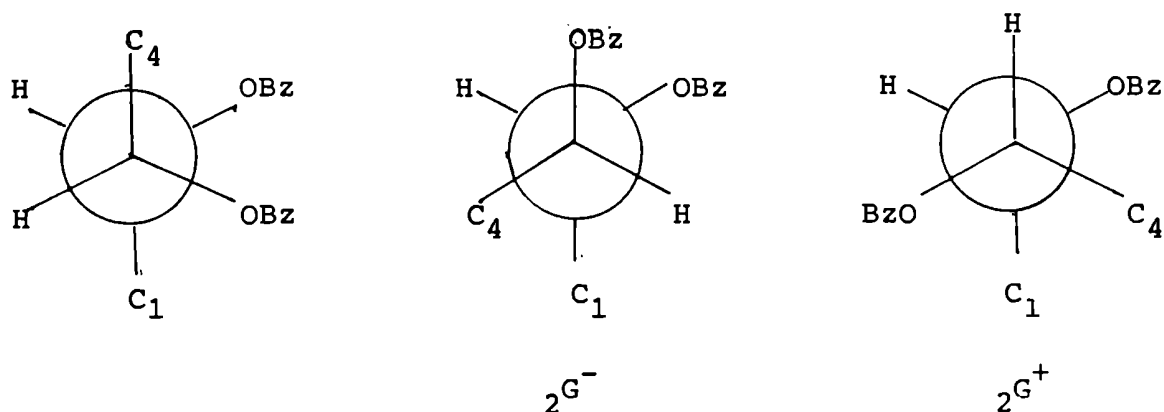


Figura 10.

Si bien Lee y Scanlon¹⁰⁵ indican que la rotación de la unión C-C en los derivados acíclicos de la D-glucosa depende del tamaño efectivo del grupo sustituyente, nosotros observamos que en la mayoría de los casos existen muchas similitudes en derivados acetilados y benzoilados, cuando existen interacciones 1-3. Sin embargo, en algunos compuestos tales como derivados de D-manosa o 6-desoxi-L-manosa estas interacciones no existen y se observan variaciones en el comportamiento de los derivados acetilados, en los cuales no se observan giros, y de los derivados benzoilados que sí los presentan, como se ve claramente al analizar sus constantes de acoplamiento. Así vemos que se puede cometer errores, si se intenta predecir una conformación preferencial, sólo con modelos moleculares y referencias de otros derivados acilados.

En literatura¹⁰⁶ se calculan las constantes de acoplamiento para derivados acetilados, usando los valores de electronegatividades de Pauling y se encuentran valores para una relación axial de protones vecinales $J_{H,H} = 9,2 \text{ Hz}$ ($\phi 180^\circ$) y $4,2 \text{ Hz}$ ($\phi 60^\circ$) para una relación sesgada. Stevens y Lemieux¹⁰⁷ encontraron para una relación trans-diaxial de protones vecinales en piranosas acetiladas un valor de 5-8 Hz mientras que para la relación sesgada era de 2-3 Hz.

Cohen y col.¹⁰⁸ calcularon los valores para los sistemas 1,4-dioxanos como 9,4 Hz (ϕ 180°) y 2,7 Hz (ϕ 60°).

Nosotros, teniendo en cuenta los datos de literatura de derivados piranósicos benzoilados, para protones sobre carbonos de entornos químicos similares (grupos O-benzoílos vecinos) encontramos para la relación trans-diaxial de protones vecinales (ϕ 180°) de 7,4-10,7 Hz y 3,0-4,4 Hz para la relación sesgada (ϕ 60°). Estos valores están de acuerdo con la curva de Karplus¹⁰⁹ y nos permiten asignar las conformaciones en solución de los derivados acíclicos benzoilados.

Los valores intermedios pueden considerarse como una contribución de varios rotámeros, si bien sólo realizamos un estudio cualitativo y no un estudio estadístico.

Se realizó un estudio de los espectros de r.m.n.-¹H de derivados acíclicos benzoilados (alditales, nitrilos y tetrazoles) que permitió determinar su conformación preferencial en solución. Estos datos resultan de gran utilidad para las asignaciones y correlaciones de sus espectros de r.m.n.-¹³C.

II-b.1 Alditales benzoilados.

En literatura existen trabajos sobre conformación de alditales libres^{110,111} y acetilados^{103,112-114}. Estos compuestos se presentan en una conformación zig-zag, planar y extendida, excepto en los casos donde debido a interacciones 1,3 se producen giros para dar lugar a una conformación de mayor estabilidad.

Aquí analizamos los espectros de resonancia magnética nuclear protónica de los compuestos graficados en la Figura 11: di-O-benzoíletanodiol (13), 1,2(R,S)-di-O-benzoíl-propanodiol (14) (A-13)*, tri-O-benzoíl-glicerol (15) (A-14), tetra-O-benzoíl-D-eritritol (16) (A-15), tetra-O-benzoíl-D,L-treitol (17) (A-16), penta-O-benzoíl-L-arabinitol (18) (A-17), penta-O-benzoíl-D-ribitol (19) (A-18), penta-O-benzoíl-D-xilitol (20) (A-19), hexa-O-benzoíl-D-galactitol (21) (A-20), hexa-O-benzoíl-D-glucitol (22) (A-21), hexa-O-benzoíl-D-manitol (23) (A-22) y penta-O-benzoíl-6-desoxi-L-manitol (24) (A-23).

* Ver apéndice de espectros.

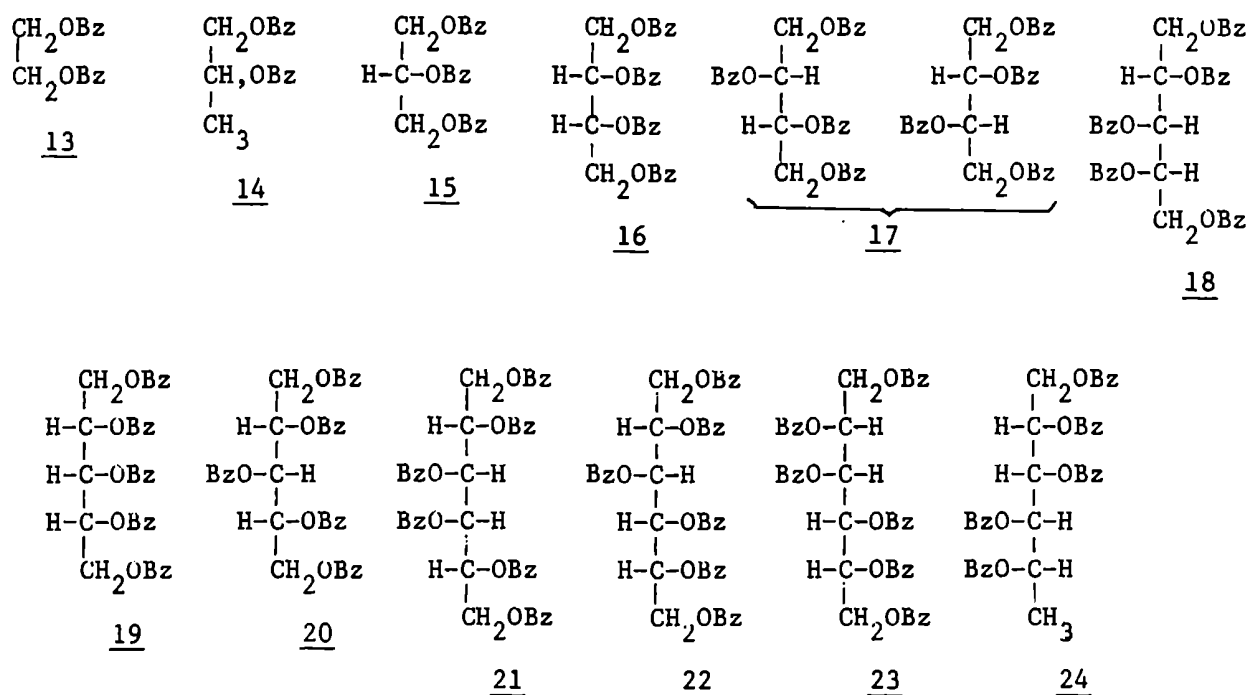


Figura 11.

Las asignaciones y constantes de acoplamiento de estos compuestos se presentan en las Tablas 10 y 11 y sus espectros figuran en el Apéndice.

Los valores de desplazamientos químicos y constantes de acoplamiento para el di-O-benzoíl-etanodiol (13), el 1,2(R,S)-di-O-benzoíl-propanodiol (14) y el tri-O-benzoíl-glicerol (15) se encuentran en las Tablas 10 y 11 pero no se prestan para una discusión conformacional.

El análisis del espectro del tetra-O-benzoíl-D-eritritol (16) permite un análisis conformacional ya que se esperaba para la constante de acoplamiento $J_{2,3}$ en la estructura lineal, planar y zig-zag, un valor de 7,4 - 10,7 Hz, como fueron encontrados por Angyal¹⁰³ para el derivado acetilado. Sin embargo el valor obtenido para $J_{2,3}$ es de 6,6 Hz lo cual indica una desviación que se puede atribuir a la contribución de los rotámeros I y II y con mayor preponderancia del I. (Figura 12.)

TABLA 10. Desplazamientos químicos (δ) y multiplicidades de las señales de los espectros de resonancia magnética nuclear protónica de algunos alditoles benzoilados realizados en solución de CDCl_3 .

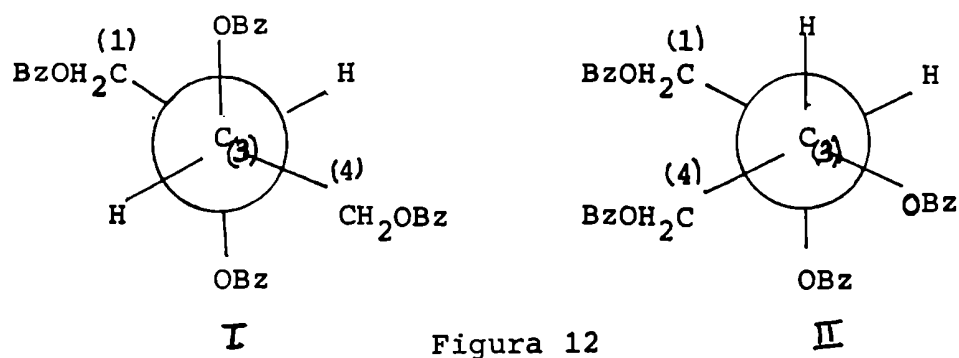
Comp.	H-1a	H-1b	H-2	H-3a	H-3b	H-4a	H-4b	H-5a	H-5b	H-6a	H-6b
<u>13</u> <i>a</i>	4,65 s										
<u>14</u> <i>b</i>	4,54 dd	4,46 dd	5,56 m	1,46 d							
<u>15</u> <i>a</i>	4,77 dd	4,68 dd	5,83 ddd	4,77 dd	4,68 dd						
<u>16</u> <i>b</i>	4,89 dd	4,64 dd	5,97 ddd	5,97 ddd		4,89 dd	4,64 dd				
<u>17</u> <i>c</i>	4,8	4,8	6,0	6,0		4,8	4,8				
<u>18</u> <i>a</i>	4,78 dd	4,62 dd	6,02 ddd	6,19 dd		5,92 ddd		4,90 dd	4,59 dd		
<u>19</u> <i>a</i>	4,96 dd	4,64 dd	6,02 ddd	6,20 dd		6,02 ddd		4,96 dd	4,64 dd		
<u>20</u> <i>a</i>	4,80 dd	4,64 dd	5,99 ddd	6,26 dd		5,99 ddd		4,80 dd	4,64 dd		
<u>21</u> <i>b</i>	4,65 dd	4,51 dd	5,99 ddd	6,12 dd		6,12 dd		5,99 dd		4,65 dd	4,51 dd
<u>22</u> <i>b</i>	4,83 dd	4,48 dd	5,82 ddd	6,27 dd		6,25 dd		5,81 ddd		4,83 dd	4,75 dd
<u>23</u> <i>b</i>	4,95 dd	4,57 dd	5,91 ddd	6,28 dd		6,28 dd		5,91 ddd		4,95 dd	4,57 dd
<u>24</u> <i>b</i>	4,90 dd	4,49 dd	5,82 ddd	5,96 dd		6,20 dd		5,55 m		1,51 d	

Los protones aromáticos de estos compuesto aparecen a δ 7,19-8,19.

a. 100 MHz, *b.* 200 MHz, *c.* 80 MHz.

TABLA 11. Constantes de acoplamiento (Hz) de las señales de los espectros de resonancia magnética nuclear protónica de los compuestos 14 - 16 y 18 - 24.

Comp.	J _{1a,1b}	J _{1a,2}	J _{1b,2}	J _{2,3a}	J _{2,3b}	J _{3a,3b}	J _{3,4a}	J _{3,4b}	J _{4a,4b}	J _{4,5a}	J _{4,5b}	J _{5a,5b}	J _{5,6a}	J _{5,6b}	J _{6a,6b}
<u>14</u>	11,8	4,8	6,1	6,4											
<u>15</u>	12,0	4,6	5,8	4,6	5,8	12,0									
<u>16</u>	12,2	2,7	5,4				2,7	5,4	12,2						
<u>18</u>	11,6	4,8	6,5				7,1			3,3	5,5	11,6			
<u>19</u>	12,2	3,3	5,8				5,5			3,3	5,8	12,2			
<u>20</u>	11,9	4,3	5,3				5,2			4,3	5,3	11,9			
<u>21</u>	11,5	4,6	7,1				6,2			1,1			4,6	7,1	11,5
<u>22</u>	12,4	3,4	5,1				2,8			9,8			3,4	3,9	12,3
<u>23</u>	12,3	3,3	5,4				3,1			6,6			3,3	6,4	12,3
<u>24</u>	12,3	3,4	6,0				3,8			6,1			6,4		



El penta-O-benzoíl-L-arabinitol (18), según se observa en los modelos moleculares no presenta interacciones 1,3 y deberíamos esperar una conformación planar zig-zag y extendida, hecho que se evidencia en sus constantes de acoplamiento (Tabla 11). La conformación preferencial en solución de este compuesto es la que se indica en la Figura 13.

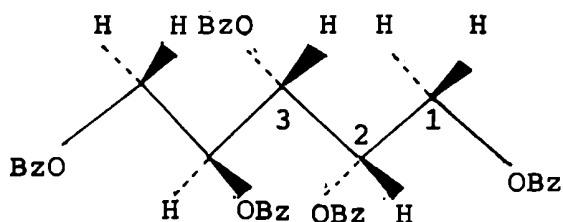
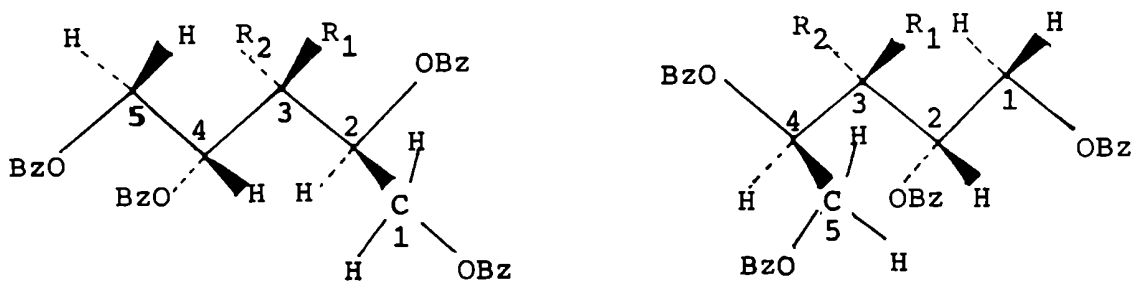


Figura 13

El análisis de modelos moleculares de los compuestos simétricos penta-O-benzoíl-D-ribitol (19) y penta-O-benzoíl-D-xilitol (20) muestra fuertes interacciones 1,3 de los grupos benzoílos sobre los carbonos C-2 y C-4. Las constantes de acoplamiento $J_{2,3}$ y $J_{3,4}$ de 5,5 Hz (en 19) y respectivamente 5,2 Hz (en 20), indican una contribución de dos rotámeros, como puede apreciarse en la Figura 14, en la cual podemos considerar que las constantes de acoplamiento se deben a un promedio entre las conformaciones con ${}_2G^-$ y ${}_3G^+$. Se eligieron estos rotámeros ya que no presentan interacciones entre grupos voluminosos, que sí están presentes en el otro rotámero.



$2G^-$

$3G^+$

$R_1 = OBz$ y $R_2 = H$ 19 Penta-O-benzoyl-D-ribitol

$R_1 = H$ y $R_2 = OBz$ 20 Penta-O-benzoyl-D-xilitol

Figura 14

Para la configuración *galacto* no se observan interacciones 1,3 en la configuración planar, zig-zag y extendida. Esto se confirma en literatura¹⁰³ para el hexa-O-acetil-D-galactitol ($J_{3,4}$ 10,0 Hz). En el espectro del hexa-O-benzoyl-D-galactitol (21) se observa un $J_{3,4}$ 6,2 Hz, que indica una desviación de la relación antiperiplanar esperada. Dicho hecho puede interpretarse como una contribución principal de la conformación zig-zag, planar (H-3, H-4 anti), que se grafica a continuación y una contribución de un rotámero $3G^-$. (Fig. 15)

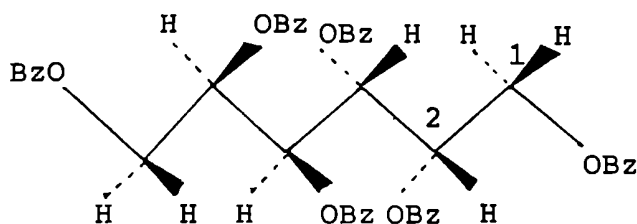


Figura 15

El análisis de las constantes de acoplamiento del hexa-O-benzóil-D-glucitol (22), indica una conformación zig-zag, planar con desviación en la unión C-2 → C-3. La constante de acoplamiento $J_{2,3}$ es de 7,1 Hz e indica que en este compuesto existe una relación casi anti entre los H-2 y H-3; que es debida a una rotación ${}_2G^-$ para eliminar la interacción 1,3 entre los grupos voluminosos sobre C-2 y C-4. (Figura 16).

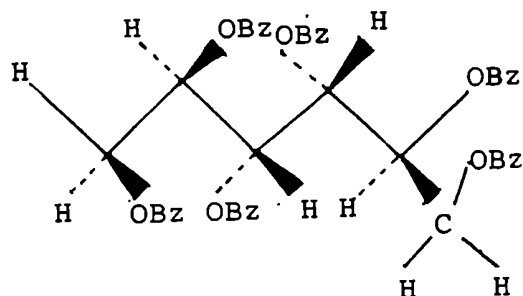


Figura 16.

En el hexa-O-benzóil-D-manitol (23) no se observan interacciones 1,3 de acuerdo a modelos moleculares, y por lo tanto debería presentar una conformación zig-zag planar y extendida, igual que en el caso del derivado acetilado¹⁰³. Sin embargo en el espectro de r.m.n.-¹H se observa un valor de $J_{2,3}$ de 6,6 Hz, lo cual es un indicio de que prevalece la conformación esperada (Figura 17) pero se observa además, una participación menor de un conformero ${}_2G^+$ y ${}_4G^+$. En ambos se producen interacciones 1,3 entre el CH_2OBz y OBz. En el caso del giro antihorario las interacciones 1,3 serían de dos grupos benzóilo que resulta menos favorable.

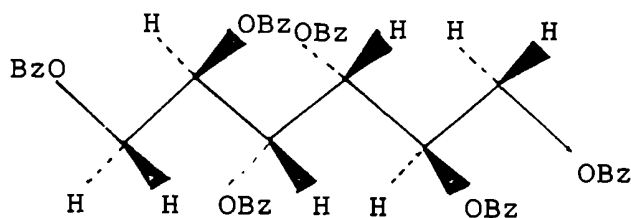


Figura 17.

En el penta-O-benzoíl-6-desoxi-L-manitol (24) se observa una situación similar que en el compuesto 23 y por lo tanto puede postularse la conformación zig-zag, extendida y planar (Figura 18) como predominante. Dado que $J_{2,3}$ y $J_{4,5}$ son de 6,0 Hz respectivamente 6,1 Hz se deben postular las contribuciones ${}_2G^-$ y ${}_4G^-$ en menor proporción. Es de destacar que se observan interacciones similares a las descriptos para el D-manitol (23). El cambio del signo se debe al cambio de serie D (23) por L (24)

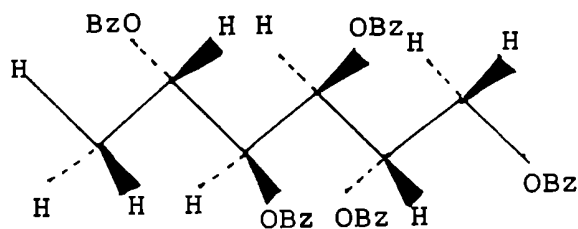


Figura 18.

Estos resultados nos indican que no siempre es posible proponer la misma conformación para los derivados acetilados y benzoilados de estructura acíclica. Las interacciones electrónicas y estéricas dan cambios no esperados en base al análisis de modelos moleculares. Este hecho es esencialmente visible para los compuestos 23 y 24 en los cuales no existen interacciones 1,3, pero sin embargo de acuerdo a las constantes de acoplamiento se deben postular giros parciales o las contribuciones de rotámeros.

Angyal y col.¹¹³ analizaron las interacciones presentes en hepti-toles y postulan también una mayor estabilidad para interacciones paralelas 1,3 de O/C frente a interacciones O/C, aunque no fue considerado así en la literatura más antigua.

II-b.2 Aldononitrilos benzoilados.

En literatura se determina la conformación preferencial en solución para tetra-O-acetil-pentononitrilos¹¹⁵, penta-O-acetil-hexononitrilos^{116,117} y 5-(penta-O-acetil-pent-1-il)tetrazoles¹¹⁶, en base a las constantes de acoplamiento determinadas de sus espectros de r.m.n.-¹H. Para derivados benzoilados sólo existen en literatura los trabajos de Galan y col.¹¹⁸ para el 1-bencil-4,5,6,7-tetrahidro-6,6-dimetil-2-(penta-O-benzoíl-D-galacto-pentitol-1-il)indol-4-ona a 90 MHz y el trabajo sobre 2,4,5,6-tetra-O-benzoíl-D-glucononitrilo⁷² realizado a 400 MHz.

Continuando con el estudio de los espectros de r.m.n.-¹H de derivados benzoilados acíclicos, estudiamos los nitrilos benzoilados siguientes: 2(R,S),3-dibenzoíloxi-propiononitrilo (25) (A-24^{*}), tetra-O-benzoíl-D-arabinononitrilo (26) (A-25), tetra-O-benzoíl-D-ribononitrilo (27) (A-26), tetra-O-benzoíl-D-xilononitrilo (28) (A-27), penta-O-benzoíl-D-galactononitrilo (29) (A-28), penta-O-benzoíl-D-glucononitrilo (30) (A-29), penta-O-benzoíl-D-manononitrilo (31) (A-30), tetra-O-benzoíl-6-desoxi-L-manononitrilo (32) (A-31), hexa-O-benzoíl-D-glicero-D-galacto-heptononitrilo (33) (A-32), hexa-O-benzoíl-D-glicero-D-gulo-heptononitrilo (34) (A-33) y hexa-O-benzoíl-D-glicero-L-mano-heptononitrilo (35) (A-34).

En la Figura 19 se presentan las estructuras de estos compuestos. Los desplazamientos químicos y constantes de acoplamiento de sus espectros de r.m.n.-¹H se presentan en las Tablas 12 y 13 respectivamente

* Ver apéndice de espectros.

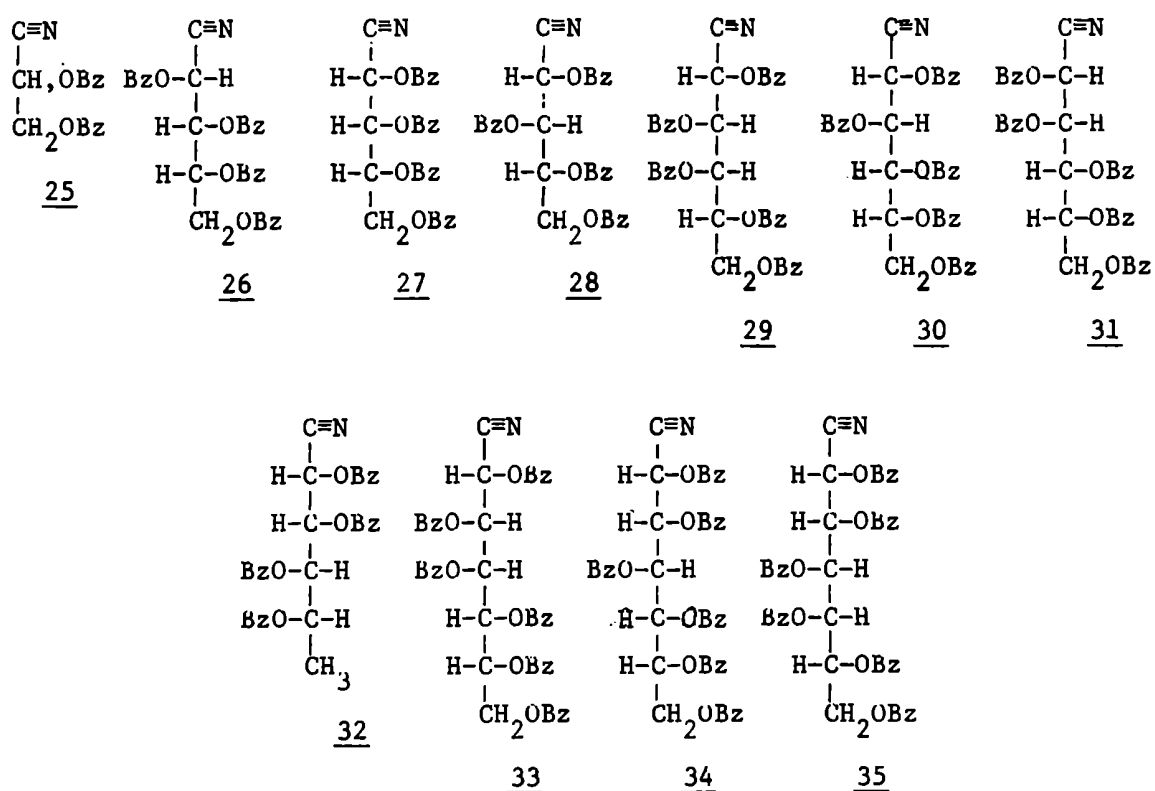


Figura 19.

El espectro del 2(R,S),3-dibenzoíloxi-propiononitrilo (25), se obtiene como un sistema ABX¹¹⁹, que se resolvió por cálculo.

Las constantes de acoplamiento determinadas en el espectro del tetra-O-benzoílo-D-arabinononitrilo (26) (Tabla 13) indican que la conformación favorecida es la zig-zag planar y extendida que es en general la encontrada para otros derivados acetilados de la arabinosa^{116,117}. En la Figura 20 se grafica la conformación preferencial en solución de este compuesto.

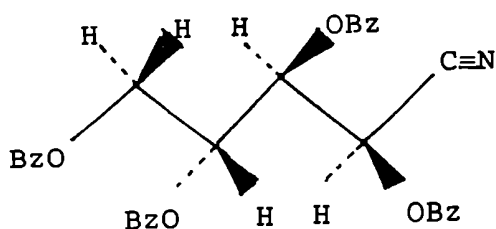


Figura 20

TABLA 12. Desplazamientos químicos (δ) y multiplicidades de las señales de r.m.n.-¹H de algunos aldononitrilos benzoilados (compuestos 25 - 35).

Comp.	H-2	H-3a	H-3b	H-4	H-5a	H-5b	H-6a	H-6b	H-7a	H-7b
<u>25</u> ^{*a}	5,97 dd	4,81 dd	4,77 dd							
<u>26</u> ^b	6,09 d		6,23 dd	5,98 ddd	4,93 dd	4,61 dd				
<u>27</u> ^c	6,12 d		6,15 dd	5,98 ddd	4,93 dd	4,57 dd				
<u>28</u> ^b	6,14 d		6,09 dd	6,16 ddd	4,74 dd	4,67 dd				
<u>29</u> ^d	5,94 d		6,35 dd	6,39 dd		6,21 ddd	4,59 dd	4,45 dd		
<u>30</u> ^e	6,06 d		6,29 dd	6,64 dd		6,05 ddd	4,88 dd	4,41 dd		
<u>31</u> ^d	5,94 d		6,43 dd	6,41 dd		6,02 ddd	4,90 dd	4,32 dd		
<u>32</u> ^b	5,99 d		6,20 dd	5,90 dd		5,53 m		1,48 d		
<u>33</u> ^c	5,87 d		6,05 dd	6,11 dd		6,20 dd		5,72 m	4,76 dd	4,37 dd
<u>34</u> ^c	6,11 d		6,08 dd	6,16 dd		6,06 dd		5,74 m	4,78 dd	4,42 dd
<u>35</u> ^c	5,86 d		6,06 dd	6,09 dd		5,98 dd		5,84 m	4,53 dd	4,39 dd

Los protones aromáticos aparecen entre δ 6,8 - 8,2.

* Valores obtenidos por resolución del sistema ABX.

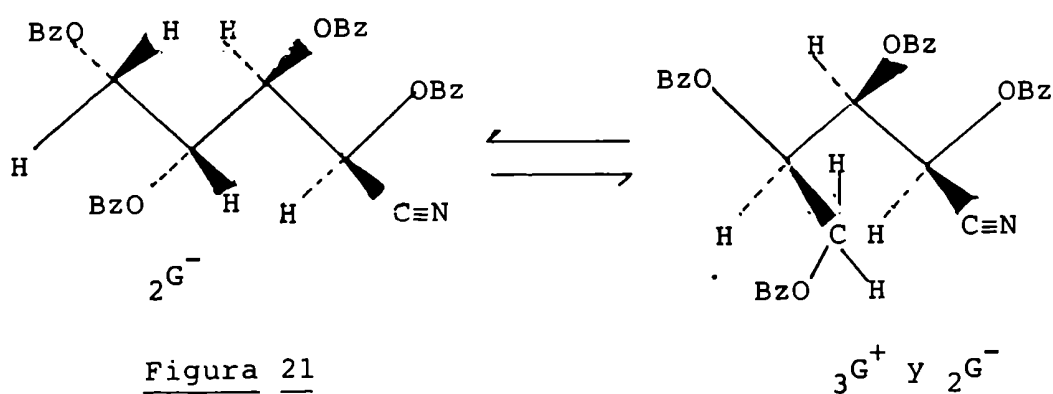
^a realizado en CDCl₃ a 100 MHz; ^b realizado en CDCl₃ a 200 MHz; ^c realizado en CDCl₃ a 300 MHz;

^d realizado en C₆D₆ a 270 MHz; ^e realizado en CDCl₃ a 400 MHz.

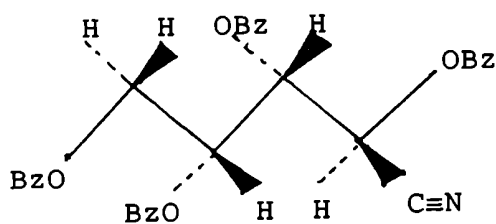
TABLA 13. Constantes de acoplamiento (Hz) de las señales de los espectros de resonancia magnética nuclear protónica de los compuestos 25 - 35.

Comp.	J _{2,3a}	J _{2,3b}	J _{3a,3b}	J _{3,4}	J _{4,5a}	J _{4,5b}	J _{5a,5b}	J _{5,6a}	J _{5,6b}	J _{6a,6b}	J _{6,7a}	J _{6,7b}	J _{7a,7b}
<u>25</u>	5,9	4,2	11,9										
<u>26</u>		4,4		7,3	3,6	5,1	12,4						
<u>27</u>		2,9		5,9	3,3	4,3	12,4						
<u>28</u>		6,5		3,3	5,5	5,8	11,9						
<u>29</u>		3,8		8,1		2,8		6,8	5,0	11,8			
<u>30</u>		6,6		2,6		7,8		5,2	3,4	12,4			
<u>31</u>		4,2		2,6		8,2		4,6	3,0	12,4			
<u>32</u>		5,0		2,9		6,8		6,4					
<u>33</u>		4,1		7,9		2,1		7,9			3,5	5,4	12,4
<u>34</u>		4,4		4,0		8,3		4,5			3,4	4,9	12,4
<u>35</u>		4,3		2,0		8,0		2,3			4,6	7,2	11,8

Para el tetra-O-benzoíl-D-ribononitrilo (27), la conformación zig-zag, planar y extendida presenta interacciones 1,3 entre los grupos benzoílos de los carbonos C-2 y C-4; para evitar dichas interacciones postulamos una rotación ${}_2G^-$, ya que $J_{2,3}$ es de 2,9 Hz. La constante de acoplamiento $J_{3,4}$ debería corresponder a una relación antiperiplanar pero nosotros observamos una constante de acoplamiento de 5,9 Hz, la cual es menor a la esperada. Este hecho se explica por la contribución de dos rotámeros, el que presenta ${}_2G^-$ y el resto extendido y planar y el que tiene ${}_2G^-$ y ${}_3G^+$. El equilibrio de los dos rotámeros que se postulan se presenta en la Figura 21.



El tetra-O-benzoíl-D-xilononitrilo (28) muestra en la conformación extendida interacciones 1,3 de los grupos benzoílos de C-2 y C-4, por lo tanto se produce un giro ${}_2G^-$ evidenciado por la constante de acoplamiento $J_{2,3}$ 6,5 Hz, que indica una preponderancia de la relación anti entre esos protones, según se indica en la Figura 22.



El penta-O-benzoíl-D-galactononitrilo (29) se presenta en una conformación zig-zag planar y extendida, como se deduce de sus constantes de acoplamiento (Tabla 13). El análisis del espectro realizado en CDCl_3 y C_6D_6 permite ver que la separación de las señales es mucho mayor en el C_6D_6 , pero en algunos otros compuestos tuvimos problemas, ya que alguna señal alifática se superponía con las señales de los protones aromáticos. En la Figura 23a, se presenta el espectro del penta-O-benzoíl-galactononitrilo realizado en C_6D_6 , donde se puede observar una buena resolución de dicho espectro; en la Figura 23b tenemos el espectro del mismo compuesto realizado en CDCl_3 , en este solvente si bien las señales alifáticas y aromáticas están más separadas, la resolución de las señales alifáticas no es tan buena como en el caso anterior (Figura 23a)

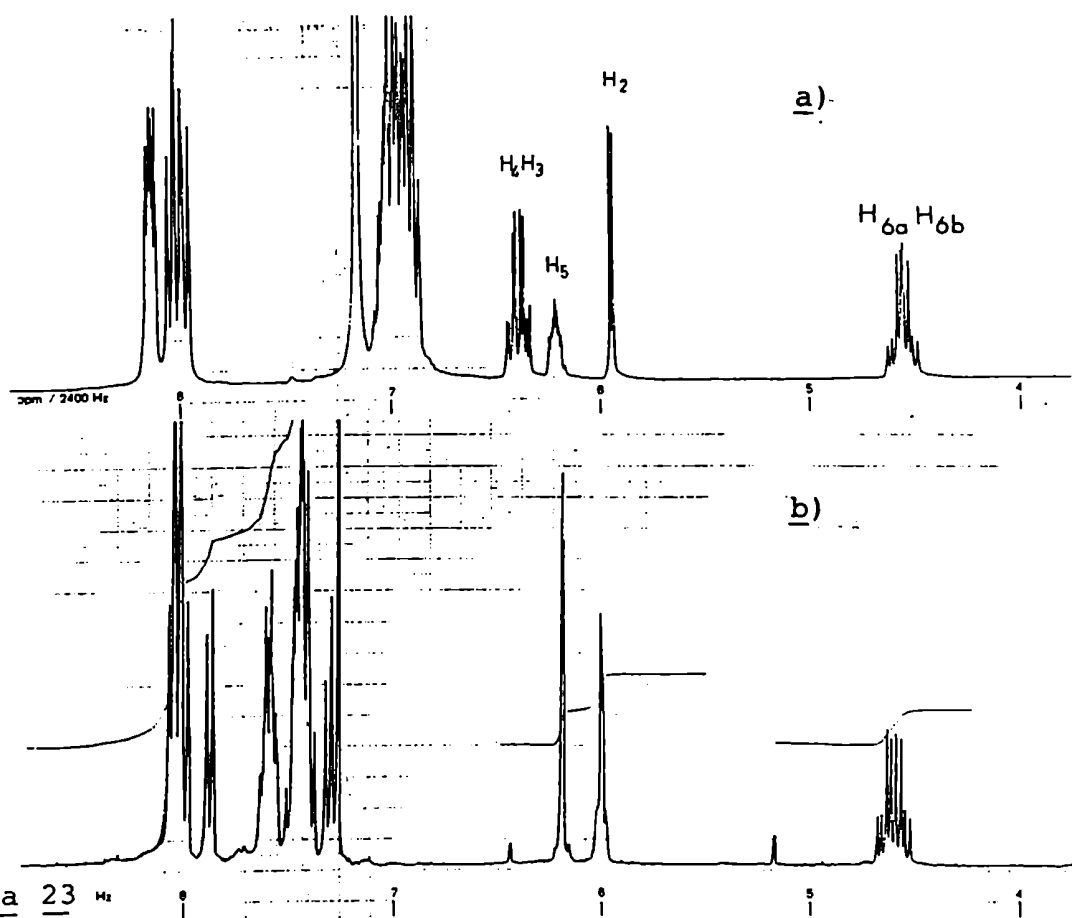


Figura 23 Espectro de r.m.n.- ^1H del penta-O-benzoíl-D-galactononitrilo realizado a 400 MHz. a) Solvente: C_6D_6 , b) Solvente: CDCl_3 .

En la Figura 24 mostramos la conformación preferencial en solución del penta-O-benzoíl-D-galactononitrilo.

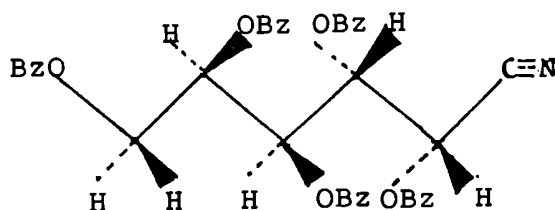


Figura 24

En el penta-O-benzoíl-D-glucononitrilo (30) puede postularse una rotación ${}_2G^-$ ($J_{2,3}$ 6,6 Hz) como predominante. En la Figura 25 graficamos la conformación preferencial en solución de este compuesto.

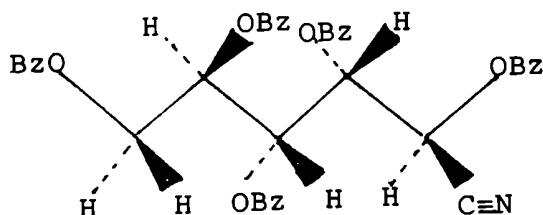


Figura 25

En el penta-O-benzoíl-D-manononitrilo (31), nosotros esperabamos una conformación zig-zag planar y extendida, como sucedía con el hexa-O-benzoíl-D-manitol (23), donde la relación entre los protones de C-2 y C-3 debería ser anti, es decir tener un valor entre 7,4-10,7 Hz. Sin embargo el valor medido era de $J_{2,3}$ 4,2 Hz, el cual corresponde a una relación sesgada e indica una desviación de la conformación zig-zag planar y extendida. La rotación podría proponerse tanto como ${}_2G^-$ o como ${}_2G^+$, sin embargo ambas introducen una interacción 1,3 ; la primera de ellas ${}_2G^-$ daría una interacción entre dos grupos benzoílos, que sería menos favorable que la interacción entre un grupo benzoíllo y un grupo estéricamente más pequeño como es el grupo $C\equiv N$, que se produce con un giro ${}_2G^+$, por esta razón es este último giro el que proponemos, como puede observarse en la Figura 26.

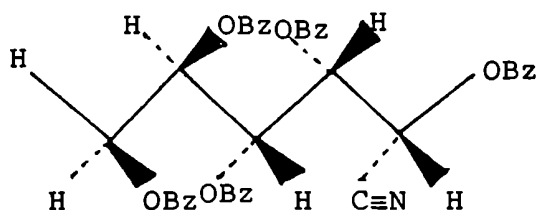


Figura 26

En el tetra-O-benzoíl-6-desoxi-L-manononitrilo (32) se presenta una situación similar a la observada para el compuesto 24 y el penta-O-benzoíl-D-manononitrilo (31), pero teniendo en cuenta que tanto el compuesto 32 como el compuesto 24 pertenecen a la serie L y por lo tanto el giro es inverso a los compuestos de la serie D. En base a las constantes de acoplamiento, $J_{2,3}$ 5,0 Hz, podemos plantear como predominante un giro ${}_2G^-$. Esta rotación genera una interacción 1,3 entre un grupo benzoílo y un grupo $C\equiv N$, pero la misma es mucho menor que las interacciones que generaría el otro giro posible. (Figura 27)

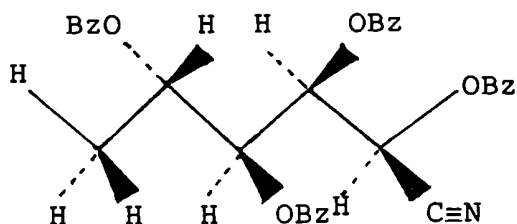


Figura 27

El hexa-O-benzoíl-D-glicero-D-galacto-heptononitrilo (33) muestra de acuerdo a sus constantes de acoplamiento (Tabla 13), una conformación preferencial zig-zag planar y extendida como generalmente es observada para todos los derivados de D-galactosa. (Figura 28).

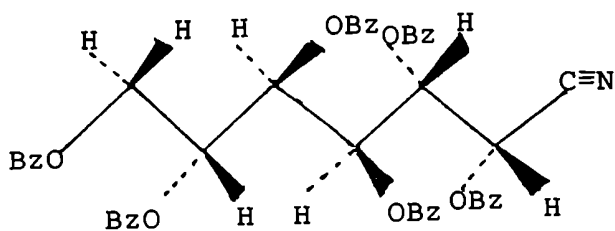


Figura 28

El hexa-O-benzofíl-D-*glicero*-D-*gulo*-heptononitrilo (34) muestra de acuerdo al análisis de modelos moleculares interacciones paralelas 1,3 entre los oxígenos de los grupos benzofílos de los carbonos C-3 y C-5. Según sus constantes de acoplamiento (Tabla 13), el $J_{2,3}$ no es anti sino sesgado ya que tiene un valor de 4,4 Hz, con un giro ${}_2G^-$ se produce una interacción $C\equiv N/O$ más favorable que la que se generaría por un giro ${}_2G^+$ que sería 0/0. El $J_{4,5}$ debería esperarse sesgado pero el valor observado de 8,3 Hz corresponde a una relación anti o sea un giro ${}_4G^+$. Este conformero se representa en la Figura 29.

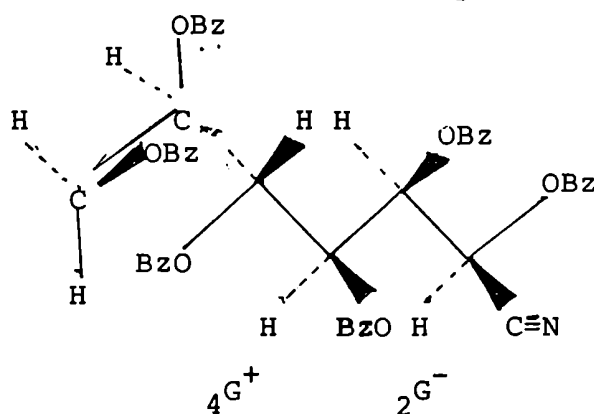


Figura 29

El hexa-O-benzofíl-D-*glicero*-L-*mano*-heptononitrilo (35) no presenta interacciones paralelas 1,3 cuando se realiza un análisis de modelos moleculares, pero sus constantes de acoplamiento se desvían de las esperadas y debemos postular un giro. La constante de acoplamiento $J_{2,3}$ según el modelo debería ser anti, pero el valor de 4,3 Hz nos indica una relación sesgada, con un giro ${}_2G^-$, que genera una interacción $C\equiv N/O$. El resto de la cadena tiene la conformación preferencial esperada y el conformero se presenta en la Figura 30.

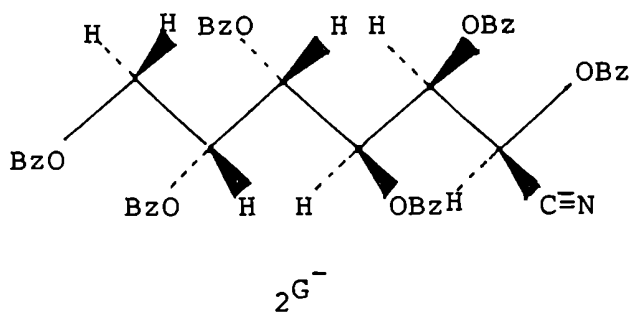


Figura 30

II-b.3 5-(polibenzoíloxi-alquil)tetrazoles.

Otro grupo de compuestos acíclicos benzoilados cuyos espectros de r.m.n.-¹H estudiamos son los 5-(polibenzoíloxi-alquil)tetrazoles y que se indican en la Fig. 31 : 5-[1(R,S),2-dibenzoíloxi-etil]tetrazol (36) (A-35)*, 5-(tetra-O-benzoíl-L-*arabino*-tetritol-1-il)tetrazol (37) (A-36), 5-(tetra-O-benzoíl-D-*ribo*-tetritol-1-il)tetrazol (38) (A-37), 5-(penta-O-benzoíl-D-*galacto*-pentitol-1-il)tetrazol (39) (A-38), 5-(penta-O-benzoíl-D-*gluco*-pentitol-1-il)tetrazol (40) (A-39), 5-(penta-O-benzoíl-D-*mano*-pentitol-1-il)tetrazol (41) (A-40) y 5-(1,2,3,4-tetra-benzoíloxi-L-*mano*-pent-1-il)tetrazol (42) (A-41).

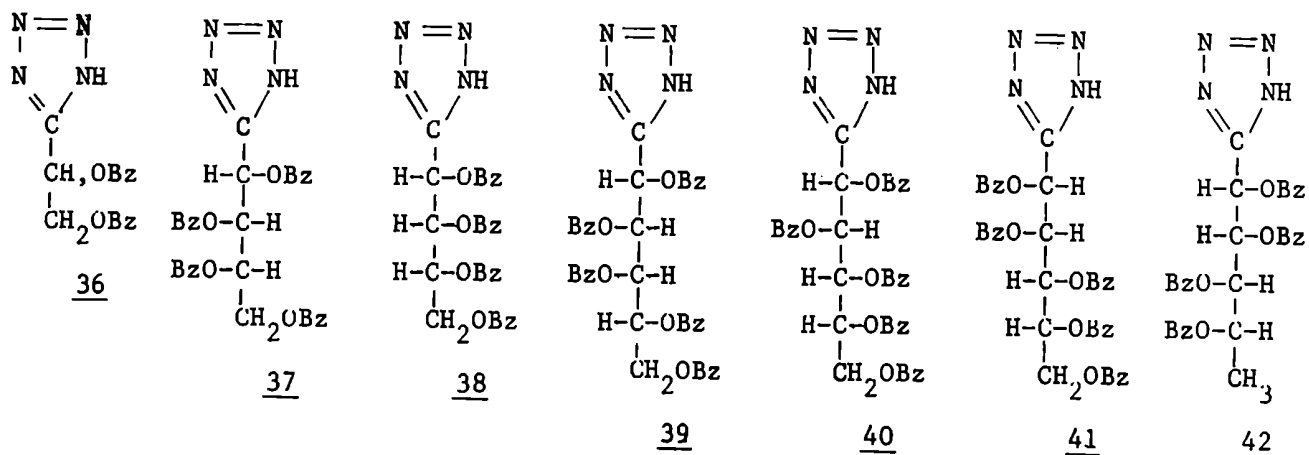


Figura 31.

Los desplazamientos químicos y las constantes de acoplamiento se encuentran listados en las Tablas 14 y 15.

El espectro del 5[1(R,S),2-dibenzoíloxi-etil]tetrazol (36) realizado a 100 MHz en CDCl₃ sólo permitió ver un doblete y un triplete. Para mejorar la resolución se efectuó el espectro también en C₆D₆ (ya que se sabía que existía una buena resolución en el caso de algunos derivados benzoilados de disacáridos⁹⁸), pero se obtuvo una situación similar. Esto permite establecer que en este caso no se trata de un efecto de solvente, sino que el sistema se presenta como si se tra

* Ver apéndice de espectros.

TABLA 14. Desplazamientos químicos (δ) y multiplicidades de las señales de los espectros de resonancia magnética nuclear protónica de algunos 5-(polibenzofloxi-alkyl) tetrazoles, realizados en solución de CDCl_3 .

Compuesto	H-1	H-2	H-3	H-4a	H-4b	H-5a	H-6b	Protones Aromáticos
<u>36^a</u>	6,52 t	4,85 d						6.90-8,20
<u>37^b</u>	6,94 d	6,46 dd	5,94 ddd	4,83 dd	4,55 dd			7,02-8,07
<u>38^b</u>	6,93 d	6,48 dd	5,96 ddd	4,88 dd	4,52 dd			7,24-8,03
<u>39^{c*}</u>	6,85 d	6,36 dd	6,20 dd	5,96 ddd		4,63 dd	4,55 dd	7,20-8,00
<u>40^d</u>	6,73 d	6,78 dd	6,01 dd	5,87 ddd		4,79 dd	4,50 dd	7,21-8,30
<u>41^c</u>	6,84 d	6,44 dd	6,25 dd	5,83 ddd		4,87 dd	4,54 dd	7,20-8,01
<u>42^e</u>	6,83 d	6,44 dd	5,98 dd	5,54 dt		1,49 d		7,21-8,05

a. 100 MHz, b. 300 MHz, c. 270 MHz, d. 400 MHz, e. 200 MHz.

* realizado en C_6D_6 .

TABLA 15. Constantes de acoplamiento (Hz) de las señales de los espectros de resonancia magnética nuclear protónica de los compuestos 36 - 42.

Compuesto	J _{1,2}	J _{2,3}	J _{3,4a}	J _{3,4b}	J _{4a,4b}	J _{4,5a}	J _{4,5b}	J _{5a,5b}
<u>36</u>	5,5							
<u>37</u>	5,1	6,9	3,2	5,7	12,4			
<u>38</u>	3,8	7,7	3,0	5,2	12,4			
<u>39</u>	4,1	8,0		2,6		5,0	6,8	11,7
<u>40</u>	8,6	2,0		7,8		3,0	5,4	12,4
<u>41</u>	6,1	2,8		7,2		3,2	6,0	11,5
<u>42</u>	5,8	3,6		5,6		6,4		

tara de un sistema A_2X , en el cual las señales no están resueltas y las constantes de acoplamiento son iguales. Los dos protones del carbono primario se deben encontrar en un entorno químico similar, ya que no se diferencian y el sistema pasa de un ABX esperado a un A_2X . Esto se puede explicar ya que el grupo tetrazólico tiene características aromáticas (Fig. 32).

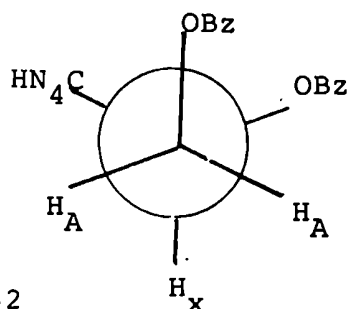


Figura 32

En el 5-(tetra-O-benzoyl-L-arabino-tetritol-1-il)tetrazol (37) las constantes de acoplamiento, de acuerdo a la Tabla 15, nos permiten decir que este compuesto se encuentra en una conformación zig-zag planar y extendida, en solución, hecho que está de acuerdo con los modelos moleculares ya que los derivados de arabinosa no presentan interacciones 1,3. (Fig. 33).

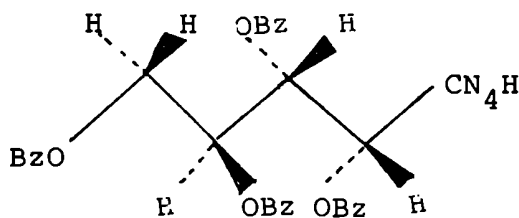


Figura 33

En el 5-(tetra-O-benzoyl-D-ribo-tetritol-1-il)tetrazol (38) la conformación zig-zag planar origina una interacción 1,3 entre los grupos benzoílos de C-1 y C-3, luego se produce un giro ${}_1G^-$ ($J_{1,2}$ 3,9 Hz) que evita estas interacciones, como puede observarse en la Figura 34.

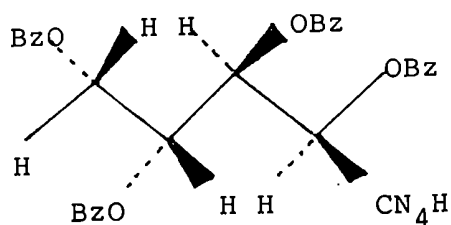


Figura 34

Para el 5-(penta-O-benzoíl-D-*galacto*-pentitol-1-il)tetrazol (39) muestra una conformación preferencial zig-zag planar y extendida de acuerdo a las constantes de acoplamiento (Tabla 15), su conformación preferencial se grafica en la Figura 35.

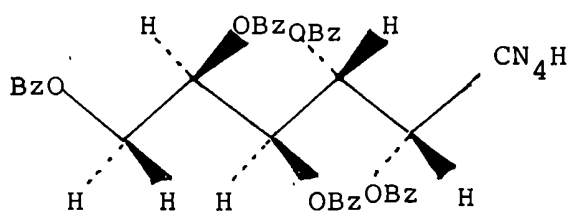


Figura 35

Cuando se analiza el 5-(penta-O-benzoíl-D-*gluco*-pentitol-1-il)tetrazol (40) se observa que el $J_{1,2}$ de 8,6 Hz indica una relación anti entre H-1 y H-2, lo cual se justifica por el giro de 120° (${}_1G^-$) que evitaría las interacciones 1,3 entre los grupos voluminosos de C-1 y C-3. El resto de la cadena no se desvía mayormente de la conformación extendida, la conformación preferencial se indica en la Figura 36.

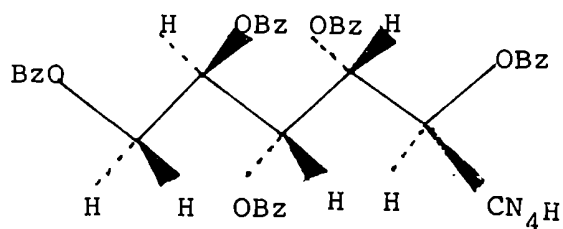


Figura 36

En el 5-(penta-O-benzóil-D-*mano*-pentitol-1-il)tetrazol (41), de acuerdo a modelos moleculares no se observan interacciones 1,3 y por lo tanto esperaríamos una conformación zig-zag planar y extendida, sin embargo la constante de acoplamiento $J_{1,2}$ 6,1 Hz (Tabla 15) indica un equilibrio de la conformación esperada con una contribución de un rotámero ${}_2G^+$. En el conformero que presenta la rotación aparece una interacción del grupo tetrazólico con un benzoílo; existe sin embargo otra posibilidad de giro, es decir en el sentido antihorario pero consideramos que es menos probable ya que introduce una interacción entre dos grupos benzoílos. El equilibrio conformacional entre la estructura zig-zag planar y extendida y en menor proporción el conformero ${}_2G^+$ se presentan en la Figura 37

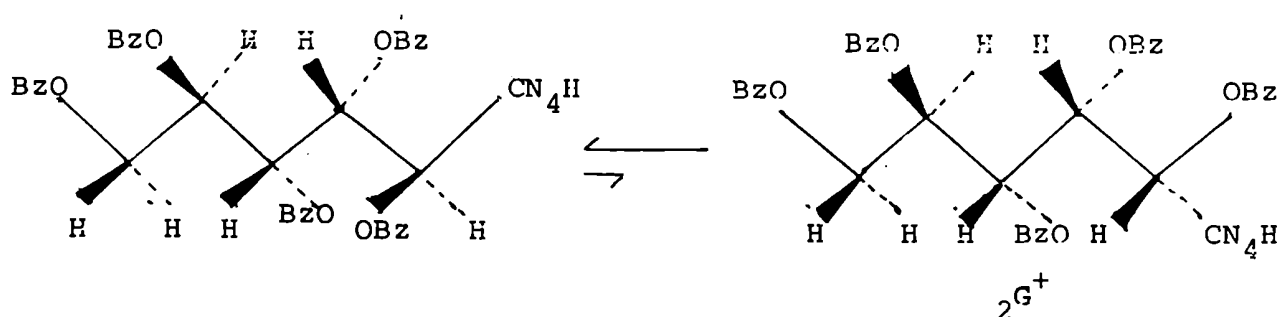


Figura 37

En el 5-(1,2,3,4-tetra-benzóiloxi-L-*mano*-pent-1-il)tetrazol (42) se observa una situación similar al caso anterior ya que la constante de acoplamiento $J_{1,2}$ es de 5,8 Hz, lo cual indica un equilibrio entre la conformación zig-zag planar y extendida y un conformero con un giro en este caso ${}_2G^-$, ya que el compuesto pertenece a la serie L. El equilibrio entre los conformeros se indica en la Figura 38.

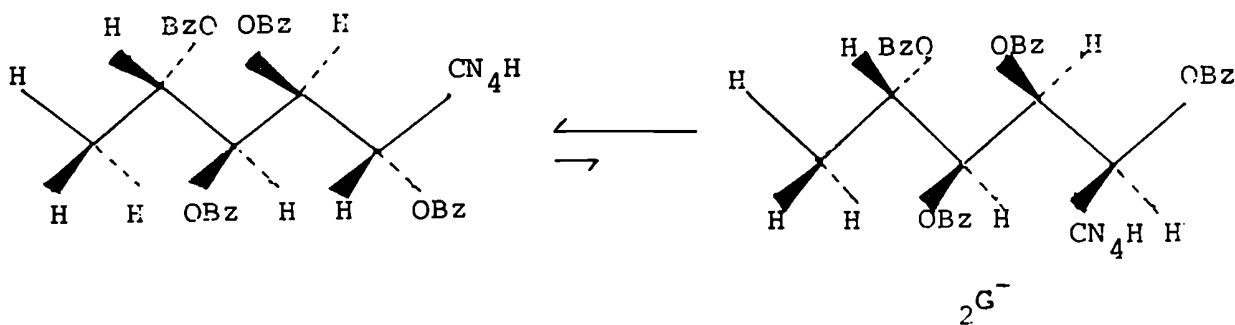


Figura 38

Comparación entre derivados acíclicos benzoilados con la misma configuración.

Al comparar los derivados benzoilados del D,L-gliceraldehído, resulta interesante destacar la modificación del espectro de r.m.n.- ^1H entre el 2(R,S),3-dibenzoíloxi-propiononitrilo (25), en donde los protones geminales y el protón vecinal conforman un sistema ABX y el 5-[1(R,S),2-dibenzoíloxi-etil]tetrazol (36), donde el grupo tetrazólico por sus características aromáticas hace que no logremos diferenciar a 100 MHz entre los dos protones geminales, comportandose los mismos como protones equivalentes, dando lugar a un sistema A_2X . La variación en los espectros puede observarse en la Figura 39.

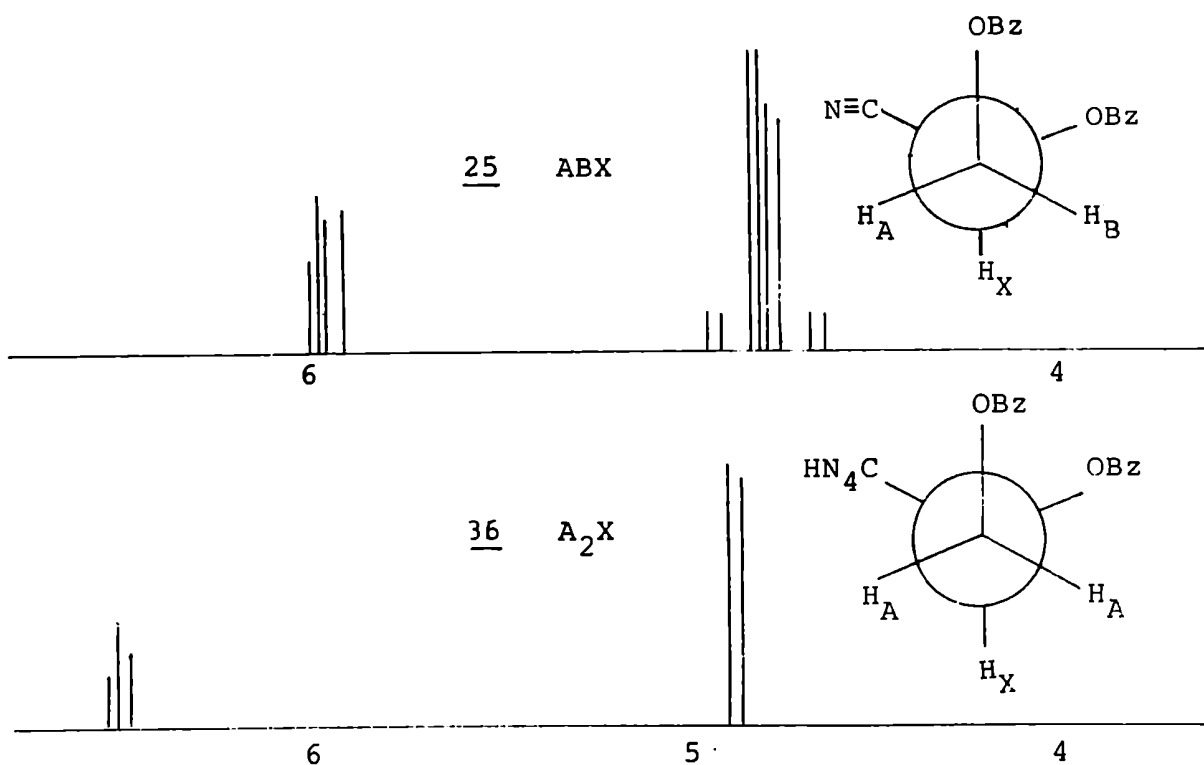


Figura 39

El tri-O-benzofl-glicerol (15) (Tabla 10 página 28) se presenta como sistema $\text{A}_2\text{B}_2\text{X}$.

En todos los derivados acíclicos benzoilados con configuración *arabino*, se observó que se presentan en una conformación preferencial zig-zag planar y extendida, que está de acuerdo con la ausencia de interacciones paralelas 1,3.

En los derivados de configuración *D-ribo*: tetra-O-benzoil-D-ribonitrilo (27), 5-(tetra-O-benzoil-D-ribo-tetritol-1-il)tetrazol (38) y penta-O-benzoil-D-ribitol (19), la constante de acoplamiento $J_{2,3}$ presenta valores de 2,9 Hz, 3,8 Hz y 5,5 Hz respectivamente. Este hecho puede ser justificado ya que el grupo va aumentando su tamaño desde $C\equiv N$, pasando por el CN_4H hasta llegar al CH_2OBz .

Todos los derivados con configuración *D-galacto* incluyendo el hexa-O-benzoil-D-glicero-D-galacto-heptonitrilo (33), se presentan en una conformación preferencial zig-zag, planar y extendida, ya que no presentan interacciones 1,3.

En los derivados con configuración *D-glucó* se observó en el caso del nitrilo un $J_{2,3}$ de 6,6 Hz, que indicaba un conformero predominante ${}_2G^-$, pero cuando se analizó el derivado tetrazólico (40), el $J_{1,2}^*$ era de 8,6 Hz valor que indicaba que este compuesto prácticamente sólo existía en solución en una conformación con un giro ${}_1G^-$.

Los derivados con configuración *D-mano* y 6-desoxi-L-mano los podemos tratar juntos, debido a su similitud, y en ellos se observó:

- 1.- Que si bien no existen interacciones 1,3 entre grupos voluminosos, se producen giros que conducen a interacciones.
- 2.- De los dos posibles giros, preferimos aquel que genera una interacción entre el grupo cabeza de la cadena ($C\equiv N$, CN_4H ó CH_2OBz) y el grupo benzoilo de C-4. Esto genera una interacción C/O cuyo análisis por Angyal y col.¹¹³ también fue considerado menos impedido que las interacciones O/O, que se generaría entre los grupos benzoilo de C-2 y C-4 producidos por el otro giro. Sin embargo a medida que aumenta el tamaño del grupo ($C\equiv N < CN_4H < CH_2OBz$) aumenta el $J_{2,3}$ o respectivamente $J_{1,2}^*$, hecho que nos está indicando que el giro no está favorecido.

* Es importante destacar que el $J_{2,3}$ en el nitrilo equivale al $J_{1,2}$ en el tetrazol.

II-b.4 Nitrilos benzoilados de disacáridos.

En literatura no se encuentran datos de r.m.n.- ^1H de nitrilos de aldobiosas, con excepción del octa-O-acetil-celobionitrilo¹²⁰ y los de los nitrilos con puente 1-6, octa-O-acetil-melibionitrilo y octa-O-benzoíl-melibionitrilo⁷⁹.

Aquí presentamos los espectros de r.m.n.- ^1H de octa-O-benzoíl-celobionitrilo (43), octa-O-benzoíl-lactonitrilo (44) y octa-O-benzoíl-maltonitrilo (45), cuyas estructuras se presentan en la Figura 40.

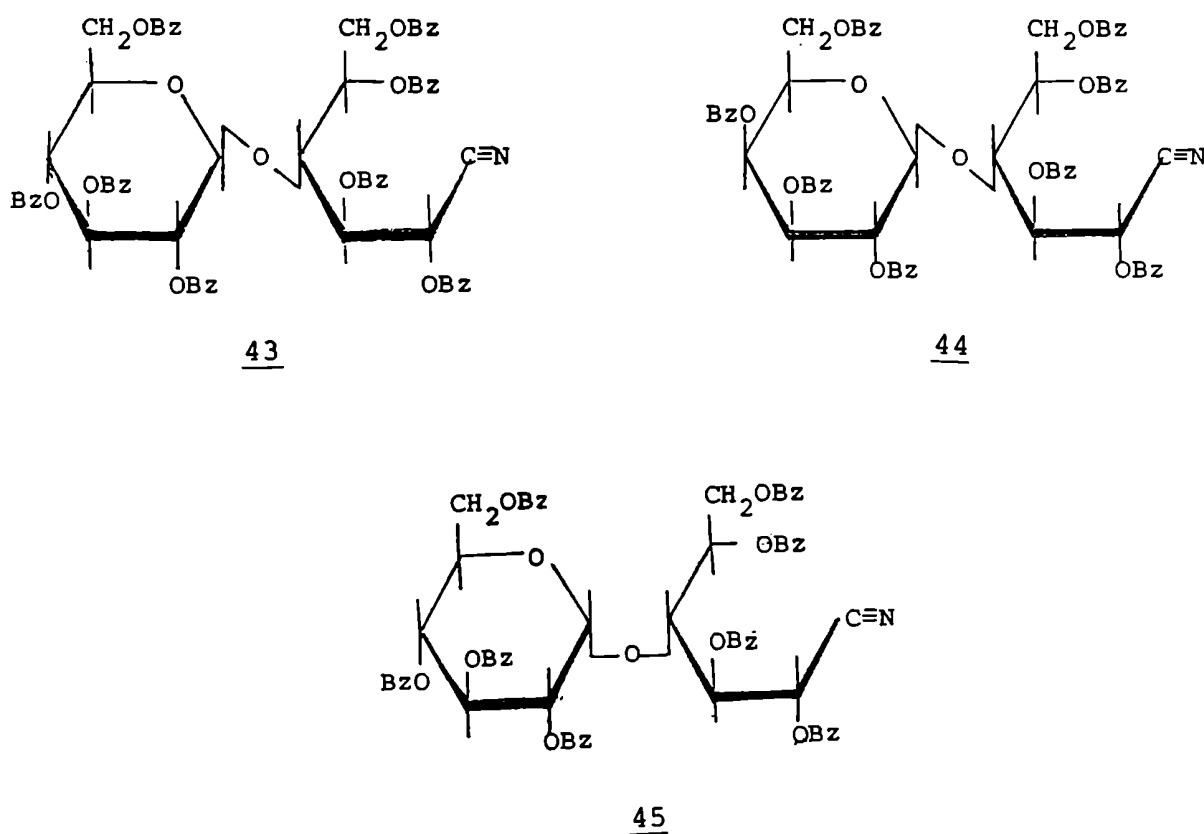


Figura 40.

El espectro de r.m.n.- ^1H realizado a 400 MHz del octa-O-benzoíl-celobionitrilo se presenta en la Figura 41, el del octa-O-benzoíl-lactonitrilo en la Figura 42, y los del octa-O-benzoíl-maltonitrilo en las Figuras 43 y 44.

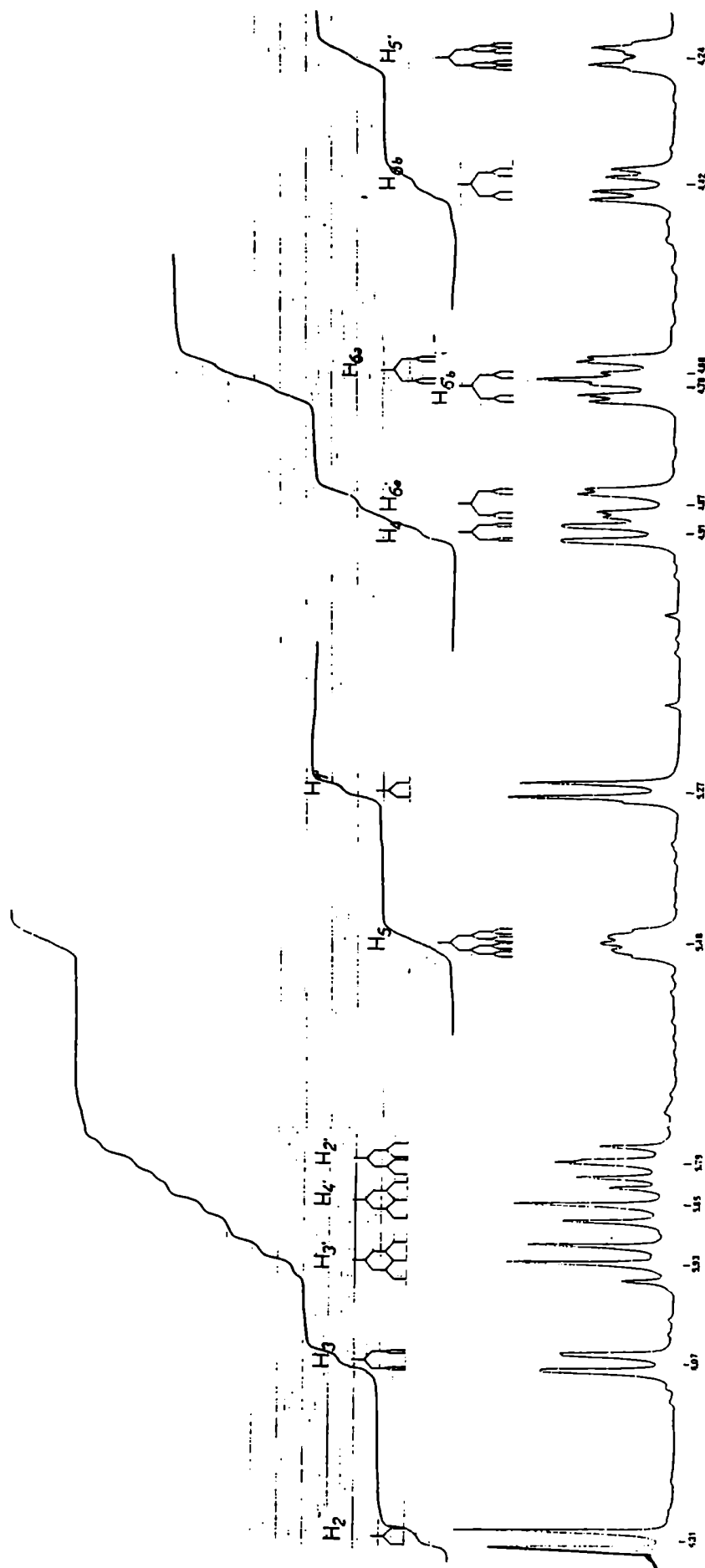


Figura 41. Espectro de r.m.n.- ^1H de octa-O-benzoíl-celobionitrilo (43), realizado en solución de CDCl_3 a 400 MHz.

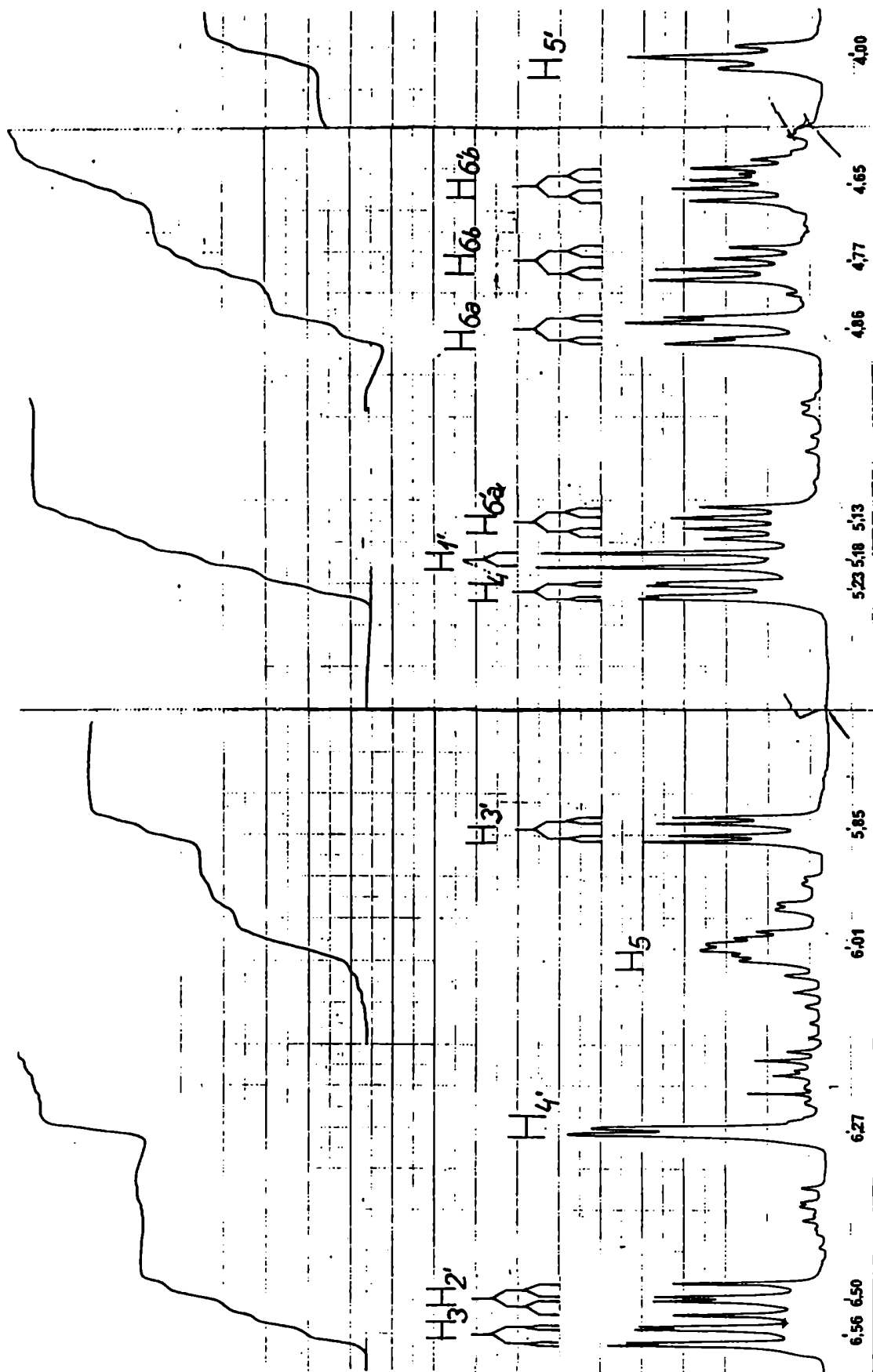


Figura 42. Espectro de r.m.n.- ^1H de octa-O-benzoyl-lactonitrilo (44), realizado en solución de CDCl_3 a 400 MHz.

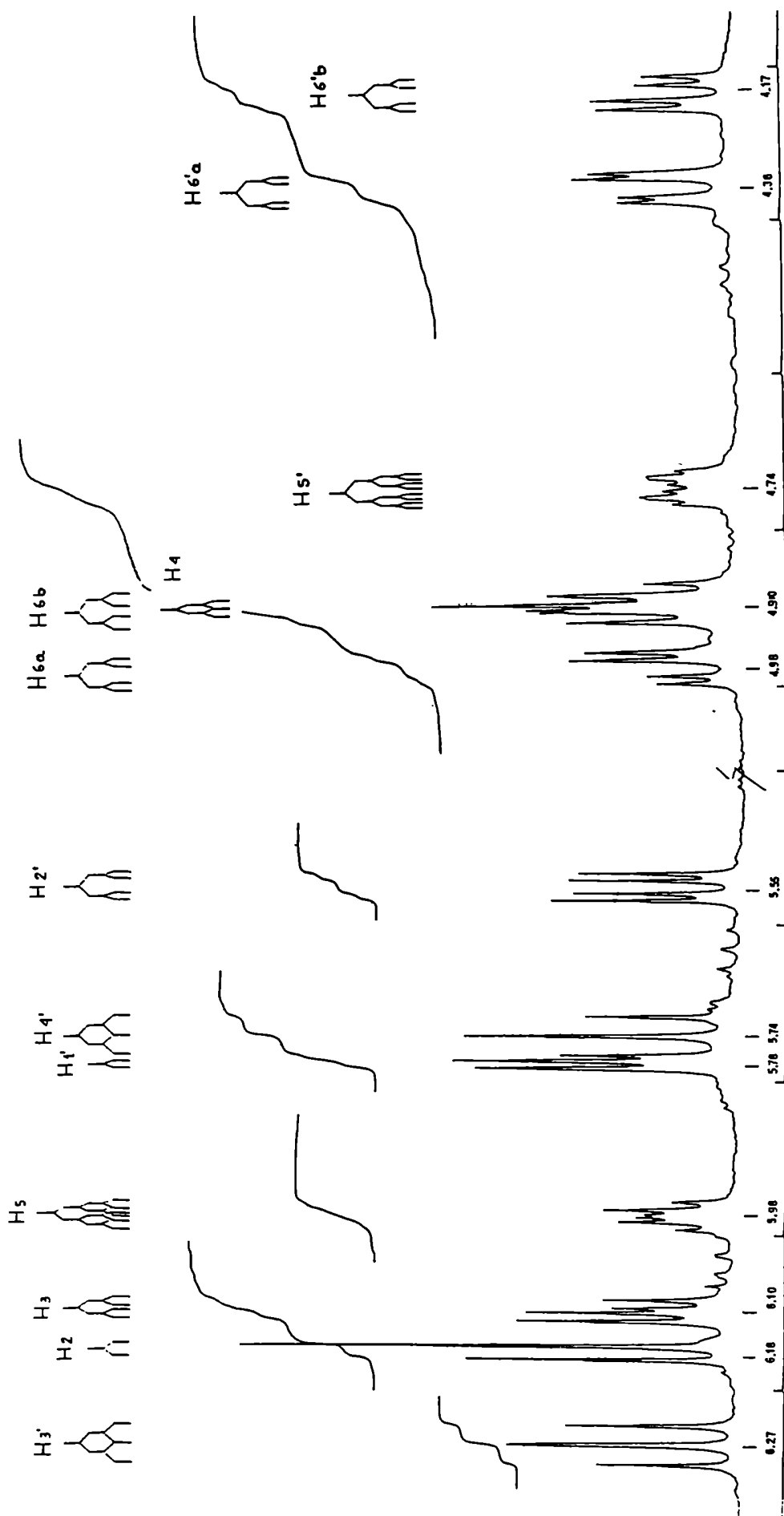


Figura 43. Espectro de r.m.n.- ^1H de octa-O-benzoyl-maltonitrilo (45), realizado en solución de CDCl_3 a 400 MHz.

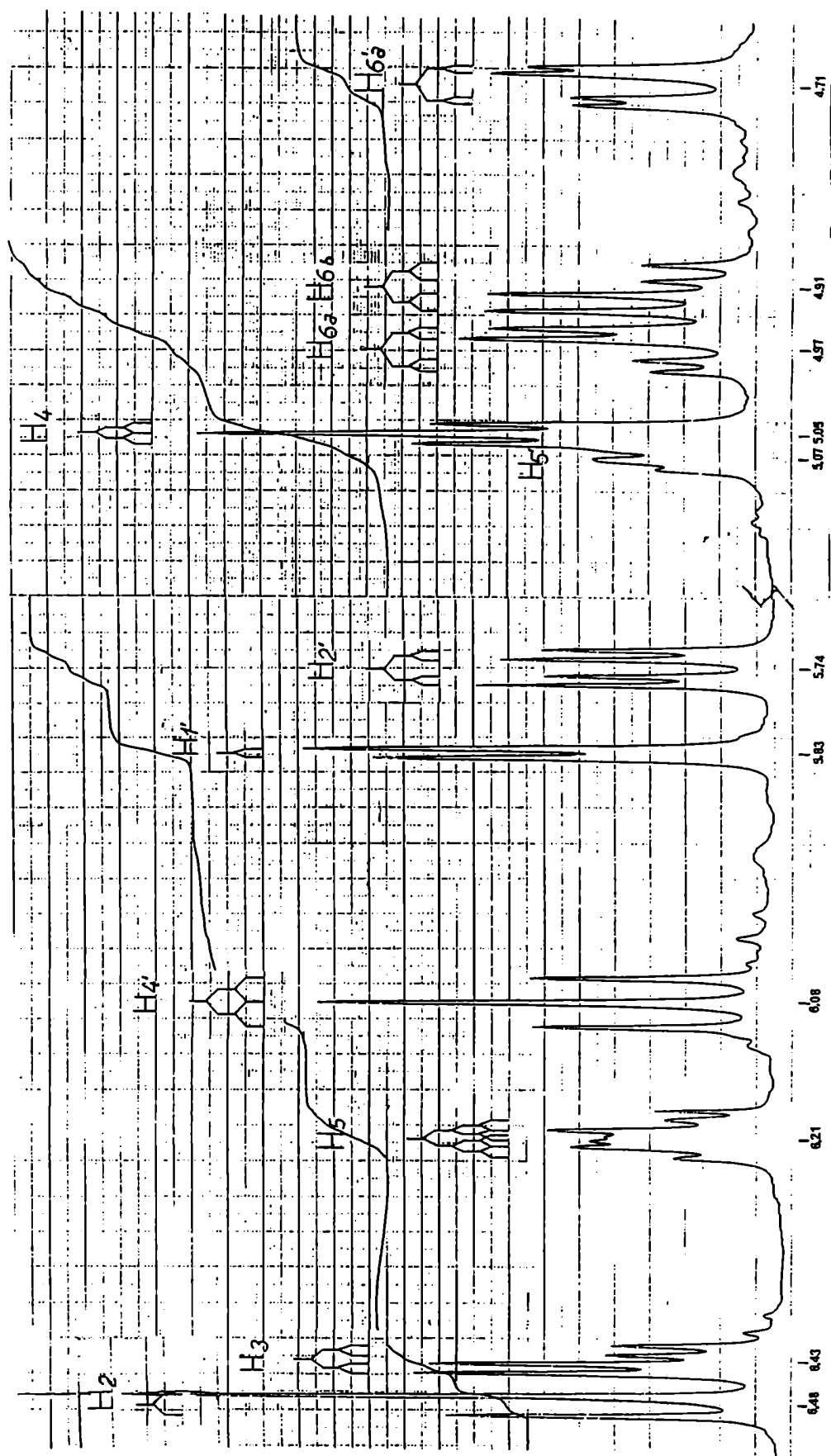


Figura 44. Espectro de r.m.n.- ^1H de octa-O-benzoyl-maltonitrilo (45), realizado en solución de C_6D_6 a 400 MHz.

Los espectros de estos compuestos, realizados a 400 MHz, permitieron un análisis de primer orden de todos los protones alifáticos. Las asignaciones fueron verificadas, en todos los casos, por experimentos de doble resonancia, como pueden apreciarse en las Figuras 45 y 46 para el caso del octa-O-benzoyl-celobionitrilo. Las constantes de acoplamiento fueron medidas de los espectros ampliados (1 cm: 2 Hz).

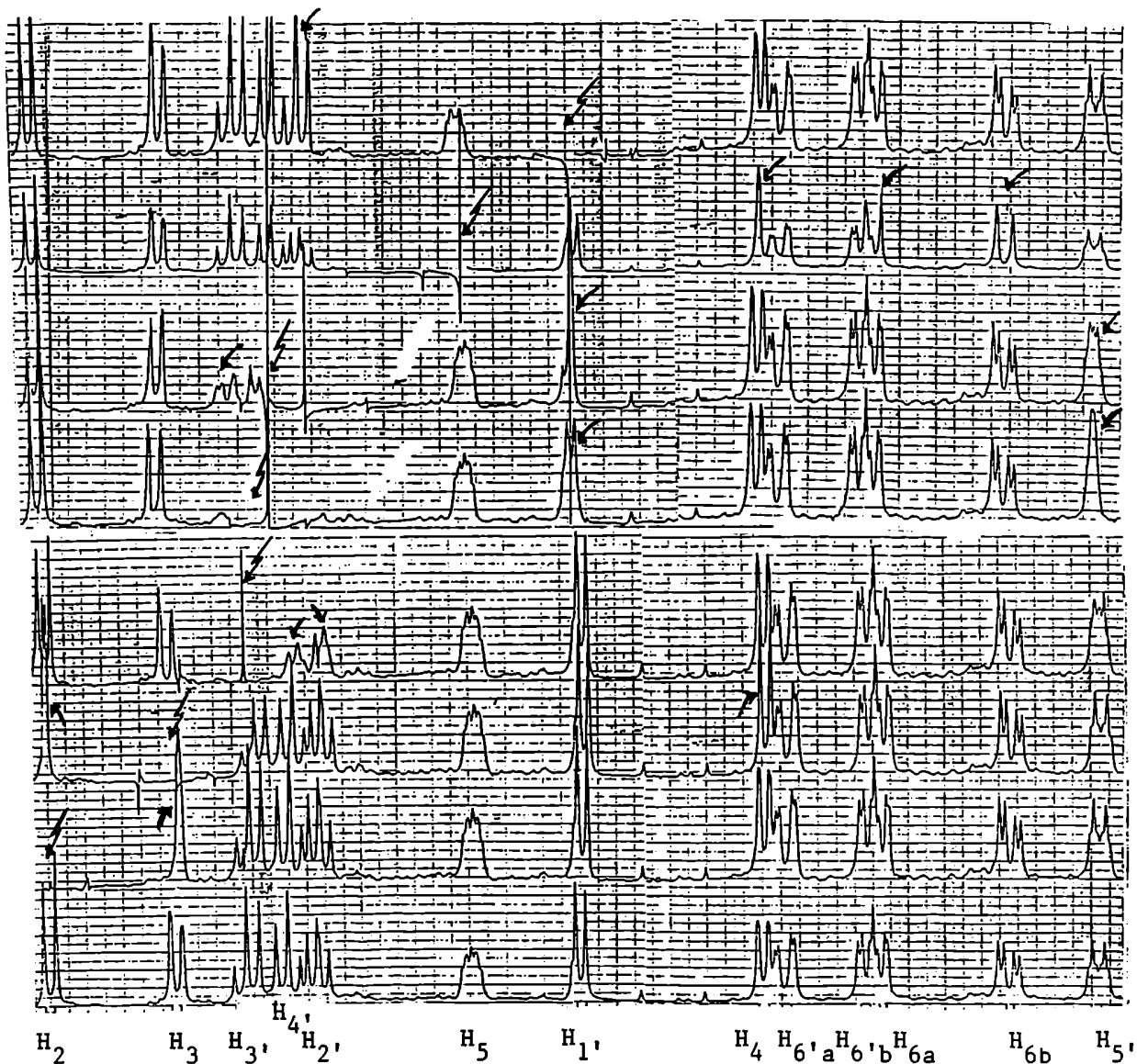


Figura 45

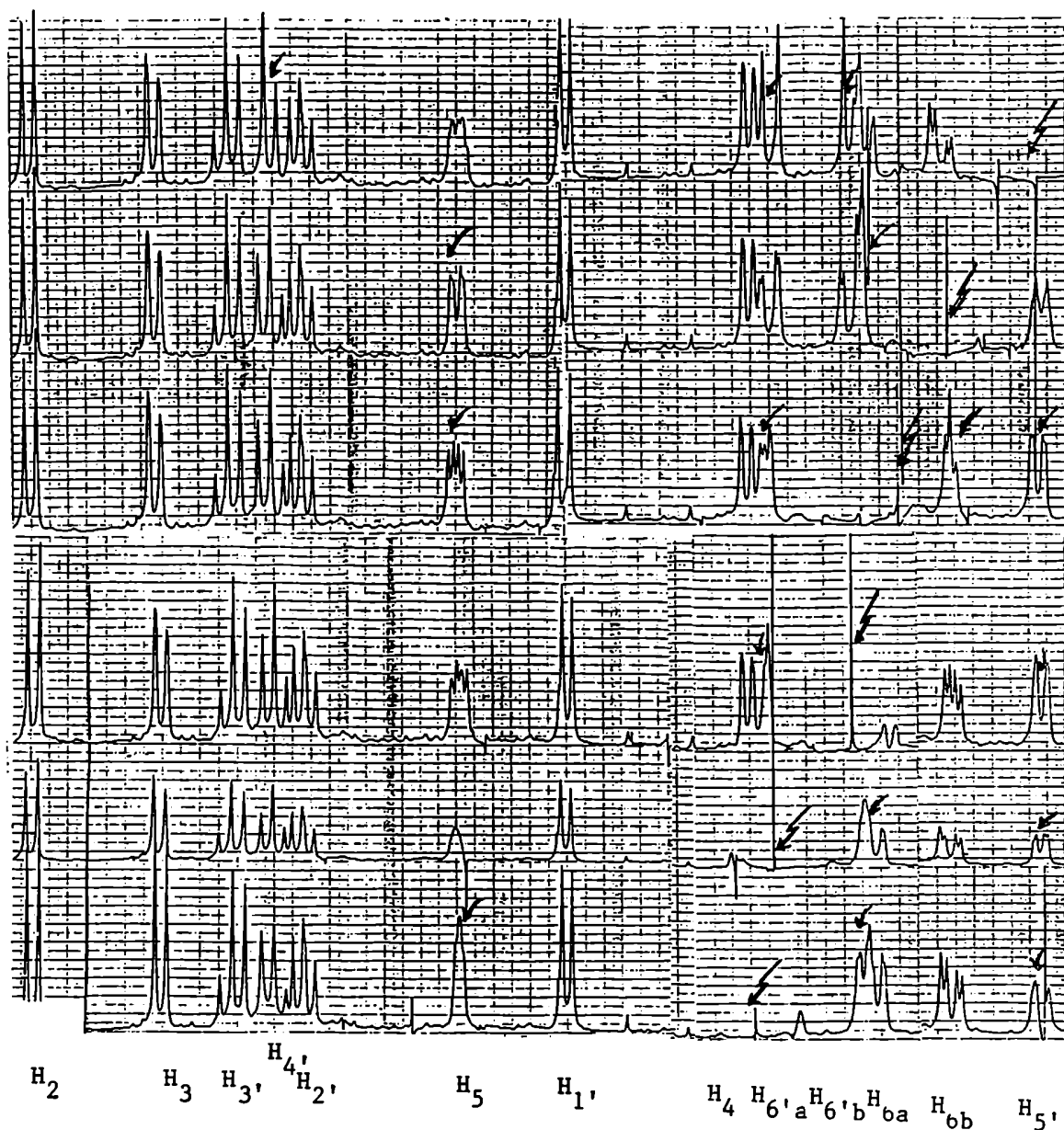


Figura 46

En las Figuras 45 y 46 se pueden observar las diferentes irradiaciones que se indican como $\nearrow$ mientras que las modificaciones que origina dicha irradiación se grafican como $\swarrow$.

Con estas experiencias se confirmaron las asignaciones de cada uno de los protones de las moléculas de estos nitrilos de disacáridos.

Los desplazamientos químicos y constantes de acoplamiento se listan en las Tablas 16 y 17 respectivamente.

Es interesante destacar que el espectro del octa-O-benzoíl-maltononitrilo (45) fue realizado en C_6D_6 (Figura 44, página 55) y en $CDCl_3$ (Figura 43, página 54, observándose un efecto de solvente. En el primer solvente mencionado anteriormente (C_6D_6) casi todas las señales de los protones del azúcar aparecen a menor campo que en el otro solvente ($CDCl_3$), mientras que las señales de los protones aromáticos aparecen en la solución bencénica a mayor campo que en la solución cloroformica. Estos dos hechos tienden a juntar las señales y puede suceder que alguna de las señales del azúcar se superponga con las señales de los protones aromáticos en C_6D_6 .

Así si observamos los desplazamientos químicos de las señales de los protones del espectro del octa-O-benzoíl-maltononitrilo (45) en solución cloroformica, el protón más desprotegido es el H-3', que es precisamente el protón que no se observa en el espectro en C_6D_6 . Un corrimiento similar fue observado para el H-3' en el espectro de la 1,2,6,2',3',4',6'-hepta-O-benzoíl- β -maltosa realizado en C_6D_6 ⁹⁸.

En los aldobiononitrilos con unión glicosídica β 1-4, compuestos 43 y 44, el H-2 es el más desprotegido. En el espectro del octa-O-benzoíl-celobiononitrilo (43), realizado en $CDCl_3$ todos los protones aparecen bien separados de los protones aromáticos, pero en el espectro del octa-O-benzoíl-lactononitrilo (44) realizado en C_6D_6 , el H-2 no aparece, que como vimos antes era el más desprotegido en el compuesto 43, razón por la cual inferimos que debe encontrarse superpuesto en la zona de los protones aromáticos.

TABLA 16. Desplazamientos químicos (δ) y multiplicidades de las señales de los espectros de resonancia magnética nuclear protónica de algunos aldobiononitrilos benzoilados.

Compuesto	H-2	H-3	H-4	H-5	H-6a	H-6b	H-1'	H-2'	H-3'	H-4'	H-5'	H-6'a	H-6'b
<u>43^a</u>	6,31 d	6,07 dd	4,91 dd	5,48 ddd	4,68 dd	4,42 dd	5,27 d	5,79 dd	5,93 t	5,85 t	4,24 dt	4,87 dd	4,70 dd
<u>44^b</u>	* 6,31 d	6,56 dd	5,23 dd	6,01 ddd	4,86 dd	4,77 dd	5,18 d	6,50 dd	5,85 dd	6,27 dd	4,00 ddd	5,13 dd	4,65 dd
<u>45^a</u>	6,16 d	6,10 dd	4,90 t	5,98 ddd	4,98 dd	4,90 dd	5,78 d	5,55 dd	6,27 t	5,74 t	4,75 ddd	4,36 dd	4,17 dd
<u>45^b</u>	6,48 d	6,43 dd	5,05 t	6,21 ddd	4,97 dd	4,91 dd	5,83 d	5,74 dd	** 6,27 dd	6,08 t	5,07 ddd	4,71 dd	4,52 dd

a. Realizado en solución de CDCl_3 . Los protones aromáticos aparecen a δ 7,1-8,1.

b. Realizado en solución de C_6D_6 . Los protones aromáticos aparecen a δ 6,7-8,4.

* Superpuesto posiblemente con los protones aromáticos.

** Posiblemente a δ 6,76 como dd, superpuesto con los protones aromáticos.

TABLA 17. Constantes de acoplamiento (Hz) de las señales de los espectros de resonancia magnética nuclear protónica de los compuestos 43 - 45.

Comp.	J _{2,3}	J _{3,4}	J _{4,5}	J _{5,6a}	J _{5,6b}	J _{6a,6b}	J _{1',2'}	J _{2',3'}	J _{3',4'}	J _{4',5'}	J _{5',6'a}	J _{5',6'b}	J _{6'a,6'b}
<u>43^a</u>	9,5	1,6	8,0	3,0	4,6	12,4	7,9	9,6	9,6	9,8	3,0	3,6	12,6
<u>44^b</u>	9,3	1,6	7,2	3,2	6,0	12,2	7,9	10,4	3,4	1,0	6,0	7,0	11,6
<u>45^a</u>	6,8	4,2	4,2	4,2	6,8	12,3	3,7	10,1	9,9	9,9	2,8	4,3	12,4
<u>45^b</u>	7,4	3,9	4,1	4,2	6,7	12,2	3,6	10,2	9,8	10,0	3,0	4,4	12,4

a. Realizado en solución de CDCl₃.

b. Realizado en solución de C₆D₆.

A partir de las constantes de acoplamiento (Tabla 17) se puede deducir la conformación preferencial de estos compuestos en solución.

La parte cíclica se presenta en la conformación ${}^4C_1$ para los compuestos 43 y 45 y muestra pequeñas deformaciones en el compuesto 44, el cual tiene sobre el C-4' un grupo benzoíloxi axial.

La porción acíclica muestra en general una conformación zig-zag planar y extendida con desviaciones para evitar las interacciones 1,3 de los grupos voluminosos, como fue analizado en las páginas 24-25. Las desviaciones son similares a las encontradas para penta-O-benzoílo-D-glucononitrilo, y pueden ser atribuidas a un giro de la unión C-2 → C-3 en 120° para los compuestos 43 y 44 (es decir los nitrilos con un resto β-D-glicopiranosilo en C-4).

Los tres posibles rotámeros de C-2 → C-3, de estos compuestos, se presenta en la Fig. 47. El rotámero I presenta una fuerte interacción 1,3 del grupo benzoílo de C-2 y el grupo alquiloxi del C-4. En el rotámero I y II los cuatro grupos voluminosos están estéricamente apiñados. En el rotámero III, los inconvenientes que muestran los rotámeros I y II no se observan. Una relación antiperiplanar de H-2 y H-3 deberían dar un $J_{2,3}$ de 7,4 - 10,7 Hz.

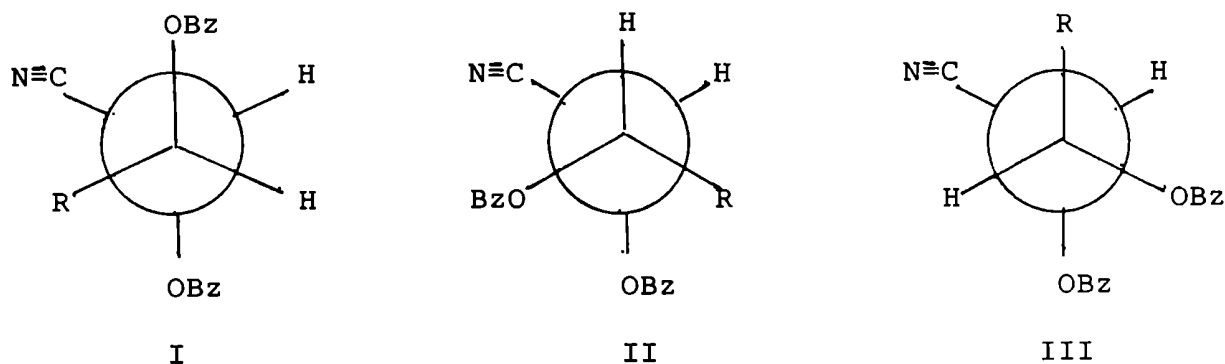


Figura 47

Como observamos anteriormente (página 37), el espectro del penta-O-benzoíl-D-glucononitrilo presenta un $J_{2,3}$ de 6,6 Hz, el cual corresponde a un rotámero ${}_2G^-$ predominante. En los compuestos 43 y 44 el $J_{2,3}$ es de 9,3 Hz respectivamente 9,5 Hz, lo cual corresponde a una relación anti y nos indica la presencia del rotámero III, que corresponde a un ${}_2G^-$.

En el octa-O-benzoíl-maltononitrilo (45), el cual presenta, una unión glicosídica α -1,4, el $J_{2,3}$ es de 6,8 Hz. Este valor de la constante de acoplamiento indica la presencia de los rotámeros II y III como preponderante el rotámero III (Figura 47). Sin embargo en este compuesto este giro de la unión C-2 + C-4 (${}_2G^-$), va acompañado de una contribución rotamérica ${}_4G^+$ como puede deducirse de la constante de acoplamiento entre el H-4 y el H-5 ($J_{4,5}$ 4,1 Hz). Este giro introduce una interacción paralela 1,3 (O/C), el giro ${}_4G^-$ provocaría una interacción O/O menos favorable¹¹³. El valor de 4,1 Hz observado corresponde a una realción sesgada entre los protones y no anti como era de esperar de modelos moleculares y la que se observa para los compuestos 43 y 44. Es de destacar que esta diferencia se debe atribuir a la diferencia en la unión glicosídica (α 1-4).

Las conformaciones deducidas a partir de estos resultados para los compuestos 43, 44 y 45 se representan en la Figura 48.

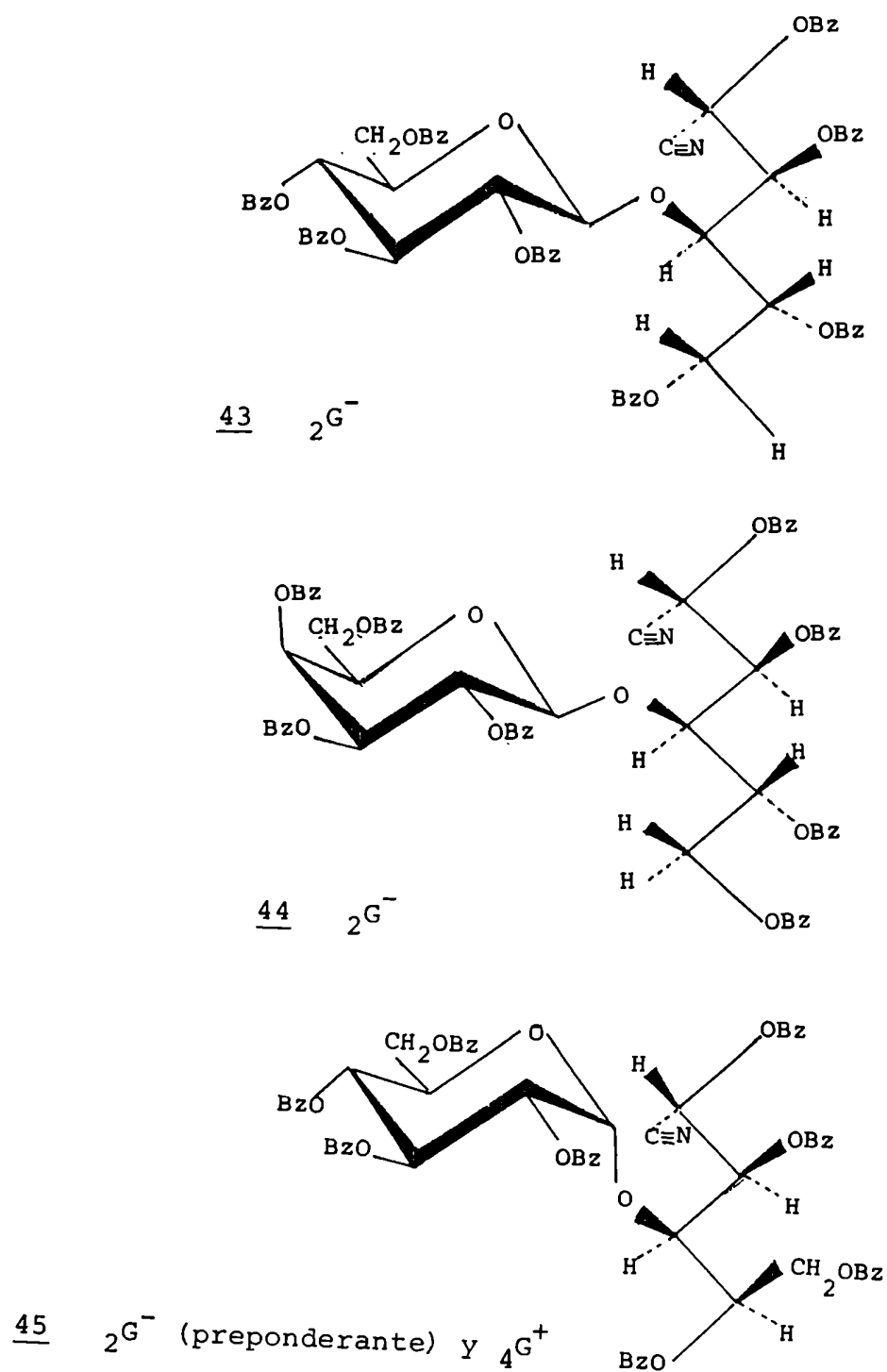


Figura 48. Conformación preferencial en solución de los compuestos 43, 44 y 45.

Zuazo⁷⁹ sólo observa una mezcla de rotámeros C-2 → C-3 ($J_{2,3}$ 6,4 Hz) para el octa-O-benzóil-melibiononitrilo y un $J_{2,3}$ de 5,8 Hz para el octa-O-acetil-melibiononitrilo. En estos compuestos con unión glicosídica 1-6 no se observa rotación del enlace C-4 → C-5 ya que el grupo voluminosos α-glicosilo se encuentra en el carbono terminal. El espectro del octa-O-benzóil-melibiononitrilo⁷⁹ presenta constantes de acoplamiento muy similares a las del penta-O-benzóil-D-glucononitrilo (30) (página 37)..

Es de destacar que el grupo β-glicosilo en el C-4 de los compuestos 43 y 44 obliga a un giro total de 120° de la unión C-2 → C-3 (rotámero III, ${}_2G^-$) y no se produce un giro en el enlace C-4 → C-5. En el caso del sustituyente α-glicosilo en el C-4 en el compuesto 45, el giro del enlace C-2 → C-3 no corresponde a un único rotámero, sino a la participación de varios con preponderancia del rotámero III. Para disminuir interacciones estéricas producidas por el grupo α-glicosilo se produce un giro de 120° en el enlace C-4 → C-5 (${}_4G^+$).

II-b.5 Octa-O-benzoíl-hexopiranosil-pentitoles.

En las degradaciones de Wohl y de Zemplén de los octa-O-benzoíl-aldobiononitrilos se obtuvieron hexopiranosil-pentosas. La identificación de las mismas se realizó por reducción a hexosil-D-arabinitoles de los cuales se prepararon los octa-O-benzoíl-derivados.

Los compuestos así preparados: octa-O-benzoíl-3-O- β -D-glucopiranosil-D-arabinitol (46) (A-42)*, octa-O-benzoíl-3-O- β -D-galactopiranosil-D-arabinitol (47) (A-43) y octa-O-benzoíl-3-O- α -D-glucopiranosil-D-arabinitol (48) (A-44) se representan en la Figura 49, sus espectros de resonancia magnética nuclear protónica fueron realizados a 300 MHz y permitieron un análisis de pseudo primer orden.

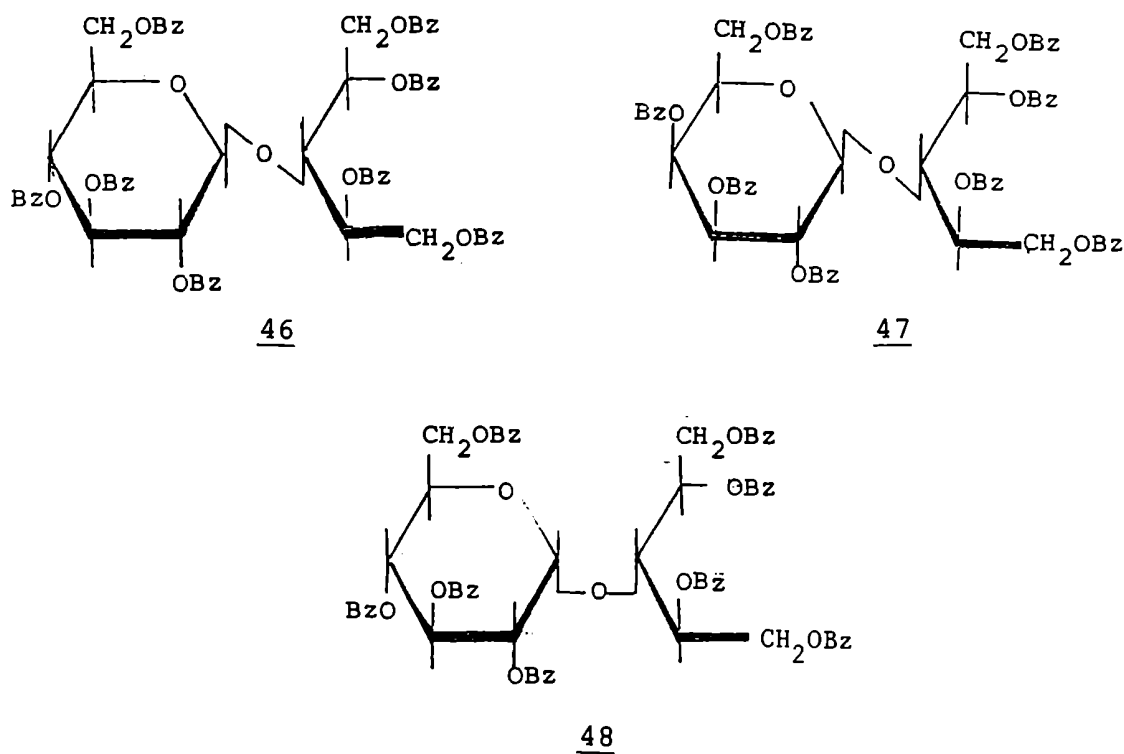


Figura 49

* Ver apéndice de espectros.

Los desplazamientos químicos y las constantes de acoplamiento se encuentran listadas en las Tablas 18 y 19.

Del análisis de las constantes de acoplamiento de la Tabla 19, podemos concluir que la parte cíclica de los tres octa-O-benzoíl-hexosil-arabinitoles se presenta en una conformación ${}^4C_1$, con ligeras distorsiones en el caso del octa-O-benzoíl-3-O- β -D-galactopiranosil-D-arabinitol (47), debido al benzoíloxi axial del carbono C-4. Esta distorsión se evidencia por el $J_{4,5}$ de 1,0 Hz, que si recordamos los valores dados para una relación sesgada de 3,0-4,4 Hz (página 26), dicha constante de acoplamiento quedaría fuera de los límites encontrados para derivados benzoilados para esa relación de protones.

El análisis de los valores de las constantes de acoplamiento de la porción acíclica de la molécula, indica que se encuentra en los tres compuestos estudiados en una conformación planar zig-zag y extendida. Esta observación esta de acuerdo, con la conformación encontrada para el penta-O-benzoíl-L-arabinitol y con el hecho que tanto en este alditol como en el caso de los octa-O-benzoíl-3-O-hexopiranosil-D-arabinitoles 46 a 47, no se observan por análisis de modelos moleculares interacciones 1,3. (Ver análisis de conformación de penta-O-benzoíl-L-arabinitol (18), página 30).

En la Figura 50 se presenta la conformación preferencial, en solución, para estos compuestos, deducidas de los valores de sus constantes de acoplamiento.

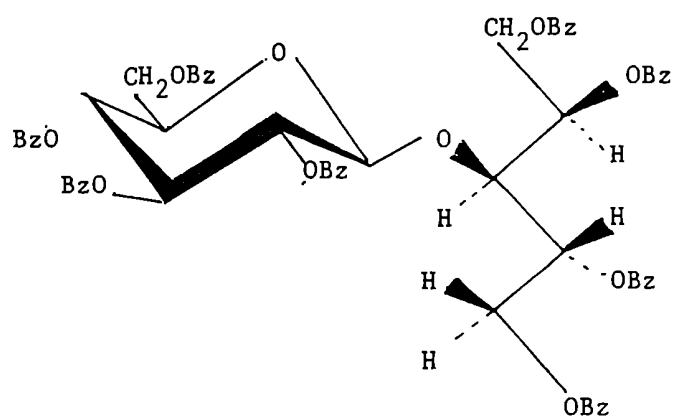
TABLA 18. Desplazamientos químicos (δ) y multiplicidades de las señales de los espectros de resonancia magnética nuclear protónica de algunos hexopiranosil-pentitoles benzoilados, realizados a 300 MHz en solución de CDCl_3 .

Compuesto	H-1a	H-1b	H-2	H-3	H-4	H-5a	H-5b	H-1'	H-2'	H-3'	H-4'	H-5'	H-6' a	H-6' b
<u>46</u>	4,58 dd	4,41 dd	5,88 ddd	5,93 dd	4,16 ddd	4,74 dd	4,39 dd	5,24 d	5,68 dd	5,64 dd	5,92 dd	4,43 ddd	4,88 dd	4,69 dd
<u>47</u>	4,37 dd	4,30 dd	5,70 ddd	5,98 dd	4,74 ddd	4,72 dd	4,47 dd	5,53 d	5,92 dd	5,61 dd	5,97 dd	4,51 ddd	4,95 dd	4,47 dd
<u>48</u>	4,29 dd	4,22 dd	5,71 ddd	6,22 dd	4,71 ddd	4,65 dd	4,43 dd	5,74 d	5,79 dd	6,12 t	5,65 dd	4,73 ddd	4,64 dd	4,50 dd

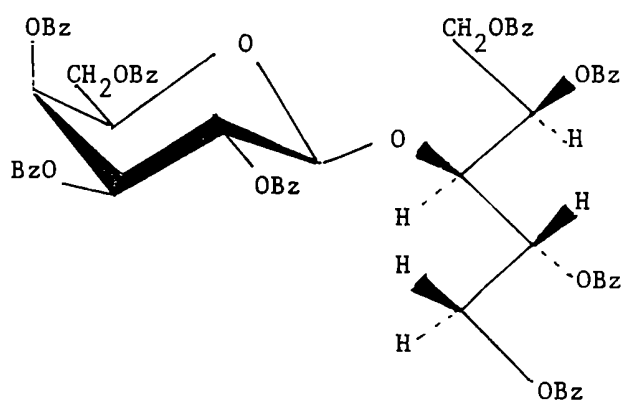
Los protones aromáticos aparecen a δ 7,1 - 8,1.

TABLA 19. Constantes de acoplamiento (Hz) de las señales de los espectros de resonancia magnética nuclear protónica de los compuestos 46 - 48.

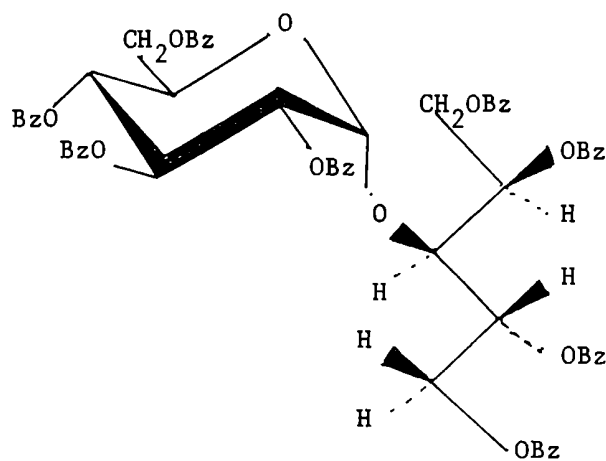
Compuesto	J _{1a,1b}	J _{1a,2}	J _{1b,2}	J _{2,3}	J _{3,4}	J _{4,5a}	J _{4,5b}	J _{5a,5b}	J _{1',2'}	J _{2',3'}	J _{3',4'}	J _{4',5'}	J _{5',6'a}	J _{5',6'b}	J _{6'a,6'b}
<u>46</u>	12,5	3,9	6,8	3,1	7,3	6,9	3,9	12,3	7,8	10,6	9,5	9,3	4,1	8,6	12,5
<u>47</u>	12,8	6,2	6,3	3,7	7,5	3,9	5,4	12,2	7,9	10,4	3,4	1,0	5,4	4,2	11,9
<u>48</u>	12,4	3,7	7,1	3,6	7,5	4,2	6,3	12,3	3,5	10,1	10,1	9,3	3,1	6,8	11,8



46



47



48

Figura 50. Conformación preferencial en solución de los compuestos 46, 47 y 48.

II-c Espectros de resonancia magnética nuclear protónica de algunos 5-[polihidroxialquil]tetrazoles.

Se realizó el estudio de los espectros de r.m.n.- ^1H de algunos 5-[polihidroxialquil]tetrazoles, con la finalidad de determinar su conformación preferencial en solución. Esto era fundamental para poder correlacionar los desplazamientos químicos de r.m.n.- ^{13}C de estos derivados y los benzoatos correspondientes.

Se estudiaron los siguientes 5-[polihidroxialquil]tetrazoles: 5-[1(R,S),2-dihidroxi-etil]tetrazol (49), 5-(D-*ribo*-tetritol-1-il)tetrazol (50) (A-45)*, 5-(D-*galacto*-pentitol-1-il)tetrazol (51) (A-46) y 5-(D-*gluco*-pentitol-1-il)tetrazol (52) (A-47) que se presentan en la Figura 51.

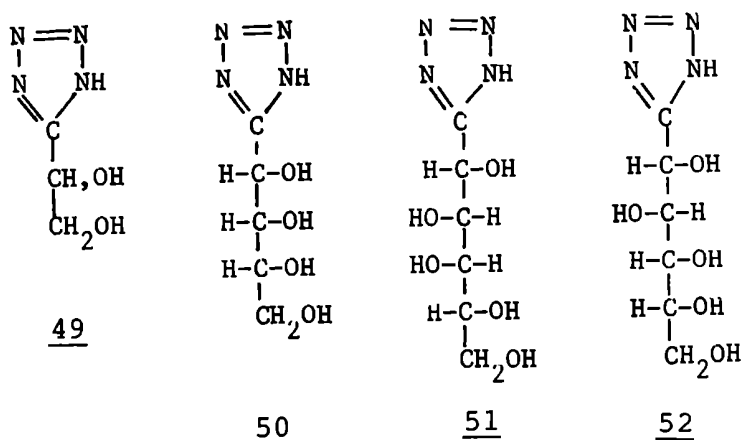


Figura 51.

Los desplazamientos químicos y constantes de acoplamiento se presentan en las Tablas 20 y 21 respectivamente.

* Ver apéndice de espectros.

TABLA 20. Desplazamientos químicos (δ) y multiplicidades de las señales de los espectros de resonancia magnética nuclear protónica de algunos 5-[polihidroxí-alquil] tetrazoles.

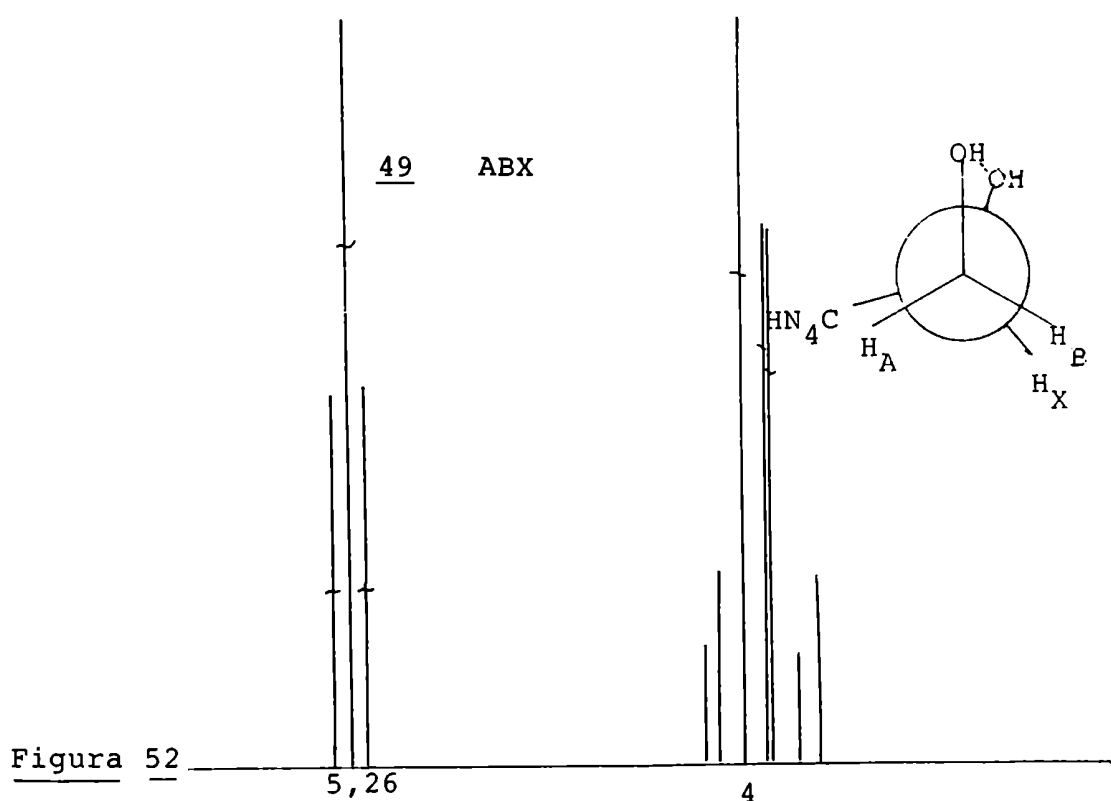
Compuesto	H-1	H-2a	H-2b	H-3	H-4	H-5b	H-5b
<u>49</u> ^a	5,26 t	3,99 dd	3,94 dd				
<u>50</u> ^a	5,46 d	3,69 dd		4,04 dd	3,58 dd		
<u>51</u> ^b	5,47 d	3,95 dd		3,80 dd	3,94 dd	3,67 d	
<u>52</u> ^c	5,18 d	4,03 dd		3,34 dd	3,54 ddd	3,62 dd	3,42 dd

a. Realizado a 100 MHz en D₂O, b. realizado a 270 MHz en CD₃OD/D₂O,
c. realizado a 400 MHz en D₂O

TABLA 21. Constantes de acoplamiento (Hz) de las señales de los espectros de resonancia magnética nuclear protónica de los compuestos 49 - 52.

Compuesto	J _{1,2a}	J _{1,2b}	J _{2a,2b}	J _{2,3}	J _{3,4}	J _{4,5a}	J _{4,5b}	J _{5a,5b}
<u>49</u>	6,5	2,7	12,2					
<u>50</u>	3,9			8,0	6,5			
<u>51</u>	1,6			9,4	1,4	6,4		
<u>52</u>	5,8			2,4	8,4	3,2	6,0	11,5

En el espectro del 5-[1(R,S),2-dihidroxi-etil]tetrazol (49) aparecen las señales muy superpuestas y la resolución por cálculos del mismo¹¹⁹, utilizando los valores dados por la computadora, permiten obtener sus desplazamientos químicos y constantes de acoplamiento. Los desplazamientos químicos de los protones primarios coinciden casi, pero sus constantes de acoplamiento son diferentes. El sistema se presenta como ABX donde la señal del protón X está formada por tres líneas y se grafica en la Figura 52



De acuerdo a las constantes de acoplamiento encontradas para este compuesto, el conformero más probable indica que los dos grupos hidroxilos deben encontrarse sesgados, este hecho sólo es posible si suponemos una unión por puente de hidrógeno entre los mismos.

Cuando se analizó el espectro de r.m.n.- ^1H del 5-(D-*ribo*-tetritol-1-il)tetrazol (50) (A-45), se observó que las constantes de acoplamiento eran similares a las del 5-(tetra-O-benzoíl-D-*ribo*-tetritol-1-il)-tetrazol (38), por lo tanto puede postularse un giro ${}_1G^-$ que evita en este caso las interacciones entre los grupos hidroxilos de C-1 y C-3. La diferencia se observa en el H-3 que se presenta como doble doblete (acoplamiento con el H-2 y H-4) y los hidrógenos geminales aparecen como equivalentes, sin observarse la constante de acoplamiento geminal entre ellos. La conformación preferencial en solución se presenta en la Figura 53

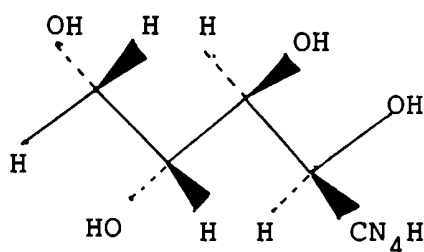


Figura 53

El análisis del espectro de r.m.n.- ^1H del 5-(D-*galacto*-pentitol-1-il)tetrazol (51) indica de acuerdo a sus constantes de acoplamiento, una conformación preferencial planar zig-zag y extendida. Se observó que los protones geminales (H-5) se comportaban como equivalentes, como en el caso anterior. En la Figura 54 se presenta la conformación preferencial en solución de este compuesto.

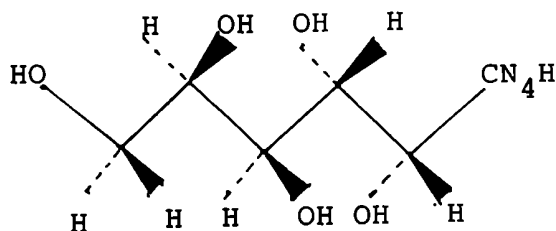


Figura 54.

En el 5-(penta-O-benzoíl-D-*gluco*-pentitol-1-il)tetrazol (52), las interacciones 1,3 son debidas a los dos grupos hidroxilos del C-1 y C-3 en la conformación planar zig-zag y extendida, por esta razón se presenta una rotación ${}_1G^-$ que resulta menos importante que en los otros derivados con configuración D-*gluco* (22, 30, 40) y el $J_{1,2}$ es de 5,8 Hz, hecho que significa que existe una mezcla de dos rotámeros como se observa en la Figura 55.

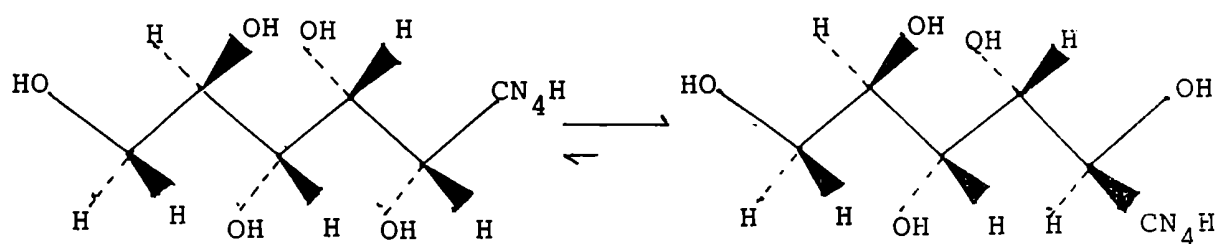


Figura 55.

CAPITULO III.

ESPECTROS DE RESONANCIA MAGNETICA NUCLEAR DE C-13 DE DERIVADOS BENZOILADOS DE MONOSACARIDOS Y DISACARIDOS.

Si bien en literatura se encuentran datos de resonancia magnética nuclear de C-13 de monosacáridos y disacáridos libres y de sus derivados acetilados¹²¹⁻¹³³ son pocas las referencias sobre derivados de hidratos de carbono cíclicos y acíclicos benzoilados^{72, 79, 134-140}.

Para el estudio de los espectros de r.m.n.-¹³C de nuestros compuestos seguimos un esquema similar al planteado para el análisis de los espectros de r.m.n.-¹H.

Aquí analizamos los espectros de r.m.n.-¹³C de monosacáridos cíclicos y acíclicos perbenzoilados relacionados estructuralmente con los nitrilos benzoilados de disacáridos. Además se analizaron derivados de disacáridos benzoilados, como así también otros derivados acíclicos benzoilados.

Es sin embargo fundamental conocer las conformaciones de los compuestos que se utilizan como modelos. Sólo en los casos en que existan en la misma conformación se pueden obtener una inequívoca correlación de las señales de r.m.n.-¹³C.

Petráková y Schraml¹³⁶ informan una buena correlación de efectos α y β en derivados acetilados y metilados de xilosa y establecen que no es posible obtener una correlación adecuada para benzoatos de xilopiranosas, ya que estos compuestos no tenían la misma conformación en solución y por lo tanto no es válida la comparación.

Si bien en las estructuras piranósicas cíclicas este hecho no es crítico, en las estructuras acíclicas, pueden existir grandes modificaciones conformacionales entre los compuestos libres, acetilados y benzoilados debidos a diferentes rotámeros presentes en solución. Este hecho afecta fuertemente el desplazamiento de las señales de r.m.n.-¹³C.

En literatura hay abundante información sobre espectros de r.m.n.-¹³C de derivados libres y acetilados. Aquí presentamos en la TABLA 22 algunos datos de espectros de compuestos cíclicos libres y en la TABLA 23 de derivados acetilados, que se relacionan con nuestros compuestos.

Tabla 22. Desplazamientos químicos (ppm) de las señales de los espectros de resonancia magnética nuclear de C-13 de algunos monosacáridos cíclicos.

Compuesto	C-1	C-2	C-3	C-4	C-5	C-6	O-CH ₃	Solv.	Ref.
α-D-glucopiranos	95,10	75,75	74,35	72,05	74,35	63,55		D ₂ O	124
β-D-glucopiranos	98,95	77,10	78,70	72,05	78,85	63,70		D ₂ O	124
Metil α-D-gluco- piranósido	99,60	71,90	73,60	70,10	71,60	61,20	55,30	H ₂ O	125
Metil β-D-gluco- piranósido	103,40	73,40	75,20	70,00	75,20	61,40	57,50	H ₂ O	125
3-O-metil-α-D- glucopiranos	92,10	71,10	82,70	69,10	71,30	60,70	59,90	H ₂ O	126
3-O-metil-β-D- glucopiranos	96,00	73,70	85,20	68,90	75,70	60,70	59,60	H ₂ O	126
α-D-galactopiranos	92,35	69,40	68,40	69,20	70,50	61,25		D ₂ O	127a
	93,6	69,8	70,56	70,63	71,7	62,5		D ₂ O	127b
β-D-galactopiranos	96,50	71,90	72,85	68,80	75,20	61,05		D ₂ O	127a
	97,7	73,3	74,2	70,1	76,3	62,3		D ₂ O	127b
Metil α-D-galacto- piranósido	99,50	69,60	68,30	69,30	70,80	61,30	55,15	D ₂ O	127a
	100,5	69,4	70,6	70,4	71,8	62,3	56,3	D ₂ O	127b
Metil β-D-galacto- piranósido	103,90	70,80	72,85	68,75	75,20	61,05	57,30	D ₂ O	127a
	104,9	71,8	73,9	69,8	76,2	62,1	58,3	D ₂ O	127b
α-D-manopiranos	95,20	71,85	71,35	68,05	73,55	62,15		D ₂ O	128
β-D-manopiranos	94,85	72,35	74,10	67,75	77,30	62,15		D ₂ O	128
Metil α-D-mano- piranósido	101,95	71,70	71,05	67,90	73,70	62,10	55,85	D ₂ O	128

Continúa en la hoja siguiente

Continuación de la Tabla 22.

Compuesto	C-1	C-2	C-3	C-4	C-5	C-6	O-CH ₃	Solv.	Ref.
Metil β-D-mano- piranosido	101,00	70,30	73,00	66,80	76,30	61,10	56,60	H ₂ O	125
Metil α-D-galacto- furanosido	103,8	78,2	76,2	83,1	74,5	64,1	57,2	H ₂ O	129
Metil β-D-galacto- furanosido	109,9	81,3	78,4	84,7	71,7	63,6	55,6	H ₂ O	129

Tabla 23. Desplazamientos químicos (ppm) de las señales de los espectros de resonancia magnética nuclear de C-13 de algunos monosacáridos acetilados.

Compuesto	C-1	C-2	C-3	C-4	C-5	C-6	CH ₃	CO	Solv.	Ref.
Penta-O-acetil-α - D-glucopiranososa	88,60	68,90	69,50	67,70	69,50	61,10	20,30 - 19,80 19,30	169,80-169,40 169,20-168,80 168,30	Cl ₂ CH ₂	130
	89,15	69,35	69,95	68,05	69,95	61,60			CDCl ₃	131
Penta-O-acetil-β - D-glucopiranososa	91,30	70,00	72,30	67,60	72,30	61,30	19,90 - 19,80	169,80-169,30 168,90-168,70 168,40	Cl ₂ CH ₂	130
	91,80	70,5	72,75 72,80	68,05	72,75 72,80	61,70			CDCl ₃	131
Penta-O-acetil-β - D-galactopiranososa	92,2	67,9	70,9	66,9	71,7	61,1			CDCl ₃	132

III-a.1 Espectros de r.m.n.-¹³C de monosacáridos cíclicos.

Aquí se presentan los espectros de r.m.n.-¹³C de algunas aldohexosas (compuestos 1 a 7) (Figura 3) realizados en solución de CDCl₃ con desacople total. Se realizaron las asignaciones de los diferentes carbonos del hidrato de carbono, teniendo en cuenta:

- 1.- Las señales de resonancia del átomo de carbono primario (-CH₂OBz) para los derivados piranósidos (compuestos 1 a 5) aparecen a mayor valor de campo que el resto de las señales.
- 2.- El átomo de carbono anomérico es la señal que aparece a menor valor de campo (más desprotegido).
- 3.- Las señales de los carbonos secundarios del anillo piranósico, fueron asignados comparando sus desplazamientos químicos con los de los derivados acetilados correspondientes.

Gagnaire y col.¹³¹ y Dorman y Roberts¹³⁰ realizaron la adjudicación de los espectros de r.m.n.-¹³C de los derivados acetilados de D-glucopiranosas, por desacople selectivo de los espectros¹³¹ y por un análisis de simetría¹³⁰. Lee y col.¹³² informaron los datos de algunos derivados acetilados de D-galactopiranosas y de D-glucopiranosas, con desacople parcial y con corrimientos inducidos con Eu(fod)₃ para llegar a una asignación correcta.

El espectro de r.m.n.-¹³C de la penta-O-benzóil- α -D-glucopiranosa (1) (A-48)* muestra cinco señales de resonancia para la cadena hidrocarbonada, además de las señales correspondientes a los cinco carbonos carbonílicos (164,34-165,89 ppm), de los carbonos aromáticos (128,34-133,83 ppm) y las señales de CDCl₃. Una de las cinco señales alifáticas presenta aproximadamente el doble de intensidad que las restantes, y consideramos que era debida a la superposición de dos señales. Si bien no es posible integrar los espectros de r.m.n.-¹³C debido al efecto nuclear de Overhauser y T₁, es un indicio para suponer una superposición de señales.

La señal de resonancia a 90,14 ppm se asignó al C-1. La señal del átomo de carbono primario (C-6) se diferencia bien del resto de

* Ver apéndice de espectros.

las señales de los átomos de carbono secundarios, ya que es la que aparece a mayor campo. Estos resultados están de acuerdo con los trabajos realizados sobre derivados acetilados y libres de aldohexosas descriptos en literatura^{123,136,130-132}.

Para la asignación de los átomos de carbono secundarios se siguió una secuencia similar que en el caso de los derivados acetilados dados en literatura¹³⁰⁻¹³¹. La señal de resonancia de doble intensidad a 70,57 ppm fue asignada a C-3 y C-5, como en el caso de penta-O-acetil- α -D-glucopiranosas¹³⁰ teniendo en cuenta consideraciones de simetría. El mismo resultado fue informado por Gagnaire y col.¹³¹ en base a experimentos de irradiación selectiva. Las asignaciones de las señales de resonancia del compuesto 1 se listan en la Tabla 24 junto con los otros compuestos estructuralmente relacionados.

Tabla 24. Desplazamientos químicos (ppm) de las señales de los espectros de r.m.n.-¹³C de α -D-glucopiranosas y de su derivado acetilado y benzoilado.

Compuesto	C-1	C-2	C-3	C-4	C-5	C-6	Ref.
α -D-glucopiranosas ^a	95,10	75,75	74,35	72,05	74,35	63,55	124
Penta-O-acetil- α -glucopiranosas ^b	89,15	69,35	69,95	68,05	69,95	61,10	131
Penta-O-benzoil- α -glucopiranosas ^c	90,14	70,60	70,57	69,07	70,57	62,60	

^a. Realizado en D₂O. ^b. Realizado en CDCl₃. ^c. Realizado en CDCl₃; los carbonos aromáticos aparecen entre δ 128,34-133,83 ppm; los carbonos carbonílicos aparecen entre 164,34-165,89 ppm.

El espectro de r.m.n.- ^{13}C de la penta-O-benzoil- β -D-glucopiranosa (2) (A-49) muestra las señales de resonancia de la cadena hidrocarbonada, los grupos carbonílicos (164,55-166,04 ppm) y los carbonos aromáticos (128,29-133,73 ppm), al igual que las señales debidas al CDCl_3 . El espectro fue analizado en forma similar al anterior, tomando como sustancia de referencia la penta-O-acetil- β -D-glucopiranosa dada en literatura¹³¹. Las asignaciones se listan en la Tabla 25. Los valores de los desplazamientos químicos de C-3 y C-5 pueden ser intercambiados.

Tabla 25. Desplazamientos químicos (ppm) de las señales de los espectros de r.m.n.- ^{13}C de los compuestos 1 y 2

Compuesto	C-1	C-2	C-3	C-4	C-5	C-6
<u>1</u>	90,14	70,60	70,57	69,07	70,57	62,60
<u>2</u>	92,78	71,00	72,95 ^b	69,28	73,28 ^b	62,80
$\Delta \text{ } \underline{2} - \underline{1}$	2,64	0,40	2,38 ^b	0,21	2,71 ^b	0,20

b. Las asignaciones para los carbonos C-3 y C-5 pueden ser invertidas

Cuando se comparan los espectros de r.m.n.- ^{13}C de los compuestos 1 y 2 se observa que:

1.- La señal del carbono anomérico en el anómero β aparece en 2,64 ppm más desprotegido que el correspondiente carbono del anómero α . Hecho similar se describe en literatura para los acetatos¹³⁰⁻¹³¹ y azúcares libres¹³².

2.- La señal de resonancia asignada al C-4 es la que se presenta a similar campo. Esto es debido a que es el átomo de carbono más distante del centro anomérico y menos afectado por esta variación

(α - β). El C-6 es externo al anillo y por lo tanto el menos afectado por el cambio en el C-1. Situaciones similares fueron observadas por Dorman y Roberts¹³⁰ para los derivados acetilados.

3.- Las mayores diferencias de los desplazamientos químicos de las señales se observan en el C-3 y C-5, ya que corresponden a las interacciones 1,3 diaxiales. La variación de 0,40 ppm en el C-2 se explica por el efecto del cambio de posición del grupo en el carbono vecino (axial en el anómero α y ecuatorial en el anómero β ya que la conformación es ${}^4C_1$)

Los espectros de r.m.n.- ${}^{13}C$ de los derivados de α -D-galactopiranososa dados en literatura son del azúcar libre¹²⁷ y del metil α -D-galactopiranosido¹²⁷ (se presenta en la Tabla 22, página 76) y los hemos usado como referencia para la asignación de la penta-O-benzoil- α -D-galactopiranososa (3) (A-50). El espectro del compuesto 3 presenta las señales de resonancia de los carbonos carbonílicos (164,35-165,73 ppm), de los átomos de carbono aromáticos (128,28-133,77 ppm) y del solvente ($CDCl_3$), y cinco señales correspondientes a la cadena del azúcar. Una de las señales se presenta con intensidad doble*. Nosotros asignamos al C-1 la señal de 90,65 ppm, al C-6 la señal a 61,86 ppm, mientras que los átomos de carbono secundarios restantes de la piranososa se asignaron relacionándolos con los del azúcar libre. Las asignaciones son dadas en la Tabla 26.

Tabla 26. Desplazamientos químicos (ppm) de las señales de los espectros de r.m.n.- ${}^{13}C$ de los compuestos 3 - 5

Compuesto	C-1	C-2	C-3	C-4	C-5	C-6
<u>3</u>	90,65	67,72	68,54	68,54	69,48	61,86
<u>4</u>	91,57	70,27	69,66	66,38	71,41	62,49
<u>5</u>	91,38	69,61	71,70	66,66	73,40	62,81
$\Delta \text{ 5 - 4 }$	-0,19	-0,66	2,04	0,28	1,99	0,32

* Si bien no es posible integrar el espectro de r.m.n.- ${}^{13}C$, debido al efecto nuclear de Overhauser y T_1 , el doble de intensidad es indicio de superposición de señales.

El espectro de r.m.n.- ^{13}C de la penta-O-benzoíl- α -D-manopiranosa (4) (A-51) muestra seis senales de resonancia de los átomos de carbono del azúcar, los carbonos carbonílicos (163,76-165,87 ppm), y los carbonos aromáticos (128,44-134,02 ppm). Las señales alifáticas fueron adjudicadas en forma similar a los casos anteriores tomando como modelos para este azúcar los compuestos libres descritos en literatura¹²⁸. Las adjudicaciones de los desplazamientos químicos de los carbonos de este compuesto se presentan en la Tabla 26.

El espectro de r.m.n.- ^{13}C de la penta-O-benzoíl- β -D-manopiranosa (5) (A-52) presenta seis señales alifáticas, los carbonos carbonílicos (164,04-165,99 ppm) además de las señales aromáticas (128,40-133,65 ppm). Para la adjudicación de las diferentes señales de los carbonos alifáticos se utilizó como modelo la β -D-manopiranosa¹²⁸. Los datos se presentan en la Tabla 26, como así también las diferencias entre ambos anómeros.

A partir de las diferencias entre ambos anómeros podemos concluir:

1.- El carbono anomérico del compuesto 4 (penta-O-benzoíl- α -D-manopiranosa) aparece a campos más bajos que el C-1 de la penta-O-benzoíl- β -D-manopiranosa (5), hecho que es consistente con los datos de literatura¹²⁸.

2.- El C-4 presenta una diferencia de sólo 0,28 ppm y podemos justificarlo como en el caso de los anómeros de D-glucopiranosa, porque es el carbono más distante al carbono anomérico, donde se produjo la variación (α por β). En forma similar al caso anterior el carbono extracíclico no se ve afectado por la variación anomérica y presenta un desplazamiento químico similar en ambos anómeros.

3.- Las variaciones mayores se presentan en los carbonos C-3 y C-5 debidas a interacciones 1,3 diaxiales.

Es importante destacar las variaciones que se observan entre los derivados de D-glucopiranosa (1 y 2) y los derivados de D-manopiranosa (4 y 5) que difieren entre sí en la configuración del C-2. Esta variación hace que el anómero β de la D-glucopiranosa (2) aparezca en 2,64 ppm más desprotegido que el correspondiente anómero α (1); mientras que el anómero β de D-manopiranosa (5), está más protegido que el anómero α y con sólo una pequeña diferencia de aproximadamente 0,3 ppm.

El espectro de r.m.n.- ^{13}C de la penta-O-benzoil- α -D-galactofuránosa (6) indicaba que se trataba de una estructura furanósica. En literatura el compuesto se encontraba descrito como penta-O-benzoil- β -D-galactopiránosa⁸. El espectro fue realizado a 25,20 MHz y a 100,63 MHz con desacople total y se presenta en A-53 del apéndice. Se observan las seis señales de resonancia para la cadena alifática, además de las correspondientes a los grupos carbonilos (164,87-165,88 ppm), los carbonos aromáticos (128,18-133,54 ppm) y las del CDCl_3 . De las seis señales anteriores, se adjudicó la de 94,25 ppm al C-1 (carbono anomérico, más desprotegido), la de 63,07 ppm al C-6. Las restantes señales aparecían a campos más bajos que las esperadas para una estructura piranósica. Este hecho y el espectro de r.m.n.- ^1H indicaba claramente una estructura furanósica, que también se confirmó por su espectro de masa que se analiza más adelante.

Para la adjudicación definitiva se comparó los desplazamientos químicos con los del metil α -D-galactofuranósido informado en literatura¹²⁹. El desplazamiento químico de 79,67 ppm fue adjudicado al C-4 unido al oxígeno y los demás carbonos se adjudicaron con respecto al compuesto de referencia y se listan en la Tabla 22 (página 76).

Las señales del espectro de r.m.n.- ^{13}C de la penta-O-benzoil- β -D-galactofuránosa (7) (A-54) fueron similarmente asignadas. La señal a 99,77 ppm corresponde al C-1, la de 63,45 ppm al C-6 y el resto de las señales, fueron asignadas siguiendo una secuencia similar al compuesto tomado como referencia¹²⁹. El listado de las señales de los carbonos del azúcar de los compuestos 6 y 7 se presentan en la Tabla 27.

Como las dos furanosas se obtienen por la misma síntesis, se realizó el espectro de r.m.n.- ^{13}C de la mezcla de reacción (A-55) y a partir de la intensidad de las señales de los carbonos anoméricos se determinó el porcentaje de 56% del anómero α y 44% del β , en la mezcla de reacción. Este hecho se confirmó además por el poder rotatorio, como se muestra en la parte experimental y se discute más adelante (página 168).

Tabla 27. Desplazamientos químicos (ppm) de las señales de los espectros de r.m.n.-¹³C de los compuestos 6 y 7, y de la mezcla de reacción de formación de los mismos.

Compuesto	C-1	C-2	C-3	C-4	C-5	C-6
<u>6</u>	94,25	76,20	74,06	79,67	70,49	63,07
<u>7</u>	99,77	81,02	77,31	84,17	70,33	63,45
Mezcla de <u>6</u> y <u>7</u>	94,11 ^a	75,82	73,88	79,54	70,35	63,06
	99,72 ^b	80,98	77,34	84,33		63,56

a. Intensidad del pico: 19. *b.* Intensidad del pico: 15.

A partir de estas intensidades, se calculó el porcentaje de cada anómero en la mezcla de reacción.

En los espectros de estos derivados perbenzoilados, se observa que todas las señales aparecen a mayores campos que las señales de los correspondientes compuestos libres y a menores campos que los correspondientes derivados acetilados.

III-a.2 Espectros de disacáridos perbenzoilados y parcialmente benzoilados.

En literatura existen datos de espectros de r.m.n.- ^{13}C de disacáridos libres¹²³ y de derivados acetilados de algunos de ellos¹²³ que se presentan en las Tablas 28 y 29 respectivamente. Es de destacar que en las Tablas anteriores sólo presentamos los datos de celobiosa, lactosa y maltosa, porque aquí analizamos sus derivados benzoilados.

Se estudiaron los espectros de r.m.n.- ^{13}C de los siguientes derivados benzoilados de disacáridos: octa-O-benzoíl- β -celobiosa (8) (A-56)*, octa-O-benzoíl- β -lactosa (9) (A-57), octa-O-benzoíl- β -maltosa (10) (A-58), hepta-O-benzoíl-3-O-metil- β -celobiosa (11) (A-59), hepta-O-benzoíl-3-O-metil- β -lactosa (12) (A-60) que se presentaron en la Figura 8**. La 1,2,6,2',3',4',6'-hepta-O-benzoíl- β -celobiosa (53) (A-61), 1,2,6,2',3',4',6'-hepta-O-benzoíl- β -lactosa (54) (A-62), 1,2,6,2',3',4',6'-hepta-O-benzoíl- β -maltosa (55) (A-63) y metil hepta-O-benzoíl- β -maltósido (56) (A-64) se presentan en la Figura 56.

La asignación de las senales de la octa-O-benzoíl- β -celobiosa (8) la realizamos por correlación con el espectro de la penta-O-benzoíl- β -D-glucopiranososa (2) (Tabla 25) y se muestra en la Figura 57. En esta Figura apreciamos que la parte reductora de la molécula del disacárido muestra buenas coincidencias con el monosacárido, excepto para el desplazamiento químico del C-4, en el cual ahora tiene otro sustituyente (en el disacárido el resto β -D-glucopiranosilo). Este carbono es participante de la unión glicosídica, y muestra un corrimiento de 6,72 ppm a menores campos.

Gagnaire y col.¹³¹ encontraron influencias similares en derivados acetilados. La parte no reductora de la molécula tiene buenas coincidencias con respecto al monosacárido, excepto en el C-1', carbono involucrado en la unión glicosídica.

* Ver apéndice de espectros.

** Ver página 20.

Tabla 28. Desplazamientos químicos (ppm) de las señales de los espectros de resonancia magnética nuclear de C-13 de algunos disacáridos libres.

Compuesto	C-1	C-2	C-3	C-4	C-5	C-6	C-1'	C-2'	C-3'	C-4'	C-5'	C-6'	OCH ₃	Solv.	Ref.
α - Celobiosa	91,65	71,20	69,90 71,05	78,60	69,90 71,05	59,95	102,40	73,00	75,35 75,80	69,25	75,35 75,80	60,45		D ₂ O	124
β - Celobiosa	95,55	73,75	74,10 74,60	78,50	74,10 74,60	59,75	102,40	73,00	75,35 75,80	69,25	75,35 75,80	60,45		D ₂ O	124
Metil β - celobiosido	103,00	72,80	74,50	78,90	74,30	60,20	102,50	73,10	75,80	69,50	75,70	60,70	57,00	H ₂ O	130
α - Lactosa	94,9	73,1	74,2 74,4	81,7	74,2 74,4	63,0	106,1	73,9	75,6	71,5	78,3	63,9		D ₂ O	128
β - Lactosa	98,9	76,8	77,4 77,8	81,5	77,4 77,8	61,35	106,1	73,9	75,6	71,5	78,3	63,9		D ₂ O	128
Metil β - lactósido	104,15 104,30	74,00	75,65 76,00	79,75	75,65 76,00	61,35	104,15 104,30	72,20	73,80	69,80	76,55	62,25	58,50	D ₂ O	128
α - maltosa	91,95	69,95 71,30 73,25	69,95 71,30 73,25	76,95	69,95 71,30 73,25	60,55 60,80	99,60	72,70 72,90	72,70 72,90	69,40	71,70	60,55 60,80		D ₂ O	128
β - maltosa	95,90	74,00	74,60 76,25	76,70	74,60 76,25	60,55 60,80	99,60	72,70 72,90	72,70 72,90	69,40	71,70	60,55 60,80		D ₂ O	128
Metil β - maltósido	102,90	72,60	74,50	77,20	76,10	60,50	99,60	72,90	72,90	69,40	71,70	60,70		H ₂ C	130

Tabla 29. Desplazamientos químicos (ppm) de las señales de los espectros de resonancia magnética nuclear de C-13 de algunos derivados acetilados de disacáridos.

Compuesto	C-1	C-2	C-3	C-4	C-5	C-6	C-1'	C-2'	C-3'	C-4'	C-5'	C-6'	Solv.	Ref.
Octa-O-acetil-β - celobiosa	91,30	70,00	71,70 73,20	75,40	71,70 73,20	61,30	100,10	72,40	71,70	67,70	71,10	61,20	Cl ₂ CH ₂	130
	91,60	72,35	70,45	75,90	73,55	61,65 61,70	100,65	71,55	72,90	67,85	72,00	61,65 61,70	CDCl ₃	131
Octa-O-acetil- α - celobiosa	88,40	68,80	68,80	75,50	70,40	60,80	100,40	72,40	71,60	67,70	71,10	61,20	Cl ₂ CH ₂	130
	89,00	68,90 69,40	68,90 69,40	76,10	70,80	61,45	100,95	71,70	73,00	67,85	72,00	61,54	CDCl ₃	131
Octa-O-acetil-β - maltosa	91,35	71,10	75,10	72,90	73,05	62,70	95,85	70,20	69,40	68,20	68,70	61,65	CDCl ₃	131
Bencil hepta-O-acetil- β -maltó- sideo ^a	98,8	70,1	72,9	75,6	72,3	61,6	95,6	69,4	72,3	68,6	68,2	62,9	CDCl ₃	133
	99,1	70,5	80,3	75,2	73,9	61,8	97,9	69,7	72,3	68,3	68,3	63,1	CDCl ₃	133

^a El grupo metileno del bencilo aparece a 70,8 ppm. Los carbonos aromáticos aparecen entre 128,1 - 136,7 ppm. Los metilos de los grupos acetilos a 20,6 ppm. Los carbonos carbonílicos entre 169,3 - 170,4 ppm.

^b El grupo metileno del bencilo aparece a 70,5 ppm. Los carbonos aromáticos aparecen entre 127,8 - 136,9 ppm. Los metilos de los grupos acetilos a 20,6 ppm. Los carbonos carbonílicos entre 169,3 - 170,5 ppm.

Haverkamp y col.¹⁴¹ informan que el esqueleto carbonado distante de la unión glicosídica presenta pequeñas diferencias en derivados permetilados.

Las asignaciones de las señales de los espectros de r.m.n.-¹³C del compuesto 8 se presentan en la Tabla 30.

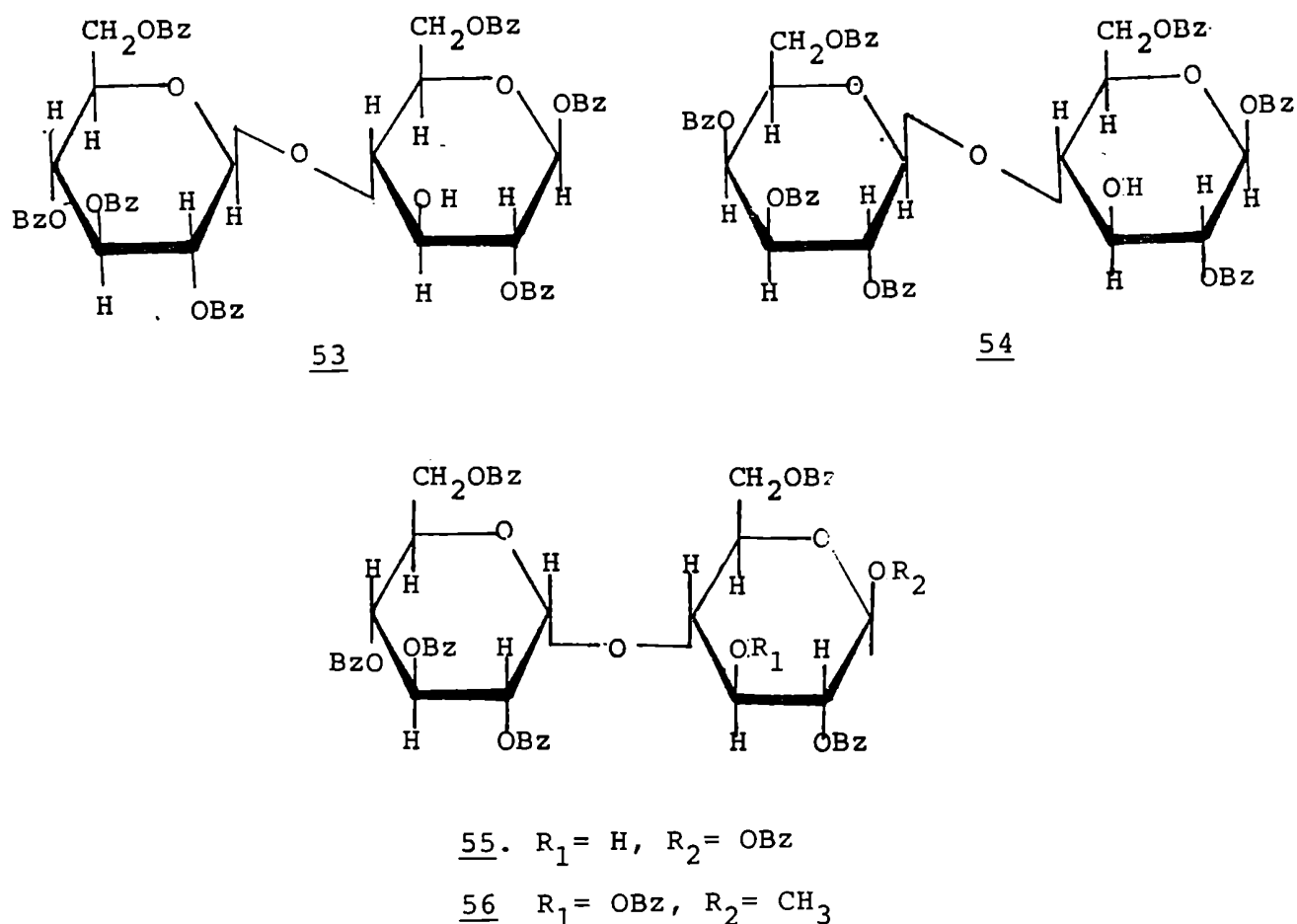


Figura 56.

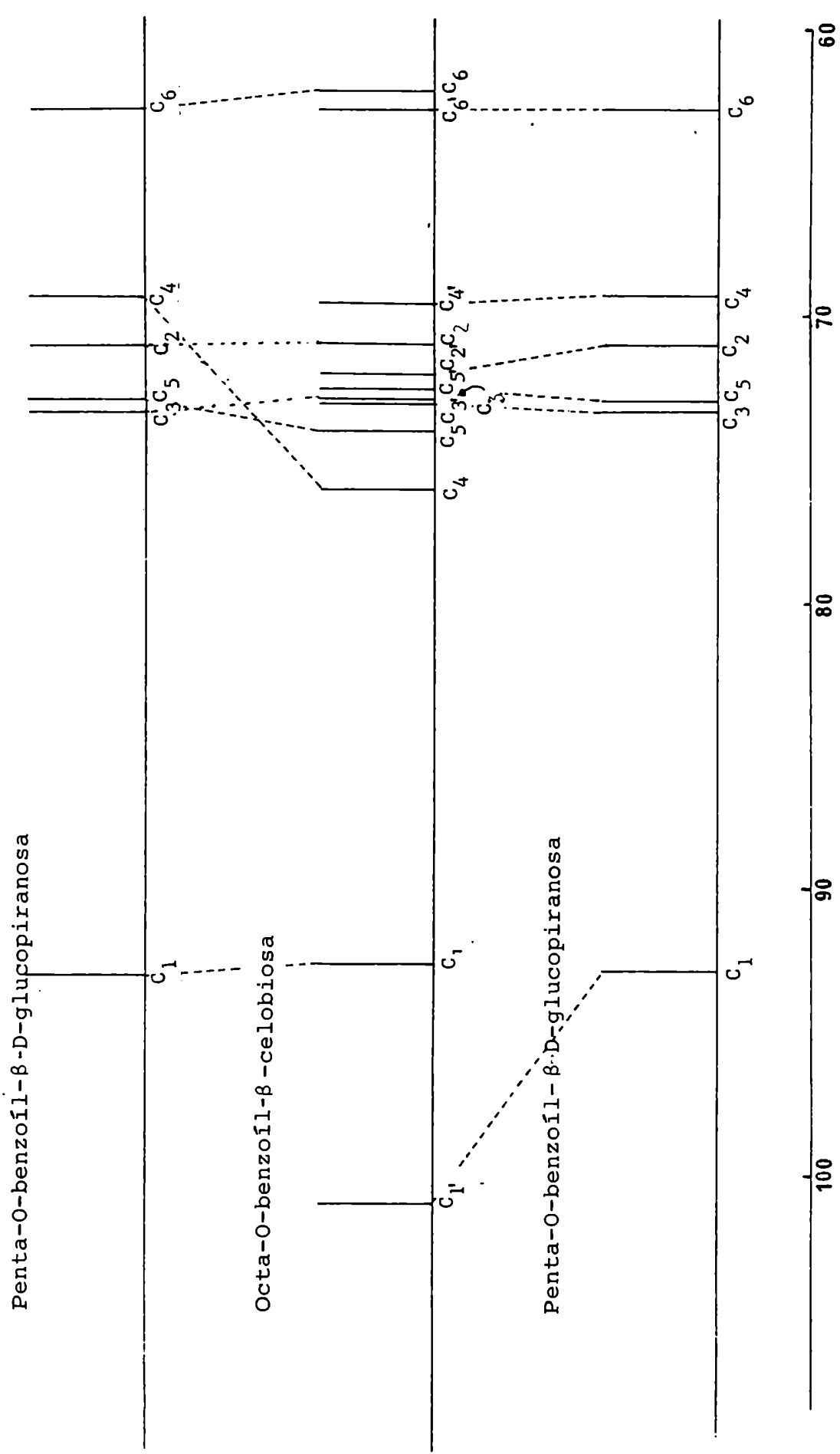


Figura 57.

La asignación de la octa-O-benzoíl- β -lactosa (9) se realizó por correlación con la penta-O-benzoíl- β -D-glucopiranososa (2) (Tabla 25) y se observaron las diferencias esperadas en C-4, debidas a la unión glicosídica. La asignación de la parte no reductora era corroborada por comparación con los desplazamientos químicos dados por Kovác y col.¹³⁵ para la metil hepta-O-benzoíl-6-O- β -D-galactopiranosil- β -D-galactopiranosido (C-1: 102,2; C-2: 68,8; C-3, C-3': 71,7, 71,6; C-4, C-4', C-6: 68,7, 68,2, 68,0; C-5: 73,2; C-1': 101,3; C-2': 69,8; C-5': 71,3; C-6': 61,8; OCH₃: 56,8). Los desplazamientos químicos de las señales de los diferentes carbonos del compuesto 9 se presentan en la Tabla 30.

Para la asignación de la octa-O-benzoíl- β -maltosa (10) se utilizaron los datos de penta-O-benzoíl- α -D-glucopiranososa (1) y penta-O-benzoíl- β -D-glucopiranososa (2), (ambos se presentaron en la Tabla 25), para la parte no reductora y reductora respectivamente y se presentan en el diagrama de barras en la Figura 58. En este caso también se observaron las diferencias para C-4 y C-1', carbonos involucrados en la unión glicosídica. Las asignaciones se presentan en la Tabla 30.

Estas comparaciones resultaron válidas ya que los monosacáridos utilizados como modelo se encontraban en la misma conformación que las partes correspondientes del disacárido ($^4C_1$).

Las asignaciones de los otros derivados (11, 12 y 53 - 56) se obtuvieron por correlación con los correspondientes octa-O-benzoíl-derivados y se presentan en la Tabla 30.

Penta-O-benzoil-β-D-glucopiranos

Octa-O-benzoil-β-maltosa

Penta-O-benzoil-α-D-glucopiranos

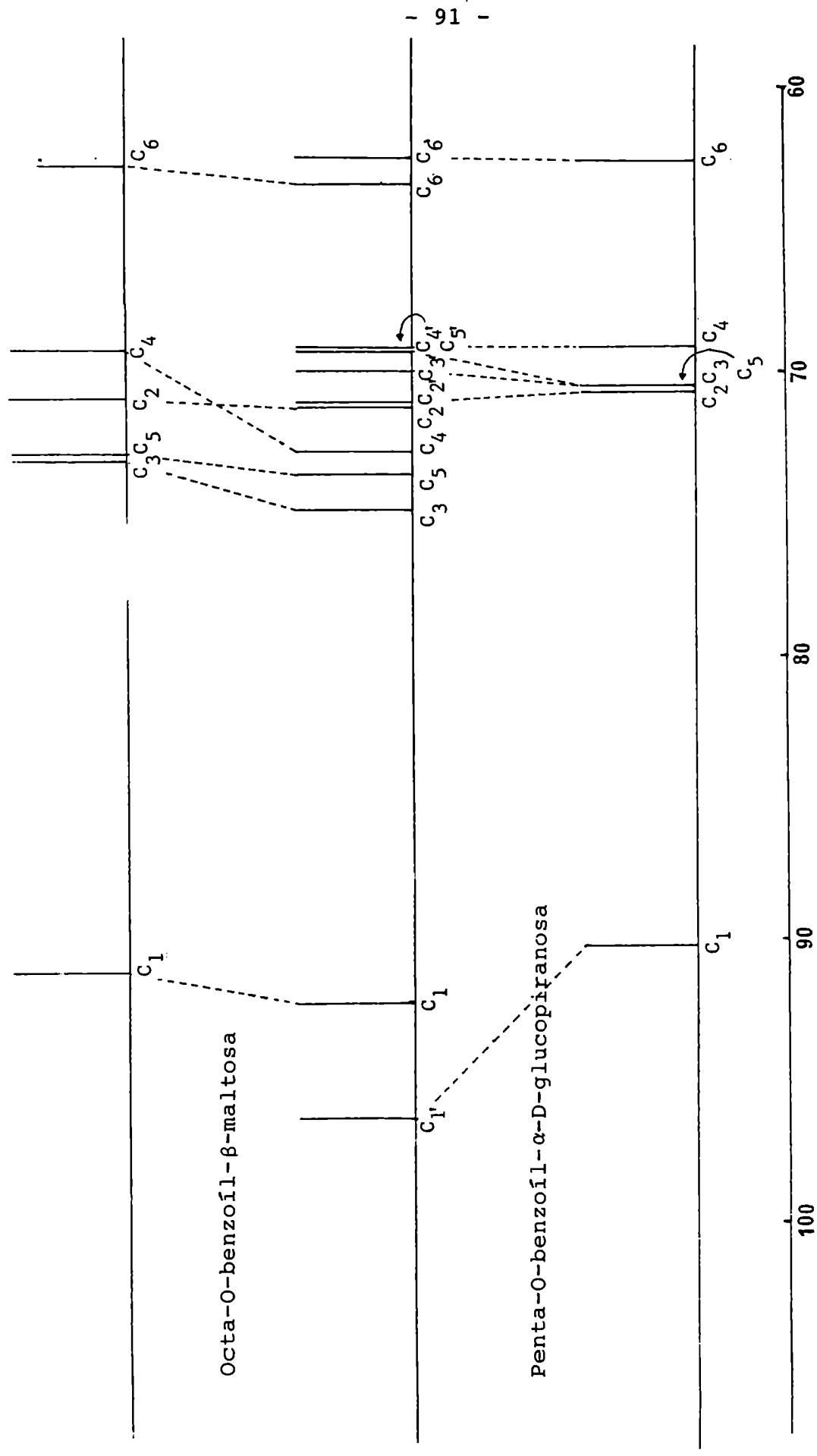


Figura 58.

TABLA 30. Desplazamientos químicos (ppm) de las señales de los espectros de resonancia magnética nuclear de C-13 de algunos derivados benzoidados de disacáridos (8 - 12 y 53 - 56) realizados en CDCl₃.

Comp.	8 ^o	9 ^o	10 ^o	53 ^b	54 ^b	55 ^b	11 ^o	12 ^o	56 ^o
C-1	92,58	92,69	92,29	92,37	92,37	92,20	92,40	92,40	101,56
C-2	71,02	70,90	71,29	71,62	71,54	73,54	72,30	72,05	72,37
C-3	72,85	72,96	74,91	82,08	82,06	77,40	82,81	82,97	75,09
C-4	76,00	75,60	73,02	73,23	73,03	75,67	77,80	77,46	73,42
C-5	73,95	73,97	73,73	73,58	73,61	73,71	73,58	73,50	73,77
C-6	62,21	62,19	63,29	62,12	62,92	63,23	62,32	62,32	63,62
C-1'	101,03	101,10	96,46	102,09	102,32	96,90	101,37	101,51	96,37
C-2'	72,02	69,99	71,08	71,88	69,53	71,42	72,06	70,28	71,00
C-3'	72,92	71,83	70,02	72,98	72,63	70,02	72,98	71,73	70,02
C-4'	69,60	67,65	69,24	69,22	68,12	68,90	69,61	68,10	69,24
C-5'	72,55	71,56	69,29	72,55	71,89	69,13	72,42	71,51	69,33
C-6'	62,78	61,14	62,57	63,16	62,16	62,72	62,81	61,76	62,69
O-CH ₃							60,60	60,38	56,84

^a Realizados a 100,63 MHz. ^b Realizados a 25,20 MHz.
Las señales aromáticas aparecen entre 128,03 - 133,69 ppm. Las señales de los grupos carbonilos aparecen entre 164,40 - 166,19 ppm.

La comparación entre pares de compuestos, se presenta en la Tabla 31, y puede observarse por un lado buenas correlaciones y por el otro grandes variaciones debidas al cambio de sustituyente (-OH por -OCH₃ ó -OBz).

A partir de estas diferencias podemos sacar algunas conclusiones :

1.- La correlación de octabenzoatos de β -celobiosa (8) y β -lactosa (9) (Tabla 31-a) muestra una coincidencia grande con variaciones menores de 0,4 ppm para la parte reductora de las moléculas comparadas y diferencias previsibles en C-4', debidas a la inversión de configuración (D-*gluco* en 8 por D-*galacto* en 9). Esta inversión genera diferencias en C-2' y C-6' debida a interacciones 1,3 diaxiales. Además hay que tener en cuenta la pequeña desviación de la conformación $^4C_1$ de la parte no reductora de 9.

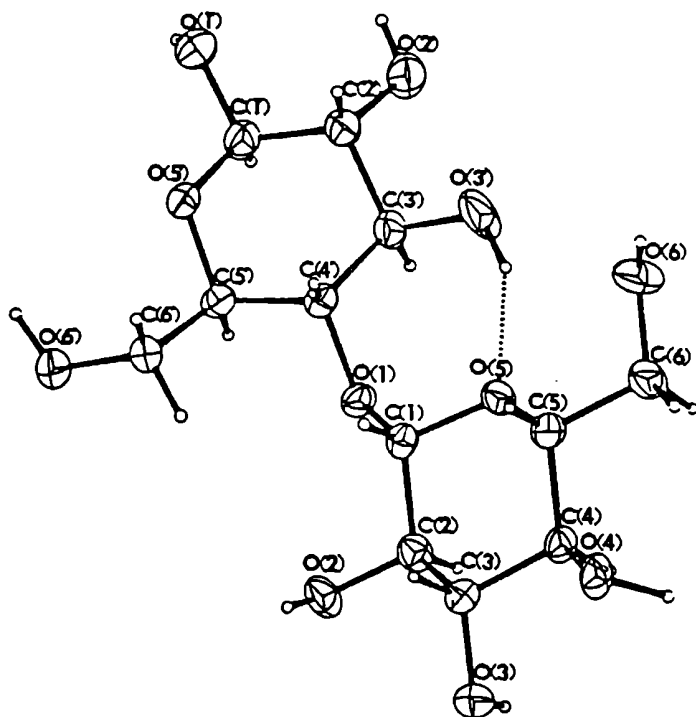
2.- En la correlación de las señales de los compuestos 8 y 10 (Tabla 31-b) el cambio en la unión glicosídica (β por α) se observa en el C-4. La influencia sobre los carbonos vecinos no es simétrica ya que C-3 y C-5 tienen diferente sustituyente. En la parte no reductora las mayores diferencias se observan sobre C-1', C-3' y C-5', idénticas observaciones se encontraron en derivados acetilados¹³².

3.- La comparación de la octa-O-benzoíl- β -celobiosa (8) y 1,2,6,2',3',4',6'-hepta-O-benzoíl- β -celobiosa (53) (Tabla 31-c) muestra una importante diferencia de -9,23 ppm en la señal asignada a C-3, donde el grupo O-benzoílo es cambiado por un grupo hidroxilo; también se observan importantes diferencias en los carbonos vecinos, aunque no son de la misma magnitud ya que estos carbonos no tienen los mismos sustituyentes, sobre C-2 (O-benzoílo) y sobre C-4 (O-alquilo).

La diferencia de -1,06 ppm en C-1' puede ser explicada como una interacción del hidroxilo libre de C-3 con la parte no reductora de la molécula, hecho que afecta directamente al desplazamiento químico del C-1'. Esta suposición es avalada por la correlación de las señales de la hepta-O-benzoíl-3-O-metil- β -celobiosa (11) con respecto al octa-O-benzoíl-derivado (Tabla 31-f), donde sólo se observa una pe-

queña diferencia para C-1', pero una gran diferencia para la señal de C-3.

El análisis de los trabajos de cristalografía de rayos X para la celobiosa^{142,143} muestran una directa interacción del hidroxilo sobre el C-3 con el oxígeno del puente hemiacetalico de la parte no reductora (Figura 59) y dicha interacción podría subsistir en el derivado parcialmente benzoilado, inclusive en solución, que justificaría la modificación del desplazamiento del C-1' como se analizó anteriormente

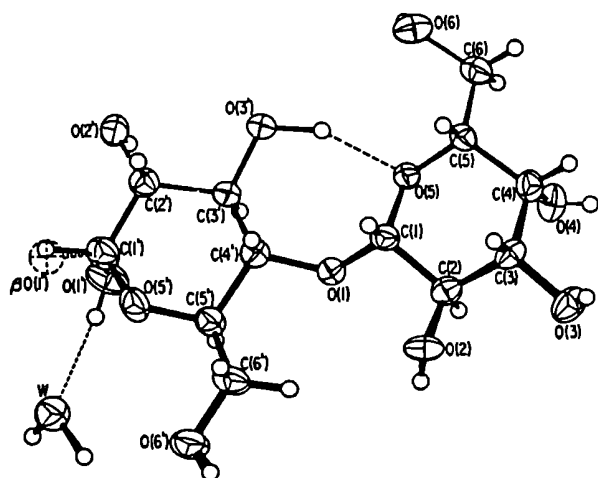


Es de destacar que en los trabajos de cristalografía, los autores utilizan el prima [por ejemplo: C(3')] para la parte reductora de la molécula.

Figura 59

Una situación similar se observa en la correlación de los derivados de lactosa: 9 con 54 (Tabla 31-d) cuando se compara el derivado perbenzoilado 9 con respecto al hepta-O-benzoíl-3-O-metil- β -lactosa (12) (Tabla 31-f), en este caso tal interacción sobre C-1' no puede existir y este hecho nos permite suponer una interacción entre el grupo hidroxilo de C-3 en el compuesto 54 con la parte no reductora de la molécula, que modificaría el desplazamiento químico de C-1'.

De la misma manera los trabajos por cristalografía de rayos X de lactosa^{144,145} postulan la interacción del hidroxilo de C-3 con el O-5' del puente como se ve en la Figura 60, de acuerdo a este hecho podríamos suponer que en el derivado 54 podría presentar una interacción similar que se mantiene en solución.



Es de destacar que en los trabajos de cristalografía de rayos X, los autores utilizan el prima [por ejemplo: C(3')] para la parte reductora de la molécula.

Figura 60

La correlación de los derivados de maltosa (10) y (55) (Tabla 31-e) muestra que al cambiar el benzoilo de C-3 por un hidroxilo, sólo observamos una diferencia de -2,49 ppm sobre C-3 y un pequeño cambio sobre C-1' (Δ -0,44 ppm). Teniendo en cuenta la diferencia observada en los derivados de celobiosa y lactosa podemos concluir que la diferente unión glicosídica tiene un papel fundamental, modificándose el entorno químico del C-1'.

La pequeña diferencia encontrada para el desplazamiento químico de C-3, nos indujo a realizar un nuevo espectro en otro equipo y con otras condiciones experimentales, pero obtuvimos los mismos resultados. Lee y col.¹³³ informaron los desplazamientos químicos de r.m.n.-¹³C para el bencil hepta-O-acetil- β -maltósido y bencil 2,6,2',3',4',6'-hexa-O-acetil- β -maltósido, encontraron para el desplazamiento químico de C-3 de estos dos compuestos una diferencia de -7,4 ppm, debe

TABLA 31. Correlación de los desplazamientos químicos de r.m.n.-¹³C de compuestos relacionados.

C-	<u>1</u>	<u>2</u>	<u>3</u>	<u>4</u>	<u>5</u>	<u>6</u>	<u>1'</u>	<u>2'</u>	<u>3'</u>	<u>4'</u>	<u>5'</u>	<u>6'</u>
a Δ <u>8-9</u>	-0,11	0,12	-0,11	0,40	-0,02	0,02	-0,08	2,03	1,09	1,95	0,99	1,64
b Δ <u>8-10</u>	0,29	-0,27	-2,06	2,98	0,22	-1,08	4,57	0,94	2,90	0,36	3,26	0,21
c Δ <u>8-53</u>	0,21	-0,60	-9,23	2,78	0,37	0,09	-1,06	0,14	-0,06	0,38	0	-0,38
d Δ <u>9-54</u>	0,32	-0,64	-9,10	2,57	0,36	-0,73	-1,22	0,46	-0,80	-0,47	-0,33	-1,02
e Δ <u>10-55</u>	0,09	-2,25	-2,49	-2,65	0,02	0,06	-0,44	-0,34	0	0,34	0,16	-0,15
f Δ <u>8-11</u>	0,18	-1,28	-9,96	-1,80	0,37	-0,11	-0,34	-0,04	-0,06	-0,01	0,13	-0,03
f Δ <u>9-12</u>	0,29	-1,15	-10,01	-1,86	0,47	-0,13	-0,41	-0,29	0,10	-0,45	0,05	-0,62
g Δ <u>53-54</u>	0	0,08	0,02	0,20	-0,03	-0,80	-0,23	2,35	0,35	1,10	0,66	1,00
h Δ <u>53-55</u>	0,17	-1,92	4,68	-2,44	-0,13	-1,11	5,19	0,46	2,96	0,32	3,42	0,44
i Δ <u>11-12</u>	0	0,25	-0,16	0,34	0,08	0	-0,14	1,78	1,25	1,51	0,91	1,05
j Δ <u>10-56</u>	-9,27	-1,08	-0,18	-0,40	0,04	-0,33	0,09	0,08	0	0	0,04	0,12

mos tener en cuenta que en este trabajo no se estudiaron las conformaciones en solución de los compuestos comparados, como tampoco la posible variación del C-3, debido a la presencia del grupo bencilo en C-1.

Al comparar los derivados perbenzoilados (8) y (9) con los correspondientes hepta-O-benzóil-3-O-metil-derivados (11) y (12) se observan fuertes diferencias sobre el C-3 (sustitución de un grupo benzóiloxi por metoxi), como puede observarse en la Tabla 31-f, y diferencias menores en los carbonos vecinos (C-2 y C-4). Estas diferencias no son de la misma magnitud ni del mismo signo, hecho que puede atribuirse al diferente sustituyente sobre los dos carbonos (O-benzoilo en C-2 y O-glicosilo en C-4).

Vignon y Vottero¹⁴⁶ observaron para el cambio de un grupo acetilo por un metilo sobre C-3 en acetatos de β -D-glucopiranososa, una diferencia de 8,5 ppm (C-3) y la misma diferencia (0,9 ppm) en los carbonos vecinos (C-2 y C-4), como en este caso estos carbonos tenían el mismo grupo acilo.

La correlación de los perbenzoatos de β -celobiosa (53) y β -lactosa (54) (Tabla 31-g) muestra una buena coincidencia en la parte reductora de la molécula, ya que ambos compuestos tienen la misma conformación en solución y presentan la misma unión glicosídica (β). Cuando se compara la parte no-reductora de la molécula se observan similares diferencias a las observadas en la comparación de los octa-O-benzoatos (Tabla 31-a). El cambio configuracional en C-4' muestra su influencia sobre C-2' y C-6', pero existe siempre una pequeña deformación en la conformación ${}^4C_1$ para el compuesto (54), como observó Thiel⁹⁸ en el estudio de los espectros de r.m.n.- ${}^1H$ de estos compuestos, hecho que influiría también en los desplazamientos químicos de las señales de los carbonos de estos compuestos.

La correlación de las señales de los espectros de la 1,2,6,2',3',4',6'-hepta-O-benzóil- β -celobiosa (53) y de la 1,2,6,2',3',4',6'-hepta-O-benzóil- β -maltosa (55) (Tabla 31-h) muestran similares magnitudes

que las observadas para la correlación de las señales de los correspondientes octabenzoatos (8) y (10) (Tabla 31-b).

La correlación de las señales de 3-O-metil-heptabenzoatos 53 y 54 (Tabla 31-i) muestra una buena coincidencia de la parte reductora y cambios en la parte no reductora en C-4' y respectivamente C-2' y C-6' debidos a la inversión de la configuración de C-4', ya mencionados anteriormente cuando se analizaron las Tablas 31-a y 31-g.

La comparación de la octa-O-benzoíl- β -maltosa (10) con el metil hepta-O-benzoíl- β -maltósido (56) (Tabla 31-j) muestra la influencia del cambio de grupo en el C-1 (-9,27 ppm) y también sobre el C-2 (-1,08 ppm), y pequeñas diferencias en el resto de la molécula.

El efecto sobre el espectro de r.m.n.- ^{13}C de reemplazar un grupo hidroxilo por acetoxi fueron considerados por Terui y col.¹⁴⁷ en compuestos modelos, quienes observaron las influencias sobre el desplazamiento químico del mismo carbono (efecto α), como así también sobre los vecinos (efectos β , γ , y δ). En todos los casos ellos observan un corrimiento a campos más altos para el carbono α y corrimientos a menores campos de las señales para los carbonos β y δ . En nuestros compuestos existen muchos grupos benzoílos vecinos y por lo tanto no sólo hay que tener en cuenta la influencia sobre el mismo carbono (α) sino también los efectos β , γ y δ . De esto resulta en definitiva un corrimiento a campos más altos respecto del compuesto con los grupos hidroxilo libres.

III-b Espectros de r.m.n.-¹³C de derivados benzoilados acíclicos.

III-b.1 Espectros de r.m.n.-¹³C de alditos benzoilados.

En este trabajo se sintetizaron perbenzoil-alditos, con la finalidad de utilizarlos como compuestos de referencia, para la adjudicación de los desplazamientos químicos de los diferentes carbonos de estructuras acíclicas más complejas.

Para la adjudicación de los espectros de r.m.n.-¹³C de los perbenzoil-alditos, se utilizaron los datos existentes en literatura de alditos libres^{112-114,148,149} y alditos acetilados¹¹²⁻¹¹⁴ estructuralmente relacionados, que se presentan en las Tablas 32 y 33 respectivamente. Estos compuestos fueron tomados como modelo ya que en la mayoría de los casos sus conformaciones coincidían con las de los derivados perbenzoilados. Este hecho es la condición fundamental para la elección de modelos.

En la Tabla 34 presentamos las adjudicaciones de los espectros de r.m.n.-¹³C de los alditos estudiados: di-O-benzoil-etanodiol (13) 1,2(R,S)-di-O-benzoil-propanodiol (14) (A-65)*, tri-O-benzoil-glicerol (15) (A-66), tetra-O-benzoil-D-eritritol (16) (A-67), tetra-O-benzoil-D,L-treitol (17) (A-68), penta-O-benzoil-L-arabinitol (18) (A-69), penta-O-benzoil-D-ribitol (19) (A-70), penta-O-benzoil-D-xilitol (20) (A-71), hexa-O-benzoil-D-galactitol (21) (A-72), hexa-O-benzoil-D-glucitol (22) (A-73), hexa-O-benzoil-D-manitol (23) (A-74) y penta-O-benzoil-6-desoxi-L-manitol (24) (A-75). Las fórmulas de estos compuestos fueron presentadas en la Figura 11 (pag. 27).

* Ver apéndice de espectros.

Tabla 32. Desplazamientos químicos (ppm) de las señales de los espectros de resonancia magnética nuclear de C-13 de algunos alditoles libres.

Compuesto	C-1	C-2	C-3	C-4	C-5	C-6	Solvente	Ref.
Etanodiol	63,8	63,8					D ₂ O	112
	67,3	67,3					H ₂ O	148,123
1,2-Propanodiol	71,60	72,70	22,95				H ₂ O	148,123
Glicerol	64,0	73,5	64,0				D ₂ O	112
	66,90	76,40	66,90				H ₂ O	148,123
Eritritol	64,0	73,3	73,3	64,0			D ₂ O	112
	66,20	75,30	75,30	66,20			H ₂ O	148,123
Treitol	63,9	72,9	72,9	63,9			D ₂ O	112
Arabinitol	64,4	71,6	71,9	72,3	64,3		D ₂ O	112
	66,50	73,60	74,00	74,50	66,50		H ₂ O	148,123
	66,20				66,20			
Ribitol	63,8	73,5	73,6	73,5	63,8		D ₂ O	112
	65,50	75,40	75,60	75,40	65,50		H ₂ O	148,123
Xilitol	63,9	73,2	72,0	73,2	63,9		D ₂ O	112
	65,90	75,20	73,90	75,20	65,90		H ₂ O	148,123
	64,5	71,5	70,7	70,7	71,5	64,5	D ₂ O	112
Galactitol	63,25	69,25	70,15	70,15	69,25	63,25	D ₂ O	127a,123
	66,20	73,30	72,60	72,60	73,30	66,20	H ₂ O	148,123
	63,8	74,3	71,0	72,6	72,5	64,2	D ₂ O	112
Glucitol	65,80	74,50	72,90	74,50	76,10	65,80	H ₂ O	148,123
	66,10	74,30		74,30		66,10		
	64,6	72,2	70,7	70,7	72,2	64,6	D ₂ O	112
Manitol	67,30	75,30	73,60	73,60	75,30	67,30	H ₂ O	148,123*

* El valor que figura para C-1 en esta referencia está equivocado (76,30 ppm), este error puede ser debido a una inversión tipográfica ya que el valor que figura en la publicación original (Ref. 148) es de 67,30ppm.

Tabla 33. Desplazamientos químicos (ppm) de las señales de los espectros de resonancia magnética nuclear de C-13 de algunos alditos acetilados, realizados en solución de CDCl₃

Compuesto	C-1	C-2	C-3	C-4	C-5	C-6	Ref.
1,2-Di-O-acetil-etanodiol	62,4	62,4					112
Tri-O-acetil-glicerol	62,4	69,4	62,4				112
Tetra-O-acetil-eritritol	61,9	69,4	69,4	61,9			112
Tetra-O-acetil-treitol	62,0	69,4	69,4	62,0			112
Penta-O-acetil-arabinitol	62,1	68,3	68,6	68,3	61,9		112
Penta-O-acetil-ribitol	61,8	69,6	69,4	69,6	61,8		112
Penta-O-acetil-xilitol	62,0	69,4	69,3	69,4	62,0		112
Hexa-O-acetil-galactitol	62,3	67,8	67,7	67,7	67,8	62,3	112
Hexa-O-acetil-glucitol	62,0	69,6	68,7	69,0	68,9	61,6	112
Hexa-O-acetil-manitol	62,0	68,1	67,7	67,7	68,1	62,0	112

Tabla 34. Desplazamientos químicos (ppm) de las señales de los espectros de resonancia magnética nuclear de C-13 de algunos alditos benzoilados (13 - 24). a 25,20 MHz.

Compuesto	C-1	C-2	C-3	C-4	C-5	C-6
<u>13</u>	62,70	62,70				
<u>14</u>	66,71	69,05	16,77			
<u>15</u>	63,10	69,93	63,10			
<u>16</u>	62,63	70,05	70,05	62,63		
<u>17</u>	62,70	70,00	70,00	62,70		
<u>18</u> *	62,95	69,25	69,50	69,86	62,52	
<u>19</u>	62,60	70,43	70,43	70,43	62,60	
<u>20</u>	62,52	69,98	69,76	69,98	62,52	
<u>21</u>	63,01	69,30	69,14	69,14	69,30	63,01
<u>22</u> **	62,64	70,67	69,04	69,49	69,55	62,44
<u>23</u>	62,59	69,88	69,19	69,19	69,88	62,59
<u>24</u>	62,40	69,93	69,07	71,94	69,35	15,88

* Los valores del penta-O-benzoíl-L-arabinitol (18) son los mismos que los del penta-O-benzoíl-D-lixitol. C-1 del 18 corresponde al C-5 del derivado del lixitol.

** Los valores del hexa-O-benzoíl-D-glucitol (22) son los mismos que los del hexa-O-benzoíl-L-gulitol. C-1 del compuesto 22 corresponde al C-6 del derivado del gulitol.

Las señales aromáticas aparecen a 128,04 - 133,71 ppm y las señales de los carbonilos aparecen entre 164,74 - 165,92 ppm.

A partir de los desplazamientos químicos de los diferentes carbonos de los alditos benzoilados estudiados, podemos concluir:

- 1.- Al comparar los desplazamientos químicos de los compuestos 14 y 15 (Figura 61), podemos apreciar la variación producida al sustituir un grupo benzoiloxi por hidrógeno ($\Delta -46,33$ ppm) y los efectos en los carbonos vecinos ($\Delta -0,88$ ppm en el carbono β y $3,61$ ppm en el carbono γ).

δ (ppm)		(<u>14</u> - <u>15</u>)		δ (ppm)
66,70	CH ₂ OBz	3,61	CH ₂ OBz	63,10
69,05	CH,OBz	-0,88	H-C-OBz	69,93
16,77	CH ₃	-46,33	CH ₂ OBz	63,10
	<u>14</u>		<u>15</u>	

Figura 61

- 2.- Al comparar los compuestos hexa-O-benzoil-D-manitol (23) con el penta-O-benzoil-6-desoxi-L-manitol (24) (Figura 62) observamos un comportamiento similar al anteriormente descrito (entre los compuestos 14 y 15) para los carbonos C-6 ($\Delta -46,71$ ppm), C-5 ($\Delta -0,53$ ppm) y C-4 ($\Delta 2,75$ ppm), mientras que en los carbonos más alejados no se observan diferencias apreciables. Es de destacar que estos compuestos presentan la misma conformación en solución, y por lo tanto la modificación puede atribuirse a la variación en el sustituyente.

δ (ppm)		(<u>24</u> - <u>23</u>)		δ (ppm)
62,40	CH ₂ OBz	-0,19	CH ₂ OBz	62,59
69,08	H-C-OBz	0,05	BzO-C-H	69,88
69,07	H-C-OBz	0,12	BzO-C-H	69,19
71,94	BzO-C-H	2,75	H-C-OBz	69,19
69,35	BzO-C-H	-0,53	H-C-OBz	69,88
15,58	CH ₃	-46,71	CH ₂ OBz	62,59
	<u>24</u>		<u>23</u>	

Figura 62

3.- Cuando se comparan el penta-O-benzoil-D-ribitol (19) con el penta-O-benzoil-D-xilitol (20) (Figura 63), que presentan la misma conformación en solución (según se pudo apreciar por r.m.n.-¹H) se observa la mayor variación en el desplazamiento químico del C-3 (0,67 ppm), debido a la inversión de configuración, y menores y simétricas variaciones en los carbonos vecinos.

δ (ppm)	(<u>19</u> - <u>20</u>)	δ (ppm)
62,60 CH ₂ OBz . . .	0,08	CH ₂ OBz 62,52
70,43 H-C-OBz . . .	0,45	H-C-OBz 69,98
70,43 H-C-OBz . . .	0,67	BzO-C-H 69,76
70,43 H-C-OBz . . .	0,45	H-C-OBz 69,98
62,60 CH ₂ OBz . . .	0,08	CH ₂ OBz 62,52
<u>19</u>		<u>20</u>

Figura 63

4.- Cuando comparamos el penta-O-benzoil-D-ribitol (19) con el penta-O-benzoil-L-arabinitol (18) (Figura 64), debemos tener en cuenta que la conformación no es la misma (Ver estudio conformacional II-b.1, página 26), y por lo tanto la gran diferencia en C-2 (1,18 ppm), no sólo es debida a la inversión de configuración sino también a la variación conformacional, ya que el penta-O-benzoil-D-ribitol (19) presenta una contribución de dos rotámeros y el compuesto 20 se encuentra en una conformación zig-zag planar y extendida. Los demás carbonos presentan apreciables diferencias debidas al mismo hecho.

δ (ppm)	(<u>19</u> - <u>18</u>)	δ (ppm)
62,60 CH ₂ OBz . . .	-0,35	CH ₂ OBz 62,95
70,43 H-C-OBz . . .	1,18	H-C-OBz 69,25
70,43 H-C-OBz . . .	0,93	BzO-C-H 69,50
70,43 H-C-OBz . . .	0,57	BzO-C-H 69,86
62,60 CH ₂ OBz . . .	0,08	CH ₂ OBz 62,70
<u>19</u>		<u>18</u>

Figura 64

5.- La comparación de las señales de los espectros de r.m.n.,-¹³C entre el hexa-O-benzoil-D-glucitol (22) y el hexa-O-benzoil-D-manitol (23) (Figura 65) muestra una gran diferencia en el C-2 (0,79 ppm) debida a inversión de configuración y la variación conformacional. Es interesante recordar que el giro del compuesto 22 es inverso al del compuesto 23, como se analizó en la página 32).

δ (ppm)	(<u>22</u> - <u>23</u>)	δ (ppm)
62,54 CH ₂ OBz	0,05	CH ₂ OBz 62,59
70,67 H-C-OBz	0,79	BzO-C-H 69,88
69,04 BzO-C-H	-0,15	BzO-C-H 69,19
69,49 H-C-OBz	0,30	H-C-OBz 69,19
69,55 H-C-OBz	0,33	H-C-OBz 69,38
62,44 CH ₂ OBz	-0,15	CH ₂ OBz 62,59
<u>22</u>		<u>23</u>

Figura 65

6.- En la correlación de las señales de los espectros de r.m.n.-¹³C del hexa-O-benzoil-D-glucitol (22) y del hexa-O-benzoil-D-galactitol (21) (Figura 66), observamos que existe mayor variación en C-2 (1,37 ppm), carbono involucrado en la variación conformacional, que en el C-4 (0,35 ppm), carbono donde existe inversión configuracional. Además la variación en la conformación de C-2, afecta directamente al C-4 por las interacciones 1,3.

δ (ppm)	(<u>22</u> - <u>21</u>)	δ (ppm)
62,64 CH ₂ OBz	-0,37	CH ₂ OBz 63,01
70,67 H-C-OBz	1,37	H-C-OBz 69,30
69,04 BzO-C-H	-0,10	BzO-C-H 69,14
69,49 H-C-OBz	0,35	BzO-C-H 69,14
69,55 H-C-OBz	0,25	H-C-OBz 69,30
62,44 CH ₂ OBz	-0,57	CH ₂ OBz 63,01
<u>22</u>		<u>21</u>

Figura 66

Del análisis de los espectros de r.m.n.- ^{13}C de los alditoles benzoilados podemos concluir:

- a) Los desplazamientos químicos de las señales de los compuestos benzoilados siempre aparecen a mayor campo que la de los compuestos libres correspondientes, este hecho se debe a la acumulación de grupos benzoílos, cada uno de los cuales origina efectos α , β , γ , δ ; por otra parte es interesante destacar que los desplazamientos químicos de los derivados perbenzoilados aparecen generalmente a menor campo que los de los derivados acetilados.
- b) Las variaciones configuracionales producen diferencias apreciables en el carbono afectado y menores en los carbonos vecinos. En el caso 3 las diferencias son simétricas ya que los compuestos comparados son simétricos, de igual conformación y la variación configuración está en el centro.
- c) Si se tienen cambios configuracionales y conformacionales, estos últimos introducen variaciones importantes a veces mayores que las ocasionadas por cambios configuracionales (caso 6). En este caso es fundamental realizar comparaciones entre compuestos, cuya conformación se establezca fehacientemente (r.m.n.- ^1H) para no incurrir en errores de adjudicación.

Si bien se puede considerar que los alditoles libres, sus acetatos y sus benzoatos, presentan la misma conformación en solución, esto en algunos casos no es válido como pudimos observar en el derivado del manitol. Este hecho es importante a tener en cuenta, cuando elegimos modelos.

III-b.2 Espectros de r.m.n.-¹³C de nitrilos benzoilados de monosacáridos.

Se asignaron los espectros de r.m.n.-¹³C de los siguientes nitrilos perbenzoilados de monosacáridos: 2(R,S),3-dibenzoíloxi-propiononitrilo (25) (A-76)*, tetra-O-benzoíl-D-arabinononitrilo (26) (A-77), tetra-O-benzoíl-D-lixononitrilo (57) (A-78), tetra-O-benzoíl-D-ribononitrilo (27) (A-79), tetra-O-benzoíl-D-xilononitrilo (28) (A-80), penta-O-benzoíl-D-galactononitrilo (29) (A-81), penta-O-benzoíl-D-glucononitrilo (30) (A-82), penta-O-benzoíl-D-manononitrilo (31) (A-83), tetra-O-benzoíl-6-desoxi-L-manononitrilo (32) (A-84), hexa-O-benzoíl-D-glicero-D-galacto-heptononitrilo (33) (A-85), hexa-O-benzoíl-D-glicero-D-gulo-heptononitrilo (34) (A-86) y hexa-O-benzoíl-D-glicero-L-mano-heptononitrilo (35) (A-87), todos ellos se presentaron en la Figura 19 (página 35). El tetra-O-benzoíl-D-lixononitrilo (57) se presenta en la Figura 67.

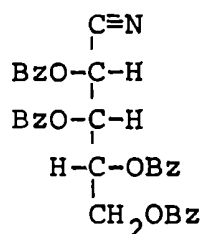


Figura 67

El desplazamiento químico del grupo nitrilo está de acuerdo con los datos de literatura^{70,72,150}. La asignación del grupo -CH₂OBz primario fue confirmado por el análisis del espectro acoplado del compuesto 30 (penta-O-benzoíl-D-glucononitrilo). Las asignaciones de tetra-O-benzoíl-D-ribononitrilo (27), hexa-O-benzoíl-D-glicero-D-galacto-heptononitrilo (33), hexa-O-benzoíl-D-glicero-D-gulo-heptononitrilo (34) y hexa-O-benzoíl-D-glicero-L-mano-heptononitrilo (35) se confirmaron por la técnica de APT. En todos los compuestos, el carbono del nitrilo, es fácilmente asignable ya que es el que aparece alrededor de 114 ppm. El grupo vecino al nitrilo, es el que aparece a mayor campo, como se pudo ver por el espectro acoplado del penta-O-benzoíl-D-glucononitrilo (30) y la correlación con los tetra

* Ver apéndice de espectros.

zoles benzoilados estructuralmente relacionados. Los otros carbonos fueron asignados por correlación con estructuras relacionadas tales como los alditos perbenzoilados. Esto es sólo posible con buena aproximación si ambos tipos de compuestos tienen la misma conformación.

Para ejemplificar cómo se realizaron las asignaciones veremos el caso del penta-O-benzoil-D-galactononitrilo (29) y el hexa-O-benzoil-D-galactitol (21) que se presentan en la misma conformación preferencial en solución, y que se indica en el diagrama de barras Figura 68

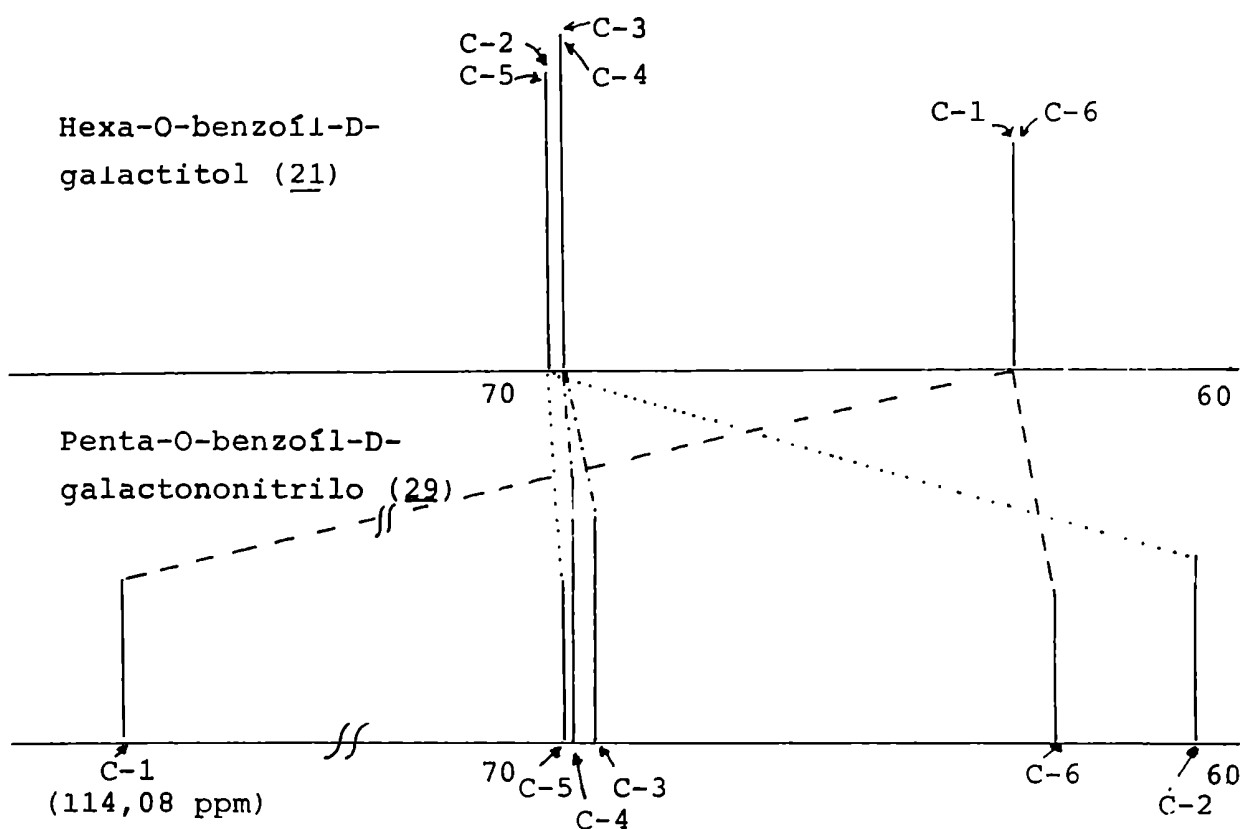


Figura 68

En la Tabla 35 se presentan las adjudicaciones de los espectros de r.m.n.- ^{13}C de los nitrilos perbenzoilados estudiados.

Tabla 35. Desplazamientos químicos (ppm) de las señales de los espectros de resonancia magnética nuclear de C-13 de algunos aldononitrilos benzoilados.

Compuestos	C=N	C-2	C-3	C-4	C-5	C-6	C-7	MHz
2(R,S),3-dibenzofloxi-popolonitrilo ^a (25)	114,45	59,88	62,31					25,20
tetra-O-benzofl-D-arabinonitrilo ^a (26)	114,20	60,59	69,20	69,20	62,18			25,20
tetra-O-benzofl-D-lixonitrilo ^a (57)	114,05	61,37	69,95	69,15	62,22			25,20
tetra-O-benzofl-D-ribonitrilo ^{a*} (27)	114,05	61,80	69,70	70,00	62,27			20,15
tetra-O-benzofl-D-xilonitrilo ^a (28)	114,15	59,83	68,66	69,00	62,22			25,20
penta-O-benzofl-D-galactonitrilo ^a (29)	114,08	60,68	68,75	68,93	69,11	62,50		15,08
penta-O-benzofl-D-gluconitrilo ^{b**} (30)	114,82	60,51	68,88	69,12	69,49	62,57		100,63
penta-O-benzofl-D-gluconitrilo ^a (30)	114,11	59,74	68,32	68,32	69,40	62,42		25,20
penta-O-benzofl-D-manonitrilo ^a (31)	114,07	62,01	68,98	69,08	69,26	62,33		15,08
tetra-O-benzofl-6-desoxi-L-manonitrilo ^a (32)	114,05	61,92	68,66	72,03	69,10	16,41		25,20
hexa-O-benzofl-D-glicero-D-galacto-heptonitrilo ^{a*} (33)								
hexa-O-benzofl-D-glicero-D-gulo-heptonitrilo ^{a*} (34)	114,03	60,69	68,27	68,78	68,85	69,44	62,39	75,52
hexa-O-benzofl-D-glicero-L-mano-heptonitrilo ^{a*} (35)	113,88	61,58	68,64	69,43	69,72	69,94	62,33	75,52
	113,90	62,27	68,66	68,96	69,00	69,18	63,03	75,52

^a Realizado en CDCl₃; ^b. Realizado en C₆D₆

* Las señales fueron confirmadas por técnica de APT.

** Las señales fueron asignadas por realización del espectro acoplado (J_{C-2,H-2} 150,97 Hz; J_{C-3,H-3} 138,31 Hz; J_{C-4,H-4} 149,59 Hz; J_{C-5,H-5} 137,44 Hz; J_{C-6,H-6} 144,27 Hz).

Las señales de los carbonos aromáticos aparecen entre 127,15-134,40 ppm y los carbonos carbonílicos entre 163,85-165,94 ppm.

En la Tabla 35, se informan los datos de los espectros de r.m.n. ^{13}C del penta-O-benzoil-D-glucononitrilo (30), realizados en CDCl_3 y en C_6D_6 , en este último solvente se observa que todas las señales aparecen a menores campos que en el CDCl_3 , hecho que también fue observado al analizar los espectros de r.m.n.- ^1H .

En literatura Furneaux⁷⁰ informó el espectro de r.m.n.- ^{13}C del penta-O-acetil-D-galactononitrilo, en solución de CDCl_3 , este autor presenta las siguientes adjudicaciones pero no discute como llegó a las mismas: C-1 : 114,1; C-2 : 67,4; C-3 : 67,2; C-4 : 67,2 ó 67,4; C-5 : 61,6 y C-6 : 59,5 ppm. Como la mayoría de nuestros espectros de r.m.n.- ^{13}C de los nitrilos perbenzoilados se realizaron en el mismo solvente (CDCl_3), esto permitió una comparación entre el penta-O-benzoil-D-galactononitrilo (29) y los datos informados por este autor⁷⁰ para el derivado acetilado. Las diferencias observadas con respecto a nuestras adjudicaciones son las siguientes:

- 1.- El carbono vecino al grupo nitrilo (C-2) en el compuesto 29, es el que aparece a mayores campos, (esto fue observado en el espectro acoplado del penta-O-benzoil-D-glucononitrilo (30), como así también por la técnica de APT en los compuestos 27, 33 a 35), Furneaux⁷⁰ asigna el carbono de menor desplazamiento químico al C-6, por lo cual este carbono está mal adjudicado.
- 2.- El error en la adjudicación del C-6, le origina un nuevo error en la adjudicación de C-2⁷⁰.
- 3.- El autor⁷⁰ indica claramente la adjudicación de los espectros de r.m.n.- ^{13}C de los otros compuestos provenientes de la reacción, pero no indica qué compuestos utilizó como modelo para la adjudicación del nitrilo.

Por estas razones estos datos de literatura no nos resultaron de utilidad para nuestras adjudicaciones.

Comparando los datos de los espectros de r.m.n.- ^{13}C de nitrilos perbenzoilados, presentados en la Tabla 35, podemos concluir que:

- 1.- En los compuestos que presentan una conformación zig-zag planar y extendida el C-2 aparece a $60,6 \pm 0,1$ ppm. Por ejemplo: tetra-O-benzoil-D-arabinonitrilo (26), penta-O-benzoil-D-galactonitrilo (29) y hexa-O-benzoil-D-glicero-D-galacto-heptonitrilo (33).
- 2.- En los compuestos con una rotación de 120° sobre la unión C-2 $\rightarrow$ C-3, el carbono C-2 resuena a un valor de $62,0 \pm 0,1$ ppm. Por ejemplo: tetra-O-benzoil-D-ribonitrilo (27), penta-O-benzoil-D-manonitrilo (31), tetra-O-benzoil-6-desoxi-L-manonitrilo (32) y hexa-O-benzoil-D-glicero-L-mano-heptonitrilo (35).
- 3.- El hexa-O-benzoil-D-glicero-D-gulo-heptonitrilo (34), muestra un giro $_2G^-$ pero el C-2 no aparece en el valor dado en el ítem anterior, dado que además de este giro se tiene un giro $_4G^+$, el cual influye directamente sobre el C-2.
- 4.- En los compuestos donde se encuentra una contribución estadística de varios rotámeros, con predominio similar de uno de ellos (una constante de acoplamiento similar) se observa un valor de aproximadamente $59,8 \pm 0,1$ ppm para el C-2. Por ejemplo: tetra-O-benzoil-D-xilonitrilo (28) y penta-O-benzoil-D-gluconitrilo (30).

Se realizaron correlaciones entre los alditos benzoilados y los nitrilos benzoilados estructuralmente relacionados, que se presentan en la Tabla 36.

Dicha correlación muestra que el cambio de un grupo $-CH_2OBz$ por $C\equiv N$ produce un corrimiento en ese carbono de 51-52 ppm a menores campos. En el resto de la cadena, el carbono más afectado es el carbono vecino (C-2). Se pueden plantear tres casos:

- a) Si los compuestos comparados (alditol y nitrilo) se encuentran en una conformación zig-zag planar y extendida, la diferencia sobre el C-2 es de $\sim 8,6$ ppm.
- b) Para pares de compuestos con rotaciones en el mismo sentido, por ejemplo: $_2G^-$ en la serie D (y $_2G^+$ en la serie L), y para compuestos con similares contribuciones rotaméricas, se

observan diferencias de 10-11 ppm en el carbono C-2.

- c) La correlación de pares de sustancias con diferente contribución rotamérica, muestran diferencias impredecibles, tal como puede observarse en la Tabla 36, en las diferencias entre el alditol y el nitrilo perbenzoilado correspondiente, para el caso de la configuración D-ribo, D-mano, L-mano.

Tabla 36. Diferencias entre los desplazamientos químicos de los espectros de r.m.n.-¹³C entre los alditoles y nitrilos perbenzoilados correspondientes.

Configuración	Ald. - Nit.	C-1	C-2	C-3	C-4	C-5	C-6
<i>Glicero</i>	<u>15</u> - <u>25</u>	-51,35	10,05	0,79			
<i>Arabino</i>	<u>18</u> - <u>26</u>	-51,25	8,66	0,30	0,66	0,34	
<i>Lixo</i>	<u>18</u> * - <u>57</u>	-51,53	8,49	-0,45	0,10	0,73	
<i>Ribo</i>	<u>19</u> - <u>27</u>	-51,45	8,63	0,73	0,43	0,33	
<i>Xilo</i>	<u>20</u> - <u>28</u>	-51,63	10,15	1,10	0,98	0,30	
<i>Galacto</i>	<u>21</u> - <u>29</u>	-51,07	8,62	0,39	0,21	0,19	0,51
<i>Glucos</i>	<u>22</u> - <u>30</u>	-51,47	10,93	0,72	1,17	0,15	0,02
<i>Mano</i>	<u>23</u> - <u>31</u>	-51,48	7,87	0,21	0,11	0,62	0,26
<i>6-desoxi-L-mano</i>	<u>24</u> - <u>32</u>	-51,65	8,01	0,41	-0,09	0,25	-0,53

* Recordemos que los valores del derivado benzoilado de arabinitol son los mismos que el del derivado benzoilado de lixitol (C-1 de 18 corresponde a C-5 del derivado del lixitol, C-2 de 18 corresponde a C-4 del derivado de lixitol y C-3 es el mismo para ambos compuestos.)

En la Tabla 37, se presentan las diferencias en los desplazamientos químicos de las señales de los espectros de r.m.n.-¹³C, entre algunos aldononitrilos perbenzoilados estudiados.

Las primeras diferencias que se presentan son entre el tetra-O-benzoil-6-desoxi-L-manononitrilo (32) y el penta-O-benzoil-D-manononitrilo (31), en este caso volvemos a apreciar el efecto de reempla

zar un hidrógeno en el carbono terminal por un grupo benzoíloxi, que genera una diferencia en ese carbono de 46 ppm, y una importante diferencia en el carbono γ . Un efecto similar, fue observado en el caso de la comparación del penta-O-benzoíl-6-desoxi-L-manitol (24) y el hexa-O-benzoíl-D-manitol (23).

La segunda comparación que se presenta es entre el tetra-O-benzoíl-D-ribononitrilo (27) y el tetra-O-benzoíl-D-arabinononitrilo (26), que presentan la variación configuracional en el C-2, originando una importante diferencia sobre este carbono (Δ 1,21 ppm) menores diferencias en los restantes carbonos.

La próxima comparación es entre el penta-O-benzoíl-D-glucononitrilo (30) y el penta-O-benzoíl-D-galactononitrilo (29), en este par de compuestos hay una inversión configuracional en C-4 y una variación conformacional en C-2, originando importantes diferencias en ambos carbonos, e inclusive más importantes donde se produce el cambio conformacional.

Finalmente se presenta, la comparación entre el penta-O-benzoíl-D-glucononitrilo (30) y el penta-O-benzoíl-D-manononitrilo (31), en este par de compuestos existe una inversión configuracional y variación conformacional sobre el mismo carbono: C-2, originando una gran variación sobre este carbono (Δ -2,27 ppm).

Tabla 37. Correlación entre los desplazamientos químicos de los espectros de r.m.n.- ^{13}C de algunos nitrilos benzoilados.

Δ Comp.	$\Delta\text{C-1}$	$\Delta\text{C-2}$	$\Delta\text{C-3}$	$\Delta\text{C-4}$	$\Delta\text{C-5}$	$\Delta\text{C-6}$
<u>32</u> - <u>31</u>	-0,02	0,09	0,32	2,95	-0,16	-45,92
<u>27</u> - <u>26</u>	-0,15	1,21	0,50	0,80	0,09	
<u>30</u> - <u>29</u>	0,03	-0,94	0,43	-0,61	0,29	-0,08
<u>30</u> - <u>31</u>	0,04	-2,27	0,66	0,76	0,14	0,09

Algunas predicciones de espectros de r.m.n.-¹³C.

A partir de los datos de alditos y nitrilos perbenzoilados, se puede calcular con cierta aproximación, los espectros de r.m.n.-¹³C de compuestos acíclicos más grandes, es decir que a partir de pentononitrilos y pentitos, se puede calcular un hexononitrilo o partir de hexononitrilos y hexitos podremos calcular los heptononitrilos. Estos cálculos los podemos realizar si conocemos la conformación de los compuestos cuyos desplazamientos químicos deseamos predecir o si suponemos que la conformación es similar a la de los compuestos modelo. Las desviaciones que se observan con los valores experimentales pueden, en general, ser explicadas como cambios conformacionales entre los compuestos utilizados como modelo y los valores del espectro predicho.

Aquí, mostraremos la predicción del penta-O-benzoil-D-galactononitrilo (29) a partir de los valores del hexa-O-benzoil-D-galactitol (21) al que le sumamos las diferencias entre el tetra-O-benzoil-D-arabinononitrilo (26) y el penta-O-benzoil-L-arabinitol (18). Además se determinaron las diferencias entre los valores calculados y los valores experimentales, obteniéndose diferencias que no exceden de 0,51 ppm. Estos datos se presentan en la Figura 69.

	<u>21</u>		<u>26 - 18</u>	<u>Predic.</u>		<u>29</u>	<u>Δ</u>
CH ₂ OBz	63,01	+	51,25	= 114,26	C≡N	114,08	0,14
H-C-OBz	69,30	+	-8,76	= 60,54	H-C-OBz	60,68	0,14
BzO-C-H	69,14	+	-0,30	= 68,84	BzO-C-H	68,75	0,09
BzO-C-H	69,14	+	-0,66	= 68,48	BzO-C-H	68,93	0,45
H-C-OBz	69,30			= 69,30	H-C-OBz	69,11	0,19
CH ₂ OBz	63,01			= 63,01	CH ₂ OBz	62,50	0,51

Figura 69

En este cálculo, las diferencias entre los valores calculados y experimentales son pequeñas (menor de 0,51 ppm), debido a que los modelos se encontraban en la misma conformación preferencial en solución que el compuesto que se pretendía calcular.

Nosotros proponemos otro método, para determinar el desplazamiento químico de los diferentes carbonos del penta-O-benzoil-D-galactononitrilo (29) que es el siguiente: considerar que los primeros carbonos del compuesto 29 tienen valores iguales a los carbonos C-1, C-2 y C-3 del tetra-O-benzoil-L-arabinononitrilo; mientras que los carbonos C-5 y C-6 del compuesto 29, corresponden a los carbonos C-4 y C-5 del penta-O-benzoil-D-lixitol. El C-4 del compuesto 29 lo calculamos como un promedio del valor del C-4 del pentononitrilo y del C-3 del pentitol. En la Figura 70, se presenta este método para predecir los valores de desplazamientos químicos del espectro de r.m.n.-¹³C del penta-O-benzoil-D-galactononitrilo (29).

	²⁶		¹⁸ *	Predic.		Exp.	Δ
C≡N	114,20			114,20	C≡N	114,08	0,12
H-C-OBz	60,59	CH ₂ OBz		60,59	H-C-OBz	60,68	0,09
BzO-C-H	69,20	BzO-C-H		69,20	BzO-C-H	68,75	0,45
BzO-C-H	69,20	BzO-C-H	69,50	69,35**	BzO-C-H	68,93	0,42
CH ₂ OBz		H-C-OBz	69,25	69,25	H-C-OBz	69,11	0,14
		CH ₂ OBz	62,95	62,95	CH ₂ OBz	62,50	0,45

** Promedio entre los valores de los compuestos de referencia
Figura 70

Con una metodología similar, calculamos por ambos métodos los desplazamientos químicos de r.m.n.-¹³C del penta-O-benzoil-D-glucosonitrilo (30) que se presentan en la Figura 71 a y 71 b.

Los cálculos para el penta-O-benzoil-D-manononitrilo se presentan en las Figura 72 a y 72 b.

Las mayores diferencias entre los valores predichos y los experimentales, en general coinciden con variaciones conformacionales entre los modelos y los compuestos que pretendemos calcular.

	<u>22</u>		<u>28 - 20</u>	<u>Predic.</u>		<u>30</u>	Δ
$\begin{array}{c} \text{CH}_2\text{OBz} \\ \\ \text{H}-\text{C}-\text{OBz} \\ \\ \text{BzO}-\text{C}-\text{H} \\ \\ \text{H}-\text{C}-\text{OBz} \\ \\ \text{H}-\text{C}-\text{OBz} \\ \\ \text{CH}_2\text{OBz} \end{array}$	62,64	+	51,63	= 114,27	$\begin{array}{c} \text{C}\equiv\text{N} \\ \\ \text{H}-\text{C}-\text{OBz} \\ \\ \text{BzO}-\text{C}-\text{H} \\ \\ \text{H}-\text{C}-\text{OBz} \\ \\ \text{H}-\text{C}-\text{OBz} \\ \\ \text{CH}_2\text{OBz} \end{array}$	114,11	0,16
	70,67	+	-10,15	= 60,52		59,74	0,78
	69,04	+	-1,10	= 68,94		68,32	0,62
	69,49	+	-0,98	= 69,51		68,32	0,62
	69,55			= 69,55		69,40	0,15
	62,44			= 62,44		62,42	0,02

Figura 71 a

	<u>28</u>		<u>18</u>	<u>Predic.</u>		<u>Exp.</u>	Δ
$\begin{array}{c} \text{C}\equiv\text{N} \\ \\ \text{H}-\text{C}-\text{OBz} \\ \\ \text{BzO}-\text{C}-\text{H} \\ \\ \text{H}-\text{C}-\text{OBz} \\ \\ \text{CH}_2\text{OBz} \end{array}$	114,15			114,15	$\begin{array}{c} \text{C}\equiv\text{N} \\ \\ \text{H}-\text{C}-\text{OBz} \\ \\ \text{BzO}-\text{C}-\text{H} \\ \\ \text{H}-\text{C}-\text{OBz} \\ \\ \text{CH}_2\text{OBz} \end{array}$	114,11	0,04
	59,83		$\begin{array}{c} \text{CH}_2\text{OBz} \\ \\ \text{BzO}-\text{C}-\text{H} \\ \\ \text{H}-\text{C}-\text{OBz} \\ \\ \text{H}-\text{C}-\text{OBz} \\ \\ \text{CH}_2\text{OBz} \end{array}$	59,83		59,74	0,09
	68,66			68,66		68,32	0,34
	69,00			69,25*		68,32	0,93
				69,86		69,40	0,46
				62,52		62,42	0,10

* Promedio entre los valores de los desplazamientos químicos de los compuestos modelo

Figura 71 b

	<u>23</u>		<u>57 - 18*</u>	<u>Predic.</u>		<u>31</u>	Δ
$\begin{array}{c} \text{CH}_2\text{OBz} \\ \\ \text{BzO}-\text{C}-\text{H} \\ \\ \text{BzO}-\text{C}-\text{H} \\ \\ \text{H}-\text{C}-\text{OBz} \\ \\ \text{H}-\text{C}-\text{OBz} \\ \\ \text{CH}_2\text{OBz} \end{array}$	62,59	+	51,53	= 114,12	$\begin{array}{c} \text{C}\equiv\text{N} \\ \\ \text{BzO}-\text{C}-\text{H} \\ \\ \text{BzO}-\text{C}-\text{H} \\ \\ \text{H}-\text{C}-\text{OBz} \\ \\ \text{H}-\text{C}-\text{OBz} \\ \\ \text{CH}_2\text{OBz} \end{array}$	114,07	0,05
	69,88	+	-8,46	= 61,42		62,01	0,61
	69,19	+	0,45	= 69,64		68,98	0,66
	69,19	+	-0,10	= 69,09		69,08	0,01
	69,88			= 69,88		69,26	0,62
	62,59			= 62,59		62,33	0,26

Figura 72 a

	<u>57</u>	<u>18</u>	<u>Predic.</u>		<u>Exp.</u>	Δ
$\begin{array}{c} \text{C}\equiv\text{N} \\ \\ \text{BzO}-\text{C}-\text{H} \\ \\ \text{BzO}-\text{C}-\text{H} \\ \\ \text{H}-\text{C}-\text{OBz} \\ \\ \text{CH}_2\text{OBz} \end{array}$	114,05		114,05	$\begin{array}{c} \text{C}\equiv\text{N} \\ \\ \text{BzO}-\text{C}-\text{H} \\ \\ \text{BzO}-\text{C}-\text{H} \\ \\ \text{H}-\text{C}-\text{OBz} \\ \\ \text{CH}_2\text{OBz} \end{array}$	114,07	0,02
	61,37	$\begin{array}{c} \text{CH}_2\text{OBz} \\ \\ \text{BzO}-\text{C}-\text{H} \\ \\ \text{H}-\text{C}-\text{OBz} \\ \\ \text{H}-\text{C}-\text{OBz} \\ \\ \text{CH}_2\text{OBz} \end{array}$	61,37		62,01	0,64
	69,95		69,95		68,98	0,97
	69,15		69,32*		69,08	0,24
			69,86		69,26	0,60
			62,52		62,33	0,19

* Promedio entre los valores de los desplazamientos químicos de los compuestos modelo

Figura 72 b

En la Figura 73, se presenta la predicción de los desplazamientos químicos de los distintos carbonos del hexa-O-benzoil-D-glicero-D-galacto-heptononitrilo (33) a partir de los valores del penta-O-benzoil-D-galactononitrilo (29) y del hexa-O-benzoil-D-manitol (23), como así también la diferencia entre los valores predichos y los datos experimentales.

Compuestos de referencia							
	<u>29</u>		<u>23</u>		predic.	exp.	Δ
$\begin{array}{c} \text{C}\equiv\text{N} \\ \\ \text{H}-\text{C}-\text{OBz} \\ \\ \text{BzO}-\text{C}-\text{H} \\ \\ \text{BzO}-\text{C}-\text{H} \\ \\ \text{H}-\text{C}-\text{OBz} \\ \\ \text{H}-\text{C}-\text{OBz} \\ \\ \text{CH}_2\text{OBz} \end{array}$	$\text{C}\equiv\text{N}$	114,08			$\text{C}\equiv\text{N}$	114,03	0,05
	C-2	60,68			C-2	60,69	0,01
	C-3	68,75			C-3	68,27	0,48
	C-4	68,93	C-3	69,19	C-4	69,06*	0,15
			C-4	69,19	C-5	68,85	0,34
			C-5	69,88	C-6	69,45	0,43
			C-6	62,59	C-7	62,39	0,20

33

* Promedio de valores entre los compuestos de referencia.

Figura 73

En esta predicción de este compuesto existe una buena concordancia, ya que los compuestos tomados como referencia y el compuesto 33 (hexa-O-benzoil-D-glicero-D-galacto-neptononitrilo) presentan la misma conformación preferencial en solución.

En la Figura 74, se presenta la predicción de los desplazamientos químicos de los distintos carbonos del hexa-O-benzoil-D-glicero-L-mano-heptononitrilo (35) a partir de los valores del penta-O-benzoil-D-manononitrilo (31) y el hexa-O-benzoil-D-galactitol (21), como así también las diferencias entre los valores predichos y los datos experimentales. Es interesante destacar que utilizamos los valores del compuesto 31, perteneciente a la serie D, mientras que en la Figura 74 observamos que necesitamos el compuesto de la serie L, pero los valores son exactamente los mismos.

Compuestos de referencia

	<u>31</u>	<u>21</u>		predic.	exp.	Δ
$\begin{array}{c} \text{C}\equiv\text{N} \\ \\ \text{H}-\text{C}-\text{OBz} \\ \\ \text{H}-\text{C}-\text{OBz} \\ \\ \text{BzO}-\text{C}-\text{H} \\ \\ \text{BzO}-\text{C}-\text{H} \\ \\ \text{H}-\text{C}-\text{OBz} \\ \\ \text{CH}_2\text{OBz} \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{C}\equiv\text{N} \\ \text{C-2} \\ \text{C-3} \\ \text{C-4} \end{array}$	$\begin{array}{c} 114,07 \\ 62,01 \\ 68,98 \\ 69,08 \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{C}\equiv\text{N} \\ \text{C-3} \\ \text{C-4} \\ \text{C-5} \\ \text{C-6} \end{array}$	$\begin{array}{c} 114,07 \\ 62,01 \\ 68,98 \\ 69,11^* \\ 69,14 \\ 69,30 \\ 63,01 \end{array}$	$\begin{array}{c} 113,90 \\ 62,27 \\ 68,66 \\ 68,96 \\ 69,00 \\ 69,18 \\ 63,03 \end{array}$	$\begin{array}{c} 0,17 \\ 0,26 \\ 0,32 \\ 0,15 \\ 0,14 \\ 0,12 \\ 0,02 \end{array}$
<u>35</u>						

* Promedio de valores entre los compuestos de referencia.

Figura 74

Como en el caso anterior, la diferencia entre los valores predichos y experimentales es buena, debido a que los compuestos tomados como referencia y el compuesto 35 presentan la misma conformación preferencial en solución.

En la Figura 75, presentamos la predicción del hepta-O-benzoíl-D-*glicero*-D-*gulo*-heptononitrilo (34) a partir de los valores del tetra-O-benzoíl-D-*lixo*nonitrilo (57) y del hexa-O-benzoíl-D-glucitol (22), como así también las diferencias entre los valores predichos y los valores experimentales. Como en el caso anterior, en esta predicción utilizamos los valores del compuesto 57 que pertenece a la serie D, pero en el gráfico aparece como perteneciente a la serie L, ya que los valores son los mismos y no afecta a la predicción.

Compuestos de referencia

	<u>57</u>	<u>22</u>		predic	exp.	Δ
C≡N	C≡N 114,05		C≡N	114,05	113,88	0,17
H-C-OBz	C-2 61,37		C-2	61,37	61,58	0,21
H-C-OBz	C-3 69,95		C-3	69,95	68,64	1,31
BzO-C-H	C-4 69,15	C-3 69,04	C-4	69,10*	69,43	0,33
H-C-OBz		C-4 69,49	C-5	69,49	69,72	0,23
H-C-OBz		C-5 69,55	C-6	69,55	69,94	0,29
CH ₂ OBz		C-6 62,44	C-7	62,44	62,33	0,11
<u>34</u>						

* Promedio de valores entre los compuestos de referencia.

Figura 75

III-b.3 Espectros de r.m.n.-¹³C de 5-(polibenzoíloxi-alquil)tetrazoles.

Se estudiaron los espectros de r.m.n.-¹³C de los siguientes tetrazoles benzoilados: 5[1(R,S),2-dibenzoíloxi-etil]tetrazol (36) (A-88)*, 5-(tetra-O-benzoíl-L-arabino-tetritol-1-il)tetrazol (37) (A-89), 5-(tetra-O-benzoíl-D-ribo-tetritol-1-il)tetrazol (38) (A-90), 5-(tetra-O-benzoíl-D-xilo-tetritol-1-il)tetrazol (58) (A-91), 5-(penta-O-benzoíl-D-galacto-pentitol-1-il)tetrazol (39) (A-92), 5-(penta-O-benzoíl-D-gluco-pentitol-1-il)tetrazol (40) (A-93), 5-(penta-O-benzoíl-D-mano-pentitol-1-il)tetrazol (41) (A-94) y 5-(1,2,3,4-tetrabenzoíloxi-L-mano-pent-1-il)tetrazol (42) (A-95), todos estos compuestos se presentaron en la Figura 31 (página 43). El 5-(tetra-O-benzoíl-D-xilo-tetritol-1-il)tetrazol (58) se presenta en la Figura 76.

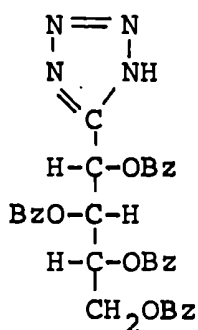


Figura 76

El carbono heterocíclico aparece en el valor esperado de acuerdo a los datos de literatura¹⁵¹, es decir entre 155-160 ppm; el carbono vecino al grupo tetrazólico (C-1, de la cadena) y el carbono primario son fácilmente asignados, mientras que los restantes carbonos se asignaron por correlación con los alditoles y nitrilos benzoilados correspondientes.

Como ejemplo para la asignación, se muestra la correlación en el diagrama de barras del tetra-O-benzoíl-6-desoxi-L-manononitrilo (32) y el 5-(1,2,3,4-tetrabenzoíloxi-L-mano-pent-1-il)tetrazol (42) en la Figura 77

* Ver apéndice de espectros.

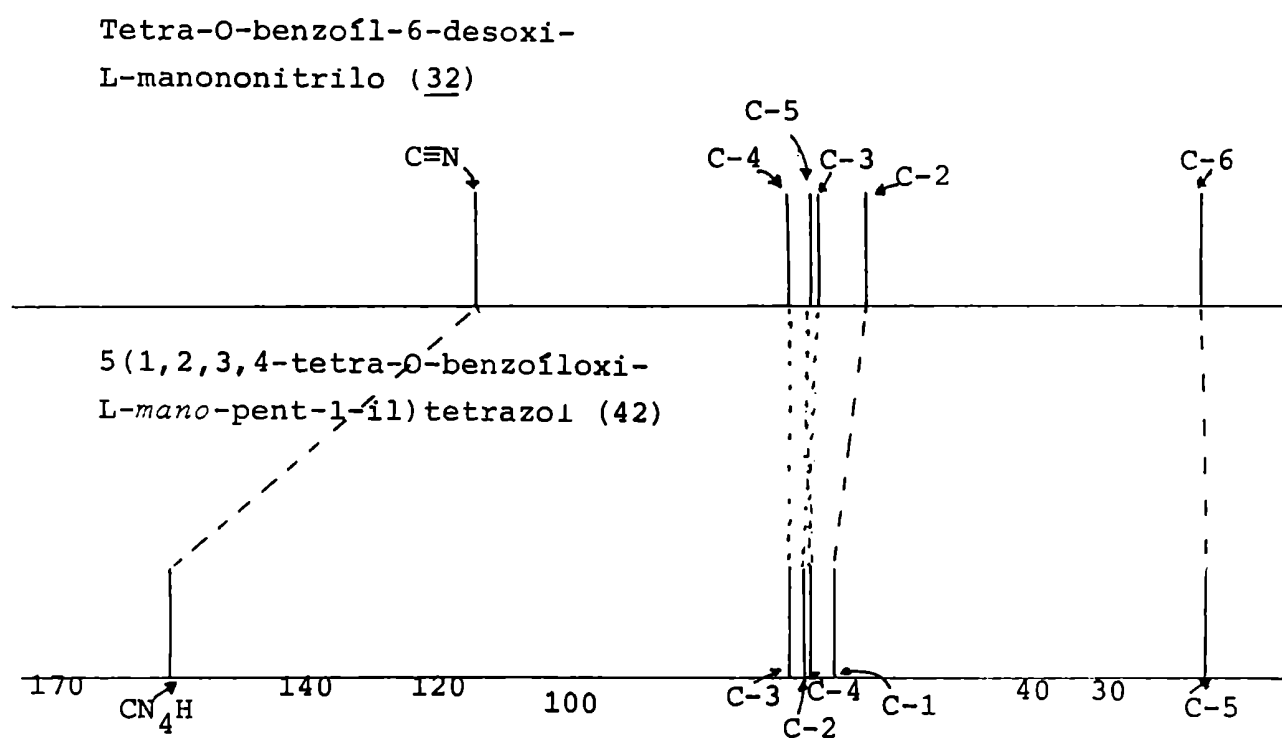


Figura 77

Las asignaciones de los desplazamientos químicos de los carbonos de estos compuestos se presentan en la Tabla 38.

Tabla 38. Desplazamientos químicos (ppm) de las señales de los espectros de resonancia magnética nuclear de C-13 de algunos 5-(polibenzofloxi-alkil)tetrazoles realizados a 25,20 MHz.

Compuesto	C-het.	C-1	C-2	C-3	C-4	C-5
5-[1(R,S),2-di-O-benzoíl-etil]tetrazol * (36)	156,07	65,74	64,15			
5-(tetra-O-benzoíl-D-arabino-tetritol-1-il)tetrazol * (37)	157,55	66,76	71,98	69,99	62,61	
5-(tetra-O-benzoíl-D-ribo-tetritol-1-il)tetrazol * (38)	155,24	66,95	71,22	69,86	62,73	
5-(tetra-O-benzoíl-D-xilo-tetritol-1-il)tetrazol * (58)	156,77	66,78	71,69	69,73	62,90	
5-(penta-O-benzoíl-D-galacto-pentitol-1-il)tetrazol * (39)	156,70	65,93	70,15	69,41	69,01	62,88
5-(penta-O-benzoíl-D-gluco-pentitol-1-il)tetrazol * (40)	155,93	66,08	70,30	69,40	69,40	62,50
5-(penta-O-benzoíl-D-mano-pentitol-1-il)tetrazol ** (41)	156,75	67,07	71,23	70,39	69,67	62,91
5-(1,2,3,4-tetra-benzofloxi-L-mano-pent-1-il)tetrazol * (42)	155,40	66,03	70,15	71,92	69,46	15,98

* Realizado en solución de CDCl₃. Las señales de los carbonos aromáticos aparecen entre 126,87-133,64 ppm y los carbonos carbonílicos aparecen entre 164,58-165,99 ppm

** Realizado en solución de C₅D₅N. Las señales de los carbonos aromáticos aparecen entre 124,55-136,62 ppm y los carbonos carbonílicos aparecen entre 165,23-165,91 ppm.

Para poder comparar los desplazamientos químicos entre alditos nitrilos y tetrazoles, recordamos la variación de la numeración en la cadena de este último compuesto, hecho que se presenta en la Figura 78.

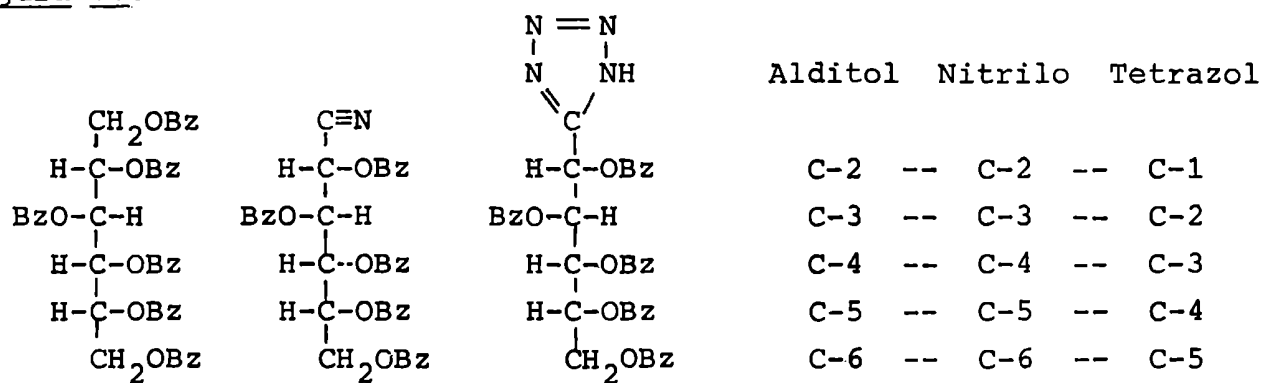


Figura 78

Se realizaron correlaciones entre los alditos benzoilados y los tetrazoles benzoilados estructuralmente relacionados, que se presentan en la Tabla 39

Tabla 39. Diferencias entre los desplazamientos químicos de los espectros de r.m.n.-¹³C entre los alditos y tetrazoles perbenzoilados correspondientes.

Configuración	Ald. - Tet.	C-1 - C-het.	C-2 - C-1	C-3 - C-2	C-4 - C-3	C-5 - C-4	C-6 - C-5
<i>Glicero</i>	<u>15</u> - <u>36</u>	-92,97	4,19	-1,05			
<i>Arabino</i>	<u>18</u> - <u>37</u>	-94,60	3,49	-2,48	-0,13	-0,09	
<i>Ribo</i>	<u>19</u> - <u>38</u>	-92,64	3,48	-0,79	0,57	-0,13	
<i>Xilo</i>	<u>20</u> - <u>58</u>	-94,25	3,20	-1,93	0,25	-0,38	
<i>Galacto</i>	<u>21</u> - <u>39</u>	-93,69	3,37	-1,01	-0,27	0,29	0,13
<i>Gluco</i>	<u>22</u> - <u>40</u>	-93,29	4,59	-1,26	0,09	0,15	-0,06
<i>Mano</i>	<u>23</u> - <u>41</u>	-94,16	1,81	-2,04	-1,20	0,21	-0,32
6-desoxi-L- <i>mano</i>	<u>24</u> - <u>42</u>	-93,00	3,90	-1,08	0,02	-0,11	-0,10

De la Tabla 39 podemos sacar las siguientes conclusiones;

- 1.- En los compuestos comparados el cambio del carbono primario del alditol por el sistema heterocíclico produce un corrimiento de ese carbono, de 93-95 ppm.
- 2.- El carbono vecino a la modificación, es el más afectado y presenta una diferencia de 3,0-4,6 ppm; excepto en el caso de los derivados con configuración *D-mano*, donde esa diferencia es de sólo 1,81 ppm. Este hecho puede ser explicado ya que el 5-(penta-O-benzoil-*D-mano*-pentitol-1-il)tetrazol (41) tiene muy baja solubilidad en el solvente en que fueron realizados los otros espectros (CDCl_3) y por lo tanto su espectro fue realizado en $\text{C}_5\text{D}_5\text{N}$, no permitiendo una buena correlación debida probablemente a efectos de solvente.
- 3.- El resto de la cadena se ve poco afectada, excepto en los casos donde aparece una modificación conformacional entre los compuestos comparados.

Al comparar los nitrilos y tetrazoles benzoilados estructuralmente relacionados, Tabla 40, observamos una situación similar a la encontrada en la comparación anterior (alditol - tetrazol):

- 1.- Una gran diferencia de desplazamiento entre el carbono del nitrilo y el carbono heterocíclico de aproximadamente 41-43 ppm.
- 2.- De los carbonos de la cadena, el más afectado es el vecino a la modificación, presentando una diferencia que oscila entre 4 y 7 ppm.
- 3.- Las diferencias de los restantes carbonos, en general, disminuyen a medida que nos alejamos de la modificación.

Tabla 40. Diferencias entre los desplazamientos químicos de los espectros de r.m.n.-¹³C entre los nitrilos y tetrazoles benzoilados correspondientes.

Configuración	Nit. - Tet.	C≡N - C-het.	C-2 - C-1	C-3 - C-2	C-4 - C-3	C-5 - C-4	C-6 - C-5
<i>Glicero</i>	<u>25</u> - <u>36</u>	-41,62	-5,86	-1,84			
<i>Arabino</i>	<u>26</u> - <u>37</u>	-43,35	-6,17	-2,78	-0,79	-0,43	
<i>Ribo</i>	<u>27</u> - <u>38</u>	-41,19	-5,15	-1,52	0,14	-0,46	
<i>Xilo</i>	<u>28</u> - <u>58</u>	-42,62	-6,95	-3,03	-0,73	-0,68	
<i>Galacto</i>	<u>29</u> - <u>39</u>	-42,62	-5,25	-1,40	-0,48	0,10	-0,38
<i>Gluco</i>	<u>30</u> - <u>40</u>	-41,82	-6,34	-1,98	-1,08	0	-0,08
<i>Mano</i>	<u>31</u> - <u>41</u>	-42,68	-5,06	-2,25	-1,31	-0,41	-0,58
6-desoxi-L-mano	<u>32</u> - <u>42</u>	-41,35	-4,11	-1,49	0,11	-0,36	0,43

En la Tabla 41, se presentan las diferencias en los desplazamientos químicos de las señales de los espectros de r.m.n.-¹³C, entre algunos tetrazoles perbenzoilados estudiados.

Tabla 41. Correlación entre los desplazamientos químicos de los espectros de r.m.n.-¹³C de algunos tetrazoles benzoilados.

Δ Comp.	Δ C-1	Δ C-2	Δ C-3	Δ C-4	Δ C-5
<u>42</u> - <u>41</u>	-1,04	-1,08	1,53	-0,21	-46,93
<u>38</u> - <u>58</u>	0,17	-0,47	0,13	-0,17	

En esta Tabla 41, sólo presentamos las diferencias de los carbonos de la cadena de algunos casos interesantes:

La primer diferencia que se presenta es entre el 5-(1,2,3,4-tetra-benzoíloxi-L-mano-pent-1-il)tetrazol (42) y el 5-(penta-O-benzoílo-D-mano-pentitol-1-il)tetrazol (41), donde se observa la diferencia de sustituir un hidrógeno en el carbono terminal por un grupo benzoíloxi, que genera una diferencia sobre ese carbono de 46,93 ppm, y una diferencia importante por efecto γ . .

La segunda diferencia que se presenta en la Tabla 41, es entre los carbonos de la cadena del 5-(tetra-O-benzoíl-D-*ribo*-tetritol-1-il)tetrazol (38) y del 5-(tetra-O-benzoíl-D-*xilo*-tetritol-1-il)tetrazol (58). En este caso se observa que la mayor diferencia (-0,47 ppm) es en el C-2, carbono donde se encuentra la inversión configuracional, las diferencias en los restantes carbonos son menores.

La adjudicación de los espectros de resonancia magnética nuclear de C-13 de alditos, nitrilos y tetrazoles benzoilados de monosacáridos, resulta de gran importancia ya que estos compuestos pueden ser utilizados como modelos para la adjudicación de los espectros de r.m.n.-¹³C de derivados estructuralmente relacionados de disacáridos.

Comparación de espectros de r.m.n.-¹³C entre derivados acíclicos benzoilados que presentan la misma configuración.

Para realizar la comparación de los espectros de r.m.n.-¹³C entre derivados acíclicos benzoilados de monosacáridos con la misma configuración, se utiliza el diagrama de barras de los mismos. Esta presentación permite visualizar cómo se modifican las señales cuando se pasa de un derivado a otro.

Para ejemplificar estas comparaciones presentamos en la Figura 79 el alditol, nitrilo y tetrazol con configuración glicero donde puede observarse:

- 1.- El carbono terminal (C-3) en alditol y nitrilo y (C-2) en tetrazol prácticamente no modifica su desplazamiento, este hecho se explica ya que es el carbono más alejado de la modificación.
- 2.- El C-1 del tri-O-benzoíl-glicerol (15), sufre un gran corrimiento hacia campos bajos en el C≡N del di-O-benzoíl-D,L-glicerononitrilo (25), y un corrimiento adicional cuando ese carbono pasa a formar parte del anillo heterocíclico del tetrazol.
- 3.- Una diferencia interesante de destacar es la del C-2, ya que cuando comparamos su desplazamiento en el alditol y el

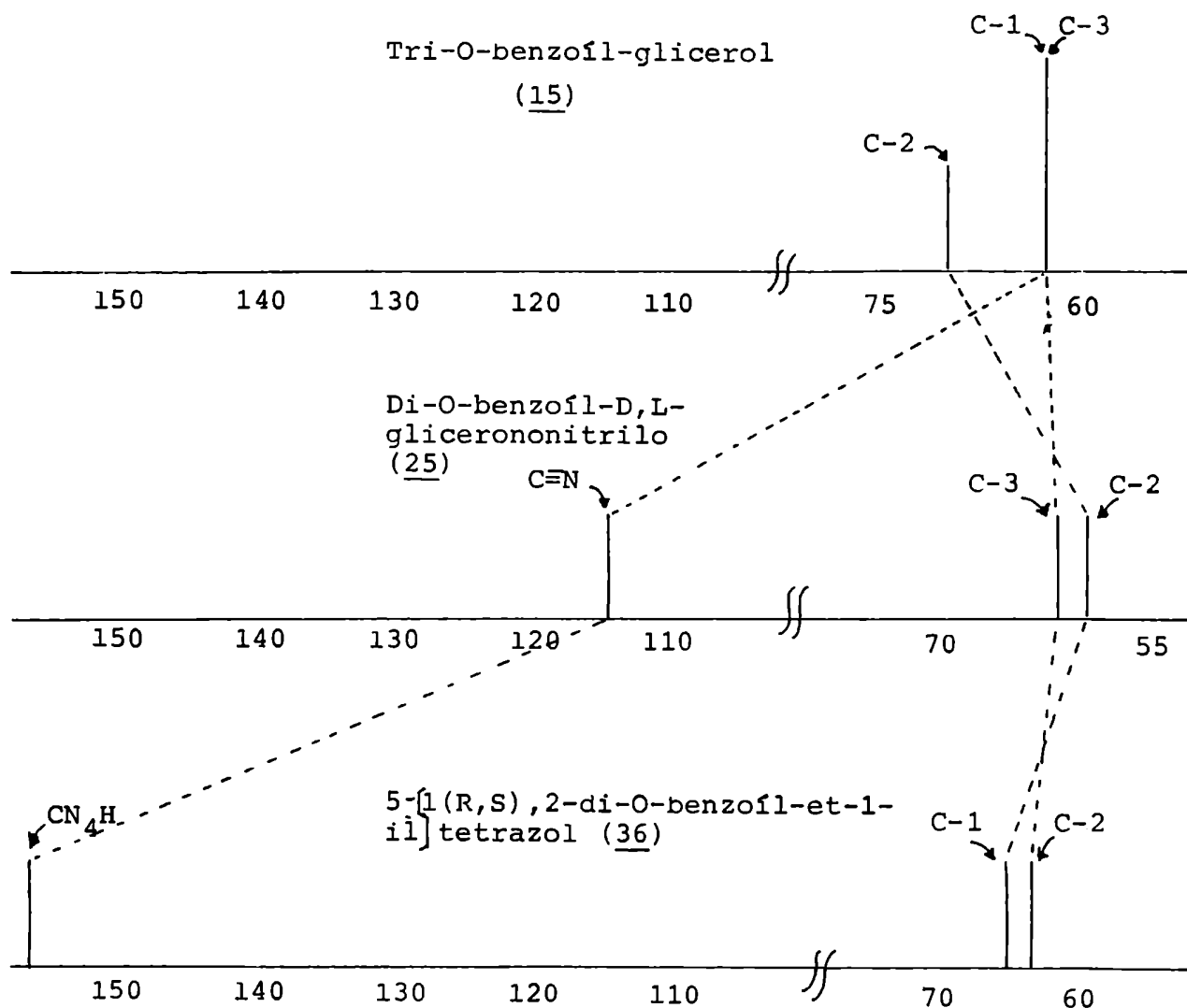


Figura 79

nitrilo, este carbono se desplaza hacia campos más altos, es decir un compartamiento opuesto al del carbono C-1. En la comparación del desplazamiento del C-2 del nitrilo, respectivamente C-1 del tetrazol, el corrimiento es hacia campos más bajos, es decir en el mismo sentido que el C≡N y C_{het}.

En la Figura 80, se presenta la correlación de los espectros de resonancia magnética nuclear de C-13 de penta-O-benzoíl-L-arabinitol (18), tetra-O-benzoíl-D-arabinonitrilo (26) y 5-(tetra-O-benzoíl-D-*arabino*-tetrítol-1-il)tetrazol (37), como ejemplo de derivados acíclicos benzoilados de una pentosa.

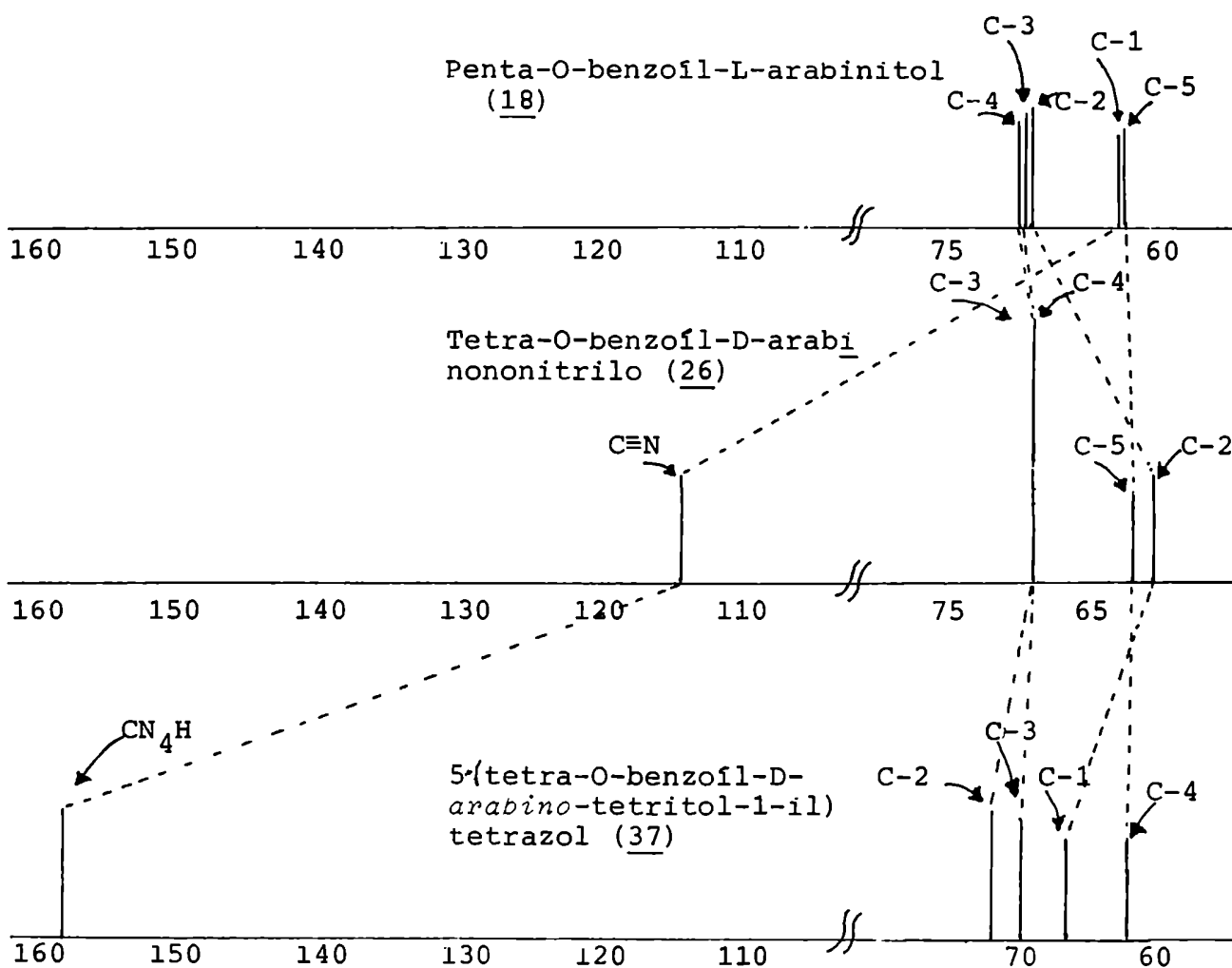


Figura 80

De la Figura 80 podemos observar que:

- 1.- Los carbonos C-4 y C-5 del alditol y nitrilo, y C-3 y C-4 del tetrazol no modifican mayormente su desplazamiento cuando se comparan los diferentes derivados acíclicos benzoilados, como en el caso anterior, debido a que se encuentran alejados de la modificación (CH_2OBz por $\text{C}\equiv\text{N}$ y $\text{C}\equiv\text{N}$ por CN_4H).
- 2.- El carbono C-1 del alditol se desplaza hacia campos bajos en el nitrilo ($\text{C}\equiv\text{N}$), y sufre otro desplazamiento cuando forma parte del anillo heterocíclico.
- 3.- Las variaciones observadas para el carbono vecino a la modificación en el caso de los derivados con configuración gli-cero vuelven a repetirse en este caso.
- 4.- El carbono C-3 del alditol y nitrilo y correspondientemente C-2 del tetrazol, sufre una variación similar al carbono vecino a la modificación pero de una magnitud mucho menor.

En la Figura 81, presentamos el diagrama de barras para derivados acíclicos benzoilados de configuración D-*gluco*, como ejemplo de derivados de una hexosa. En esta Figura se comparan el hexa-O-benzoíl-D-glucitol (22), el penta-O-benzoíl-D-glucononitrilo (30) y el 5-(penta-O-benzoíl-D-*gluco*-pentitol-1-il)tetrazol (37). Es interesante de destacar que para esta comparación utilizamos todos los espectros realizados en el mismo solvente, para evitar modificaciones que pudieran provenir de una influencia de solvente.

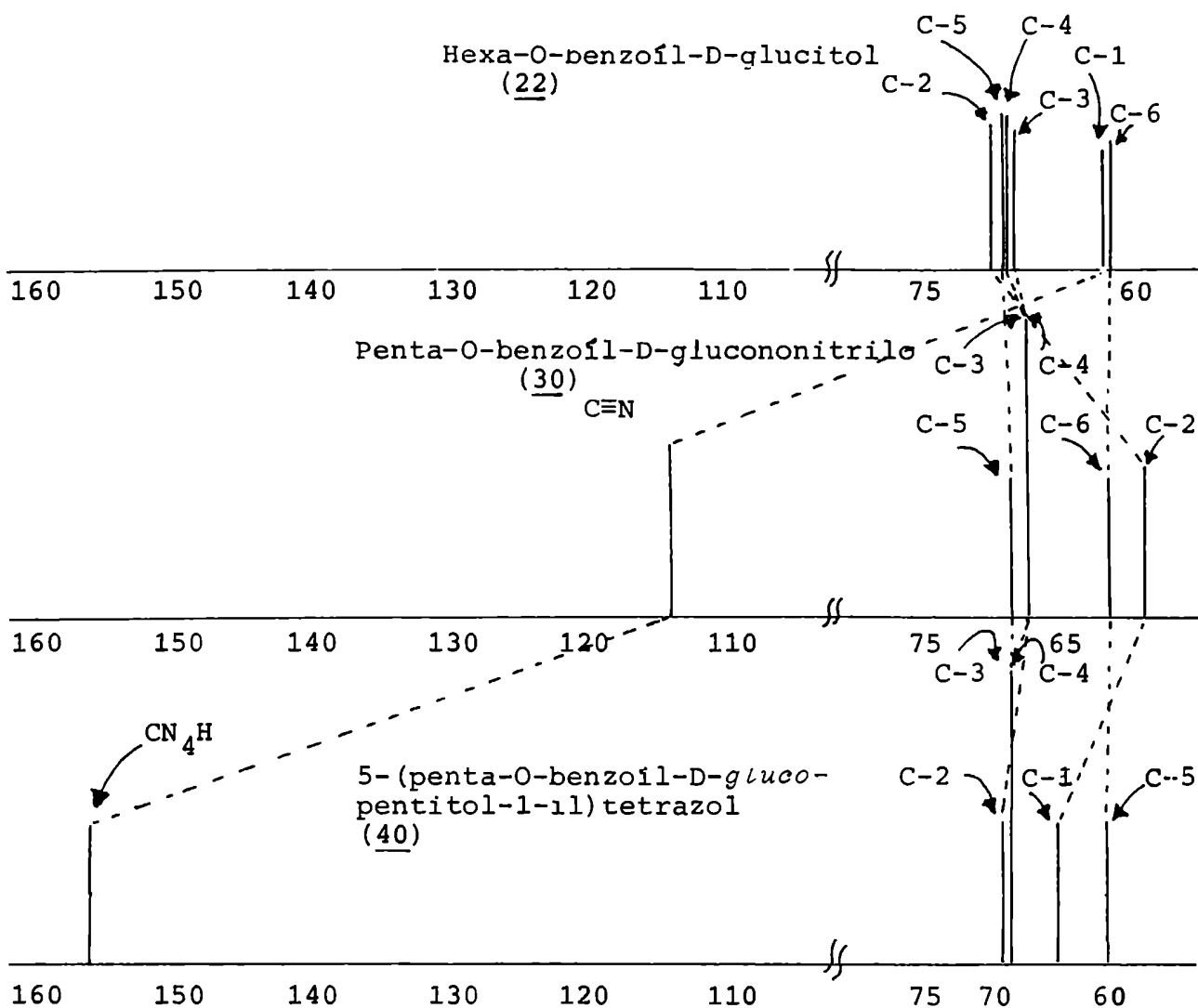


Figura 81

En esta Figura observamos, en general, una situación muy similar a los casos anteriores:

- 1.- Desplazamiento hacia campos bajos del carbono primario al pasar del alditol al nitrilo y de éste al tetrazol.
- 2.- Desplazamiento a campos altos del carbono vecino a la modificación, cuando se compara alditol y nitrilo; mientras que

un desplazamiento a campos bajos de ese carbono, cuando se pasa de nitrilo a tetrazol.

- 3.- Los carbonos C-3, C-4 y C-5 en alditol y nitrilo y correspondentemente C-2, C-3 y C-4 del tetrazol sufren pequeñas modificaciones.
- 4.- El carbono terminal prácticamente no modifica su desplazamiento en los tres derivados comparados.

Si bien aquí solamente presentamos tres ejemplos podemos afirmar que en todos los casos estudiados se presentan situaciones similares, hecho que nos permite arribar a estas conclusiones:

- a) El carbono C-1 del alditol (CH_2OBz) se desplaza hacia campos más bajos cuando se pasa al nitrilo ($\text{C}\equiv\text{N}$).
- b) Comparando el grupo $\text{C}\equiv\text{N}$ con respecto al grupo heterocíclico CN_4H , este último aparece a menores campos que el primero.
- c) El C-2 del alditol se presenta a mayores desplazamientos químicos que el C-2 del nitrilo (influencia del grupo vecino).
- d) El C-2 del nitrilo aparece a menores desplazamientos químicos que el C-1 del tetrazol.
- e) En el resto de los carbonos se observan pequeñas variaciones en sus desplazamientos químicos por el cambio de grupo en la cabeza de la molécula, siendo el menos afectado el carbono terminal (carbono más alejado de la modificación).

Estas conclusiones son generales, pero es importante recordar que sólo podemos hablar de una determinada magnitud (variación), para un grupo de sustancias y generalizar, si las mismas tienen la misma conformación, ya que las variaciones de este tipo originan modificaciones muy difíciles de predecir.

III-b.4 Espectros de r.m.n.- ^{13}C de aldobiononitrilos benzoilados.

La adjudicación de los espectros de r.m.n.- ^{13}C de octa-O-benzoil-celobiononitrilo (43), octa-O-benzoil-lactononitrilo (44) y octa-O-benzoil-maltononitrilo (45), cuyas estructuras se muestran en la Figura 40 (página 51), se realizó por comparación con compuestos modelos. Para esta comparación se tuvo en cuenta las variaciones existentes, por cambios conformacionales entre las sustancias utilizadas como referencias y los aldobiononitrilos aquí analizados.

Para la adjudicación del espectro de r.m.n.- ^{13}C del octa-O-benzoil-celobiononitrilo (43) se utilizaron los datos de los desplazamientos químicos de los diferentes carbonos de la penta-O-benzoil- β -D-glucopiranososa (2) y el penta-O-benzoil-D-glucononitrilo (30). En la Figura 82, se presenta la correlación de los desplazamientos químicos de los diferentes carbonos de los compuestos utilizados como referencia con los del octa-O-benzoil-celobiononitrilo (43), además de las diferencias de los desplazamientos químicos de los compuestos comparados.

La diferencia en la contribución rotamérica de la unión C-2 $\rightarrow$ C-3 en el compuesto 43 ($J_{2,3}$ 9,5 Hz) y el penta-O-benzoil-D-glucononitrilo (30) ($J_{2,3}$ 6,6 Hz) origina cambios importantes en el desplazamiento químico de los carbonos C-2 y C-3. Por otra parte la diferencia en el sustituyente en el C-4, el grupo β -glucosilo en el compuesto 43 y el grupo benzoilo en el compuesto de referencia 30, muestra una fuerte diferencia de 8,45 ppm. Diferencias similares ya la hemos observado en la adjudicación de las octa-O-benzoil-aldobiosas con respecto a los monosacáridos utilizados como referencia (penta-O-benzoil-aldosas).

La parte cíclica del compuesto 43 presenta una buena correlación con la penta-O-benzoil- β -D-glucopiranososa (2), teniendo en cuenta el cambio de sustituyente de C-1'; la porción acíclica en el octa-O-benzoil-celobiononitrilo (43) por el grupo benzoilo en la penta-O-benzoil- β -D-glucopiranososa (2). Esta variación en C-1' origina pequeñas variaciones en el carbono vecino C-2'.

Penta-O-benzóil-D-glucuronitrilo (30)		Octa-O-benzóil-celobionitrilo (43)		Penta-O-benzóil-β-D-glucopiranos (2)	
CDCl ₃ (25,20 MHz)		Δ CDCl ₃ (100,63 MHz)		Δ CDCl ₃ (100,63 MHz)	
C≡N	114,11	0,59	114,70	C≡N	
C-2	59,74	1,96	61,70	C-2	
C-3	68,32	0,86	69,18	C-3	
C-4	68,32	8,45	76,77	C-4	
C-5	69,40	0,20	69,60	C-5	
C-6	62,42	-0,43	61,99	C-6	
			C-1'	101,32	8,54
			C-2'	72,04	1,04
			C-3'	73,19	0,24
			C-4'	69,02	-0,26
			C-5'	72,92	-0,36
			C-6'	62,09	0,71
					92,78
					71,00
					72,95
					69,28
					73,28
					62,80

* Estos valores pueden ser invertidos.

Δ Diferencia entre el aldobionitrilo y el compuesto tomado como modelo.

Figura 82

Las asignaciones de los desplazamientos químicos de los carbonos del octa-O-benzóil-celobionitrilo (43) se presentan en la Tabla 43, junto con los otros aldobionitrilos estudiados.

Nuestra adjudicación para el espectro de r.m.n.-¹³C del octa-O-benzóil-celobionitrilo (43) es comparable con los datos informados por Szilágyi¹²⁰ para el octa-O-acetil-celobionitrilo realizado por técnicas bidimensionales, salvando las diferencias debidas a la variación del grupo acilo. En la Tabla 42 se presenta la adjudicación de este autor y nuestra adjudicación para el compuesto 43.

Tabla 42. Desplazamientos químicos (ppm) de las señales de los espectros de r.m.n.-¹³C del octa-O-acetil-celobionitrilo y octa-O-benzóil-celobionitrilo.

Carbono	Octa-O-acetil-celobionitrilo ¹²⁰ <i>a</i>	Octa-O-benzóil-celobionitrilo (43) <i>b</i>
C≡N		114,70
C-2	61,71	61,70
C-3	68,94	69,18
C-4	76,34	76,77
C-5	69,74	69,60
C-6	62,33	61,99
C-1'	101,55	101,32
C-2'	72,13	72,04
C-3'	73,41	73,19
C-4'	68,41	69,02
C-5'	72,55	72,92
C-6'	61,95	62,09

a Realizado en CD₃COCD₃.

b Realizado en CDCl₃.

Para la asignación del espectro de resonancia magnética nuclear de C-13 del octa-O-benzoíl-lactononitrilo (44) se utilizaron como modelos: el penta-O-benzoíl-D-glucononitrilo (30) y la parte no reductora de la octa-O-benzoíl- β -lactosa (9), ya que el compuesto 44 presenta el resto β -D-galactopiranosilo al igual que el compuesto 9. En la Figura 83 se presenta esta adjudicación, como así también las diferencias observadas en los compuestos de referencia respecto del desplazamiento químico de los diferentes carbonos del octa-O-benzoíl-lactononitrilo (44).

Del análisis de las diferencias de desplazamientos químicos presentadas en la Figura 83 podemos concluir:

- 1.- En la porción acíclica de la molécula se compararon los desplazamientos químicos de los diferentes carbonos con los del espectro del penta-O-benzoíl-D-glucononitrilo (30), realizado en el mismo solvente que el compuesto 44, que es en este caso C_6D_6 ; por lo tanto las diferencias existentes no son debidas a efectos de solvente. Estas diferencias se observan sobre el C-2, C-3 debida a una diferente contribución rotamérica entre los compuestos comparados. La gran diferencia sobre el C-4, es debida a una variación en el sustituyente (benzoíloxi en el compuesto 30 y alquiloxi en el compuesto 30), esta última diferencia origina diferencias en los carbonos vecinos (C-3 y C-5).
- 2.- La porción cíclica de la molécula se adjudicó en función de la parte no reductora de la octa-O-benzoíl- β -lactosa (9), pero estos dos espectros no fueron realizados en el mismo solvente, ya que el del aldobiononitrilo fue realizado en C_6D_6 mientras que el del compuesto 9, fue realizado en $CDCl_3$ y como habíamos observado anteriormente todos los desplazamientos químicos en este último solvente aparecen a mayor campo que en el C_6D_6 ; por esta razón podemos justificar las diferencias en esta parte de la molécula que son aproximadamente del mismo orden en todos los carbonos.

Los desplazamientos químicos adjudicados del octa-O-benzoíl-lactononitrilo (44) se presentan en la Tabla 43.

Penta-O-benzófl-D- glucononitrilo (30)		Octa-O-benzófl-lactononitrilo (44)		Octa-O-benzófl-β- lactosa (9)	
C ₆ D ₆	(100,63 MHz)	Δ	C ₆ D ₆ (15,08 MHz)	CDCl ₃	(100,63 MHz)
C≡N	114,82	0,78	 115,60		101,10 C-1'
C-2	60,51	1,74	 62,25		69,99 C-2'
C-3	68,88	0,98	 69,86		71,83 C-3'
C-4	69,12	6,48	 75,60		67,65 C-4'
C-5	69,49	0,78	 70,27		71,56 C-5'
C-6	62,57	0,35	 62,92		61,14 C-6'
			C-1' 101,84		
			C-2' 70,75		
			C-3' 72,37		
			C-4' 68,65		
			C-5' 72,03		
			C-6' 61,95		

Δ Diferencia entre el aldobiononitrilo y el compuesto tomado como modelo.

Figura 83

Para la asignación del octa-O-benzoíl-maltononitrilo (45), se usaron como compuestos de referencia: el penta-O-benzoíl-D-glucononitrilo (30) y la penta-O-benzoíl- α -D-glucopiranososa (1). La misma se presenta en la Figura 84, en la cual además se indican las diferencias entre los compuestos de referencia y el octa-O-benzoíl-maltononitrilo (45)

Respecto de las diferencias entre los monosacáridos tomados como modelo y el aldobiononitrilo podemos destacar:

- 1.- La parte acíclica fue comparada con el espectro del penta-O-benzoíl-D-glucononitrilo (30) realizado en C_6D_6 , ya que este solvente fue utilizado para realizar el espectro del octa-O-benzoíl-maltononitrilo (45), en esta comparación si bien ambos compuestos presentan aproximadamente la misma contribución rotamérica ($J_{2,3}$ en el compuesto 30 es de 6,6 Hz y $J_{2,3}$ en el compuesto 45 es de 6,8 Hz), el octa-O-benzoíl-maltononitrilo (45) presenta otro giro (${}_4G^+$), que influye sobre el desplazamiento químico de los carbonos de la molécula y hace que la comparación no sea totalmente válida.
- 2.- Para la parte cíclica del nitrilo se la comparó con la penta-O-benzoíl- α -D-glucopiranososa; a pesar de que el espectro de este último compuesto fue realizado en $CDCl_3$ las variaciones encontradas entre los desplazamientos químicos de los carbonos del modelo y el aldobiononitrilo 45 fueron pequeñas, excepto el carbono C-1 del monosacárido con respecto al C-1' del compuesto 45 donde existe una variación de sustituyente (benzoíloxi en el compuesto 1, alquiloxi en el compuesto 45), esta variación afecta también al carbono vecino (C-2'), pero en menor proporción.

Los desplazamientos químicos de las señales del octa-O-benzoíl-maltononitrilo (45) se presentan en la Tabla 43

Penta-O-benzofl-D- glucononitrilo (30)		Octa-O-benzofl-maltononitrilo (45)		Penta-O-benzofl-α-D- glucopiranososa (1)	
C ₆ D ₆	(25,20 MHz)	Δ	C ₆ D ₆ (100,63 MHz)		CDCl ₃ (100,63 MHz)
C≡N	114,82	-0,12	 114,70	C≡N	
C-2	60,51	 1,33	 61,84	C-2	
C-3	68,88	 2,10	 70,98	C-3	
C-4	69,12	 7,72	 76,84	C-4	
C-5	69,49	 2,64	 72,13	C-5	
C-6	62,57	-0,67	 61,90	C-6	
			C-1'	99,19	 90,14
			C-2'	71,93	 70,60
			C-3'	70,85	 70,57
			C-4'	69,95	 69,07
			C-5'	70,05	 70,57
			C-6'	62,99	 62,60

Δ Diferencia entre el aldobiononitrilo y el compuesto tomado como modelo.

Figura 84

Tabla 43. Desplazamientos químicos (ppm) de las señales de los espectros de resonancia magnética nuclear de C-13 de algunos aldobionitrilos benzoilados.

Compuesto	C≡N	C-2	C-3	C-4	C-5	C-6	C-1'	C-2'	C-3'	C-4'	C-5'	C-6'	Solv.	MHz
Octa-0-benzoíl-celobionitrilo (43) ^a	114,70	61,70	69,18	76,77	69,60	61,99	101,32	72,04	73,19	69,02	72,92	62,09	CDCl ₃	100,63
Octa-0-benzoíl-celobionitrilo (43) ^b	115,79	62,63	69,97	76,34	70,52	62,67	101,95	72,76	73,73	69,55	73,43	62,77	C ₆ D ₆	15,08
Octa-0-benzoíl-lactonitrilo (44) ^b	115,60	62,25	69,86	75,60	70,27	62,92	101,84	70,75	72,37	68,65	72,03	61,95	C ₆ D ₆	15,08
Octa-0-benzoíl-maltonitrilo (45) ^b	114,70	61,84	70,98	76,24	72,13	61,90	99,19	71,93	70,85	69,95	70,05	62,99	C ₆ D ₆	100,63

^a Los carbonos aromáticos aparecen entre 128,21 - 133,83 ppm; los carbonos carbonílicos aparecen entre 164,07 - 166,13 ppm.

^b Los carbonos aromáticos aparecen entre 126,52 - 133,73 ppm; los carbonos carbonílicos aparecen entre 164,20 - 166,05 ppm.

En la Tabla 43, se presentan las asignaciones de las señales de los espectros de resonancia magnética nuclear de C-13 de los aldobiononitrilos perbenzoilados estudiados. En el caso del octa-O-benzoílcelobionitrilo (43), se presentan los datos obtenidos de los espectros realizados en dos solventes distintos. Es interesante destacar que los desplazamientos químicos de los carbonos del azúcar, en el espectro realizado en C_6D_6 , aparecen en general a menores campos que los correspondientes del espectro realizado en $CDCl_3$. Por otra parte, se puede observar un corrimiento a mayores campos de las señales de los carbonos aromáticos. Estos dos hechos tienden a juntar los dos tipos de señales. Un efecto similar fue observado en los espectros de resonancia magnética nuclear protónica (página 58).

Los espectros de resonancia magnética nuclear de C-13 de estos compuestos se presentan en el apéndice de espectros: octa-O-benzoílcelobionitrilo (43) realizado en $CDCl_3$ (A-96)*, octa-O-benzoílcelobionitrilo (43) realizado en C_6D_6 (A-97), octa-O-benzoíllactonitrilo (44) (A-98) y octa-O-benzoílmaltonitrilo (45) (A-99).

Las asignaciones de los espectros de resonancia magnética nuclear de C-13 de los aldobiononitrilos perbenzoilados antes mencionados, permiten realizar una serie de comparaciones interesantes.

La primera comparación que presentamos es entre los desplazamientos químicos de los carbonos del octa-O-benzoílcelobionitrilo (43) y del octa-O-benzoíllactonitrilo (44), que se encuentra listada en la Tabla 44 a y Tabla 44 b para la parte acíclica y cíclica de la molécula respectivamente, de los espectros realizados en el mismo solvente (C_6D_6).

Tabla 44a. Diferencias entre los desplazamientos químicos (ppm) de los carbonos de la parte acíclica de las moléculas de los compuestos 43 y 44.

Δ	$C\equiv N$	C-2	C-3	C-4	C-5	C-6
<u>43</u> - <u>44</u>	0,19	0,38	0,11	0,74	0,25	-0,25

* Ver apéndice de espectros.

Tabla 44b. Diferencias entre los desplazamientos químicos (ppm) de los carbonos de la parte cíclica de las moléculas de los compuestos 43 y 44'

Δ	C-1'	C-2'	C-3'	C-4'	C-5'	C-6'
<u>43</u> - <u>44</u>	0,11	2,01	1,36	1,00	1,40	0,82

De la Tabla 44a, podemos concluir, que la correlación de la parte acíclica de los compuestos 43 y 44, presenta pocas diferencias, hecho que puede justificarse ya que ambos compuestos presentan en esta parte de la molécula, la misma configuración y la misma conformación (Ver II-b.4, página 61). La mayor diferencia se observa sobre el C-4 (Δ 0,74 ppm); mientras que la diferencia de -0,25 en el C-6 se atribuye a un cambio conformacional.

El análisis de la Tabla 44b, muestra diferencias atribuibles al cambio configuracional (inversión en C-4') y cambios por deformación de la conformación $^4C_1$ en el derivado de lactosa. La inversión de la configuración de C-4' origina grandes diferencias en C-2' y menores diferencias en el carbono extracíclico (C-6').

Otra comparación interesante es entre los desplazamientos químicos de los carbonos del octa-O-benzoíl-celobionitrilo (43) y del octa-O-benzoíl-maltonitrilo (45). Las diferencias fueron obtenidas de los datos de los espectros realizados en el mismo solvente (C_6D_6) y se presentan en las Tablas 45a y 45b para las diferencias de la parte acíclica y la parte cíclica de las moléculas respectivamente.

Tabla 45a. Diferencias entre los desplazamientos químicos (ppm) de los carbonos de la parte acíclica de las moléculas de los compuestos 43 y 45.

Δ	C $\equiv$ N	C-2	C-3	C-4	C-5	C-6
<u>43</u> - <u>45</u>	1,09	0,79	-1,01	0,10	-1,61	0,77

Tabla 45b. Diferencias entre los desplazamientos químicos (ppm) de los carbonos de la parte cíclica de las moléculas de los compuestos 43 y 45.

Δ	C-1'	C-2'	C-3'	C-4'	C-5'	C-6'
<u>43</u> - <u>45</u>	2,76	0,83	2,88	-0,40	3,38	0,22

De la Tabla 45a podemos observar importantes diferencias, debidas a las diferencias conformacionales de esta parte de la molécula entre ambos compuestos. En el caso del octa-O-benzoíl-maltononitrilo (45), la porción acíclica presenta dos rotaciones: ${}_2G^-$ y ${}_4G^+$, mientras que la porción acíclica del octa-O-benzoíl-celobiononitrilo (43) sólo presenta un giro ${}_2G^-$ con diferente contribución rotamérica que en el caso anterior, como fue discutido en el Capítulo II (página 62).

Para la parte acíclica de las moléculas de los compuestos 43 y 45 (Tabla 45 b), el cambio de la unión glicosídica (α por β), origina importantes diferencias en C-1', además de grandes diferencias en C-3' y C-5' por interacciones 1,3 diaxiales.

Una comparación que resulta interesante, es entre los desplazamientos químicos de los espectros de r.m.n.- ^{13}C de la porción acíclica del octa-O-benzoíl-lactononitrilo (44) y del octa-O-benzoíl-melibiononitrilo⁷⁹. El compuesto 44, presenta un resto β -D-galactopiranosilo mientras que el octa-O-benzoíl-melibiononitrilo presenta un resto α -D-galactopiranosilo, luego observaremos una situación similar a la presentada en la Tabla 45b, donde se comparaba el derivado de celobiosa (resto β -D-glucopiranosilo) con el derivado de maltosa (resto α -D-glucopiranosilo). En la Tabla 46 se presentan los desplazamientos químicos de los carbonos de la parte cíclica del octa-O-benzoíl-lactononitrilo (44) y los datos de Zuazo⁷⁹ para el octa-O-benzoíl-melibiononitrilo.

Tabla 46. Desplazamientos químicos (ppm) de las señales de la porción cíclica de los espectros de resonancia magnética nuclear de C-13 del octa-O-benzoíl-lactononitrilo (44) y del octa-O-benzoíl-melibiononitrilo.

Compuesto	C-1'	C-2'	C-3'	C-4'	C-5'	C-6'
Octa-O-benzoíl-lactono- nitrilo (44) ^a	101,84	70,75	72,37	68,65	72,03	61,95
Octa-O-benzoíl-melibio- nitrilo ^b	97,20	67,85	68,94	68,94	69,73	62,28

^a Realizado en C₆D₆ a 15,08 MHz.

^b Realizado en CDCl₃ a 20,15 MHz.

Como podemos observar en la Tabla 46, si bien los espectros estan realizados en diferentes solventes y equipos, la variación de la unión glicosídica origina variaciones en los carbonos C-3' y C-5'.

III-b.5 Espectros de r.m.n.-¹³C de octa-O-benzóil-hexopiranosil-pentitoles.

Se realizó la adjudicación de los espectros de r.m.n.-¹³C del octa-O-benzóil-3-O-β-D-glucopiranosil-D-arabinitol (46), octa-O-benzóil-3-O-β-D-galactopiranosil-D-arabinitol (47) y octa-O-benzóil-3-O-α-D-glucopiranosil-D-arabinitol, cuyas estructuras se muestran en la Figura 49 (página 65), dicha adjudicación se llevó a cabo en función de compuestos modelos que se utilizaron como referencia.

Para la adjudicación del octa-O-benzóil-3-O-β-D-glucopiranosil-D-arabinitol, se utilizaron como compuestos de referencia los datos de los desplazamientos químicos de los carbonos del penta-O-benzóil-L-arabinitol (18) para la parte acíclica de la molécula y los datos del espectro de r.m.n.-¹³C de la porción no reductora de la octa-O-benzóil-β-celobiosa (8) para la parte acíclica del compuesto 46. Es interesante destacar que todos los espectros, es decir el hexosil-pentitol como los compuestos de referencia fueron realizados en el mismo solvente y por lo tanto las diferencias que puedan observarse son debidas a variaciones de sustituyentes y no a efectos de solvente.

En la Figura 85 se presenta la adjudicación del octa-O-benzóil-3-O-β-D-glucopiranosil-D-arabinitol a partir de los compuestos utilizados como modelo, como así también las diferencias entre los desplazamientos químicos de los carbonos del hexosil-pentitol perbenzoilado y los compuestos de referencia.

Del análisis de las diferencias de desplazamientos químicos, presentadas en la Figura 85, podemos destacar:

- 1.- En la porción acíclica se presenta una importante diferencia en el C-3, debida al cambio de sustituyente (benzóiloxi en el compuesto 18 por alquiloxi en el compuesto 46). Esta variación de sustituyente origina variaciones en los carbonos vecinos (C-2 y C-4).
 - 2.- La porción cíclica de los compuestos comparados presenta una muy buena concordancia con diferencias menores de 0,20 ppm.
- . - - - - -

Penta-O-benzoyl-L-arabinitol (18)		Octa-O-benzoyl-3-O-β-D-glucopyranosil-D-arabinitol (46)		Octa-O-benzoyl-β-celobiosa (8)	
CDCl ₃	(25,20 MHz)	CDCl ₃	(75,03 MHz)	CDCl ₃	(100,63 MHz)
	Δ		Δ		
C-1	62,95	0,45	63,40	C-1	
C-2	69,25	1,04	70,29	C-2	
C-3	69,50	6,54	76,04	C-3	
C-4	69,86	0,43	70,29	C-4	
C-5	62,52	-0,13	62,39	C-5	
				C-1'	101,03
				C-2'	72,02
				C-3'	72,92
				C-4'	69,60
				C-5'	72,55
				C-6'	62,78

Δ Diferencia entre el hexosil-pentitol y el compuesto tomado como modelo.

Figura 85

Para la adjudicación del octa-O-benzoíl-3-O- β -D-galactopiranosil-D-arabinitol (47) se utilizaron como modelos los desplazamientos químicos de los carbonos del espectro del penta-O-benzoíl-L-arabinitol (18) para asignar la parte acíclica y los de la parte no reductora de la octa-O-benzoíl- β -lactosa (9) para asignar la porción cíclica de la molécula. Todos los espectros están realizados en el mismo solvente, CDCl_3 , y dicha asignación se presenta en la Figura 86, al igual que las diferencias entre los desplazamientos químicos de los carbonos del compuestos 47 y los compuestos utilizados como modelos.

El análisis de las diferencias es similar al caso anterior, es decir una diferencia de 6,25 ppm en el carbono C-3, debida al cambio de sustituyente (benzoíloxi en el pentitol (18) por alquiloxi en el hexosil-pentitol); diferencias en los carbonos vecinos (C-2 y C-4). Las diferencias en la parte cíclica son pequeñas y la mayor diferencia en el C-6' es debida a presencia de diferentes rotámeros en los compuestos comparados.

La asignación del octa-O-benzoíl-3-O- α -D-glucopiranosil-D-arabinitol (48), se realizó por comparación con compuestos modelos: penta-O-benzoíl-L-arabinitol (18) para la adjudicación de la porción acíclica del compuesto 48 y octa-O-benzoíl- β -maltosa (10) para la asignación de la parte cíclica de la molécula de 48 y se presenta en la Figura 87, al igual que las diferencias entre el octa-O-benzoíl-3-O- α -glucopiranosil-D-arabinitol (48) y los compuestos de referencia. Las diferencia en este caso, son similares a los casos anteriores es decir una importante variación de 6,89 ppm en el carbono C-3 por variación de sustituyente (benzoíloxi en el compuesto 18 por alquiloxi en el compuesto 48), variaciones en los carbonos vecinos (C-2 y C-4) de menor magnitud; mientras que la parte reductora presenta pequeñas variaciones.

Los desplazamientos químicos de los octa-O-benzoíl-3-O-hexosil-D-pentitoles se presentan en la Tabla 47.

Penta-O-benzofl-L- arabinitol (18)		Octa-O-benzofl-3-O-β-D-galacto- piranosil-D-arabinitol (47)		Octa-O-benzofl-β- lactosa (9)	
CDCl ₃	(25,20 MHz)	CDCl ₃	(75,03 MHz)	CDCl ₃	(100,63 MHz)
	Δ				Δ
C-1	62,95	0,51	63,46	C-1	
C-2	69,25	1,07	70,32	C-2	
C-3	69,50	6,25	75,75	C-3	
C-4	69,86	0,55	70,41	C-4	
C-5	62,52	-0,12	62,40	C-5	
				C-1'	101,18
					0,08
				C-2'	69,91
					-0,08
				C-3'	71,76
					-0,07
				C-4'	67,89
					0,24
				C-5'	71,63
					0,07
				C-6'	61,83
					0,69
					101,10
					69,99
					71,83
					67,65
					71,56
					61,14
					C-1'
					C-2'
					C-3'
					C-4'
					C-5'
					C-6'

Δ Diferencia entre el octa-O-benzoil-3-O- β -D-galactopiranosil-D-arabinitol y el compuesto tomado como modelo.

Figura 86

Penta-O-benzóil-L-arabinitol (18) CDCl ₃ (25,20 MHz)		Octa-O-benzóil-3-O-α-D-glucopiranosil-D-arabinitol (48) CDCl ₃ (75,03 MHz)		Octa-O-benzóil-β-maltosa (10) CDCl ₃ (100,63 MHz)	
		Δ		Δ	
C-1	62,95	-0,15	 62,80	C-1	C-1'
C-2	69,25	 1,38	 70,63	C-2	C-2'
C-3	69,50	 6,89	 76,39	C-3	C-3'
C-4	69,86	 0,77	 70,63	C-4	C-4'
C-5	62,52	-0,11	 62,41	C-5	C-5'
			C-1'	96,58	 0,12
			C-2'	71,16	 0,08
			C-3'	69,37	-0,65
			C-4'	68,96	-0,28
			C-5'	68,96	-0,33
			C-6'	62,61	 0,04
					96,46
					71,08
					70,02
					69,24
					69,29
					62,57

Δ Diferencia entre el hexosil-pentitol perbenzoilado y el compuesto tomado como modelo.

Figura 87

Tabla 47. Desplazamientos químicos (ppm) de las señales de los espectros de resonancia magnética nuclear de C-13 de algunos hexosil-pentitoles perbenzoilados, realizados en solución de CDCl₃ a 75,52 MHz.

Compuesto	C-1	C-2	C-3	C-4	C-5	C-1'	C-2'	C-3'	C-4'	C-5'	C-6'
Octa-0-benzoíl-3-0-β-D-glucopiranosil-D-arabinitol (46)	63,40	70,29	76,04	70,29	62,39	101,09	71,96	72,74	69,44	72,65	62,76
Octa-0-benzoíl-3-0-β-D-galactopiranosil-D-arabinitol (47)	63,46	70,32	75,75	70,41	62,40	101,18	69,91	71,76	67,89	71,63	61,83
Octa-0-benzoíl-3-0-α-D-glucopiranosil-D-arabinitol (48)	62,80	70,63	76,39	70,63	62,41	96,58	71,16	69,37	68,96	68,96	62,61

Los carbonos aromáticos aparecen entre 128,22 - 133,58 ppm

Los carbonos carbonílicos aparecen entre 164,93 - 165,96 ppm.

Los espectros de resonancia magnética nuclear de C-13 del octa-benzoíl-3-O- β -D-glucopiranosil-D-arabinitol (46) (A-100)*, octa-O-benzoíl-3-O- β -D-galactopiranosil-D-arabinitol (47) (A-101) y del octa-O-benzoíl-3-O- α -D-glucopiranosil-D-arabinitol (48) (A-102) se presentan en el apéndice de espectros.

En la Tabla 48a se presentan las diferencias entre los desplazamientos químicos de los carbonos de la porción acíclica de los hexosil-pentitales (46 - 47) y (46 - 48). Estas diferencias son pequeñas (menores de 0,60 ppm) e indican que no existen variaciones conformacionales entre estos compuestos.

Tabla 48a. Diferencias entre los desplazamientos químicos (ppm) de los carbonos de la parte acíclica entre los perbenzoíl-3-O-hexosil-D-arabinitales.

Δ	$\Delta C-1$	$\Delta C-2$	$\Delta C-3$	$\Delta C-4$	$\Delta C-5$
<u>46</u> - <u>47</u>	-0,06	-0,03	0,29	-0,12	0,01
<u>46</u> - <u>48</u>	0,60	-0,34	0,35	0,34	-0,02

En la Tabla 48b se presentan las diferencias entre los desplazamientos químicos de los carbonos de la porción cíclica de estos compuestos. Es de remarcar:

- 1.- Entre las diferencias de los compuestos 46 y 47 se observa la variación sobre el carbono C-4', debido a la inversión de ese carbono (glucopiranosilo por galactopiranosilo), y esto genera variaciones en C-2' y menores en el carbono extracíclico C-6'.
- 2.- Entre las diferencias de los compuestos 46 y 48 observamos la variación anomérica (α por β), que origina importantes diferencias en C-1', C-3' y C-5', estas dos últimas debidas a diferentes interacciones 1,3 diaxiales entre los compuestos comparados. Una situación similar se analiza en el caso de derivados benzoilados de monosacáridos (página 81).

* Ver apéndice de espectros.

Tabla 48b. Diferencias entre los desplazamientos químicos (ppm) de los carbonos de la parte cíclica de las moléculas de los octa-O-benzoíl-3-O-hexosil-D-arabinitoles.

Δ	$\Delta C-1'$	$\Delta C-2'$	$\Delta C-3'$	$\Delta C-4'$	$\Delta C-5'$	$\Delta C-6'$
<u>46</u> - <u>47</u>	-0,09	2,05	0,98	1,55	1,02	0,93
<u>46</u> - <u>48</u>	4,51	0,80	3,37	0,48	3,69	0,15

III-c Espectros de r.m.n.-¹³C de 5-(polihidroxí-alquil)tetrazoles.

Se asignaron los espectros de r.m.n.-¹³C de los siguientes 5-(polihidroxí-alquil)tetrazoles: 5-[1(R,S),2-dihidroxí-etil]tetrazol (49) (A-103)*, 5-(L-arabino-tetritol-1-il)tetrazol (59) (A-104), 5-(D-ribo-tetritol-1-il)tetrazol (50) (A-105), 5-(D-xilo-tetritol-1-il)tetrazol (60) (A-106), 5-(D-galacto-pentitol-1-il)tetrazol (51) (A-107), 5-(D-gluco-pentitol-1-il)tetrazol (52) (A-108) y 5-(D-mano-pentitol-1-il)tetrazol (61) (A-109), algunas de las estructuras de estos compuestos se presentan en la Figura 51 (página 70) y el resto de los compuestos se presentan en la Figura 88.

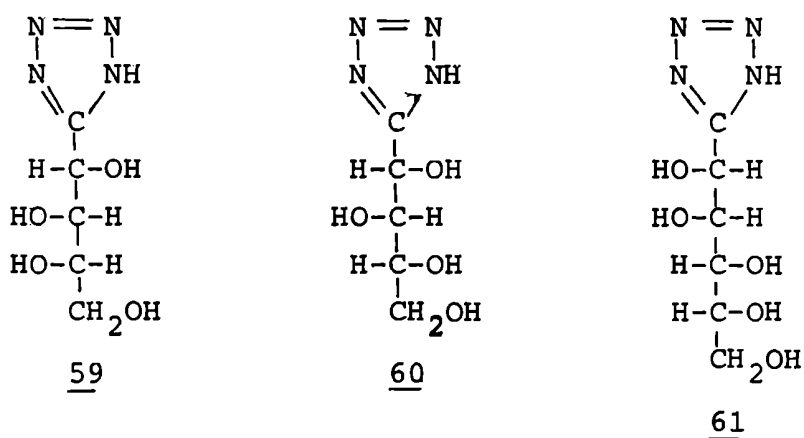


Figura 88.

La asignación del carbono terminal, como así también el carbono C-1 se basaron en los datos del espectro acoplado del compuesto 52 (5-[D-gluco-pentitol-1-il]tetrazol). Para la adjudicación de los restantes carbonos, tomamos como compuestos de referencia los desplazamientos químicos de los alditoles libres¹¹² y los tetrazoles benzoilados de la misma configuración.

Teniendo en cuenta el análisis conformacional de estos compuestos (Ver Capítulo II-c, página 70), podemos observar que su conformación preferencial en solución es similar a la de los derivados acetilados y benzoilados y podemos suponer que esto se debe dar en los otros casos en los cuales no disponemos del espectro de r.m.n.-¹H.

* Ver apéndice de espectros.

En la Figura 89, se presenta como ejemplo la asignación del 5-(D-*gluco*-pentitol-1-il)tetrazol (52) y la correlación de los desplazamientos químicos de los diferentes carbonos de esta molécula con los correspondientes del glucitol¹¹² y del 5-(penta-O-benzóil-D-*gluco*-pentitol-1-il)tetrazol (40).

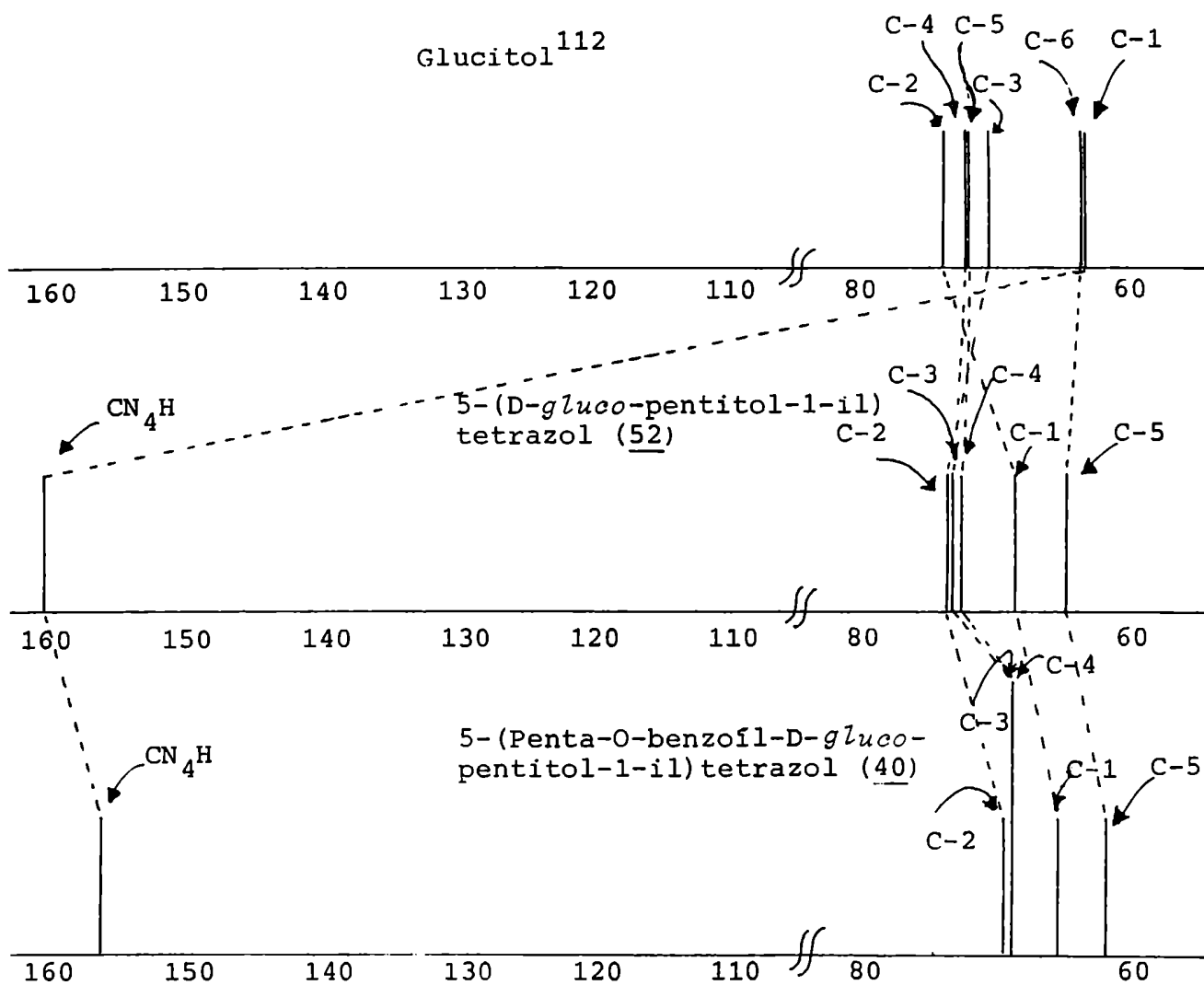


Figura 89.

Para la asignación del 5(D-*gluco*-pentitol-1-il)tetrazol (52) se utilizaron, como mencionamos anteriormente, los datos del espectro acoplado, donde observamos:

- 1.- La señal que aparece a 160,08 ppm que asignamos como correspondiente al carbono heterocíclico¹⁵¹.
- 2.- Un doblete para la señal que aparece a 69,19 ppm con un $J_{C,H}$ de 148,24 Hz que asignamos al carbono vecino al anillo tetrazólico (C-1).
- 3.- Un triplete a δ 65,41 con $J_{C,H}$ 141,69 Hz que corresponde al carbono terminal (C-5).
- 4.- El resto de los carbonos fueron asignados con respecto a los desplazamientos químicos del alditol libre dado en literatura¹¹² y correspondientemente al 5-(penta-O-benzoíl-D-*gluco*-pentitol-1-il)tetrazol (40).

Los demás 5-(polihidroxialquil)tetrazoles fueron asignados en forma similar y los desplazamientos químicos de los carbonos se encuentran listados en la Tabla 49.

En la Tabla 50, se presenta la correlación entre los 5-(polihidroxialquil)tetrazoles y los alditoles libres correspondientes¹¹². Es interesante recordar la variación de numeración entre estos dos grupos de compuestos (tetrazol libre y alditol), dicha nomenclatura se presentó en la Figura 78 (página 123) para el caso de los tetrazoles y alditoles perbenzoilados.

De la Tabla 50 podemos observar que:

- 1.- La diferencia entre el carbono heterocíclico y el carbono C-1 del alditol es de 93 - 96 ppm; algo similar observamos en la página 124 para los pares de compuestos benzoilados.
- 2.- El carbono vecino a la modificación, es el más afectado y presenta una diferencia de 4 - 6 ppm, esta diferencia es un poco mayor que en el caso de los pares de compuestos perbenzoilados.
- 3.- El resto de la cadena se ve poco afectado por la modificación.

Tabla 49. Desplazamientos químicos (ppm) de las señales de los espectros de resonancia magnética nuclear de C-13 de algunos 5-(polihidroxialquil)tetrazoles, realizados en solución de D₂O

Compuesto	C-het.	C-1	C-2	C-3	C-4	C-5	MHz
5[1(R,S),2-dihidroxi-etil]-tetrazol (49)	158,41	66,76	65,07				25,20
5-(D-arabino-tetritol-1-il)tetrazol (59)	159,08	65,76	73,50	71,09	63,59		25,20
5-(D-ribb-tetritol-1-il)tetrazol (50)	157,43	66,92	73,95	71,97	63,49		25,20
5-(D-xilo-tetritol-1-il)tetrazol (60)	158,25	66,73	73,37	72,10	63,24		25,20
5-(D-galacto-pentitol-1-il)tetrazol (51)	159,82	66,17	73,16	71,02	70,18	64,21	25,20
5-(D-gluco-pentitol-1-il)tetrazol (52) *	160,08	69,19	74,13	73,83	73,16	65,41	100,63
5-(D-mano-pentitol-1-il)tetrazol (61)	158,58	65,98	69,26	69,08	68,94	63,98	25,20

* Las señales fueron asignadas teniendo en cuenta el espectro acoplado (J_{C-1,H-1} 148,24 Hz; J_{C-2,H-2} 144,64 Hz; J_{C-3,H-3} 140,62 Hz; J_{C-4,H-4} 138,93 Hz; J_{C-5,H-5} 141,69 Hz).

Tabla 50. Diferencias entre los desplazamientos químicos de las señales de los espectros de resonancia magnética nuclear de C-13 entre los alditoles y los 5-(polihidroxialquil)tetrazoles.

[alditol]-[5-(polihidroxialquil)tetrazol]	C-1 - C-het,	C-2 - C-1	C-3 - C-2	C-4 - C-3	C-5 - C-4	C-6 - C-5
[glicerol]-[5-[1(R,S),2-dihidroxi-etil]tetrazol] (49)	-94,41	6,74	-1,07			
[arabinitol]-[5-(D-arabinotetritol-1-il)tetrazol] (59)	-95,68	5,84	-1,60	1,21	0,71	
[xilitol]-[5-(D-ribotetritol-1-il)tetrazol] (50)	-93,63	6,58	-0,45	1,53	0,31	
[rilitol]-[5-(D-xilotoetritol-1-il)tetrazol] (60)	-94,35	6,47	-1,37	1,10	0,66	
[galactitol]-[5-(D-galactopentitol-1-il)tetrazol] (51)	-95,32	5,33	-2,46	-0,32	1,32	0,29
[glucitol]-[5-(D-glucopentitol-1-il)tetrazol] (52)	-96,28	4,11	-3,13	-1,23	-0,66	-1,21
[manitol]-[5-(D-manopentitol-1-il)tetrazol] (61)	-93,98	6,22	1,44	1,62	3,26	0,62

Los desplazamientos químicos de las señales de los espectros de resonancia magnética nuclear de C-13 de los alditoles libres se encuentran listados en la Tabla 32, utilizándose para la comparación los resultados de literatura de la referencia 112.

Al comparar los desplazamientos químicos de los diferentes carbonos de los 5-(polibenzofloxi-alquil)tetrazoles con los de los correspondientes de los 5-(polihidroxialquil)tetrazoles, observamos en general un corrimiento a menores campos de las señales de estos últimos compuestos con respecto al otro grupo de compuestos (es decir los correspondientes tetrazoles benzoilados), un efecto similar fue observado en los monosacáridos cíclicos perbenzoilados con respecto a los compuestos libres estructuralmente relacionados (página 84).

CAPITULO IV.

ESTUDIO DE LOS ESPECTROS DE MASA DE DERIVADOS BENZOILADOS DE HIDRATOS DE CARBONO.

En literatura, existen varios resúmenes¹⁵²⁻¹⁵⁴ sobre espectros de masa de hidratos de carbono cíclicos y acíclicos, algunos de ellos metilados y/o acetilados pero no se encuentran datos sobre esquemas de fragmentación que permitieran racionalizar los espectros de masa de derivados benzoilados.

Nosotros analizamos los espectros de masa producidos por impacto electrónico a 70 eV sobre derivados benzoilados cíclicos y acíclicos de monosacáridos y disacáridos y presentamos sus esquemas de fragmentación. Los mismos son de utilidad para la identificación de estos compuestos como así también para la identificación de estructuras más complejas o la utilización de cromatografía gas-líquida seguida de espectrometría de masa para poder identificar los compuestos de mezclas.

IV-a Espectros de masa de derivados benzoilados cíclicos.

IV-a.1 Derivados de aldopiranosas y aldofuranosas.

En literatura, hay abundante cantidad de publicaciones sobre espectros de masa de hexopiranosas acetiladas¹⁵⁵⁻¹⁵⁷ y hexofuranosas acetiladas^{156,157}; en estos trabajos se presentan sus fragmentaciones características, las cuales tienen gran utilidad para la diferenciación entre ambos tipos de compuestos.

En el análisis de los espectros de masa de derivados perbenzoilados cíclicos y acíclicos de hidratos de carbono, encontramos

- 1.- El ión molecular, en general, no se observa.
- 2.- El pico base para este tipo de compuestos, es en la mayor parte de los casos m/z 105, $[\text{C}_6\text{H}_5\text{CO}]^+$, o bien algún fragmento proveniente del mismo (tal es el caso de m/z 77 $[\text{C}_6\text{H}_5]^+$)
- 3.- Fragmentos como m/z 331 $[(\text{PhCO})_3\text{O}]^+$, m/z 227 $[(\text{PhCO})_2\text{OH}]^+$ y m/z 122 $[\text{PhCO}_2\text{H}]^+$, característicos de la presencia de gran cantidad de benzoílos en la molécula.
- 4.- Pérdidas sucesivas de ácido benzoico o anhídrido benzoico a partir del ión molecular, resultan características de

este tipo de compuestos.

Para derivados piranósicos perbenzoilados se propone un esquema de fragmentación similar al propuesto por Biemann y col.¹⁵⁶, para derivados acetilados, con pérdidas sucesivas de anhídrido benzoico y anhídrido mixto de ácido benzoico y fórmico, como se presenta en la Figura 90.

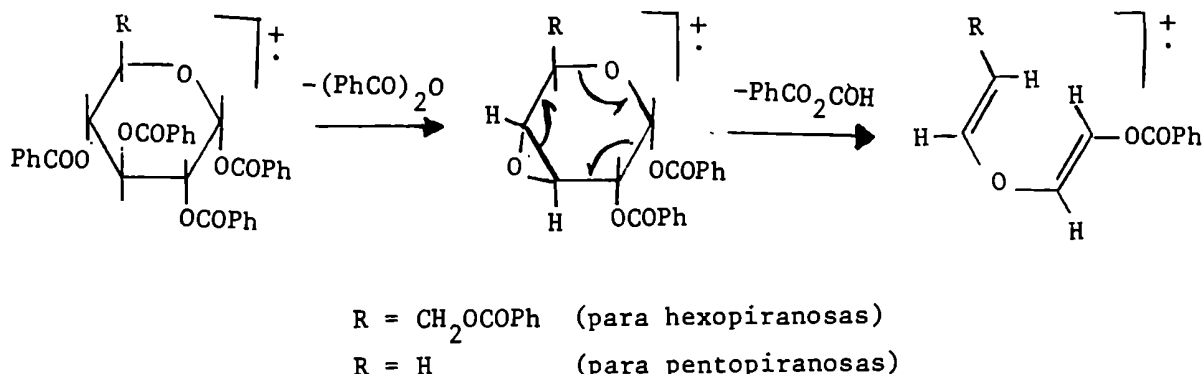


Figura 90

Otro posible camino de fragmentación, es la eliminación de anhídrido benzoico con transferencia electrónica que se presenta en la Figura 91. Un esquema similar fue propuesto por Heyns y Müller¹⁵⁵ para derivados acetilados.

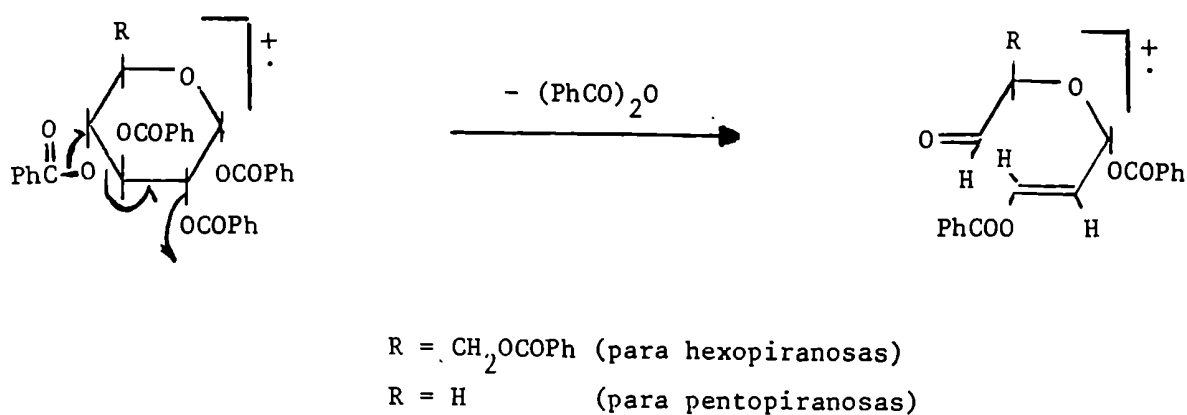


Figura 91

Es importante otro tipo de fragmentación que se puede plantear, a partir de la pérdida de ácido benzoico y una reacción de retro-Diels-Alder, con pérdida de un anhídrido mixto de ácido benzoico y ácido fórmico. Esta fragmentación se presenta en la Figura 92.

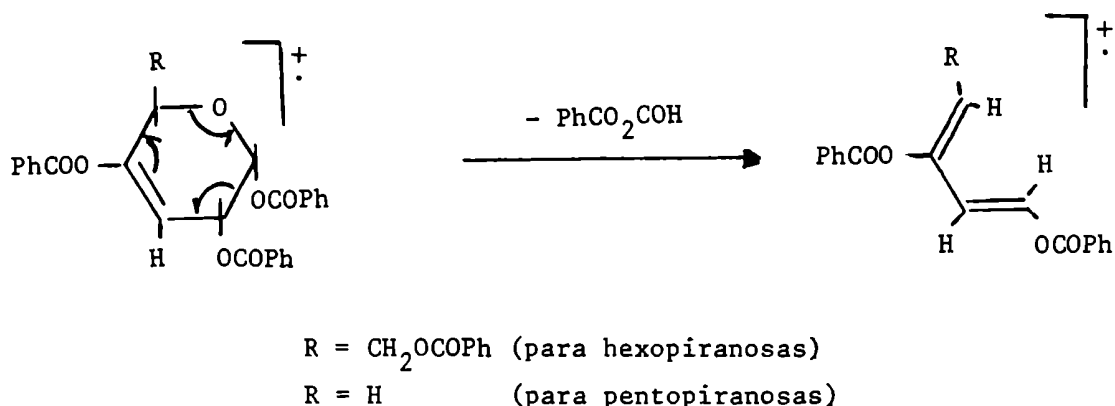


Figura 92

El esquema de fragmentación general propuesto para las hexopiranosas fue ejemplificado con la penta-O-benzoyl- α -D-glucopiranososa (1) y se presenta en la Figura 93, pero este esquema es aplicable a las otras penta-O-benzoyl-hexopiranosas, teniendo las configuraciones β -D-*gluco* (2), α -D-*galacto* (3), α -D-*mano* (4), β -D-*mano* (5), cuyas estructuras se presentaron en la Figura 3 (página 11).

Para todos estos compuestos el ión molecular no se detecta, siendo el pico base m/z 105 $[\text{C}_6\text{H}_5\text{CO}]^+$, proveniente de la fragmentación de los grupos benzoilos.

La ruptura de la cadena extracíclica, $[\text{PhCO}_2\text{CH}_2^\cdot]$, se observa en la mayoría de ellos, pero con baja abundancia. Por otra parte las sucesivas pérdidas de ácido benzoico o anhídrido benzoico se presentan con alta abundancia relativa, como por ejemplo, m/z 428, 335, 323 y 306. Las asignaciones para los iones más significativos se presentan en la Tabla 51.

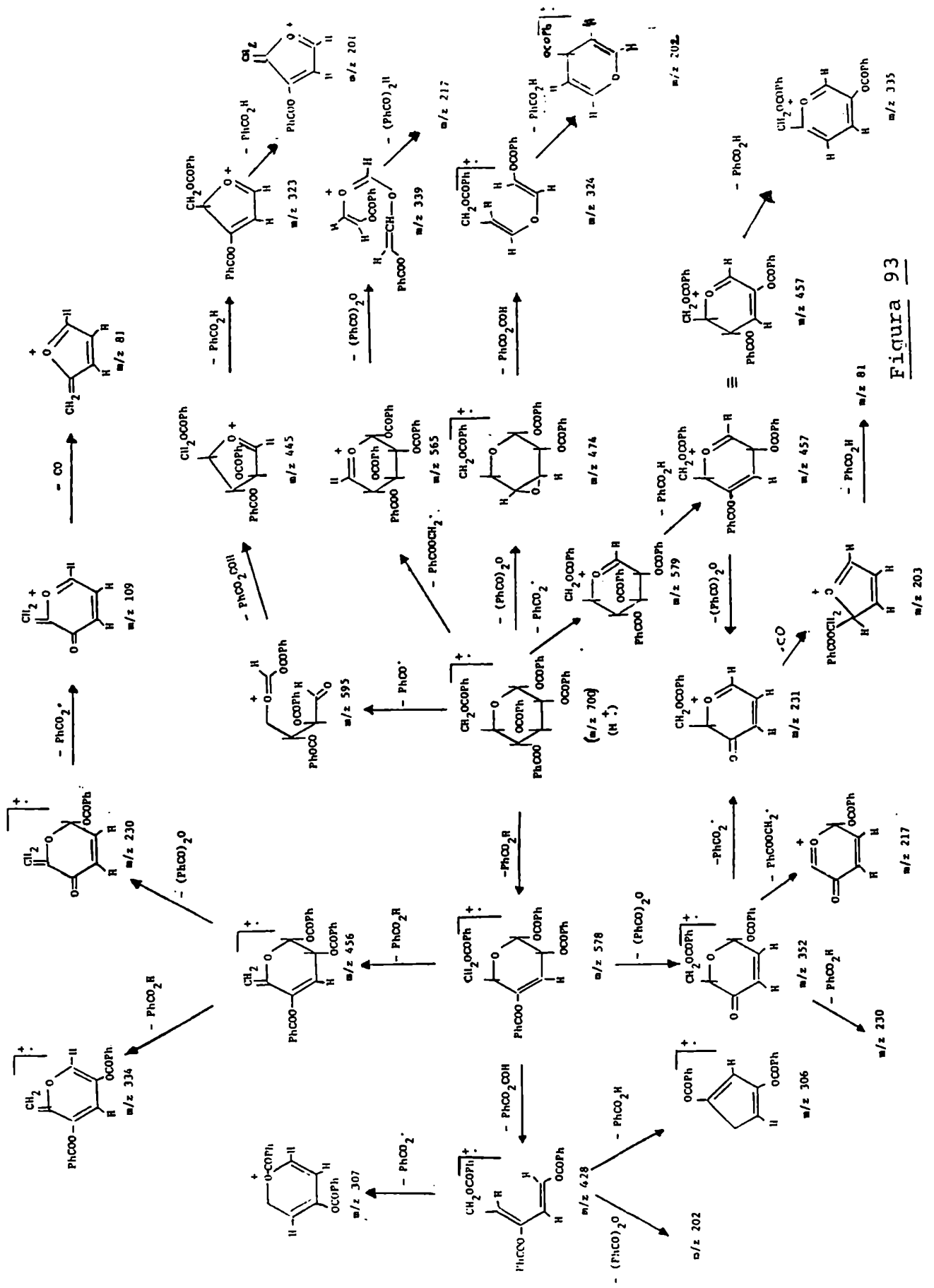
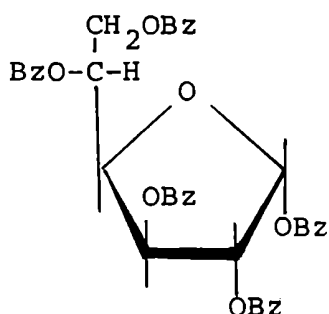


Figura 93

El estudio de los espectros de masa de las penta-O-benzoíl-hexofuranosas, nos permitió arribar a un esquema general de fragmentación, que se presenta en la Figura 95, ejemplificado para la penta-O-benzoíl- α -D-glucofuranosa (62), cuya estructura se presenta en la Figura 94. Este esquema también es válido para la penta-O-benzoíl- α -D-galactofuranosa (6) y la penta-O-benzoíl- β -D-galactofuranosa (7) que se presentaron en la Figura 3 (página 11). El ión molecular no se observa en ninguno de los tres espectros estudiados, siendo el pico base m/z 105 $[\text{C}_6\text{H}_5\text{CO}]^+$.



62

Figura 94

La ruptura de la unión C-4 $\rightarrow$ C-5, resulta característica en estructuras furanósicas, dando el pico, en el caso de estos derivados perbenzoilados, de 431, o bien la parte extracíclica cargada, es decir m/z 269, los cuales resultan importantes en los espectros estudiados. Además, el análisis de estos espectros permitió confirmar que los compuestos 6 y 7 eran estructuras furanósicas. (Además de los datos de r.m.n.- ^1H y r.m.n.- ^{13}C).

Para las furanosas, las pérdidas sucesivas de ácido benzoico y anhídrido benzoico dan lugar a diferentes iones que en el caso de las piranosas y los mismos se listan en la Tabla 51 con sus asignaciones. En este caso, los iones tienen menor abundancia que para los derivados piranósicos, ya que las estructuras provenientes de las furanosas deben estar menos estabilizadas por resonancia que las estructuras de seis miembros.

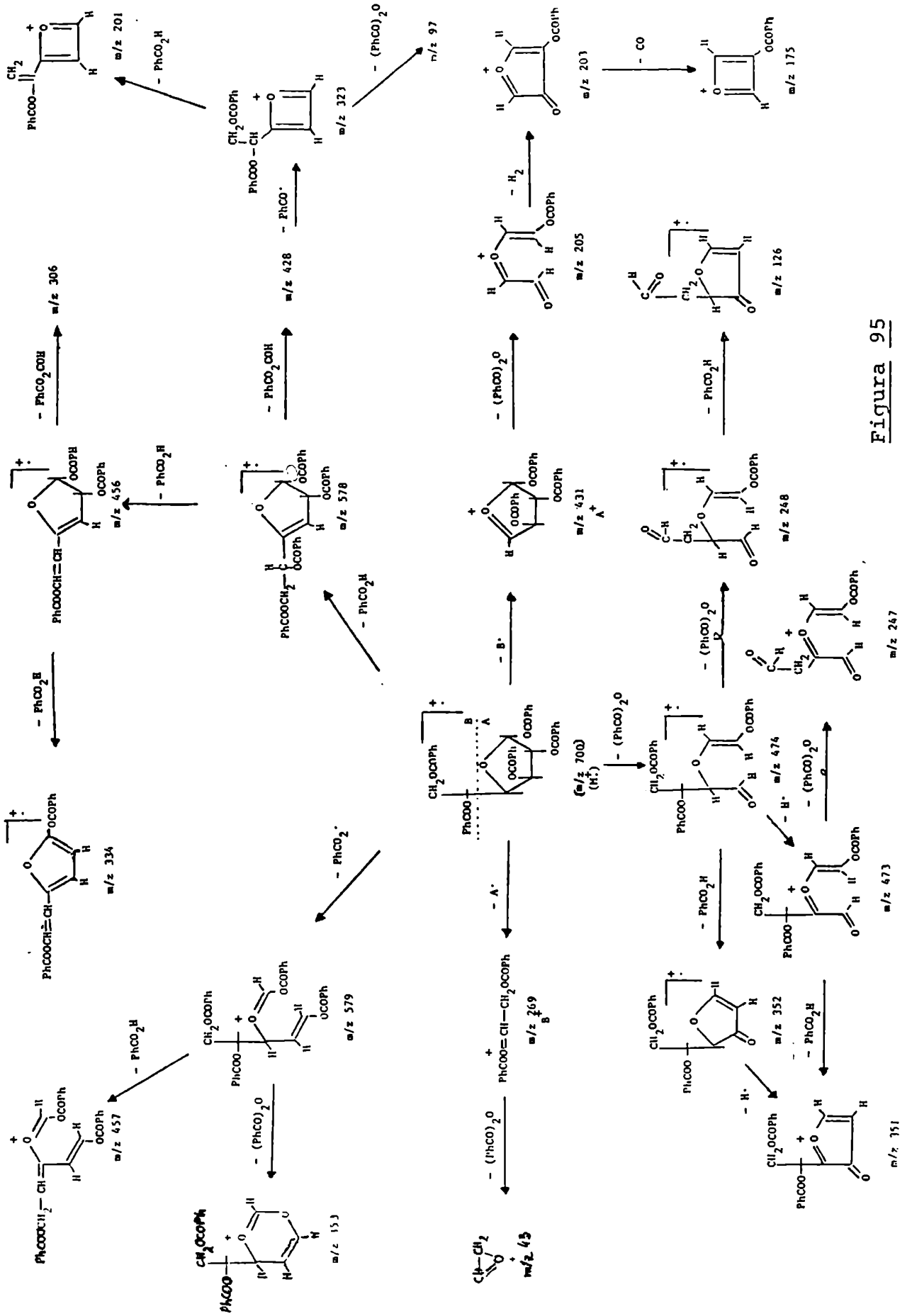


Figure 95

Tabla 51. Principales fragmentos provenientes de la ionización por impacto electrónico (70 eV) de algunas aldohexopiranosas y aldohexofuranosas perbenzoiladas^{a,b}.

m/z	1 Int. (%)	2 Int. (%)	3 Int. (%)	4 Int. (%)	5 Int. (%)	62 Int. (%)	6 Int. (%)	7 Int. (%)	Asignación ^c
595	1,4	1,7	-	-	1,0	0,9	-	-	M ⁺ - PhCO.
579	2,9	3,6	0,2	1,1	1,4	3,7	0,4	0,8	M ⁺ - PhCO ₂ .
578	-	0,4	0,2	-	0,8	0,8	-	-	M ⁺ - PhCO ₂ H
565	0,5	0,8	-	-	0,4	-	-	-	M ⁺ - PhCO ₂ CH ₂ .
474	2,4	2,3	0,1	0,5	2,1	-	0,2	0,3	M ⁺ - (PhCO) ₂ O
473	-	-	-	-	-	0,6	0,6	1,0	M ⁺ - (PhCO) ₂ O - H.
457	1,2	0,6	-	0,4	0,3	0,7	-	-	M ⁺ - PhCO ₂ H - PhCO ₂ .
456	3,9	1,5	0,2	1,3	0,9	2,0	0,4	0,1	M ⁺ - 2PhCO ₂ H
432	-	-	-	-	-	1,9	0,7	0,8	M ⁺ - PhCO ₂ C ₂ H ₂ CO ₂ Ph
431	0,9 ^d	0,8 ^d	-	-	0,4 ^d	6,8	2,4	2,5	A ⁺
430	3,4	4,0	0,4	0,8	2,4	-	-	-	M ⁺ - PhCO ₂ C ₂ H ₂ CO ₂ Ph - H ₂
429	20,6	21,9	1,6	4,1	13,3	-	-	-	M ⁺ - PhCO ₂ COH - PhCO ₂ .
428	62,8	70,1	4,0	13,2	45,0	0,8	-	0,1	M ⁺ - PhCO ₂ H - PhCO ₂ COH
369	1,4	1,2	0,4	0,4	0,8	1,3	0,2	0,1	M ⁺ - (PhCO) ₂ O - PhCO.
353	0,8	1,0	-	-	-	3,9	0,6	0,5	M ⁺ - (PhCO) ₂ O - PhCO ₂ .
352	1,8	2,9	0,2	0,5	0,6	16,3	2,4	1,5	M ⁺ - (PhCO) ₂ O - PhCO ₂ H
339	1,2	2,8	-	0,5	0,9	2,9	0,5	0,3	M ⁺ - 2PhCO ₂ H - PhCO ₂ .
335	11,9	11,4	0,7	4,0	3,2	8,7	1,7	2,3	M ⁺ - 2PhCO ₂ H - PhCO ₂ .
334	18,0	21,6	0,9	7,2	5,1	-	5,8	6,8	M ⁺ - 3PhCO ₂ H
332	5,9	7,3	0,7	1,4	3,6	-	0,4	0,3	M ⁺ - 3PhCO ₂ H - H ₂
331	26,3	32,5	3,1	6,0	16,4	1,3	1,1	1,0	(PhCO) ₃ O ⁺
324	8,1	9,9	1,3	7,2	5,1	0,7	0,1	0,1	M ⁺ - (PhCO) ₂ O - PhCO ₂ COH
323	39,9	51,4	6,3	11,7	26,1	0,7	0,2	0,1	M ⁺ - PhCO ₂ H - PhCO ₂ COH - PhCO.
321	14,1	18,1	0,8	4,9	3,9	-	-	-	M ⁺ - 2PhCO ₂ H - PhCO ₂ CH ₂ .
307	1,7	1,9	0,5	0,7	1,2	-	-	-	M ⁺ - PhCO ₂ H - PhCO ₂ COH - PhCO ₂ .
306	8,6	10,5	1,8	3,0	5,4	0,4	-	0,3	M ⁺ - 2PhCO ₂ H - PhCO ₂ COH
282	3,4	-	-	-	-	0,9	0,2	0,1	M ⁺ - 2PhCO ₂ H - PhCO ₂ COH - H.
281	16,6	20,6	2,2	3,9	8,6	-	-	-	(PhCO) ₂ C ₃ H ₃ ⁺
272	-	-	-	-	-	2,3	0,7	0,5	A ⁺ - PhCO ₂ COH
270	-	-	-	-	-	8,6	3,0	2,0	C ₁₅ H ₁₂ O ₅ ⁺
269	1,0 ^d	0,9 ^d	-	-	-	1,5	0,5	0,5	PhCO ₂ C ₂ H ₄ CO ₂ Ph ⁺
248	0,6	1,0	-	0,4 ^d	0,4	8,6	3,0	2,0	B ⁺
						0,5	0,2	0,5	M ⁺ - 2(PhCO) ₂ O

Continúa.

Continuación Tabla 51.

m/z	1 Int. (%)	2 Int. (%)	3 Int. (%)	4 Int. (%)	5 Int. (%)	62 Int. (%)	6 Int. (%)	7 Int. (%)	Asignación ^c
247	-	-	-	-	-	2,6	0,9	0,5	M ⁺ - 2(PhCO) ₂ O - H.
231	6,7	9,4	0,7	2,6	1,5	7,2	1,7	1,3	M ⁺ - PhCO ₂ H - (PhCO) ₂ O - PhCO ₂ .
230	10,0	12,4	0,7	4,9	3,7	47,8	10,3	6,8	M ⁺ - 2PhCO ₂ H - (PhCO) ₂ O
227	1,2	2,1	0,4	0,4	0,8	4,4	1,2	0,6	(PhCO) ₂ OH ⁺
217	0,5	1,6	-	-	0,4	4,4	0,2	0,3	M ⁺ - PhCO ₂ H - (PhCO) ₂ O - PhCO ₂ CH ₂ .
205	-	-	-	-	-	0,7	0,2	0,1	A ⁺ - (PhCO) ₂ O
203	1,7	3,6	0,5	0,9	1,1	0,8	0,2	-	M ⁺ - (PhCO) ₂ O - PhCO ₂ COH - PhCO ₂ .
202	10,9	25,9	2,0	3,6	7,1	2,3	0,6	0,5	M ⁺ - (PhCO) ₂ O - PhCO ₂ COH - PhCO ₂ H
201	6,7	17,1	1,6	3,4	4,3	1,9	0,5	0,3	M ⁺ - 2PhCO ₂ H - PhCO ₂ COH - PhCO ₂ .
188	0,6	1,1	-	-	-	1,9	0,7	0,6	M ⁺ - 3PhCO ₂ H - PhCO ₂ C ₂ H
181	0,6	8,9	0,3	0,2	0,4	0,6	0,4	0,2	M ⁺ - (PhCO) ₂ O - PhCO ₂ H - - PhCO ₂ COH - PhCO ₂ .
177	1,2	3,5	0,4	0,5	0,8	0,7	0,2	0,3	M ⁺ - (PhCO) ₂ O - PhCO ₂ COH - - C ₂ H ₂ - PhCO ₂ .
175	0,5	1,8	0,2	0,3	0,4	0,5	0,2	0,3	M ⁺ - (PhCO) ₂ O - PhCO ₂ COH - - CO - PhCO ₂ .
126	0,6	1,6	0,3	-	0,5	1,3	0,5	0,3	M ⁺ - 2(PhCO) ₂ O - PhCO ₂ H
122	1,8	71,0	0,5	1,8	1,5	10,0	0,7	3,3	PhCO ₂ H ⁺ .
109	1,6	3,7	0,5	0,7	0,5	1,0	0,9	0,5	M ⁺ - 2PhCO ₂ H - (PhCO) ₂ O - PhCO ₂ .
107	3,6	10,0	0,9	1,6	2,8	2,8	1,0	0,9	M ⁺ - 3PhCO ₂ H - (PhCO) ₂ O - H.
106	64,7	99,9	11,9	26,1	50,1	52,6	13,6	11,3	C ₆ H ₆ CO ⁺ .
105	100	100	100	100	100	100	100	100	C ₆ H ₅ CO ⁺
97	1,0	2,6	0,6	0,4	0,6	1,2	1,5	0,8	M ⁺ - PhCO ₂ H - (PhCO) ₂ O - PhCO ₂ COH - - PhCO.
81	0,7	3,3	0,7	0,5	0,7	0,8	1,6	0,5	M ⁺ - 2PhCO ₂ H - (PhCO) ₂ O - - CO - PhCO ₂ .
78	1,7	12,2	1,0	1,7	2,5	3,4	1,1	1,0	C ₆ H ₆ ⁺ .
77	15,5	89,9	11,9	18,1	30,6	39,1	13,9	14,2	C ₆ H ₅ ⁺

Continúa

Continuación de la Tabla 51.

m/z	1 Int. (%)	2 Int. (%)	3 Int. (%)	4 Int. (%)	5 Int. (%)	62 Int. (%)	6 Int. (%)	7 Int. (%)	Asignación ^c
69	7,4	0,4	0,4	-	-	-	0,7	0,8	M ⁺ : - 2PhCO ₂ H - (PhCO) ₂ O - - PhCO ₂ COH - CO - PhCO ⁺
57	-	-	0,8 ^d	0,9 ^d	-	2,0	2,8	1,3	A ⁺ - PhCO ₂ H - (PhCO) ₂ O - - C ₂ H ₂
55	-	-	-	-	-	0,4	1,5	0,6	A ⁺ - PhCO ₂ H - (PhCO) ₂ O - - CO
52	-	4,4	-	-	0,3	3,2	0,1	0,3	C ₄ H ₄ ⁺ C ₄ H ₃ ⁺
51	2,2	28,5	1,4	2,7	2,5	5,8	1,6	1,8	PhCO ₂ C ₂ H ₄ CO ₂ Ph ⁺ - (PhCO) ₂ O
44	0,6	3,2	0,4	0,6	-	1,9	0,9	0,5	B ⁺ - (PhCO) ₂ O
43	-	-	1,4 ^d	0,5 ^d	-	1,2	10,5	2,0	

a. Las intensidades están expresadas en porcentajes respecto del pico base.

b. Los esquemas de fragmentación se presentan en las Figuras 93 y 95.

c. Posibles asignaciones.

d. Algunos de estos picos pueden provenir de reordenamientos en el espectrómetro de masa, hecho que no puede ser descartado.

Para presentar un esquema general de fragmentación de aldopentopiranosas perbenzoiladas se analizaron los espectros de masa de tetra-O-benzoíl- α -D-xilopiranososa (63), tetra-O-benzoíl- α -D-lixopiranososa (64), tetra-O-benzoíl- β -D-ribopiranososa (65) y tetra-O-benzoíl- β -L-arabinopiranososa (66) que se presentan en la Figura 96. El ión molecular no se observa, el pico base es m/z 105 $[\text{C}_6\text{H}_5\text{CO}]^+$ o m/z 77 $[\text{C}_6\text{H}_5]^+$. El esquema de fragmentación general de estos compuestos se presenta en la Figura 97, en ese esquema se ejemplificó para la tetra-O-benzoíl- α -D-xilopiranososa (63) pero es válido para todas las demás aldopentopiranosas perbenzoiladas estudiadas.

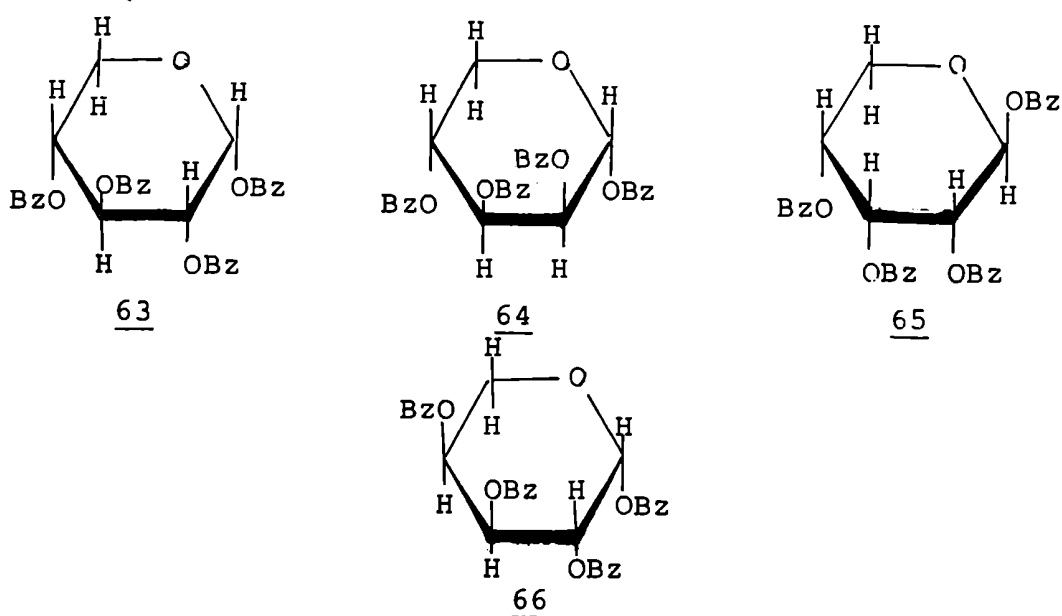


Figura 96

La fragmentación de estos compuestos es similar a la observada para las aldohexopiranosas, siendo los fragmentos más importantes en la región de abundancia relativa alta los iones de m/z 339 y 294 cuyas asignaciones se presentan en la Tabla 52 además de los otros iones de importancia de los espectros de masa de estas tetra-O-benzoíl-aldopentopiranosas.

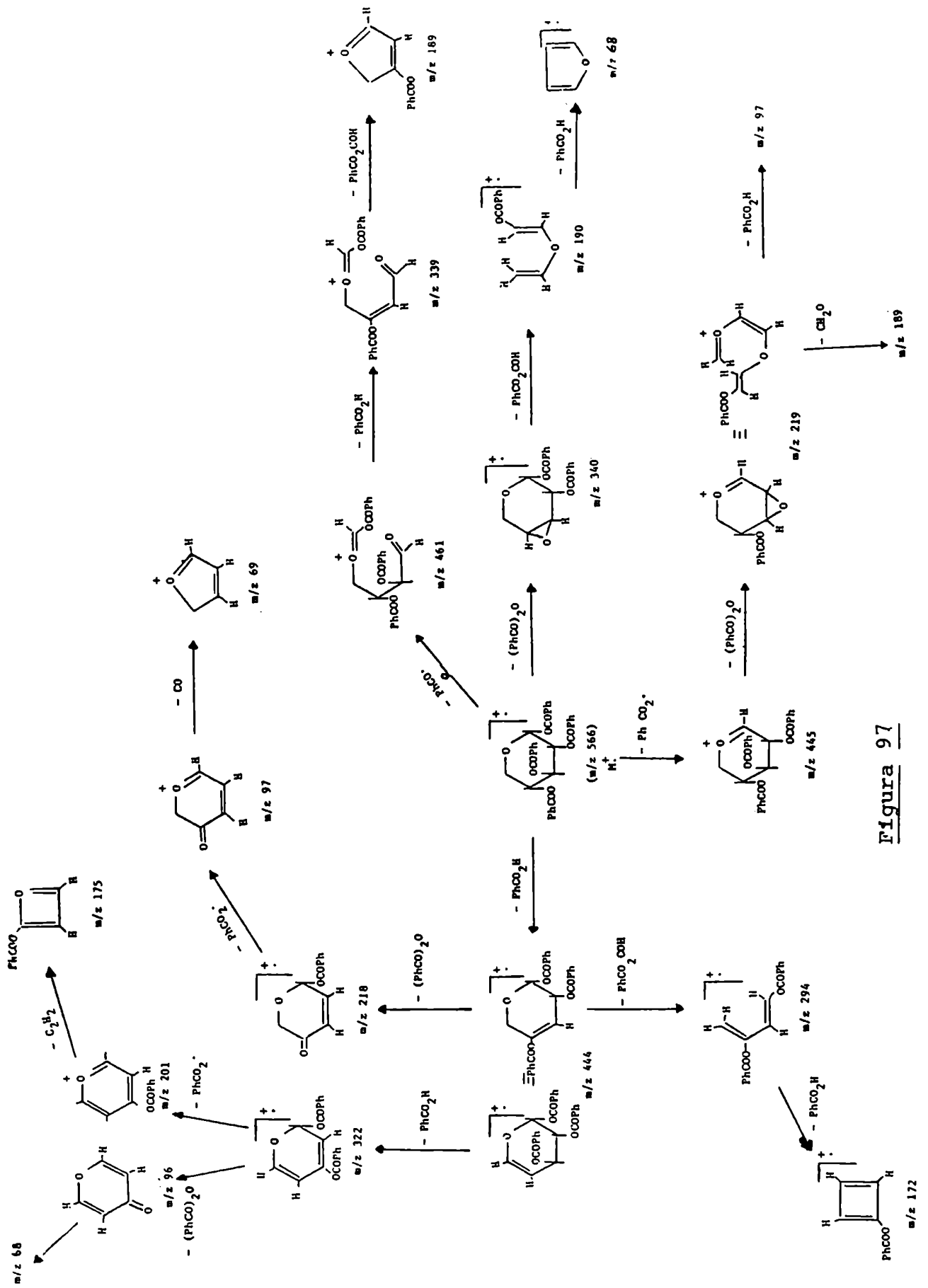
Figura 97

Tabla 52. Principales fragmentos provenientes de la ionización por impacto electrónico (70 eV) de algunas aldopentopiranosas perbenzoiladas^{a,b}.

m/z	63 Int. (%)	64 Int. (%)	65 Int. (%)	66 Int. (%)	Asignación ^c
461	0,8	0,9	-	-	M ⁺ - PhCO.
460	2,6	-	-	0,4	M ⁺ - PhCOH
445	1,1	0,6	0,6	0,6	M ⁺ - PhCO ₂ .
444	4,1	1,8	2,0	2,0	M ⁺ - PhCO ₂ H
340	4,7	3,0	1,0	2,9	M ⁺ - (PhCO) ₂ O
339	22,5	14,6	4,9	13,5	M ⁺ - PhCO ₂ H - PhCO. o M ⁺ - (PhCO) ₂ O - H.
332	4,0	1,6	0,6	1,2	(PhCO ₂) ₂ CHPh ⁺
331	17,7	7,0	2,6	5,6	(PhCO) ₃ O ⁺
323	2,4	0,8	-	0,9	M ⁺ - PhCO ₂ H - PhCO ₂ .
322	2,0	0,8	0,6	-	M ⁺ - 2PhCO ₂ H
296	4,1	2,1	0,7	1,8	M ⁺ - 2PhCO ₂ H - C ₂ H ₂
295	30,4	15,7	4,9	13,9	M ⁺ - PhCO ₂ COH - PhCO ₂ .
294	96,0	73,9	24,1	66,1	M ⁺ - PhCO ₂ COH - PhCO ₂ H
281	3,7	1,4	0,5	1,2	M ⁺ - PhCO ₂ COH - CH ₂ O - PhCO.
254	2,2	0,4	-	0,3	M ⁺ - (PhCO ₂) ₂ C ₂ H ₂ - CO ₂
238	0,8	1,0	-	0,8	M ⁺ - 2PhCO ₂ H - CH ₂ O - C ₂ H ₂ - CO
227	0,3	-	-	-	(PhCO) ₂ OH ⁺
219	0,8	0,6	-	-	M ⁺ - (PhCO) ₂ O - PhCO ₂ .
218	2,9	2,5	0,4	0,4	M ⁺ - (PhCO) ₂ O - PhCO ₂ H
202	2,7	0,7	0,4	1,1	M ⁺ - (PhCO) ₂ O - PhCOH - CH ₂ O - H ₂
201	10,6	2,6	1,9	4,8	M ⁺ - 2PhCO ₂ H - PhCO ₂ .
190	0,4	0,3	-	-	M ⁺ - (PhCO) ₂ O - PhCO ₂ COH
189	1,2	1,4	-	1,1	M ⁺ - (PhCO) ₂ O - CH ₂ O - PhCO ₂ .
175	2,3	1,8	0,4	1,6	M ⁺ - 2PhCO ₂ H - C ₂ H ₂ - PhCO ₂ .
172	0,8	0,9	-	0,8	M ⁺ - 2PhCO ₂ H - PhCO ₂ COH
122	2,5	23,0	0,5	0,8	PhCO ₂ H ⁺
106	94,2	43,1	20,9	43,5	C ₆ H ₆ CO ⁺
105	97,2	100	100	100	C ₆ H ₅ CO ⁺
97	2,0	0,4	-	0,5	M ⁺ - PhCO ₂ H - (PhCO) ₂ O - PhCO ₂ .
96	1,0	-	-	-	M ⁺ - 2PhCO ₂ H - (PhCO) ₂ O
81	2,7	0,4	0,4	0,5	M ⁺ - (PhCO) ₂ O - PhCO ₂ H - CH ₂ O - - PhCOH - H.
78	18,5	2,8	1,4	2,7	C ₆ H ₆ ⁺
77	100	30,5	19,6	34,4	C ₆ H ₅ ⁺
69	2,2	-	-	-	M ⁺ - PhCO ₂ H - (PhCO) ₂ O - CO - PhCO ₂ .
68	1,4	0,3	-	0,3	M ⁺ - (PhCO) ₂ O - 2PhCO ₂ H - CO
51	27,9	6,3	1,5	2,2	C ₄ H ₃ ⁺
50	4,8	1,4	-	0,6	M ⁺ - 3PhCO ₂ H - PhCO ₂ COH

a. Las intensidades son expresadas en porcentaje respecto del pico base.

b. El esquema de fragmentación se presenta en la Figura 97.

c. Posibles asignaciones.

A partir de los principales iones de las aldohexopiranosas y aldohexofuranosas perbenzoiladas (Tabla 51) y los principales iones de las tetra-O-benzoíl-aldopentopiranosas (Tabla 52), se seleccionaron aquellos iones que pueden tener valor diagnóstico; es decir iones que aparecen con gran abundancia en un tipo de compuestos y que no se presentan o aparecen con muy poca abundancia relativa en el otro grupo de compuestos. Estos picos permiten distinguir los distintos grupos de compuestos (por ejemplo: aldohexopiranosas de aldopentopiranosas perbenzoiladas).

Estos iones se presentan en la Tabla 53, y como dijimos anteriormente son los iones diagnósticos o característicos de cada grupo de sustancias. Es interesante destacar que los iones de m/z 429 y 428, que aparecen con muy alta abundancia en las aldohexopiranosas, debido posiblemente a su estabilización por resonancia en dichos ciclos, y que no aparecen en las aldofuranosas, sirven como picos diagnósticos.

Tabla 53. Fragmentos característicos de ionización por impacto electrónico (70 eV) de aldohexopiranosas, aldohexofuranosas y aldopentopiranosas perbenzoiladas.

Per-benzoíl-compuestos		m/z					
Aldohexopiranosas	565	-	-	429	428	-	a
Aldohexofuranosas	-	-	431	-	a	-	269
Aldopentopiranosas	-	444	-	-	-	295	-

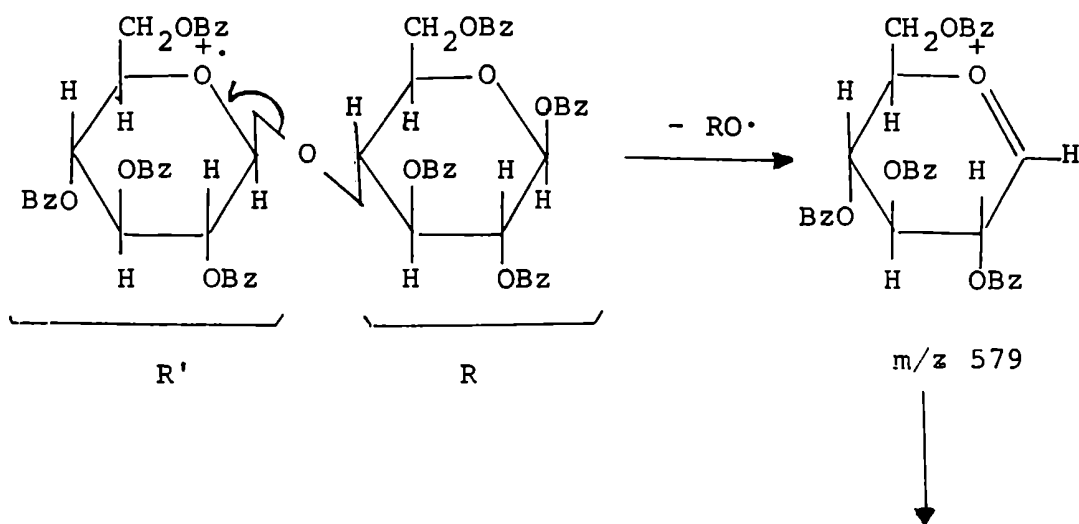
^a Presentes, pero en muy baja abundancia.

IV-a.2 Derivados de disacáridos.

Octa-O-benzoíl-disacáridos.

Se analizaron los espectros de masa de la octa-O-benzoíl- β -celobiosa (8), octa-O-benzoíl- β -lactosa (9) y octa-O-benzoíl- β -maltosa (10) que se presentan en la Figura 8 (página 20). Estos compuestos constituidos por dos unidades de monosacáridos presentan iones provenientes de estas unidades, que son similares a los ya analizados para el caso de las aldohexopiranosas, además de caminos de fragmentación propios que se presentan a continuación.

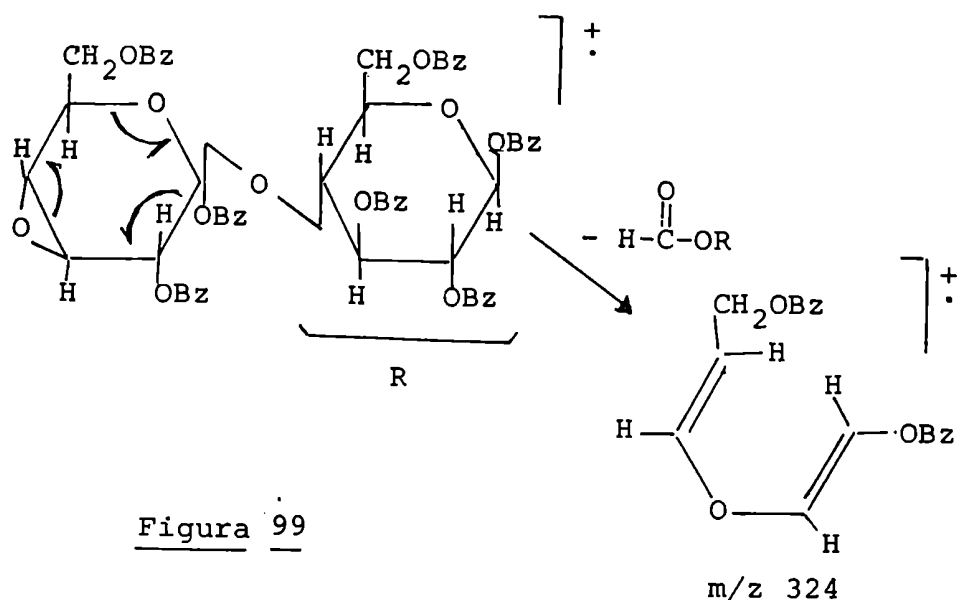
La pérdida de la parte reductora como radical, dando origen a un ión de m/z 579, es similar a la encontrada para las aldohexopiranosas perbenzoiladas por pérdida del benzoilo del carbono C-1. Por esta razón este ión luego sigue un camino de fragmentación similar al planteado para las perbenzoíl-aldohexopiranosas. Esta fragmentación se presenta en la Figura 98:



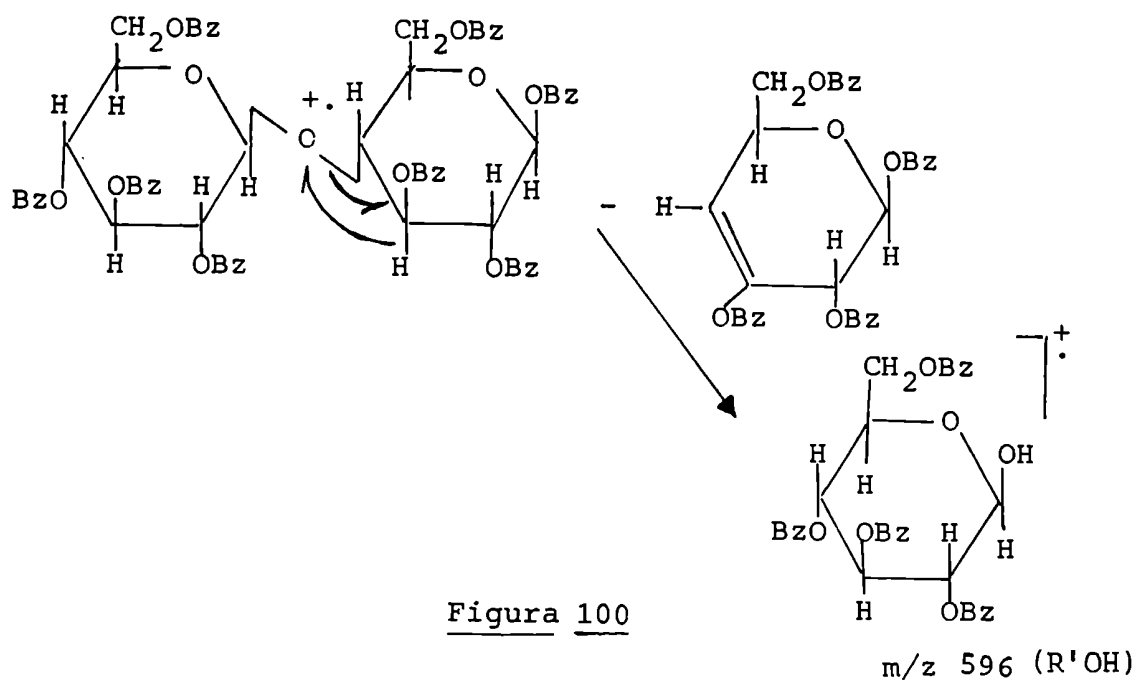
Sigue un camino de fragmentación similar a las penta-O-benzoíl-aldohexopiranosas.

Figura 98

La pérdida de anhídrido benzoico, seguida de un reordenamiento electrónico con pérdida del 4-formil-derivado de la parte reductora, se representa en la Figura 99.



La migración de un hidrógeno de la parte reductora y la pérdida de esta parte de la molécula como olefina, se observa en un reordenamiento de cuatro centros, como se indica en la Figura 100.



Es importante destacar, que si bien este ión no aparece en ninguno de los tres espectros de masa analizados, aparecen iones provenientes del mismo.

A partir de estos caminos de fragmentación y de las pérdidas a partir del ión molecular de ácido benzoico o anhídrido benzoico, como así también teniendo en cuenta que cuando se rompe la unión glucosídica da fragmentos que luego siguen un camino similar al de los monosacáridos, planteamos un esquema general de fragmentación que se presenta en la Figura 101 y las asignaciones de los fragmentos más importantes de los espectros de masa de los tres octa-O-benzóil-disacáridos se presentan en la Tabla 54

En esta Tabla observamos que:

- 1.- El ión molecular no aparece en ninguno de los tres casos analizados.
- 2.- El pico base para los tres octa-O-benzóil-disacáridos es m/z 105 que corresponde a $[C_6H_5CO]^+$.
- 3.- Los iones provenientes de la fragmentación del grupo benzoilo resultan muy importantes.
- 4.- Las pérdidas de ácido benzoico o anhídrido benzoico a partir del ión molecular son frecuentes.

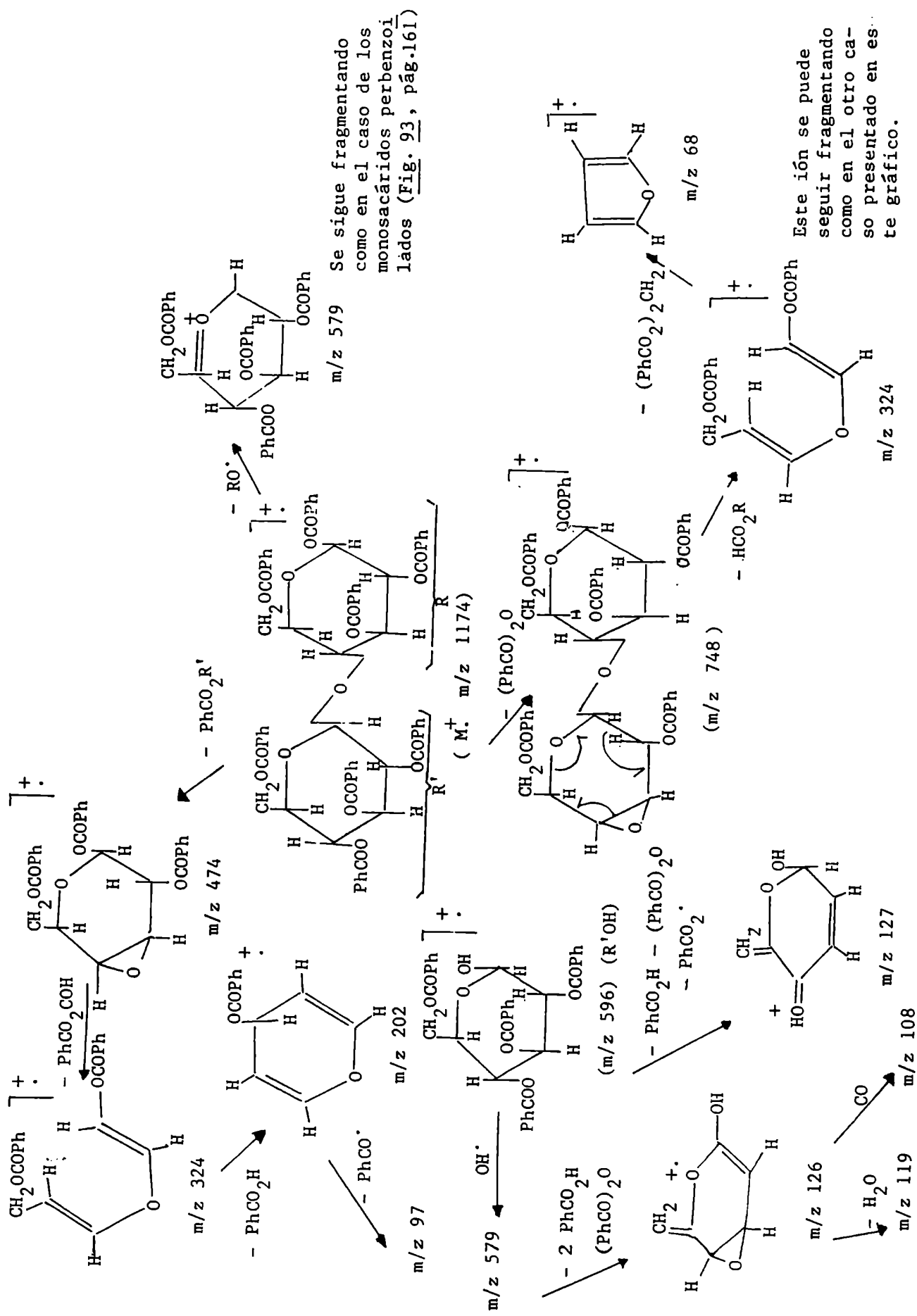


Figura 101

analysis, but gave: δ 6.81 (1 H, H-1), 6.16 (1 H, H-3), (J 9.5 and 5.0 Hz), 5.90–5.80 (2 H, H-2 + H-5), and 5.00–4.72 (3 H, H-4 + H-6a + H-6b). For the ^{13}C -n.m.r. spectrum, see Table IV. For m.s., see Scheme 1.

Anal. Calc. for $\text{C}_{41}\text{H}_{45}\text{O}_{11}$: C, 70.28; H, 4.57. Found: C, 70.22; H, 4.80.

ACKNOWLEDGMENTS

We thank the Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas (CONICET) for a Fellowship (N.B.D'A.); we acknowledge partial financial support from CONICET and SUBCYT. We thank UMYMFOR (CONICET-FCEyN UBA) for the microanalyses, the ^{13}C -n.m.r. spectra of compounds 3, 6, and 7 at 25.20 MHz, and the ^1H -n.m.r. spectrum of compound 7. We are indebted to the Institut für Organische Chemie und Biochemie, Universität Hamburg (West Germany) for the ^1H -n.m.r. spectra at 400 MHz and the ^{13}C -n.m.r. spectra at 100.63 MHz, and to Dr. J. Kavka, Laboratorio de Espectroscopía Aplicada, Universidad Nacional de San Luis, for the mass spectra of compounds 3, 6, and 7.

REFERENCES

- 1 P. L. DURETTE AND D. HORTON, *Carbohydr. Res.*, **18** (1971) 389–401; *J. Org. Chem.*, **36** (1971) 2658–2669.
- 2 P. L. DURETTE AND D. HORTON, *Carbohydr. Res.*, **18** (1971) 57–80; 289–301; 403–418.
- 3 J. O. DEFERRARI, I. M. E. THIEL, AND R. A. CADINAS, *Carbohydr. Res.*, **26** (1973) 244–246.
- 4 R. M. DE LEDEFERREMER AND J. O. DEFERRARI, *J. Org. Chem.*, **27** (1962) 2561–2563.
- 5 T. E. ACREE, R. S. SHALLEMBERGER, AND L. R. MATICK, *Carbohydr. Res.*, **6** (1968) 498–502.
- 6 P. W. WERTZ, J. C. GARVER, AND L. ANDERSON, *J. Am. Chem. Soc.*, **103** (1981) 3916–3922.
- 7 C. S. HUDSON AND J. M. JOHNSON, *J. Am. Chem. Soc.*, **36** (1916) 1223–1228.
- 8 R. S. SHALLEMBERGER AND T. E. ACREE, *Carbohydr. Res.*, **1** (1966) 495–497.
- 9 I. M. E. THIEL, *An. Asoc. Quím. Argent.*, **70** (1982) 369–374.
- 10 B. MATSUHITO, A. B. ZANUNGO, AND G. G. S. DUTTON, *Carbohydr. Res.*, **97** (1981) 11–18.
- 11 N. B. D'ACCORSO, B. N. ZUAZO, AND I. M. E. THIEL, *An. Asoc. Quím. Argent.*, **70** (1982) 793–799.
- 12 D. Y. GAGNAIRE, F. R. TARAVEL, AND M. R. VIGNON, *Carbohydr. Res.*, **51** (1976) 157–168.
- 13 E. LEE, J. O'CALLAGHAN, AND J. P. O'REILLY, *Carbohydr. Res.*, **105** (1982) 266–268.
- 14 E. BREITMAIER AND W. VOELTER, *^{13}C -NMR Spectroscopy, Methods and Application in Organic Chemistry*, 2nd edn., Verlag Chemie, Weinheim, 1978.
- 15 D. E. DORMAN AND J. D. ROBERTS, *J. Am. Chem. Soc.*, **93** (1971) 4463–4472.
- 16 P. A. J. GORIN AND M. MAZUREK, *Can. J. Chem.*, **53** (1975) 1212–1223.
- 17 R. G. S. RITCHIE, N. CYR, B. KORSCH, H. J. KOCH, AND A. S. PERLIN, *Can. J. Chem.*, **53** (1975) 1424–1433.
- 18 K. BIEMANN, D. C. DEJONGH, AND E. K. SCHNOLZ, *J. Am. Chem. Soc.*, **85** (1963) 1763–1771.
- 19 P. A. LEVENE AND G. M. MEYER, *J. Biol. Chem.*, **76** (1928) 513–519.
- 20 E. FISCHER AND K. FREUDENBERG, *Ber.*, **45** (1912) 2709–2726.
- 21 E. FISCHER AND R. OEFKER, *Ber.*, **46** (1913) 4029–4040.
- 22 R. K. NESS, H. G. FETTER, JR., AND C. S. HUDSON, *J. Am. Chem. Soc.*, **72** (1950) 2200–2205.
- 23 J. O. DEFERRARI AND V. DE LUOVI, *J. Org. Chem.*, **17** (1952) 1097–1101.

An. Asoc. Quím. Argent. 72 (3), 239-246 (1984)

¹H N.M.R. SPECTRA OF SOME BENZOYLATED DERIVATIVES OF 1 - 4 LINKED DISACCHARIDES.

I.M. VAZQUEZ, N.B. D'ACCORSO, I.M.E. THIEL*

Departamento de Química Orgánica, Facultad de Ciencias Exactas y Naturales,
Universidad de Buenos Aires, Ciudad Universitaria, Pabellón 2, 1428 Buenos Aires,
Argentina

and A. M. SCHÜLLER

Institut für Organische Chemie und Biochemie, Universität Hamburg, Martin-Luther-King-
Platz 6, 2000 Hamburg 13, West Germany

ABSTRACT.

¹H-N.m.r. spectra of octa - O - benzoyl - β - lactose (1), octa - O - benzoyl - β - cellobiose (2), octa - O - benzoyl - β - maltose (3), 1, 2, 6, 2', 3', 4', 6' - hepta - O - benzoyl - 3 - O - methyl - β - lactose (4) and 1, 2, 6, 2', 3', 4', 6' - hepta - O - benzoyl - 3 - O - methyl - β - cellobiose (5) are reported.

RESUMEN

Se presentan los espectros de ¹H-r.m.n. de la octa - O - benzoil - β - lactosa (1), la octa - O - benzoil - β - celobiosa (2), la octa - O - benzoil - β - maltosa (3), la 1, 2, 6, 2', 3', 4', 6' - hepta - O - benzoil - 3 - O - metil - β - lactosa (4) y la 1, 2, 6, 2', 3', 4', 6' - hepta - O - benzoil - 3 - O - metil - β - celobiosa (5).

The ¹H-n.m.r. spectra of some octa - O - benzoyl - disaccharides¹ at 60 MHz allowed only an interpretation restricted to the anomeric proton of the α -anomer. Similar difficulties were described by Takeo et alia² in the case of some benzoyl derivatives of gentiobiose.

The ¹H.n.m.r. spectra at 220 MHz of methyl 2, 6, 2', 3', 4', 6'-hexa - O - benzoyl - 3 - O - mesyl - β - lactoside and methyl hepta - O - benzoyl - β - D - galactopyranosyl - β - D - allopypyranoside in C₆D₆³, methyl 4', 6' - O - benziliden - 2, 3, 6, 2', 3' - penta - O - benzoyl - β - lactoside in CDCl₃⁴ and at 270 MHz of some hepta - O - benzoyl - β - disaccharides⁵, allowed the assignation of nearly all the signals.

* To whom correspondence should be addressed.

TABLE I
Chemical shift data (δ), multiplicities and coupling constants (Hz) of some octa - O - benzoyl - β - disaccharides.

Reducing moiety compound	H-1 <i>J</i> _{1,2}	H-2 <i>J</i> _{2,3}	H-3 <i>J</i> _{3,4}	H-4 <i>J</i> _{4,5}	H-5 <i>J</i> _{5,6b}	H-6a <i>J</i> _{5,6a}	H-6b <i>J</i> _{6a,6b}
1 δ (<i>J</i>)	6.14 d (8.0)	5.78 dd (9.5)	5.94 dd (9.0)	4.39 dd (10.0)	4.07 ddd (3.9)	4.59 dd (2.0)	4.52 dd (12.4)
2 δ (<i>J</i>)	6.12 d (8.2)	5.73 dd (9.5)	5.92 t (9.3)	4.38 t (9.4)	4.05 ddd (3.8)	4.61 dd (1.0)	4.49 dd (12.3)
3 δ (<i>J</i>)	6.27 d (7.6)	5.63 dd (8.6)	5.85 t (8.8)	4.66 t (9.2)	4.37 ddd (3.8)	4.90 dd (2.5)	4.78 dd (12.4)
Non reducing moiety compound	H-1' <i>J</i> _{1',2'}	H-2' <i>J</i> _{2',3'}	H-3' <i>J</i> _{3',4'}	H-4' <i>J</i> _{4',5'}	H-5' <i>J</i> _{5',6b}	H-6a <i>J</i> _{5',6a}	H-6'b <i>J</i> _{6a',6b'}
1 δ (<i>J</i>)	4.89 d (8.0)	5.72 dd (10.5)	5.38 dd (3.4)	5.75 t (1.0)	3.89 ddd (6.9)	3.78 dd (6.4)	3.71 dd (11.4)
2 δ (<i>J</i>)	4.96 d (7.8)	5.41 dd (9.8)	5.74 t (9.6)	5.39 t (9.6)	3.79 ddd (5.4)	4.05 dd (1.0)	3.81 dd (11.9)
3 δ (<i>J</i>)	5.78 d (4.0)	5.26 dd (10.2)	6.11 t (10.1)	5.67 t (9.9)	4.45 dt (3.5)	4.39 dd (3.2)	4.22 dd (12.4)

d: doublet, dd: double doublet; ddd: double double doublet; t: triplet; dt: double triplet.

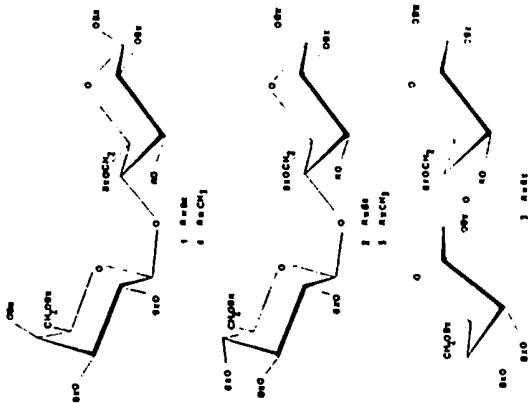
J.M. VAZQUEZ et al.

240

In this paper we describe the ¹H-n.m.r. spectra of octa - O - benzoyl - β - lactose (1), octa - O - benzoyl - β - cellobiose (2), octa - O - benzoyl - β - maltose (3), 1, 2, 6, 2', 3', 4', 6' - hepta - O - benzoyl - 3 - O - methyl - β - lactose (4) and 1, 2, 6, 2', 3', 4', 6' - hepta - O - benzoyl - 3 - O methyl - β - cellobiose (5) which were recorded in CDCl₃ at 400 MHz and for which complete assignment is possible by first order analysis.

The use of CDCl₃ as solvent was preferred to C₆D₆. In the latter solvent a shift of the H-3 signal in 1, 2, 6, 2', 3', 4', 6' - hepta - O - benzoyl - β - maltose into the region of the aromatic signals was reported.

The aromatic signals of compounds 1 - 5 appeared between δ 7.2 - 8.1. The signals of the carbohydrate moiety were measured from the expanded spectra, and in the case of complex signals from the corresponding Fourier derivative, and the assignments in each case were ascertained by double resonance experiments. The assignments of the chemical shifts and coupling constants are listed in Table I and II.



The expanded ¹H-n.m.r. spectrum of the carbohydrate moiety of octa - O - benzoyl - β - lactose (1) is shown in Fig. 1 and the chemical shift assignments and coupling constants are listed in Table I.

In the carbohydrate part of the spectrum of compound 1 appear two doublets at δ 6.14 and 4.89, attributed to H-1 and H-1', respectively. The coupling constants show in both cases a di-axial relationship.

The signals of H-5, H-6a and H-6b belong to an ABX system. The AB part of it, H-6a (δ 4.59), H-6b (δ 4.52) are double doublets showing the expected geminal coupling

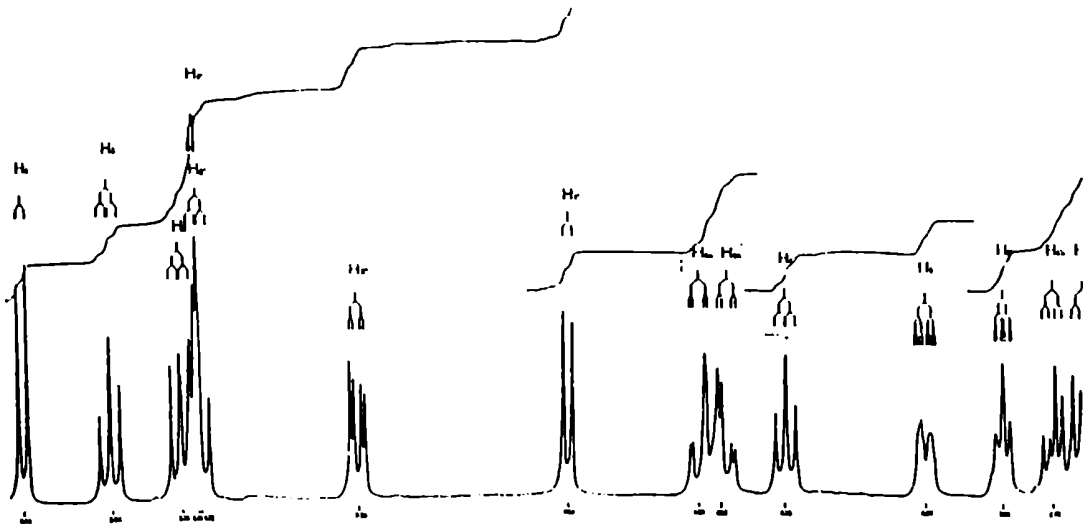
TABLE II
Chemical shift data (δ), multiplicity and coupling constants (Hz) of 1, 2, 6, 2', 3', 4', 6' -
hepta-O-benzoyl-3-O-methyl- β -lactose (4) and 1, 2, 6, 2', 3', 4', 6'-hepta-O-benzoyl-
3-O-methyl- β -cellobiose (5)

Reducing moiety compound	H-1 $J_{1,2}$	H-2 $J_{2,3}$	H-3 $J_{3,4}$	H-4 $J_{4,5}$	H-5 $J_{5,6b}$	H-6a $J_{5,6a}$	H-6b $J_{6a,6b}$	OCH ₃
4 δ (J)	6.02 d (7.7)	5.51 dd (8.1)	3.90 t (8.1)	4.20 dd (10.0)	3.95 ddd (4.0)	4.61 dd (2.1)	4.34 dd (12.4)	3.64 s
5 δ (J)	5.98 d (7.9)	5.48 dd (8.4)	3.82 t (8.3)	4.14 dd (9.9)	3.88 ddd (4.2)	4.56 dd (2.0)	4.33 dd (12.3)	3.54 s

Non reducing moiety compound	H-1' $J_{1',2'}$	H-2' $J_{2',3'}$	H-3' $J_{3',4'}$	H-4' $J_{4',5'}$	H-5' $J_{5',6'b}$	H-6'a $J_{5',6'a}$	H-6'b $J_{6'a,6'b}$
4 δ (J)	5.16 d (8.0)	5.85 dd (10.5)	5.58 dd (3.4)	5.99 dd (1.0)	4.28 ddd (7.4)	4.66 dd (6.1)	4.44 dd (11.4)
5 δ (J)	5.07 d (7.8)	5.59 dd (9.8)	5.87 t (9.9)	5.72 t (9.9)	4.08 ddd (4.4)	4.71 dd (3.3)	4.43 dd (12.2)

d: doublet; dd: double doublet; ddd: double double doublet; t: triplet; s: singlet.

J.M. VAZQUEZ et al.



¹H-NMR OF BENZOYLATED 1,4-DISACCHARIDES

4. R.S.Bhatt, L.Hough and A.C.Richardson, *Carbohydr. Res.*, **43**, 57 (1975).
5. I.M.E Thiel, *An. Asoc. Quím. Argent.*, **70**, 369 (1982).
6. I.M.Vázquez, I.M.E.Thiel and J.O.Deferrari, *Carbohydr. Res.*, **26**, 351 (1973).
7. J.O.Deferrari, I.M.E.Thiel and R.A.Cadenas, *Carbohydr. Res.*, **29**, 141 (1973).
8. J.O. Deferrari, I.M.E.Thiel and R.A. Cadenas, *J. Org. Chem.*, **30**, 3053 (1965).
9. I.M.E.Thiel J.O.Deferrari and R.A.Cadenas, *J. Org. Chem.*, **31**, 3704 (1966).
10. I.M.Vázquez, I.M.E.Thiel and J.O.Deferrari, *Carbohydr. Res.*, **47**, 241 (1976).

Received: June 1983.

Accepted: July 1983.

Continuación de la Tabla 55.

m/z	<u>54</u> Int. (%)	<u>55</u> Int. (%)	Asignación ^b
51	53,6	61,5	$C_4H_3^+$
50	23,2	30,7	$C_4H_2^+$
44	24,2	22,3	$CH_2OCOPh=CHOCOPh^+ - (PhCO)_2O$
42	1,2	1,1	$M^+ - R_dO_2COPh - PhCO_2H - PhCO_2COH -$ $- PhCO_2^+$
41	1,5	1,9	$M^+ - R_dO_2COPh - 2 PhCO_2H - PhCO_2COH$
40	1,1	1,3	$M^+ - R_dO_2COPh - 2 PhCO_2H - PhCO_2COH -$ $- H^+$

Las intensidades de los espectros estan expresadas en porcentaje del pico base.
a.Espectros normales.

b.Posibles asignaciones.

M^+ m/z 1070, no se observa.

tion, as in the case of some penta-O-benzoyl-hexopyranoses and furanoses (400 MHz) (5), methyl 2, 6, 2', 3', 4', 6', hexa-O-benzoyl-3-O-methyl-β-lactoside and methyl hepta-O-benzoyl-β-D-galactopyranosyl-β-D-allopyranoside (220 MHz) (6), methyl 4', 6'-O-benzyliden-2, 3, 6, 2', 3'-penta-O-benzoyl-β-lactoside (220 MHz) (7), of some 1, 2, 6, 2', 3', 4', 6'-hepta-O-benzoyl-β-disaccharides (270 MHz) (8) and of some 1, 2, 6, 2', 3', 4', 6'-hepta-O-benzoyl-3-O-methyl-β-disaccharides (400 MHz) (9).

Proton magnetic resonance (p.m.r.) spectroscopy has been extensively used for the investigation of the conformation of acyclic sugar derivatives and has been applied to a great number of acetylated derivatives.

The conformation of acetylated acyclic derivatives with L-arabino, D-xylo, D-glucio and D-galacto configuration in solution is discussed by Lee and Scanlon (10).

They might have a fully extended planar zig-zag chain or show some rotation around one or more C-C linkages which introduces a bent or sickle conformation in which 1-3 interactions are avoided and which can be named as proposed by Horton et al. (11).

In general it seems that these 1-3 parallel interactions are stronger in acetates than in benzoates, as it could be shown by Paulsen et al. (12) by X-ray data of both types of pentapyranosyl derivatives.

In the acyclic derivatives the rotation is less limited and they should distribute in solution more freely than the cyclic compounds.

In literature the preferred conformation, in solution for tetra-O-acetyl-pentonnitriles (13), penta-O-acetyl-hexonnitriles (14, 15) and 5-(penta-O-acetyl-pent-1-yl) tetrazoles (15) are discussed on the base of their coupling constants.

Lee and Scanlon (10) calculated the coupling constants for acetylated derivatives, using Pauling's electronegativity values, and found for J_{H,H} 9.2 Hz (φ 180°) and 4.2 Hz (φ 60°). Stevens and Lemieux (16) found for trans diaxial vicinal protons, in acetylated pyranoses, 5-8 Hz and for those with gauche relationship 2-3 Hz.

Cohen et al. (17) calculated the values in the 1,4-dioxansystem as 9.4 Hz (φ 180°) and 2.7 Hz (φ 60°).

The data taken from pyranose derivatives described in literature, for protons on carbons with similar environments, and bearing benzyloxy substituents, gave coupling constants of 7.4-10.7 Hz for trans diaxial vicinal protons (φ 180°) and 3.0-4.4 Hz for vicinal gauche protons (φ 60°). These values agree with those taken from the Karplus curve (18) and can be used to assign the conformation of benzoyle derivatives.

The conformation of some benzoyle acyclic monosaccharide derivatives were described by D'Accorso et al. (19) for 2(R,S), 3-di-O-benzoyl-propiononitrile and 5[1(R,S), 2-di-O-benzoyl-ethyl-1-yl] tetrazole at 100 Hz and by Galán et al. (20) for 1-benzoyl-4, 5, 6, 7-tetrahydro-6, 6-dimethyl-2-(penta-O-benzoyl-D-galacto-pentitol-1-yl)-indol-4-one at 90 MHz.

RESULTS AND DISCUSSION: In this work we report the chemical shift assignments and coupling constants of the ¹H-n.m.r. spectra of penta-O-benzoyl-D-glucnonitrile (1), penta-O-benzoyl-D-galactonitrile (2), penta-O-benzoyl-D-ianonitrile (3), 5-(penta-O-benzoyl-D-glucio-pentitol-1-yl) tetrazole (4), 5-(penta-O-benzoyl-D-galacto-pentitol-1-yl) tetrazole (5), 5-(penta-O-benzoyl-D-

mmmc - pentitol - 1 - yl) tetrazole (6) and 5 - (D - glucio - pentitol - 1 - yl) tetrazole (7).

FIGURE 1

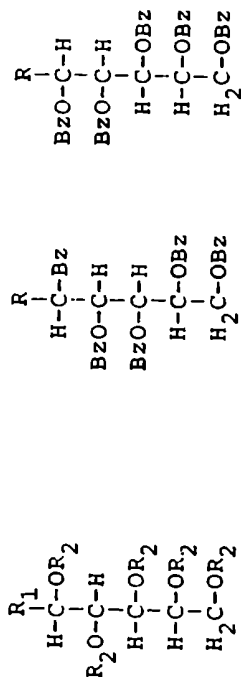


TABLE II: Chemical shift (δ), multiplicities and coupling constants (Hz) of some 5-(penta-O-benzoyl-pent-1-yl) tetrazoles (4, 5 and 6) and 5-(D-gluco-pentitol-1-yl) tetrazole (7)

Compounds	H-1	H-2	H-3	H-4	H-5a	H-5b	Aromatic protons
4 ^a	6.73 d J _{1,2} 8.6	6.78 dd J _{2,3} 2.0	6.01 dd J _{3,4} 7.8	5.87 ddd J _{4,5b} 5.4	4.79 dd J _{4,5a} 3.0	4.50 dd J _{5a,5b} 12.4	7.2-8.3
5 ^b	6.85 d J _{1,2} 4.1	6.36 dd J _{2,3} 8.0	6.20 dd J _{3,4} 2.6	5.96 ddd J _{4,5b} 6.8	4.63 dd J _{4,5a} 5.0	4.55 dd J _{5a,5b} 11.7	7.2-8.0
6 ^c	6.84 d J _{1,2} 6.1	6.44 dd J _{2,3} 2.8	6.25 dd J _{3,4} 7.2	5.83 ddd J _{4,5} 5.3	4.87 dd J _{4,5a} 3.2	4.54 dd J _{5a,5b} 12.4	7.2-8.0
7 ^d	5.18 d J _{1,2} 5.8	4.03 dd J _{2,3} 2.4	3.34 dd J _{3,4} 8.4	3.54 ddd J _{4,5b} 6.0	3.62 dd J _{4,5a} 3.2	3.42 dd J _{5a,5b} 11.5	-

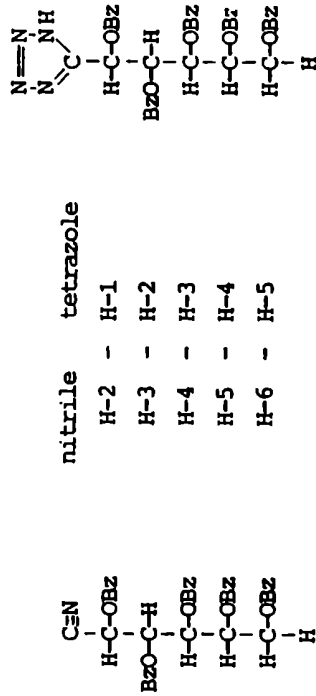
^a Performed in Cl₃CD at 400 MHz. ^b Performed in C₆D₆ at 270 MHz. ^c Performed in Cl₃CD at 270 MHz. ^d Performed in D₂O at 400 MHz. d: doublet; dd: doublet; ddd: doublet; ddd: doublet.

The spectra were performed in Cl₃CD or C₆D₆. Compound 2 showed in Cl₃CD a complex superposition of the signals of H-2 with H-5, and H-3 with H-4. Using C₆D₆ as solvent this superposition was not observed.

From these results a probable conformation was proposed which agree with the conformation proposed for the similar acetylated derivatives (14, 15).

Considering the equivalence between the protons of both types of derivatives as show in Figure 2 it is possible to correlate the conformation of the chain of both types of compounds.

FIGURE 2

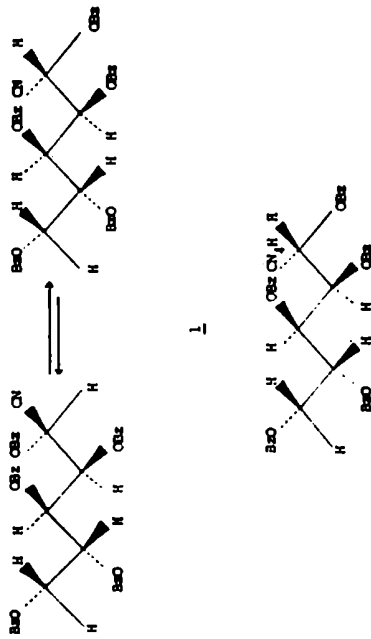


The acyclic acetylated carbohydrate derivatives show in solution the preponderance of the conformation with highest stability, and planar, linear, zig-zag arrangement are proposed for them. The deviation from this conformation can be explained by rotation of some of the C-C bonds, to avoid 1-3 parallel interaction of sterically bulky groups or electrically interacting groups (14, 15). The deviation from the planar distribution of the small nitrile group is sterically not unfavorable in the acetylated derivatives.

The values taken from literature for vicinal protons in benzoylated cyclic compounds gave coupling constants of 7.4-10.7 Hz for vicinal trans diaxial protons and 3.0-4.4 Hz for vicinal gauche protons.

The analysis of the coupling constants for compounds 1 and 4 with D-glucose configuration gave J_{2,3} 6.6 Hz (1) and J_{1,2} 8.6 Hz (4). This coupling constant shows that in compound 4 the relation between H-1-H-2 is anti; which is due to a G₁ rotamer* to avoid 1-3 interactions of bulky groups (Figure 3). In compound 1, a G₂ rotamer is proposed, but the coupling constant indicates an equilibrium between the two represented rotameric structures, as shown in Figure 3.

FIGURE 3



BzO

H

H

OBz

OBz

OBz

OBz

H

BzO

H

H

OBz

OBz

OBz

OBz

H

BzO

H

H

OBz

OBz

OBz

OBz

H

BzO

H

H

OBz

OBz

OBz

OBz

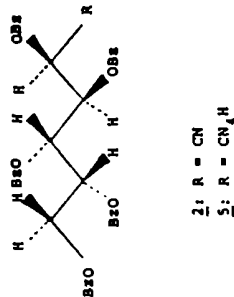
H

In compound 7, which has also D-glucose configuration, the 1-3 interaction is due to two hydroxyl groups, in the planar extended zig-zag conformation. The observed rotation is less important than in compounds 1 and 4, and J_{1,2} is 5.8 Hz, which is intermediate between anti and gauche.

The same analysis for compounds 2 and 5 with D-galacto configuration shows a planar zig-zag extended arrangement of the carbon chain and is represented in Figure 4.

* For this nomenclature see ref. 11.

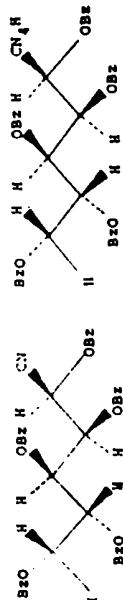
FIGURE 4



For compounds 3 and 6 with D - manno configuration a deformation of the planar, extended zig - zag arrangement is deduced from the coupling constants. The expected value for vicinal protons of 7.4 - 10.7 Hz was not observed. In compound 3, J_{1,3} 4.2 Hz is observed, which corresponds to a gauche relationship and indicates a deviation from the expected planar zig - zag arrangement. In compound 6, J_{1,3} 6.1 Hz, indicates a deviation from the anti relationship but it does not arrive to gauche.

The rotations proposed could be G⁺ or G⁻, as both introduce unfavourable 1 - 3 interactions. In compound 3 the G⁺ rotation gives rise to an interaction of two benzyloxy groups, which is less favourable than G⁻ rotation, which shows the 1 - 3 interaction of the small nitrile group with one benzyloxy group. We proposed G₂ for compound 3, and respectively G₁ for compound 6, as it is represented in Figure 5.

FIGURE 5



The deviation from the zig - zag planar distribution of the carbohydrate chain is easy to deduce from the coupling constants, and this information is very useful: for the interpretation of the ¹³C - n.m.r. spectra of these linear compounds.

EXPERIMENTAL PART: The substances analyzed in this work were prepared according to literature: penta - O - benzoyl - D - glucononitrile (21) (1), penta - O - benzoyl - D - galactononitrile (21) (2), penta - O - benzoyl - D - mannnonitrile (21) (3), 5 - (penta - O - benzoyl - D - gluco - 1 - yl) tetrazole (22) (4), 5 - (penta - O - benzoyl - D - galacto - 1 - yl) tetrazole (23) (5), 5 - (penta - O - benzoyl - D - manno - pentitol -

1 - yl) tetrazole (22) (6) and 5 - (D - gluco - pentitol - 1 - yl) tetrazole (22) (7).

The ¹H - n.m.r. spectra were recorded at 270 MHz with a Bruker WH 270 spectrometer or at 400 MHz with a Bruker WM 400 in C₆D₆ or Cl₃CD and TMS as internal standard. First order coupling constants were measured from expanded spectra (1 cm = 2Hz).

ACKNOWLEDGMENTS: We thank the Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas (CONICET) for a fellowship (to N.B. D'Accorso); we acknowledge partial financial support from CONICET and Universidad de Buenos Aires.

We are in debt to the Institut für Organische Chemie und Biochemie - Universität Hamburg - West Germany for the ¹H - n.m.r. spectra and to Dr. O. Marzosa for samples of compounds 4, 5, 6 and 7.

REFERENCES

1. J.O. Deferrari, I.M.E. Thiel and R.A. Cadenas, *Carbohydr. Res.*, **26**, 244 (1973).
2. K. Takeo, *Carbohydr. Res.*, **59**, 584 (1977).
3. P.L. Durette and D. Horton, *J. Org. Chem.*, **36**, 2658 (1971).
4. P.L. Durette and D. Horton, *Carbohydr. Res.*, **18**, 57, 289, 389, 403 (1971).
5. N.B. D'Accorso, I.M.E. Thiel and A.M. Schüller, *Carbohydr. Res.*, **124**, 177 (1983).
6. R.S. Bhatt, L. Hough and A.C. Richardson, *Carbohydr. Res.*, **51**, 272 (1976).
7. R.S. Bhatt, L. Hough and A.C. Richardson, *Carbohydr. Res.*, **43**, 57 (1975).
8. I.M.E. Thiel, *An. Asoc. Quím. Argent.*, **70**, 369 (1982).
9. I.M. Vázquez, N.B. D'Accorso, I.M.E. Thiel and A.M. Schüller, *An. Asoc. Quím. Argent.*, **72**, 239 (1984).
10. J.B. Lee and B.F. Scanlon, *Tetrahedron*, **25**, 3413 (1969).
11. D. Horton and J.D. Wander, *J. Org. Chem.*, **39**, 1859 (1974).
12. H. Paulsen, P. Lüger and F.R. Heiker, *ACS Symposium Series*, **87**, 63 (1979) [W.H. Szarek and D. Horton (Ed)].
13. W.W. Binkley, D.R. Diehl and R.W. Binkley, *Carbohydr. Res.*, **18**, 459 (1971).
14. L.M. Sweeting, B. Coxon and R. Varma, *Carbohydr. Res.*, **72**, 43 (1979).
15. A.M. Seides, E.G. Gros, I.M.E. Thiel and J.O. Deferrari, *Carbohydr. Res.*, **39**, 11 (1975).
16. R.U. Lemieux and J.D. Stevens, *Can. J. Chem.*, **43**, 2059 (1965).
17. A.D. Cohen, N. Sheppard and J.J. Turner, *Proc. Chem. Soc.*, **118** (1958).
18. Rodd's, *Chemistry of Carbon Compounds*, Vol I Part F, 148, 2o Edition, S. Coffey (Ed.), Elsevier Publishing Company (1967).
19. N.B. D'Accorso, B.N. Zuazo and I.M.E. Thiel, *An. Asoc. Quím. Argent.*, **70**, 793 (1982).
20. E.R. Galán, J.A.G. Pérez and M.A. Arévalo Arévalo, *Carbohydr. Res.*, **116**, 255 (1983).
21. E. Restell de Labriola and V. Deulofeu, *J. Org. Chem.*, **12**, 726 (1947).
22. O.G. Marzosa, I.M.E. Thiel and J.O. Deferrari, *Carbohydr. Res.*, **73**, 323 (1979).
23. J.O. Deferrari, A.M. Seides, O.G. Marzosa and I.M.E. Thiel, *Carbohydr. Res.*, **17**, 237 (1971).

Received: April 1984

Accepted: September 1984

Carbohydrate Research, 129 (1984) 43-53
Elsevier Science Publishers B.V., Amsterdam - Printed in The Netherlands

MASS SPECTRA OF SOME PER-*O*-BENZOYLATED ALDOPYRANOSES AND ALDOFURANOSES

NORMA B. D'ACCORSO AND INGE M. E. THIEL *

Departamento de Química Orgánica, Facultad de Ciencias Exactas y Naturales, Universidad de Buenos Aires, Ciudad Universitaria, 1428 Buenos Aires (Argentina)

(Received December 16th, 1983; accepted for publication, January 11th, 1984)

ABSTRACT

Mass spectra by electron impact-ionization of penta-*O*-benzoyl derivatives of α -D-glucopyranose, β -D-glucopyranose, α -D-glucofuranose, α -D-galactopyranose, α -D-galactofuranose, β -D-galactofuranose, α -D-mannopyranose, and β -D-mannopyranose, and of tetra-*O*-benzoyl derivatives of α -D-xylopyranose, α -D-lyxopyranose, β -D-ribopyranose, and β -L-arabinopyranose are reported. Their fragmentation pattern is proposed and the fragments useful for diagnostic purposes are presented.

INTRODUCTION

Mass spectra of cyclic and acyclic monosaccharide derivatives have frequently been reported for acetylated derivatives, but benzoylated compounds have seldom been used for diagnostic purposes.

In an earlier paper, we reported the mass spectra of some benzoylated acyclic monosaccharide derivatives¹, and we now give the fragmentation scheme for some cyclic derivatives.

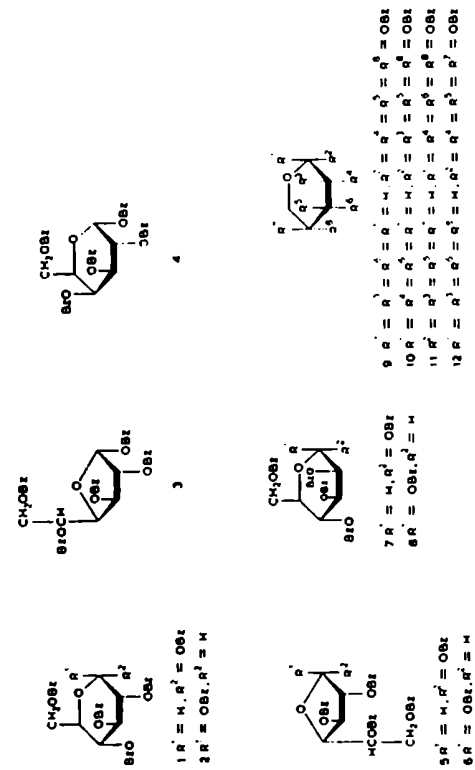
In the literature, there are several publications on the mass spectra of per-*O*-acetylated hexopyranoses²⁻⁴ and hexofuranoses^{1,4} and their characteristic fragmentation, which are useful for the differentiation of both types of cyclic derivative.

RESULTS AND DISCUSSION

The electron-impact, mass spectra of some per-*O*-benzoylated derivatives of cyclic aldohexoses and aldopentoses are reported, their fragmentation pattern is proposed, and the mass peaks that can be used for diagnostic purposes are presented.

In a previous paper, we used the characteristic fragments to ascertain the re-

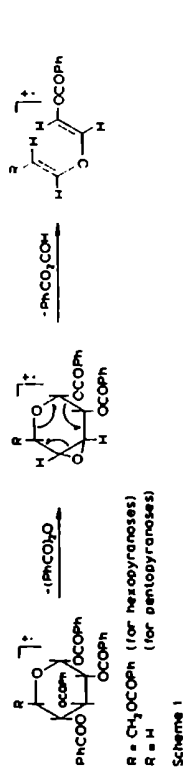
*To whom correspondence should be addressed.



sults of other spectroscopic structure determinations⁵. We here present a general fragmentation pattern for compounds 1-12.

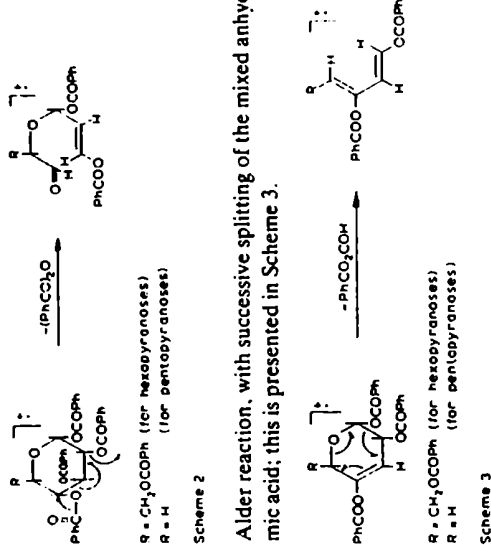
As previously reported for the per-*O*-benzoylated derivatives¹, the base peak of these compounds is $[C_6H_5CO]^+$ (m/z 105), and for some, it is due to fragmentation thereof (m/z 77). Characteristic fragments of per-*O*-benzoylated compounds are also the peaks at m/z 331 $[(PhCO)_3O]^+$, m/z 227 $[(PhCO)_2OH]^+$, and m/z 122 $[PhCO_2H]^+$. The molecular ion is not found, and successive losses of benzoic acid or benzoic anhydride are observed. Several peaks of diagnostic value can be reported for the identification of the different cyclic structures and for differentiation of hexopyranoses from pentopyranoses.

For per-*O*-benzoylated pyranose derivatives, successive elimination of anhydride can be proposed, as similarly suggested by Biemann *et al.*³ for acetylated derivatives, and shown in Scheme 1.



The other possibility, the elimination of benzoic anhydride, with electron transfer, is proposed in Scheme 2; this is similar to that proposed by Heyns and Müller² for acetylated derivatives.

Important fragments derive from the loss of benzoic acid and the retro-Diels-



A general fragmentation pattern proposed for penta-*O*-benzoylaldohexopyranoses is presented in Scheme 4, and is exemplified for penta-*O*-benzoyl- α -D-glucopyranose (1). The same scheme is observed for other penta-*O*-benzoylpyranoses, having the β -D-*gluco* (2), α -D-*galacto* (4), α -D-*manno* (7), and β -D-*manno* (8) configurations. For these compounds, the molecular ion was not detected; the base peak is due to m/z 105 $[C_6H_5CO]^+$.

The chain fission of the exocyclic part $[PhCO_2CH_2]$ is observed for most of them, but with low relative abundance. Successive losses of benzoic acid or benzoic anhydride occur, with high relative abundance, as, for example, m/z 428, 335, 323, and 306. The assignments for the significant ions noted are listed in Table I.

A general fragmentation pattern is proposed for penta-*O*-benzoylaldohexofuranoses: this is presented in Scheme 5, and exemplified for penta-*O*-benzoyl- α -D-glucofuranose (3). The same scheme is applicable to penta-*O*-benzoyl- α -D-galactofuranose (5) and penta-*O*-benzoyl- β -D-galactofuranose (6). The molecular ion is not observed, and the base peak is m/z 105 $[C_6H_5CO]^+$.

The characteristic chain-fission of the C-4-C-5 linkage gives rise to the fragments of the cyclic part, m/z 431, and that of the exocyclic part, m/z 269, which are present in good relative abundance in the spectra of the three compounds.

For the furanoses, the successive losses of benzoic acid and benzoic anhydride give rise to the different ions listed in Table I with their assignments. In this case, the ions have a lower relative abundance than for the pyranose derivatives, as the stabilization due to cyclic, resonance-stabilized structures has a lower probability.

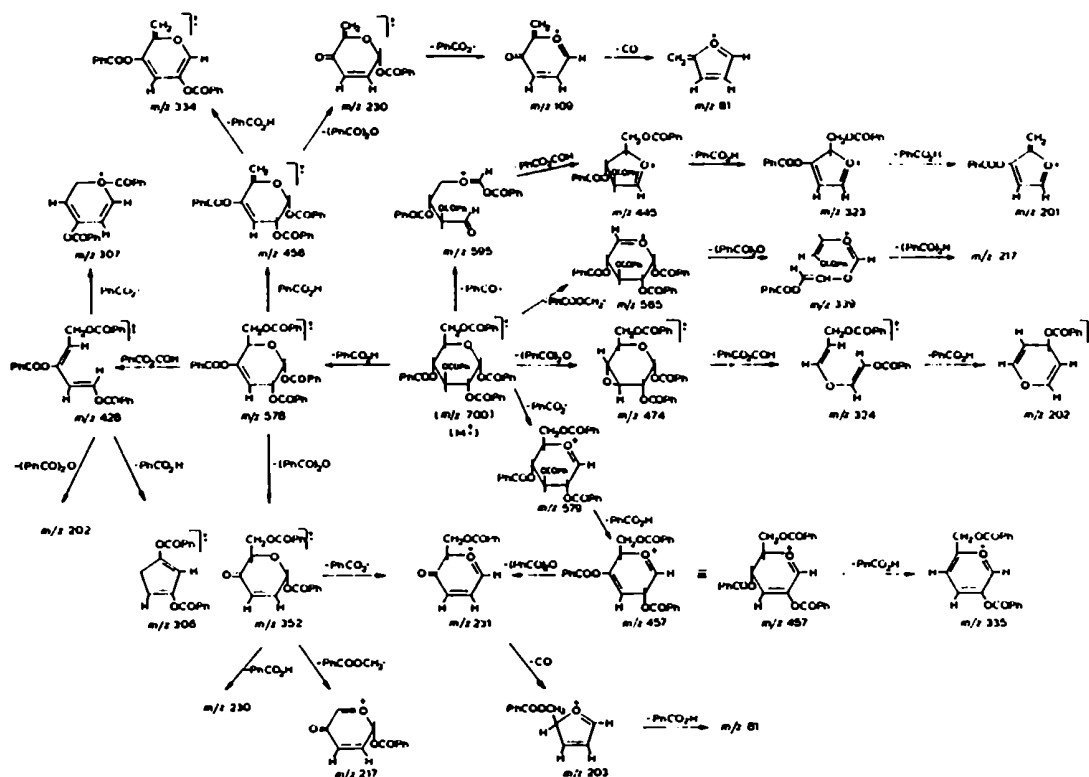
For the tetra-*O*-benzoylaldopentopyranoses, the fragmentation pattern pro-

TABLE I

MAJOR FRAGMENTS RESULTING FROM ELECTRON IMPACT IONIZATION OF PENTA-*O*-BENZOYL- α -D-GLUCOPYRANOSE (1), PENTA-*O*-BENZOYL- β -D-GLUCOPYRANOSE (2), PENTA-*O*-BENZOYL- α -D-GLUCOFURANOSE (3), PENTA-*O*-BENZOYL- α -D-GALACTOPYRANOSE (4), PENTA-*O*-BENZOYL- α -D-GALACTOFURANOSE (5), PENTA-*O*-BENZOYL- β -D-GALACTOFURANOSE (6), PENTA-*O*-BENZOYL- α -D-MANNOPYRANOSE (7), AND PENTA-*O*-BENZOYL- β -D-MANNOPYRANOSE (8)^{a,b}

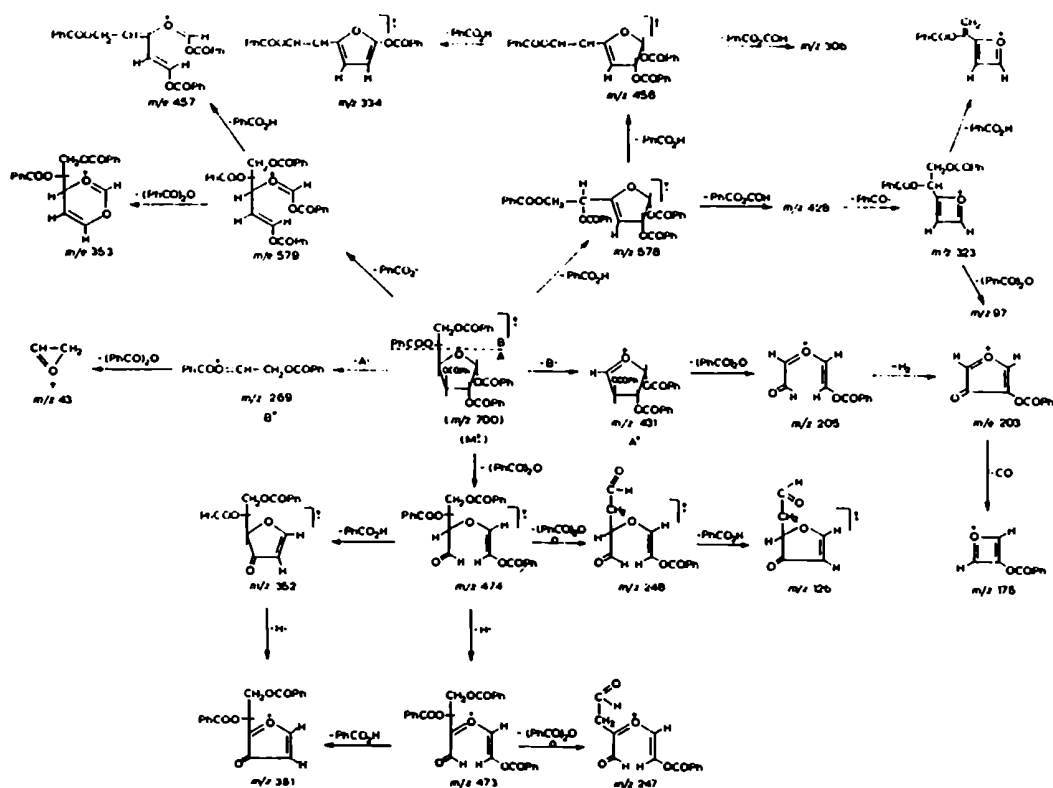
m/z	1 Int. (%)	2 Int. (%)	4 Int. (%)	7 Int. (%)	8 Int. (%)	3 Int. (%)	5 Int. (%)	6 Int. (%)	Assignments ^c
595	1.4	1.7	—	—	1.0	0.9	—	—	M ⁺ - PhCO ₂ ·
579	2.9	3.6	0.2	1.1	1.4	3.7	0.4	0.8	M ⁺ - PhCO ₂ ·
578	—	0.4	0.2	—	0.8	0.8	—	—	M ⁺ - PhCO ₂ H
565	0.5	0.8	—	—	0.4	—	—	—	M ⁺ - PhCO ₂ CH ₂ ·
474	2.4	2.3	0.1	0.5	2.1	—	0.2	0.3	M ⁺ - (PhCO) ₂ O
473	—	—	—	—	—	0.6	0.6	1.0	M ⁺ - (PhCO) ₂ O - H·
457	1.2	0.6	—	0.4	0.3	0.7	—	—	M ⁺ - PhCO ₂ H - PhCO ₂ ·
456	3.9	1.5	0.2	1.3	0.9	2.0	0.4	0.1	M ⁺ - 2PhCO ₂ H
432	—	—	—	—	—	1.9	0.7	0.8	M ⁺ - PhCO ₂ C ₂ H ₂ CO ₂ Ph
431	0.9 ^d	0.8 ^d	—	—	0.4 ^d	6.8	2.4	2.5	A ⁺
430	3.4	4.0	0.4	0.8	2.4	—	—	—	M ⁺ - PhCO ₂ C ₂ H ₂ CO ₂ Ph - H ₂
429	20.6	21.9	1.6	4.1	13.3	—	—	—	M ⁺ - PhCO ₂ COH - PhCO ₂ ·
428	62.8	70.1	4.0	13.2	45.0	0.8	—	0.1	M ⁺ - PhCO ₂ H - PhCO ₂ COH
369	1.4	1.2	0.4	0.4	0.8	1.3	0.2	0.1	M ⁺ - (PhCO) ₂ O - PhCO ₂ ·
353	0.8	1.0	—	—	—	3.9	0.6	0.5	M ⁺ - (PhCO) ₂ O - PhCO ₂ ·
352	1.8	2.9	0.2	0.5	0.6	16.3	2.4	1.5	M ⁺ - (PhCO) ₂ O - PhCO ₂ H
339	1.2	2.8	—	0.5	0.9	2.9	0.5	0.3	M ⁺ - (PhCO) ₂ O - PhCO ₂ CH ₂ ·
335	11.9	11.4	0.7	4.0	3.2	8.7	1.7	2.3	M ⁺ - 2PhCO ₂ H - PhCO ₂ ·
334	18.0	21.6	0.9	7.2	5.1	—	5.8	6.8	M ⁺ - 3PhCO ₂ H
332	5.9	7.3	0.7	1.4	3.6	—	0.4	0.3	M ⁺ - 3PhCO ₂ H - H ₂
331	26.3	32.5	3.1	6.0	16.4	1.3	1.1	1.0	(PhCO) ₃ O ⁺
324	8.1	9.9	1.3	7.2	5.1	0.7	0.1	0.1	M ⁺ - (PhCO) ₂ O - PhCO ₂ COH
323	39.9	51.4	6.3	11.7	26.1	0.7	0.2	0.1	M ⁺ - PhCO ₂ H - PhCO ₂ COH - PhCO ₂ ·
321	14.1	18.1	0.8	4.9	3.9	—	—	—	M ⁺ - 2PhCO ₂ H - PhCO ₂ CH ₂ ·
307	1.7	1.9	0.5	0.7	1.2	—	—	—	M ⁺ - PhCO ₂ H - PhCO ₂ COH - PhCO ₂ ·
306	8.6	10.5	1.8	3.0	5.4	0.4	—	0.3	M ⁺ - 2PhCO ₂ H - PhCO ₂ COH
282	3.4	—	—	—	—	0.9	0.2	0.1	M ⁺ - 2PhCO ₂ H - PhCO ₂ COH - H·
281	16.6	20.6	2.2	3.9	8.6	—	—	—	(PhCO) ₂ C ₂ H ₂ ⁺
	—	—	—	—	—	2.3	0.7	0.5	A ⁺ - PhCO ₂ COH
272	—	—	—	—	—	8.6	3.0	2.0	C ₁₅ H ₁₂ O ₃ ⁺
270	—	—	—	—	—	1.5	0.5	0.5	PhCO ₂ C ₂ H ₄ CO ₂ Ph ⁺
269	1.0 ^d	0.9 ^d	—	0.4 ^d	0.4 ^d	8.6	3.0	2.0	B ⁺
248	0.6	1.0	—	—	0.4	0.5	0.2	0.5	M ⁺ - 2(PhCO) ₂ O
247	—	—	—	—	—	2.6	0.9	0.5	M ⁺ - 2(PhCO) ₂ O - H·
231	6.7	9.4	0.7	2.6	1.5	7.2	1.7	1.3	M ⁺ - PhCO ₂ H - (PhCO) ₂ O - PhCO ₂ ·
230	10.0	12.4	0.7	4.9	3.7	47.8	10.3	6.8	M ⁺ - 2PhCO ₂ H - (PhCO) ₂ O
227	1.2	2.1	0.4	0.4	0.8	4.4	1.2	0.6	(PhCO) ₂ OH ⁺
217	0.5	1.6	—	—	0.4	4.4	0.2	0.3	M ⁺ - PhCO ₂ H - (PhCO) ₂ O - PhCO ₂ CH ₂ ·
205	—	—	—	—	—	0.7	0.2	0.1	A ⁺ - (PhCO) ₂ O
203	1.7	3.6	0.5	0.9	1.1	0.8	0.2	—	M ⁺ - (PhCO) ₂ O - PhCO ₂ COH - PhCO ₂ ·
202	10.9	25.9	2.0	3.6	7.1	2.3	0.6	0.5	M ⁺ - (PhCO) ₂ O - PhCO ₂ COH - PhCO ₂ H
201	6.7	17.1	1.6	3.4	4.3	1.9	0.5	0.3	M ⁺ - 2PhCO ₂ H - PhCO ₂ COH - PhCO ₂ ·
188	0.6	1.1	—	—	—	1.9	0.7	0.6	M ⁺ - 3PhCO ₂ H - PhCO ₂ CH ₂ ·
181	0.6	8.9	0.3	0.2	0.4	0.6	0.4	0.2	M ⁺ - (PhCO) ₂ O - PhCO ₂ H - PhCO ₂ COH - PhCO ₂ ·
177	1.2	3.5	0.4	0.5	0.8	0.7	0.2	0.3	M ⁺ - (PhCO) ₂ O - PhCO ₂ COH - C ₂ H ₂ - PhCO ₂ ·
175	0.5	1.8	0.2	0.3	0.4	0.5	0.2	0.3	M ⁺ - (PhCO) ₂ O - PhCO ₂ COH - CO - PhCO ₂ ·
126	0.6	1.6	0.3	—	0.5	1.3	0.5	0.3	M ⁺ - 2(PhCO) ₂ O - PhCO ₂ H
122	1.8	71.0	0.5	1.8	1.5	10.0	0.7	3.3	PhCO ₂ H ⁺
109	1.6	3.7	0.5	0.7	0.5	1.0	0.9	0.5	M ⁺ - 2PhCO ₂ H - (PhCO) ₂ O - PhCO ₂ ·
107	3.6	10.0	0.9	1.6	2.8	2.8	1.0	0.9	M ⁺ - 3PhCO ₂ H - (PhCO) ₂ O - H·
106	64.7	99.9	11.9	26.1	50.1	52.6	13.6	11.3	C ₆ H ₆ CO ⁺
105	100	100	100	100	100	100	100	100	C ₆ H ₅ CO ⁺
97	1.0	2.6	0.6	0.4	0.6	1.2	1.5	0.8	M ⁺ - PhCO ₂ H - (PhCO) ₂ O - PhCO ₂ COH - PhCO ₂ ·
81	0.7	3.3	0.7	0.5	0.7	0.8	1.6	0.5	M ⁺ - 2PhCO ₂ H - (PhCO) ₂ O - CO - PhCO ₂ ·
78	1.7	12.2	1.0	1.7	2.5	3.4	1.1	1.0	C ₆ H ₆ ⁺
77	15.5	89.9	11.9	18.1	30.6	39.1	13.9	14.2	C ₆ H ₅ ⁺
69	7.4	0.4	0.4	—	—	—	1.8	0.7	M ⁺ - 2PhCO ₂ H - (PhCO) ₂ O - PhCO ₂ COH - CO - PhCO ₂ ·
57	—	—	0.8 ^d	0.9 ^d	—	2.0	2.8	1.3	A ⁺ - PhCO ₂ H - (PhCO) ₂ O - C ₂ H ₂
55	—	—	—	—	—	0.4	1.5	0.6	A ⁺ - PhCO ₂ H - (PhCO) ₂ O - CO
52	—	4.4	—	—	0.3	3.2	0.1	0.3	C ₂ H ₂ ⁺
51	2.2	28.5	1.4	2.7	2.5	5.8	1.6	1.8	C ₄ H ₃ ⁺
44	0.6	3.2	0.4	0.6	—	1.9	0.9	0.5	PhCO ₂ C ₂ H ₄ CO ₂ Ph ⁺ - (PhCO) ₂ O
43	—	—	1.4 ^d	0.5 ^d	—	1.2	10.5	2.0	B ⁺ - (PhCO) ₂ O

^aExpressed as percent of the base peak. ^bFor the fragmentation pattern, see Schemes 4 and 5. ^cAssignments are assumed. ^dRearrangements in the spectrometer cannot be excluded.



Scheme 4

N. B. D'ACCORSO, I. M. E. THIEL



Scene 5

MASS SPECTRA OF BENZOYLATED ALDOSES

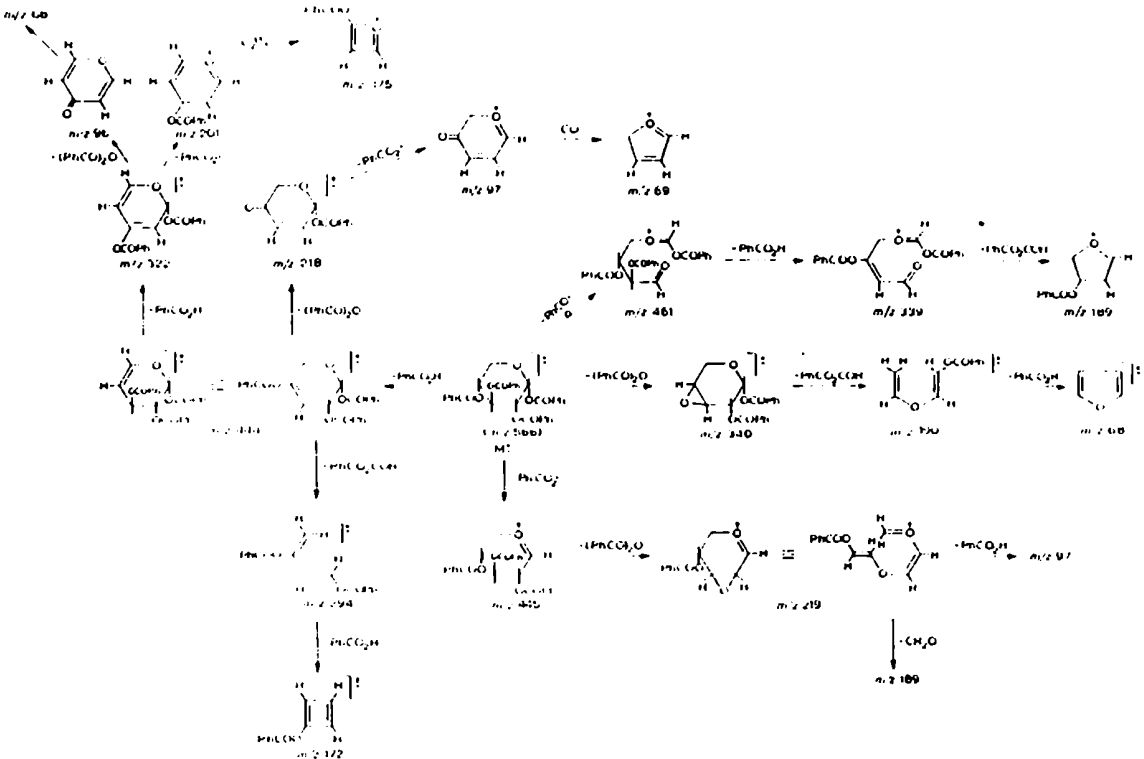


TABLE II

MAJOR FRAGMENTS OF ELECTRON-IMPACT IONIZATION OF TETRA-O-BENZOYL-α-D-XYLOPYRANOSE (9), TETRA-O-BENZOYL-α-D-LYXOPYRANOSE (10), TETRA-O-BENZOYL-β-D-RIBOPYRANOSE (11), AND TETRA-O-BENZOYL-β-L-ARABINOPYRANOSE (12)^{a,b}

m/z	9		10		11		12		Assignment ^c
	Int. (%)	Int. (%)	Int. (%)	Int. (%)	Int. (%)	Int. (%)	Int. (%)	Int. (%)	
461	0.8	0.9	—	—	—	—	—	—	M ⁺ - PhCO ₂
460	2.6	—	—	—	—	—	—	—	M ⁺ - PhCOH
445	1.1	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	M ⁺ - PhCO ₂
444	4.1	1.8	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	M ⁺ - PhCO ₂ H
340	4.7	3.0	1.0	2.9	1.0	2.9	1.0	2.9	M ⁺ - (PhCO ₂) ₂ O
339	22.5	14.6	4.9	13.5	4.9	13.5	4.9	13.5	M ⁺ - PhCO ₂ H - PhCO ₂ or M ⁺ - (PhCO ₂) ₂ O - H ⁺
332	4.0	1.6	0.6	1.2	0.6	1.2	0.6	1.2	(PhCO ₂) ₂ CHPh ⁺
331	17.7	7.0	2.6	5.6	2.6	5.6	2.6	5.6	(PhCO ₂) ₂ O ⁺
323	2.4	0.8	—	—	—	—	—	—	M ⁺ - PhCO ₂ H - PhCO ₂
322	2.0	0.8	—	—	—	—	—	—	M ⁺ - 2PhCO ₂ H
296	4.1	2.1	0.7	1.8	0.7	1.8	0.7	1.8	M ⁺ - 2PhCO ₂ H - C ₂ H ₂
295	30.4	15.7	4.9	13.9	4.9	13.9	4.9	13.9	M ⁺ - PhCO ₂ COH - PhCO ₂
294	96.0	73.9	24.1	66.1	24.1	66.1	24.1	66.1	M ⁺ - PhCO ₂ COH - PhCO ₂ H
281	3.7	1.4	0.5	1.2	0.5	1.2	0.5	1.2	M ⁺ - PhCO ₂ COH - CH ₂ O - PhCO ₂
254	2.2	0.4	—	—	—	—	—	—	M ⁺ - (PhCO ₂) ₂ C ₂ H ₂ - CO ₂
238	0.8	1.0	—	—	—	—	—	—	M ⁺ - 2PhCO ₂ H - CH ₂ O - C ₂ H ₂ - CO
227	0.3	—	—	—	—	—	—	—	(PhCO ₂) ₂ OH ⁺
219	0.8	0.6	—	—	—	—	—	—	M ⁺ - (PhCO ₂) ₂ O - PhCO ₂
218	2.9	2.5	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	M ⁺ - (PhCO ₂) ₂ O - PhCO ₂ H
202	2.7	0.7	0.4	1.1	0.4	1.1	0.4	1.1	M ⁺ - (PhCO ₂) ₂ O - PhCOH - CH ₂ O - H ₂
201	10.6	2.6	1.9	4.8	1.9	4.8	1.9	4.8	M ⁺ - 2PhCO ₂ H - PhCO ₂
190	0.4	0.3	—	—	—	—	—	—	M ⁺ - (PhCO ₂) ₂ O - PhCO ₂ COH
189	1.2	1.4	—	—	—	—	—	—	M ⁺ - (PhCO ₂) ₂ O - CH ₂ O - PhCO ₂
175	2.3	1.8	0.4	1.6	0.4	1.6	0.4	1.6	M ⁺ - 2PhCO ₂ H - C ₂ H ₂ - PhCO ₂
172	0.8	0.9	—	—	—	—	—	—	M ⁺ - 2PhCO ₂ H - PhCO ₂ COH
122	2.5	23.0	0.5	0.8	0.5	0.8	0.5	0.8	PhCO ₂ H ⁺
106	94.2	43.1	20.9	43.5	20.9	43.5	20.9	43.5	C ₆ H ₅ CO ⁺
105	97.2	100	100	100	100	100	100	100	C ₆ H ₅ CO ⁺
97	2.0	0.4	—	—	—	—	—	—	M ⁺ - PhCO ₂ H - (PhCO ₂) ₂ O - PhCO ₂
96	1.0	—	—	—	—	—	—	—	M ⁺ - 2PhCO ₂ H - (PhCO ₂) ₂ O
81	2.7	0.4	0.4	0.5	0.4	0.5	0.4	0.5	M ⁺ - (PhCO ₂) ₂ O - PhCO ₂ H - CH ₂ O - PhCOH - H ⁺
78	18.5	2.8	1.4	2.7	1.4	2.7	1.4	2.7	C ₆ H ₅ ⁺
77	100	30.5	19.6	34.4	19.6	34.4	19.6	34.4	C ₆ H ₅ ⁺
69	2.2	—	—	—	—	—	—	—	M ⁺ - PhCO ₂ H - (PhCO ₂) ₂ O - CO - PhCO ₂
68	1.4	0.3	—	—	—	—	—	—	M ⁺ - (PhCO ₂) ₂ O - 2PhCO ₂ H - CO
51	27.9	6.3	1.5	2.2	1.5	2.2	1.5	2.2	C ₆ H ₅ ⁺
50	4.8	1.4	—	—	—	—	—	—	M ⁺ - 3PhCO ₂ H - PhCO ₂ COH

^aExpressed as percent of the base peak. ^bFor the fragmentation pattern, see Scheme 6. ^cAssignments are assumed.

posed in Scheme 6 is exemplified for tetra-O-benzoyl-α-D-xylopyranose (9). The same scheme is applicable to the other tetra-O-benzoylpyranoses having the α-D-lyxo (10), β-D-ribo (11), and β-L-arabino (12) configurations. The molecular ion is not observed, and the base peak is m/z 105 [C₆H₅CO]⁺ or m/z 77 [C₆H₅]⁺. The fragmentation of these compounds is similar to those observed for the

TABLE III

CHARACTERISTIC FRAGMENTS OF ELECTRON-IMPACT IONIZATION OF PER-O-BENZOYLATED ALDO-HEXOPYRANOSES, ALDOHEXOFURANOSES, AND ALDOPENTOPYRANOSES. USEFUL FOR THEIR IDENTIFICATION

Per-O-benzoylated compounds	m/z				
Aldohexopyranose	565	—	—	429	428
Aldohexofuranose	—	—	431	—	*
Aldopentopyranose	—	444	—	—	295

*Present in relatively low abundance.

hexopyranoses, and the fragments m/z 339 and 294 appear in the region of higher relative abundance. The significant ions are assigned and listed in Table II.

From comparison of the fragments from penta-O-benzoyl-aldohexopyranoses and -aldohexofuranoses, the ions of diagnostic value can be selected, as seen from Table I. Even so, in the mass spectrometer, there might be a rearrangement of the cyclic structures, but these fragments should appear with very low abundance, compared to the other ions present, and so we can propose the fragments that can be used to differentiate the two types of structure; these are listed in Table III.

The ions of m/z 429 and 428 are present in much higher relative abundance for the hexopyranoses, due to the possible stabilization of these ions by resonance.

Interpretation of the mass spectra of per-O-benzoylated derivatives of cyclic hexoses and pentoses has been shown to be useful, as characteristic splitting fragments could be found for each group of compounds; these are shown in Table III. Their use could also be convenient for interpretation of the mass spectra of benzoylated disaccharides or more-complex structures.

EXPERIMENTAL

The compounds studied were prepared by methods described in the literature: penta-O-benzoyl-α-D-glucopyranose⁶ (1), penta-O-benzoyl-β-D-glucopyranose⁷ (2), penta-O-benzoyl-α-D-glucofuranose⁸ (3), penta-O-benzoyl-α-D-galactopyranose⁹ (4), penta-O-benzoyl-α-D-galactofuranose⁵ (5), penta-O-benzoyl-β-D-galactofuranose⁹ (6), penta-O-benzoyl-α-D-mannopyranose⁶ (7), penta-O-benzoyl-β-D-mannopyranose¹⁰ (8), tetra-O-benzoyl-α-D-xylopyranose¹¹ (9), tetra-O-benzoyl-α-D-lyxopyranose¹² (10), tetra-O-benzoyl-β-D-ribose¹³ (11), and tetra-O-benzoyl-β-L-arabinopyranose¹⁴ (12).

The mass spectra of compounds 1–3 and 7–12 were recorded with a Varian Mat CH7-A mass spectrometer, operated at 70 eV in the e.i. mode, coupled to a Varian Mat Data System 166 prepared for automatic subtraction, by the insertion

technique (100–230°), and those of compounds 4–6 were recorded with a Varian Mat-112-S mass spectrometer operated in the same way. The intensities, expressed as percentage of total ionization, are listed in Tables I and II.

ACKNOWLEDGMENTS

We thank the Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas (CONICET) for a Fellowship (N.B.D'A). We acknowledge partial financial support from the Universidad de Buenos Aires and CONICET. We thank UMYM-FOR (CONICET-FCEyN-UBA) for the mass spectra of compounds 1–3 and 7–12, and Dr. J. Kavka, Laboratorio de Espectroscopia Aplicada – Universidad Nacional de San Luis, for those of compounds 4–6. We are indebted to Dr. J. O. Deferrari for samples of compounds 10 and 11.

REFERENCES

1 N. B. D'ACCORSO AND I. M. E. THIEL, *Carbohydr. Res.*, **117** (1983) 55–68.
2 K. HEYNS AND D. MÜLLER, *Tetrahedron Lett.*, (1966) 6061–6067.
3 K. BIEMANN, D. C. DEJONGH, AND H. K. SCHNOES, *J. Am. Chem. Soc.*, **85** (1963) 1763–1770.
4 K. BIEMANN, H. K. SCHNOES, AND J. A. MCCLOSKEY, *Chem. Ind. (London)*, (1963) 448–449.
5 N. B. D'ACCORSO, I. M. E. THIEL, AND M. SCHÜLLER, *Carbohydr. Res.*, **124** (1983) 177–184.
6 P. A. LEVENE AND G. M. MEYER, *J. Biol. Chem.*, **76** (1928) 513–519.
7 E. FISCHER AND K. FREUDENBERG, *Ber.*, **45** (1912) 2709–2726.
8 H. H. SCHULBACH AND W. HUNTENBURG, *Ber.*, **60** (1927) 1487–1488.
9 J. O. DEFERRARI AND V. DEULOFEU, *J. Org. Chem.*, **17** (1952) 1097–1101.
10 R. K. NESS, H. G. FLETCHER, JR., AND C. S. HUDSON, *J. Am. Chem. Soc.*, **72** (1950) 2200–2205.
11 H. G. FLETCHER, JR., AND C. S. HUDSON, *J. Am. Chem. Soc.*, **69** (1947) 921–924.
12 H. G. FLETCHER, JR., R. K. NESS, AND C. S. HUDSON, *J. Am. Chem. Soc.*, **73** (1951) 3698–3699.
13 R. W. JEANLOZ, H. G. FLETCHER, JR., AND C. S. HUDSON, *J. Am. Chem. Soc.*, **70** (1948) 4052–4054.
14 H. G. FLETCHER, JR., AND C. S. HUDSON, *J. Am. Chem. Soc.*, **69** (1947) 1145–1147.

Rev. Latinoamericana de Química, 17/1,2, 39-41 (1986).

¹H-N.M.R. SPECTRA AND CONFORMATION OF SOME BENZOYL ALDITOLS

*Norma B. D'Accorso and Inge M.E. Thiel **

Departamento de Química Orgánica.

Facultad de Ciencias Exactas y Naturales.

Universidad de Buenos Aires. Ciudad Universitaria.

Pabellón II, 3º. 1428 Buenos Aires, Argentina.

ABSTRACT: The ¹H-n.m.r. spectra of 1,2-di-O-benzoyl-ethanediol, 1,2(R,S)-di-O-benzoyl-propanediol, tri-O-benzoyl-glycerol, two tetra-O-benzoyl-tetritols, three penta-O-benzoyl-pentitols, three hexa-O-benzoyl-hexitols and penta-O-benzoyl-6-deoxy-L-mannitol are described. Their probable conformation in solution is discussed.

* To whom correspondence should be addressed.

INTRODUCTION

The ^1H -n.m.r. spectra of some cyclic benzoylated monosaccharides¹⁻³ and disaccharide derivatives⁴⁻⁸ have been reported, but there are few papers on benzoylated acyclic derivatives^{9,10}.

We are interested in a general method for ^{13}C n.m.r. signal assignments and had observed that we could make good predictions if we knew the correct conformation of the compounds in solution. Therefore we prepared the perbenzoylated alditols and performed their ^1H -n.m.r. spectra, to determine their conformation in solution and to use this values for a correct ^{13}C -n.m.r. signal assignment.

Publication on the conformation of free alditols¹¹ and acetylated alditols^{12,13} were found in literature, and we found in general a good agreement with the conformation of the corresponding benzoylated compounds.

RESULTS AND DISCUSSION

Here we report the chemical shift assignments, and coupling constants of the ^1H -n.m.r. spectra of 1,2-di-O-benzoyl-ethanediol (1), 1,2(R,S)-di-O-benzoyl-propanediol (2), tri-O-benzoyl-glycerol (3), tetra-O-benzoyl-D-erythritol (4), tetra-O-benzoyl-D,L-threitol (5), penta-O-benzoyl-L-arabinitol (6), penta-O-benzoyl-D-ribitol (7), penta-O-benzoyl-D-xylitol (8), hexa-O-benzoyl-D-galactitol (9), hexa-O-benzoyl-D-glucitol (10), hexa-O-benzoyl-D-mannitol (11), and penta-O-benzoyl-6-deoxy-L-mannitol (12), (Fig. 1).

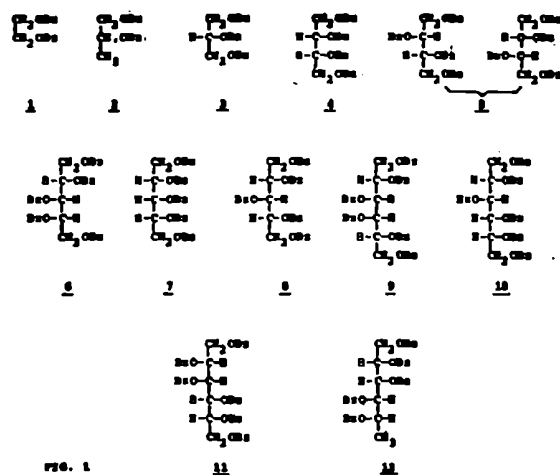


FIG. 1
The assignments and coupling constants of compounds 1-12, were determined by a first order analysis and are listed in Table I and Table II.

The assignments and coupling constants of compound 1-12, were determined by a first order analysis and are listed in Table I and Table II.

Table I
Coupling constants (Hz) of some benzoylated alditols, determined by G.P.M.

Compound	H-1,2	H-2,3	H-3,4	H-4,5	H-5,6	H-6,7	H-7,8	H-8,9	H-9,10	H-10,11	Average, degrees
1	6.50	6.50	6.50	6.50	6.50	6.50	6.50	6.50	6.50	6.50	7.00-6.00
2	6.50	6.50	6.50	6.50	6.50	6.50	6.50	6.50	6.50	6.50	7.00-6.00
3	6.50	6.50	6.50	6.50	6.50	6.50	6.50	6.50	6.50	6.50	7.00-6.00
4	6.50	6.50	6.50	6.50	6.50	6.50	6.50	6.50	6.50	6.50	7.00-6.00
5	6.50	6.50	6.50	6.50	6.50	6.50	6.50	6.50	6.50	6.50	7.00-6.00
6	6.50	6.50	6.50	6.50	6.50	6.50	6.50	6.50	6.50	6.50	7.00-6.00
7	6.50	6.50	6.50	6.50	6.50	6.50	6.50	6.50	6.50	6.50	7.00-6.00
8	6.50	6.50	6.50	6.50	6.50	6.50	6.50	6.50	6.50	6.50	7.00-6.00
9	6.50	6.50	6.50	6.50	6.50	6.50	6.50	6.50	6.50	6.50	7.00-6.00
10	6.50	6.50	6.50	6.50	6.50	6.50	6.50	6.50	6.50	6.50	7.00-6.00
11	6.50	6.50	6.50	6.50	6.50	6.50	6.50	6.50	6.50	6.50	7.00-6.00
12	6.50	6.50	6.50	6.50	6.50	6.50	6.50	6.50	6.50	6.50	7.00-6.00

Table II
Coupling constants (Hz) of some benzoylated alditols, determined by G.P.M.

Compound	H-1,2	H-2,3	H-3,4	H-4,5	H-5,6	H-6,7	H-7,8	H-8,9	H-9,10	H-10,11	Average, degrees
1	6.50	6.50	6.50	6.50	6.50	6.50	6.50	6.50	6.50	6.50	7.00-6.00
2	6.50	6.50	6.50	6.50	6.50	6.50	6.50	6.50	6.50	6.50	7.00-6.00
3	6.50	6.50	6.50	6.50	6.50	6.50	6.50	6.50	6.50	6.50	7.00-6.00
4	6.50	6.50	6.50	6.50	6.50	6.50	6.50	6.50	6.50	6.50	7.00-6.00
5	6.50	6.50	6.50	6.50	6.50	6.50	6.50	6.50	6.50	6.50	7.00-6.00
6	6.50	6.50	6.50	6.50	6.50	6.50	6.50	6.50	6.50	6.50	7.00-6.00
7	6.50	6.50	6.50	6.50	6.50	6.50	6.50	6.50	6.50	6.50	7.00-6.00
8	6.50	6.50	6.50	6.50	6.50	6.50	6.50	6.50	6.50	6.50	7.00-6.00
9	6.50	6.50	6.50	6.50	6.50	6.50	6.50	6.50	6.50	6.50	7.00-6.00
10	6.50	6.50	6.50	6.50	6.50	6.50	6.50	6.50	6.50	6.50	7.00-6.00
11	6.50	6.50	6.50	6.50	6.50	6.50	6.50	6.50	6.50	6.50	7.00-6.00
12	6.50	6.50	6.50	6.50	6.50	6.50	6.50	6.50	6.50	6.50	7.00-6.00

For cyclic benzoylated derivatives we reported the average value for anti and for gauche protons¹⁰. We expected for trans diaxial vicinal protons (ϕ 180°) coupling constants of 7.4-10.7 Hz and for vicinal gauche protons (ϕ 60°) of 3.0-4.4 Hz. In acyclic benzoylated derivatives, frequently we find intermediate values which can be attributed to a contribution of different rotamers (Fig. 2).

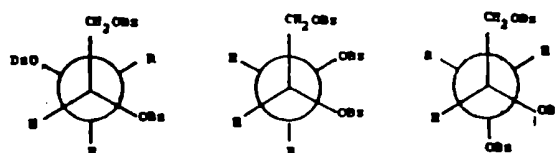


FIG. 2
 $J_{23} = X_I(J_{23}) \text{ gauche} + X_{II}(J_{23}) \text{ gauche} + X_{III}(J_{23}) \text{ anti}$.

In rotamer I strong 1-3 interactions are present.
In rotamer II the four bulky groups are sterically crowded.
In rotamer III a perfect anti relation is observed for H-2—H-3, without the inconvenients observed in I and II.

We name the rotamer produced by a 120° rotation G and assigne the corresponding values as G⁻ or G⁺ as reported in literature^{12,14}. In the cases in which we get an intermediate value it can be attributed to the contribution of two rotamers and can not be named easily.

In tetra-O-benzoyl-D-erythritol (4), J_{23} should show a trans diaxial relationship between H-2 and H-3. The measured value of J_{23} 6.6 Hz indicates a slight deviation from this conformation. It does not allow to postulate a 120° rotation which would give rise to a gauche relationship. The same value J_{23} 6.5 Hz is observed in the case of the corresponding acetate¹⁷.

TABLE I.

Chemical shifts (δ) of some benzoylated alditols, performed in CDCl_3 .

Alditol	H-1	H-1'	H-2	H-3	H-3'	H-4	H-4'	H-5	H-5'	H-6	H-6'	Aromatic protons
1 ^a	4.65											7.25-8.19
2 ^b	4.54	4.46	5.56	1.46								7.46-8.15
3 ^a	4.77	4.68	5.83	4.77	4.68							7.25-8.08
4 ^b	4.89	4.64	5.97	5.97		4.89	4.64					7.22-8.06
5 ^c	4.8	4.8	6.0	6.0		4.8	4.8					7.2 -8.2
6 ^a	4.78	4.62	6.02	6.19		5.92		4.90	4.59			7.22-8.18
7 ^a	4.96	4.64	6.02	6.20		6.02		4.96	4.64			7.24-8.14
8 ^a	4.80	4.64	5.99	6.26		5.99		4.80	4.64			7.24-8.16
9 ^b	4.65	4.51	5.99	6.12		6.12		5.99		4.65	4.51	7.23-8.07
10 ^b	4.83	4.48	5.82	6.27		6.25		5.81		4.83	4.75	7.19-8.07
11 ^b	4.95	4.57	5.91	6.28		6.28		5.91		4.95	4.57	7.21-8.15
12 ^b	4.90	4.49	5.82	5.96		6.20		5.55		1.51		7.29-8.07

TMS as internal standard, a. 100 MHz; b. 200 MHz; c. 80 MHz.

TABLE II.

Coupling constants (in Hz) of some benzoylated alditols, performed in CDCl_3 .

Alditol	$J_{1,1'}$	$J_{1,2}$	$J_{1',2}$	$J_{2,3}$	$J_{2,3'}$	$J_{3,3'}$	$J_{3,4}$	$J_{3,4'}$	$J_{4,4'}$	$J_{4',5}$	$J_{4,5'}$	$J_{5,5'}$	$J_{5,6}$	$J_{5,6'}$	$J_{6,6'}$
2	11.5	4.8	6.1	6.4											
3	12.0	4.6	5.8	4.6	5.8	12.0									
4	12.2	2.7	5.4	6.6			2.7	5.4	12.2						
6	11.6	4.8	6.5	3.3			7.1			3.3	5.5	11.6			
7	12.2	3.3	5.8	5.5			5.5			3.3	5.8	12.2			
8	11.9	4.3	5.3	5.2			5.5			4.3	5.3	11.9			
9	11.5	4.6	7.1	1.1			6.2			1.1			4.6	7.1	11.9
10	12.4	3.4	5.1	7.1			2.8			9.8			3.4	3.9	12.3
11	12.3	3.3	5.4	6.6			3.1			6.6			3.3	6.4	12.3
12	12.3	3.4	6.0	6.0			3.8			6.1			6.4		

The coupling constants determined for compound (6), penta-O-benzoyl-L-arabinitol shows the expected linear zig-zag conformation. The same conformation was reported for the acetylated compound¹².

The analysis of molecular models of the symmetric compounds penta-O-benzoyl-D-ribitol (7), and penta-O-benzoyl-D-xylitol (8) show strong 1-3 interaction of the benzoyl groups on C-2 and C-4. To avoid them, two partial rotations are postulated on C₂₋₃ and C₃₋₄. They give rise to coupling constants of 5.5 Hz respectively 5.2 Hz which are values between anti and gauche and can be explained by the main contribution of two rotamers.

In hexa-O-benzoyl-D-galactitol (9) a deviation from the expected anti relation is observed ($J_{3,4}$ 6.2 Hz). In the corresponding acetate this coupling constant is of 10.0 Hz¹², which gives a perfect anti coupling. This difference can only be attributed to the presence of the bulky benzoyloxy groups which give rise to a different rotamer contribution.

The analysis of the coupling constants of hexa-O-benzoyl-D-glucitol (10), give $J_{2,3}$ 7.1 Hz. This coupling constant shows that in compound 10 the relation between H-2—H-3 is anti; which is due to a G_2^- rotamer, to avoid 1-3 interaction of bulky groups on C-2 and C-4.

In hexa-O-benzoyl-D-mannitol (11) no 1-3 interactions can be seen from molecular models in the extended planar zig-zag conformation. This agrees with the values given in literature for the acetate¹² but is not true for compound 11.

Here we observe a rotameric contribution ($J_{2,3}$ 6.6 Hz) but not as complete rotation as describe for the penta-O-benzoyl-D-mannonitrile¹⁰, which has a rotation G_2^+ to a gauche relationship.

In the acetylated D-mannonitrile¹⁵ the value for $J_{2,3}$ is 10 Hz, which gives an anti relationship; in the acetylated mannitol $J_{2,3}$ is 9 Hz (anti)¹².

In the penta-O-benzoyl-mannonitrile¹⁰ $J_{2,3}$ is 4.2 Hz which is gauche relation. Two rotamers are possible, one with an 1-3 interaction of the nitrile group with a benzoyloxy group on C-4 or the interaction of the benzoyl groups of C-2 and C-4. We preferred the first, as it presented less steric

interactions.

In the tetrazole derivative (5-[penta-O-benzoyl-D-manno-pentitol-1-yl]-tetrazole) the interaction of the corresponding protons gives a coupling constant of 6.1 Hz. Here we have a bulkier group than in the acetylated nitrile and the coupling constant shows a possible participation of two rotamers.

In compound 11, the interaction is given by an even bulkier group, CH₂OBz, and the coupling constant is of 6.6 Hz.

In penta-O-benzoyl-6-deoxy-L-mannitol (12) a very similar feature is observed as in compound 11 and a main contribution of two rotamers on C₂-C₃ is proposed.

From these results we see that it is not always possible to propose the same conformation for acetylated and benzoylated derivatives of the same acyclic structure. The electronic and steric interaction give changes which are unexpected from the analyses of molecular models. This is specially visible in compounds 11 and 12 in which no 1-3 interactions can be seen, but a rotation or rotamer contribution is deduced from the observed coupling constants.

The correct assignment of ¹³C-n.m.r. signals can only be performed correlating the signals of substances with the same conformation. Rotation or inversion give appreciable differences and may give erroneous assignments.

The conformation of the free alditols or acetylated acyclic derivatives are not in all the case the same as in the related benzoylated derivatives and this should be considered when the assignments of ¹³C-n.m.r. signals are made without the knowledge of the conformation of the compounds.

EXPERIMENTAL

The substances were prepared as stated in literature: 1,2-di-O-benzoyl-ethanediol (1)¹⁶, tri-O-benzoyl-glycerol (3)¹⁷, tetra-O-benzoyl-D-erythritol (4)¹⁸, tetra-O-benzoyl-D, L-threitol (5)¹⁹, penta-O-benzoyl-D-ribitol (7)²⁰, penta-O-benzoyl-D-xylitol (8)²¹, hexa-O-benzoyl-D-galactitol (9)²², hexa-O-benzoyl-D-glucitol (10)²³, hexa-O-benzoyl-D-mannitol (11)²⁴. Compounds 2, 6 and 12 were prepared by benzoylation of the corresponding polyalcohol with benzoyl chloride and pyridine.

ACKNOWLEDGMENTS

We thank the Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas (CONICET) for a fellowship (to N.B. D'Accorso) and partial financial support. We are indebted for the spectra of compound 1, 3, 6-8 to EMMILIO R. C. L. y N. UBA-CONICET); of compounds 9-12 to Dr. Steven Silver - Texas A&M University - USA; of compounds 2 and 4 to Mrs. P. Givisselsky - Dr. R. Bitman - New York City University - USA and of compound 5 to Dr. González Sierra (QUIOS).

REFERENCES

1. N.B. D'Accorso, I.M.E. Thiel and A.M. Schöller, *Carbohydr. Res.* **124**, 177 (1983).
2. P.F. Durette and D. Horton, *J. Org. Chem.*, **36**, 2658 (1971).
3. P.F. Durette and D. Horton, *Carbohydr. Res.*, **18**, 57, 289, 303 (1971).
4. K. Takeo, *Carbohydr. Res.*, **59**, 383 (1977).
5. R.S. Bhatt, L. Hough and A.C. Richardson, *Carbohydr. Res.*, **51**, 272 (1976).
6. R.S. Bhatt, L. Hough and A.C. Richardson, *Carbohydr. Res.*, **43**, 57 (1975).
7. I.M.E. Thiel, *An. Asoc. Quim. Argent.*, **70**, 369 (1982).
8. I.M. Vazquez, N.B. D'Accorso, I.M.E. Thiel and A.M. Schöller, *An.*

- Asoc. Quim. Argent.*, **72**, 239 (1984).
9. N.B. D'Accorso, B.N. Zucaro and I.M.E. Thiel, *An. Asoc. Quim. Argent.*, **70**, 793 (1982).
10. I.M. Vazquez, N.B. D'Accorso, I.M.E. Thiel and A.M. Schöller, *An. Asoc. Quim. Argent.*, **72**, 583 (1984).
11. J.A. Mills, *Aust. J. Chem.*, **24**, 1433 (1974).
12. S.Y. Angyal, R. Le Fur and D. Gagnaire, *Carbohydr. Res.*, **23**, 121 (1972).
13. S.Y. Angyal and R. Le Fur, *Carbohydr. Res.*, **84**, 201 (1980).
14. D. Horton and J.D. Wands, *J. Org. Chem.*, **39**, 1859 (1974).
15. A.M. Seldes, E.G. Gros, I.M.E. Thiel and J.O. Delecrini, *Carbohydr. Res.*, **39**, 11 (1975).
16. J. Houben and W. Fischer, *Ber.*, **64B**, 240 (1931).
17. Guisè Yoshimatsu, *Acta Sch. Med. Univ. Imp. Kyoto*, **11**, 599 (1929); *Chem. Abstr.*, **23**, 3938 (1929).
18. C. Prevost and R. Lutz, *Compt. Rend.*, **198**, 2264 (1934); H. Ohue and G.A. Melkowitz, *Ber.*, **74B**, 291 (1941).
19. P.W. Kent, K.R. Woodward and V.A. Welch, *J. Chem. Soc.*, 2493 (1964).
20. R.K. Ness, H.W. Diehl and H.G. Fletcher Jr., *J. Am. Chem. Soc.*, **76**, 763 (1953).
21. H.G. Fletcher Jr., *J. Am. Chem. Soc.*, **75**, 2624 (1953).
22. J. Wiemann and J. Gaudin, *Bull. Soc. Chim. France*, 433 (1958).
23. Y. Asahina and H. Shingoda, *J. Pharm. Soc. Japan*, **50**, 1 (1930).
24. T.S. Patterson and A.R. Todd, *J. Chem. Soc.*, 2876 (1929).

Note

¹³C-N.m.r. spectra of some benzoylated derivatives of cellobiose, lactose, and maltose

NORMA B. D'ACCORSO, ISABEL M. VAZQUEZ, AND INGE M. E. TIBEL

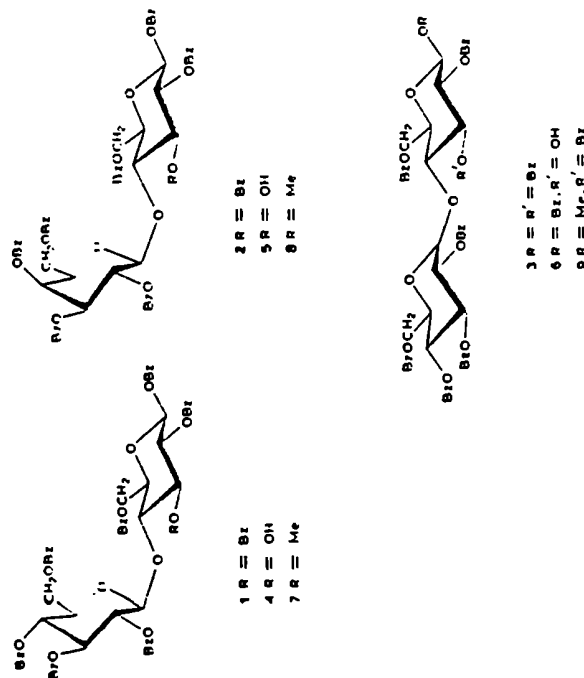
Departamento de Química Orgánica, Facultad de Ciencias Exactas y Naturales, Universidad de Buenos Aires, Ciudad Universitaria, (1428) Buenos Aires (Argentina)

(Received September 16th, 1985; accepted for publication in revised form, January 26th, 1986)

Recently, the ¹³C-n.m.r. spectra of monosaccharides and disaccharides and their acetylated derivatives have been reviewed^{1,2}, but there are few references in the literature on benzoylated derivatives³⁻⁶. Petráková and Schram^{6,7} reported a good correlation between the α and β effect for acetylated and methylated xylopyranosides, but stated that it was not possible to get adequate correlations for xylopyranose benzoates, as the conformation of all compared compounds was not the same.

We herein report the ¹³C-n.m.r. data for nine benzoylated derivatives of disaccharides; namely, octa-*O*-benzoyl- β -cellobiose (**1**), octa-*O*-benzoyl- β -lactose (**4**), octa-*O*-benzoyl- β -maltose (**7**), 1,2,6,2',3',4',6'-hepta-*O*-benzoyl- β -cellobiose (**2**), 1,2,6,2',3',4',6'-hepta-*O*-benzoyl- β -lactose (**5**), 1,2,6,2',3',4',6'-hepta-*O*-benzoyl- β -maltose (**8**), 1,2,6,2',3',4',6'-hepta-*O*-benzoyl-3-*O*-methyl- β -cellobiose (**3**), 1,2,6,2',3',4',6'-hepta-*O*-benzoyl-3-*O*-methyl- β -lactose (**6**), and methyl hepta-*O*-benzoyl- β -maltoside (**9**), and correlate these data with the conformation of the compounds in solution, as determined by ¹H-n.m.r. spectroscopy. They showed a ⁴C₁(D) conformation for both parts of the disaccharide molecules, with a slight deformation in the nonreducing β -D-galactopyranosyl group of lactose^{8,9}.

The ¹³C-n.m.r. signals of the octa-*O*-benzoyl- β -disaccharides **1**, **4**, and **7**, were assigned by correlation with the signals of the structurally related hexopyranosyl derivatives⁴, penta-*O*-benzoyl- α - and - β -D-glucopyranose⁴, and of structurally related acylated compounds^{5,10,11}. The signals of octa-*O*-benzoyl- β -cellobiose (**1**) were assigned by correlation with the spectrum of 1,2,3,4,6-penta-*O*-benzoyl- β -D-glucopyranose as shown in Fig. 1. The signals for the reducing residue of the disaccharide showed a good coincidence, except for the chemical shift of C-4, which participates in the glycosidic linkage, and whose signal showed a downfield shift of 6.72 p.p.m. Similar influences were reported by Gagnaire *et al.*¹⁰ for acetylate disaccharides. The signals for the nonreducing group of the molecule



agreed well, except for C-1', which participates in the glycosidic linkage. Haverkamp *et al.*¹² also reported that the skeleton carbon atoms distant from the glycosidic linkage showed in permethylated disaccharides almost identical behavior.

The signals of octa-*O*-benzoyl- β -lactose (4) were assigned by correlation with 1,2,3,4,6-penta-*O*-benzoyl- β -D-glucopyranose⁴, and the expected difference of the chemical shift for C-4, due to the glycosidic linkage, was observed. The assignment of the signals for the nonreducing group was corroborated by comparison of our results with those of Kováč *et al.*⁵ for methyl 2,3,4-*O*-benzoyl-6-*O*-(2,3,4,6-tetra-*O*-benzoyl- β -D-galactopyranosyl)- β -D-galactopyranoside.

The signals for octa-*O*-benzoyl- β -maltose (7) were assigned by correlation with the signals of 1,2,3,4,6-penta-*O*-benzoyl- α - and - β -D-glucopyranose⁴, with the expected shifts for C-4 and -1'. The signals for the other compounds 2, 3, 5, 6, 8, and 9 were assigned by correlation with those of the corresponding octa-*O*-benzoyl derivatives. All the assignments are listed in Table I.

The comparative analysis of pairs of these compounds allowed a good general correlation, with expected important differences for the chain carbon atoms due to the change of substituents such as hydroxyl, methyl, and benzoyl. The correlation of the signals for the octabenzoylates of β -cellobiose (1) and β -lactose (4) (a, Table II) showed a coincidence of <0.4 p.p.m. for the reducing residues and

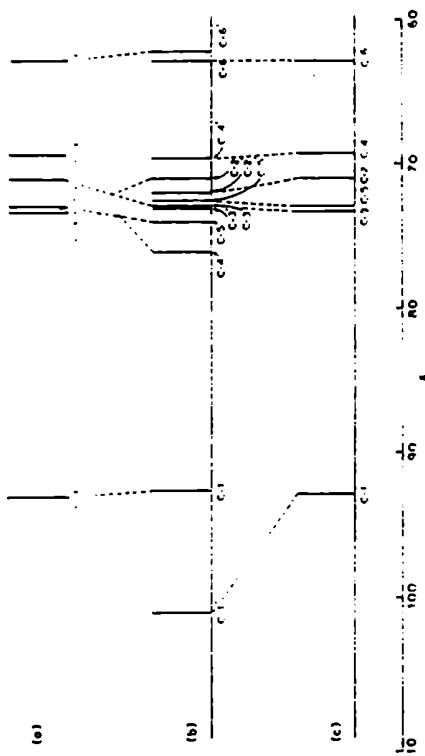


Fig. 1. Comparison of the spectra of α -*O*-benzoyl- β -cellobiose (1, b), 1,2,3,4,6-penta-*O*-benzoyl- β -D-glucopyranose (a and c).

expected differences for the inversion at C-4' due to the D-*galacto* configuration, and important differences for C-2' and -6'. The deviation of the nonreducing group of 4 from the ${}^1J_{C'(1)C(1)}$ conformation has to be taken in consideration.

In the correlation of the signals of 1 and 7 (b, Table II) the change due to the glycosidic linkage at C-4 was obtained. The influence on the neighbouring C-3 and -5 is not symmetric, as expected by the different substitutions. For the nonreducing group, the greatest differences were as expected for C-1', -3', and -5', and as reported for the acetylated derivatives¹⁰.

The comparison of the octa-*O*-benzoyl and hepta-*O*-benzoyl derivatives of β -cellobiose (1 and 2) (c, Table II) shows an important difference of -9.23 p.p.m. for the signal assigned to C-3, where the benzoyloxy group was exchanged for an hydroxyl group. Important differences in the signals for vicinal carbon atoms could be verified, even when they were not of the same magnitude.

The difference of -1.06 p.p.m. for the signal assigned to C-1' can be explained by the interaction with the free hydroxyl group, which affects directly the chemical shift. This suggestion is supported by the correlation with the signals of the 3-*O*-methyl derivative 3 (f, Table II), which showed only a small difference for C-1', but a large one for the signal of C-3. A similar observation was made for correlation of the signals of the β -lactose derivatives 4 with those of 5 and 6 (d, f, Table II). The differences observed with the signal for C-6' are due to different rotamers as seen from the coupling constants in the ${}^1H$ -n.m.r. spectra.

The correlation of the signals for the maltose derivatives 7 and 8 (c, Table II) showed that the change from a 3-benzoyloxy to an hydroxyl group only gave a difference of -2.19 p.p.m. for C-3 and a small change for C-1' (-0.44 p.p.m.).

210 NOTE

TABLE I
13C-N.M.R. CHEMICAL SHIFTS (δ) FOR COMPOUNDS 1-9*

Atom	Compound	1	2	3	4	5	6	7	8	9
C-1		92.58	92.37	92.40	92.69	92.37	92.40	92.29	92.20	101.56
C-2		71.02	71.62	72.30	70.90	71.54	71.29	71.29	73.54	72.37
C-3		72.85	82.08	82.81	72.96	82.06	82.97	74.91	77.40	75.09
C-4		76.00	73.23	77.80	75.60	73.03	77.46	71.07	75.67	73.42
C-5		73.95	71.58	71.58	71.97	73.61	71.80	71.71	71.71	71.77
C-6		62.21	62.12	62.32	62.19	62.92	62.32	63.29	63.23	63.62
C-1'		101.03	102.09	101.37	101.10	102.32	101.51	96.46	96.90	96.37
C-2'		72.02	71.88	72.06	69.99	69.53	70.28	71.08	71.42	71.00
C-3'		72.92	72.98	72.98	71.83	72.63	71.73	70.02	70.02	70.02
C-4'		69.60	69.22	69.61	67.65	68.12	68.10	69.24	68.90	69.24
C-5'		72.55	72.55	72.42	71.56	71.89	71.51	69.29	69.13	69.33
C-6'		62.78	63.16	62.81	61.14	62.16	61.76	62.57	62.72	62.69
OC(1)				60.60			60.38			56.84

*Signals for aromatic groups appeared between δ 126.03 and 133.69 and for carbonyl group between 164.40 and 166.19.

For the β-linked compounds, this value is of the order -1 p.p.m. as shown in Table II (e and d). In this case, there are two variations, the glycoside linkage and the possible interaction of the hydroxyl group with the environment of C-1'.

The small difference for the signal of C-3 was ascertained by repeating the recording of the spectrum with other instruments under different experimental conditions. Lee *et al.*¹¹ reported for benzyl hepta-O-acetyl-β-maltoside and benzyl 2,6,2',3',4',6'-hexa-O-acetyl-β-maltoside, a 13C-n.m.r. chemical shift differences of -7.4 p.p.m. for C-3. No detailed 1H-n.m.r. data were given to ascertain the conformation.

An important difference for the signal of C-3 was observed (f, Table II) when we correlated the signals for compounds 1 and 3, and 4 and 6. The change from a benzyloxy to a methoxy substituent at C-3 showed a strong influence on the signal of C-3 of -9.96 or -10.01 p.p.m., and slighter influences on the signals of the vicinal carbon atoms, but of different magnitude and sign. This can be attributed to the presence of different substituents at C-2 and -4. Vignon and Vottero¹⁴ observed that the exchange of an acetoxy by a methoxy group for the acetates of β-D-glucopyranose causes a difference of -8.5 p.p.m. (C-3) and the same difference (0.9 p.p.m.) for the signals of the vicinal groups (C-2 and -4).

The correlation of the signals of the heptabenzoylates of β-cellulose (2) and β-lactose (5) (g, Table II) showed a good coincidence for the reducing residues as they have the same conformation and glycoside linkage. For the nonreducing group, the differences observed were similar to those for the octabenzoylates (a, Table II). The configurational change at C-4' showed its influence on the signal of C-2' and -6', but there is also a slight deformation of the 13C(1D) conformation in

TABLE II
CORRELATION BETWEEN RELATED COMPOUNDS

Correlation	Atom											
	C-1	C-2	C-3	C-4	C-5	C-6	C-1'	C-2'	C-3'	C-4'	C-5'	C-6'
(a) Δ1-4	-0.11	0.12	-0.11	0.40	-0.02	0.02	-0.08	2.03	1.09	1.95	0.99	1.64
(b) Δ1-7	0.29	-0.27	-2.06	2.96	0.22	-1.06	4.57	0.94	2.90	0.36	3.26	0.21
(c) Δ1-2	0.21	-0.60	-9.23	2.78	0.37	0.09	-1.06	0.14	-0.06	0.38	0	-0.38
(d) Δ4-5	0.32	-0.64	-9.10	2.57	0.36	-0.73	-1.22	0.46	-0.80	-0.47	-0.33	-1.02
(e) Δ7-8	0.09	-2.25	-2.49	-2.65	0.02	0.06	-0.44	-0.34	0	0.34	0.16	-0.15
(f) Δ1-3	0.18	-1.28	-9.96	-1.80	0.37	-0.11	-0.34	-0.04	-0.06	-0.01	0.13	-0.03
(g) Δ4-6	0.29	-1.15	-10.01	-1.86	0.47	-0.13	-0.41	-0.29	0.10	-0.45	0.05	-0.62
(h) Δ2-5	0	0.08	0.02	0.20	-0.03	-0.80	-0.23	2.35	0.35	1.10	0.66	1.00
(i) Δ2-8	0.17	-1.92	4.66	-2.44	-0.13	-1.11	5.19	0.46	2.96	0.32	3.42	0.44
(j) Δ3-6	0	0.25	-0.16	0.34	0.08	0	-0.14	1.78	1.25	1.51	0.91	1.05
(k) Δ7-9	-9.27	-1.08	-0.18	-0.40	0.04	-0.33	0.09	0.08	0	0	0.04	0.12

110N

compound 5, as seen in the ¹H-n.m.r. spectrum⁶. The correlations of the signals of the heptabenzoates of cellobiose (2) and maltose (8) (h, Table II) showed magnitudes similar to those observed for the signals of the corresponding octabenzoates 1 and 7 (b, Table II).

The correlation of the signals of 3-O-methylheptabenzoates 3 and 6 (i, Table II) showed a good coincidence for the reducing residue and changes for the nonreducing group at C-4' and at C-2' and -6', respectively, owing to the configurational inversion as stated earlier in Table II (a and g). The comparison of the signals of octa-O-benzoyl-β-maltose (7) with those of methyl hepta-O-benzoyl-β-maltoside (9) (j, Table II) showed the influence of the different group at C-1 (-9.27 p.p.m.) and at C-2 (-1.08 p.p.m.), but slight differences for the rest of the molecule. In principle, it can be stated that the inversion of configuration at C-1 from α- to β-, or at C-4 from a D-glucro to a D-galacto configuration results in important changes for the signals of those carbon atoms and the respective carbon atoms in 3-position.

The effect on the ¹³C-n.m.r. spectra of the replacement of an hydroxyl by an acetyloxy group was investigated by Terui *et al.*¹⁵ for model compounds. They analyzed the influence of the displacement on the signals of the carbon atom where the change took place, and on the signals of the carbon atom in positions 2, 3, and 4. Most of these signals showed a shift to higher field for the carbon atom in position 1, but to lower field for the signals of the carbon atoms in positions 2 and 4. In the present study, several vicinal O-benzoyl groups are present and the influence of the benzoyl groups has to be considered, as well as the participation of the benzoyl groups in positions 2, 3, and 4. These different effects result, in general, in a shift to a higher field than that of the free hydroxyl derivative.

From the results presented herein, it is possible to assign the ¹³C-n.m.r. spectra of other benzoylated derivatives, if they have the same conformation (as seen by their ¹H-n.m.r. spectra), or to predict conformational changes, inversion in configuration, or changes of substituting groups.

EXPERIMENTAL

The compounds investigated were prepared as described in the literature. The spectra were recorded for solutions in (CD₃)₂SO with Me₄Si as internal standard (conditions in parentheses). The signals were assigned by correlation with those of the monosaccharide derivatives: octa-O-benzoyl β-cellobiose¹⁶ (1; 100.1 MHz); octa-O-benzoyl β-lactose¹⁷ (4; 100.1 MHz); octa-O-benzoyl β-maltose¹⁸ (7; 100.1 MHz); 1,2,6,2',3',4',6'-hepta-O-benzoyl β-cellobiose¹⁹ (2; 25.02 MHz); 1,2,6,2',3',4',6'-hepta-O-benzoyl β-lactose²⁰ (5; 25.02 MHz); 1,2,6,2',3',4',6'-hepta-O-benzoyl β-maltose²¹ (8; 20 MHz); 1,2,6,2',3',4',6'-hepta-O-benzoyl-3-O-methyl-β-cellobiose¹⁹ (3; 100.1 MHz); 1,2,6,2',3',4',6'-hepta-O-benzoyl-3-O-methyl-β-lactose²⁰ (6; 100.1 MHz); and methyl hepta-O-benzoyl β-maltoside²¹ (9; 100.1 MHz).

ACKNOWLEDGMENTS

The authors thank the Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas (CONICET) for a fellowship (N.B.D'A.) and CONICET and SUBCYT for partial financial support. They also thank UMYMFOR (CONICET-UNCyN, UBA) for recording the spectra of compounds 2, 5, and 8, Dr. M. González Sierra from IQUIOS for recording the spectrum of compound 8, and Dipl. Chem. A. M. Schüller (Institut für Organische Chemie und Biochemie, Universität Hamburg, West Germany) for recording the spectra of compounds 1, 3, 4, 6, 7, and 9.

REFERENCES

1 K. BICK AND C. PEDERSEN, *Adv. Carbohydr. Chem. Biochem.*, **41** (1983) 27-66.
2 K. BICK, C. PEDERSEN, AND H. PEDERSEN, *Adv. Carbohydr. Chem. Biochem.*, **42** (1984) 193-225.
3 K. BICK AND C. PEDERSEN, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2*, (1974) 293-297.
4 N. B. D'ACCORSO, I. M. E. THIEL, AND M. SCHÜLLER, *Carbohydr. Res.*, **124** (1983) 177-184.
5 P. KOVÁČ, E. A. SOKOLOVSKÁ, AND C. P. J. GILHEMANS, *Carbohydr. Res.*, **128** (1984) 101-109.
6 E. PRÁKOVÁ AND J. SEIBRAM, *Collect. Czech. Chem. Commun.*, **48** (1983) 877-888.
7 E. PRÁKOVÁ AND J. SEIBRAM, *Carbohydr. Res.*, **117** (1983) 285-290.
8 I. M. E. THIEL, *An. Assoc. Quím. Argent.*, **70** (1980) 369-374.
9 I. M. E. THIEL, N. B. D'ACCORSO, I. M. E. THIEL, AND A. M. SCHÜLLER, *An. Assoc. Quím. Argent.*, **72** (1984) 239-246.
10 D. Y. GAGNAN, F. R. FARAVI, AND M. R. VIGOR, *Carbohydr. Res.*, **51** (1976) 157-168.
11 D. E. DORMAN AND I. D. ROBERTS, *J. Am. Chem. Soc.*, **93** (1971) 4463-4472.
12 J. HAYEKAMP, M. J. A. DE BR, AND J. E. G. VERGENTHART, *Carbohydr. Res.*, **37** (1974) 111-125.
13 E. E. LEE AND J. O. WOOD, *Carbohydr. Res.*, **75** (1979) 317-321.
14 M. R. VIGOR AND P. J. A. VERGENTHART, *Carbohydr. Res.*, **107** (1976) 241-248.
15 Y. TERUI, K. TADA, AND N. ISHII, *Carbohydr. Res.*, **107** (1976) 621-622.
16 J. O. DUTERRA, I. M. E. THIEL, AND R. A. CADINAS, *J. Org. Chem.*, **30** (1965) 3053-3055.
17 I. M. E. THIEL, J. O. DUTERRA, AND R. A. CADINAS, *J. Org. Chem.*, **31** (1966) 3701-3707.
18 J. O. DUTERRA, I. M. E. THIEL, AND R. A. CADINAS, *Carbohydr. Res.*, **29** (1973) 141-146.
19 I. M. VAZQUEZ, I. M. E. THIEL, AND J. O. DUTERRA, *Carbohydr. Res.*, **47** (1976) 241-244.
20 I. M. VAZQUEZ, I. M. E. THIEL, AND J. O. DUTERRA, *Carbohydr. Res.*, **56** (1973) 351-356.
21 I. M. E. THIEL, J. O. DUTERRA, AND R. A. CADINAS, *Ann. Chem.*, **723** (1969) 192-197.

Continuación de la Tabla 61.

m/z	<u>21</u> Int. (%)	<u>22</u> Int. (%)	<u>23</u> Int. (%)	Asignación
293	1,3	0,4	0,5	A ₅ - 2 PhCO ₂ H
283	0,8	-	-	M. ⁺ - CHOCOPh=COCOPh-CH ₂ OCOPh - PhCO ₂ ⁺
282	4,1	1,0	1,2	M. ⁺ - CHOCOPh=COCOPh-CH ₂ OCOPh - PhCO ₂ H
281	2,7	0,9	0,9	A ₃ - PhCO ₂ H
270	3,6	1,4	1,4	CH ₂ OCOPh-CH ₂ OCOPh ⁺
269	21,3	8,8	9,1	A ₂
232	1,0	0,5	0,6	M. ⁺ - 2 (PhCO) ₂ O - PhCO ₂ H
215	2,2	1,2	1,1	M. ⁺ - 2 PhCO ₂ H - (PhCO) ₂ O - PhCO ₂ ⁺
214	9,4	5,4	5,4	M. ⁺ - 3 PhCO ₂ H - (PhCO) ₂ O
201	3,4	2,0	2,0	A ₅ - (PhCO) ₂ O - 2 PhCO ₂ H
190	0,3	-	-	M. ⁺ - CHOCOPh=CHOCOPh - (PhCO) ₂ O - PhCO ₂ H
189	1,6	1,0	1,0	A ₄ - (PhCO) ₂ O - PhCO ₂ H
177	2,5	0,6	-	A ₃ - (PhCO) ₂ O
163	1,0	0,4	0,4	M. ⁺ - CHOCOPh=CHOCOPh - (PhCO) ₂ O - CO-PhCO ₂ ⁺
160	0,4	-	-	M. ⁺ - CHOCOPh=COCOPh-CH ₂ OCOPh - 2 PhCO ₂ H
122	4,6	2,3	1,5	PhCO ₂ H ⁺
110	1,0	0,4	-	M. ⁺ - 2 PhCO ₂ H - 2 (PhCO) ₂ O
109	0,4	-	-	M. ⁺ - 2 PhCO ₂ H - 2 (PhCO) ₂ O - H ⁺
107	3,0	0,8	0,7	M. ⁺ - PhCOH - 3 PhCO ₂ H - (PhCO) ₂ O - H ⁺
106	52,1	16,9	13,8	C ₆ H ₆ CO ⁺
105	100	100	100	C ₆ H ₅ CO ⁺
92	-	-	0,5	M. ⁺ - 4 PhCO ₂ H - (PhCO) ₂ O
85	2,1	-	0,4	A ₄ - 2 (PhCO) ₂ O
82	-	-	0,3	M. ⁺ - 2 PhCO ₂ H - 2 (PhCO) ₂ O - CO
80	0,3	-	0,7	M. ⁺ - PhCOH - CO - 3 PhCO ₂ H - (PhCO) ₂ O
79	6,1	-	-	A ₅ - (PhCO) ₂ O - 3 PhCO ₂ H
78	3,0	1,1	0,8	C ₆ H ₆ ⁺
77	25,2	7,7	5,8	C ₆ H ₅ ⁺
75	0,4	-	-	M. ⁺ - 5 PhCO ₂ H - PhCO ₂ ⁺
74	0,4	-	-	M. ⁺ - 6 PhCO ₂ H

Continúa

Continuación de la Tabla 61.

m/z	<u>21</u> Int. (%)	<u>22</u> Int. (%)	<u>23</u> Int. (%)	Asignación
73	-	-	0,3	M. ⁺ - 6 PhCO ₂ H - H ⁺
69	-	-	1,7	M. ⁺ - CHOCOPh=CHOCOPh - PhCO ₂ H - - (PhCO) ₂ O - PhCO ₂ ⁺
57	-	-	1,4	M. ⁺ - CHOCOPh=CHOCOPh-CH ₂ OCOPh - - (PhCO) ₂ O - PhCO ₂ ⁺
56	-	-	0,4	M. ⁺ - CHOCOPh=CHOCOPh-CH ₂ OCOPh - - (PhCO) ₂ O - PhCO ₂ H
55	-	-	0,8	A ₃ - (PhCO) ₂ O - PhCO ₂ H
53	0,4	-	-	A ₃ - (PhCO) ₂ O - PhCO ₂ H - H ₂
52	4,8	-	-	M. ⁺ - PhCOH - 2 CO - 3 PhCO ₂ H - - (PhCO) ₂ O
51	6,3	1,6	1,3	C ₄ H ₃ ⁺
50	3,0	0,5	-	C ₄ H ₂ ⁺
44	1,2	0,9	1,4	CH ₂ OCOPh-CH ₂ OCOPh ⁺ - (PhCO) ₂ O
43	-	-	1,3	A ₂ - (PhCO) ₂ O
41	-	-	1,0	A ₂ - (PhCO) ₂ O - H ₂

Las intensidades de los iones estan expresadas como porcentaje del pico base.

Espectro de masa del penta-O-benzoíl-6-desoxi-L-manitol.

El análisis del espectro de masa del penta-O-benzoíl-6-desoxi-L-manitol (24) (Figura 11, página 27), nos permitió proponer un esquema de fragmentación, que se presenta en la Figura 113. En esta Figura sólo se presentan aquellos iones que difieren de los ya presentados para los hexa-O-benzoíl-hexitoles (Figura 108) y que por lo tanto permiten distinguir los dos tipos de compuestos.

Los fragmentos más importantes del espectro de masa de este compuesto, junto con sus asignaciones se presentan en la Tabla 62.

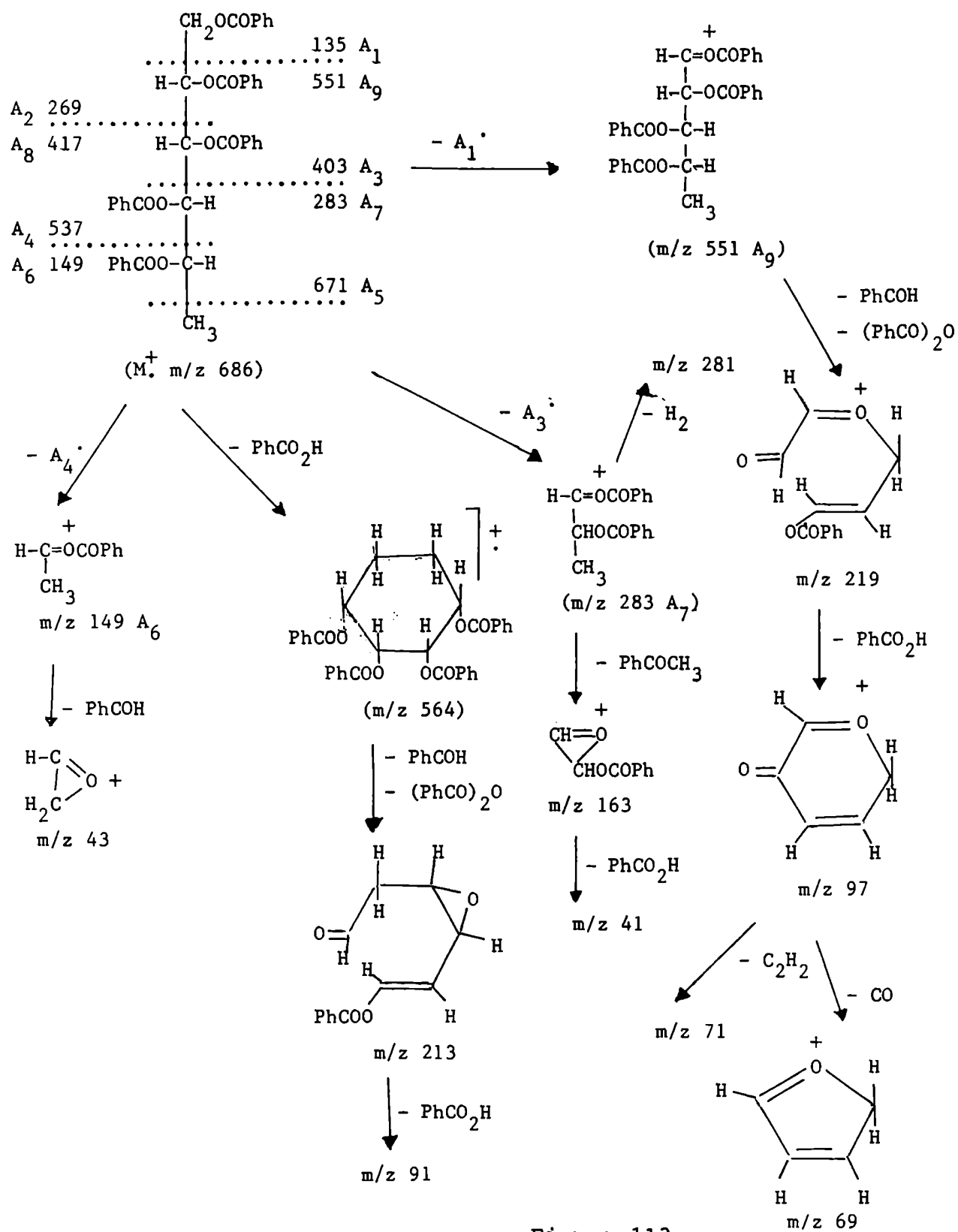


Figura 113

Tabla 62.* Principales fragmentos provenientes de la ionización por impacto electrónico (70 eV) del penta-O-benzoyl-6-desoxi-L-manitol (24).

m/z	²⁴ Int. (%)	Asignación
231	0,4	A ₇ - H ₂ δ A ₃ - PhCO ₂ H
231	0,6	M. ⁺ - (PhCO) ₂ O - PhCO ₂ H - PhCOH - H ⁺
227	1,0	(PhCO) ₂ OH ⁺
219	0,5	M. ⁺ - PhCOCH ₃ - (PhCO) ₂ O - PhCO ₂ ⁺
181	1,3	A ₅ - 4 PhCO ₂ H - H ₂
170	0,3	M. ⁺ - 4 PhCO ₂ H - CO
169	1,6	A ₄ - PhCO ₂ H - H ₂
163	0,4	A ₇ - PhCOCH ₃
162	1,7	M. ⁺ - CHOCOPh=COCOPh-CH ₂ OCOPh - PhCO ₂ H
159	0,5	A ₇ - PhCO ₂ H - H ₂ δ A ₃ - 2 PhCO ₂ H δ
		A ₉ - CH ₃ CHO - PhCO ₂ H - (PhCO) ₂ O
151	0,4	A ₃ - (PhCO) ₂ O - C ₂ H ₂
149	1,3	A ₆
141	0,4	A ₉ - CH ₃ CHO - 3 PhCO ₂ H
136	41,4	PhCO ₂ CH ₃ ⁺
135	3,0	A ₁
129	0,4	A ₈ - CH ₃ CHO - 2 PhCO ₂ H
122	6,5	PhCO ₂ H ⁺
121	0,6	PhCO ₂ ⁺
119	2,1	A ₆ - CH ₂ O
117	0,5	A ₇ - CH ₃ CHO - PhCO ₂ H
114	0,4	M. ⁺ - PhCOCH ₃ - 2 (PhCO) ₂ O
113	1,0	M. ⁺ - PhCOCH ₃ - 2 (PhCO) ₂ O - H ⁺
112	0,7	M. ⁺ - PhCOCH ₃ - 2 (PhCO) ₂ O - H ₂
111	1,7	M. ⁺ - PhCOH - (PhCO) ₂ O - PhCO ₂ H - PhCO ₂ ⁺
110	0,8	M. ⁺ - PhCOH - (PhCO) ₂ O - 2 PhCO ₂ H
106	12,6	C ₆ H ₆ CO ⁺
105	100	C ₆ H ₅ CO ⁺
99	1,2	A ₉ - 2 (PhCO) ₂ O
97	2,9	A ₉ - (PhCO) ₂ O - PhCOH - PhCO ₂ H
96	1,3	M. ⁺ - PhCOCH ₃ - (PhCO) ₂ O - 2 PhCO ₂ H

Continúa

* Se da por entendido que los fragmentos indicados con letras (A, B, E, etc) llevan cargas.

Continuación de la Tabla 62.

m/z	²⁴ Int. (%)	Asignación
95	2,6	M. ⁺ - PhCOCH ₃ - (PhCO) ₂ O - 2 PhCO ₂ H - H ⁺
94	0,5	M. ⁺ - (PhCO) ₂ O - 3 PhCO ₂ H
93	1,1	M. ⁺ - PhCOH - 3 PhCO ₂ H - PhCO ₂ ⁺
92	6,5	M. ⁺ - PhCOH - 4 PhCO ₂ H
91	4,4	M. ⁺ - PhCOH - 4 PhCO ₂ H - H ⁺ ó A ₆ - CH ₂ O - CO
85	3,5	A ₄ ⁺ - 2 (PhCO) ₂ O
84	1,3	M. ⁺ - PhCOCH ₃ - 2 (PhCO) ₂ O - CO ₂ - H ₂
83	3,3	A ₉ - PhCOCH ₃ - (PhCO) ₂ O - PhCO ₂ H
81	2,7	A ₉ ⁺ - (PhCO) ₂ O - 2 PhCO ₂ H
80	0,4	M. ⁺ - (PhCO) ₂ O - 2 PhCO ₂ H - PhCO ₂ CH ₃
79	1,6	A ₅ - (PhCO) ₂ O - 3 PhCO ₂ H
78	7,8	C ₆ H ₆ ⁺
77	89,3	C ₆ H ₅ ⁺
76	5,2	M. ⁺ - 5 PhCO ₂ H
71	6,4	A ₈ - PhCOCH ₃ - (PhCO) ₂ O ó A ₉ - PhCOH - (PhCO) ₂ O - - PhCO ₂ H - C ₂ H ₂
70	2,4	M. ⁺ - CHOCOPh=CHOCOPh - PhCO ₂ H - (PhCO) ₂ O
69	10,2	A ₈ - (PhCO) ₂ O - PhCO ₂ H A ₉ - PhCOH - (PhCO) ₂ O - PhCO ₂ H - CO
68	0,8	M. ⁺ - CH ₃ CHO - PhCO ₂ H - 2 (PhCO) ₂ O
67	1,9	A ₄ - 2 PhCO ₂ H - (PhCO) ₂ O
65	1,7	A ₉ - PhCOCH ₃ - 3 PhCO ₂ H ó A ₄ - PhCOH - 3 PhCO ₂ H
63	1,1	A ₉ ⁺ - 4 PhCO ₂ H
58	0,6	M. ⁺ - CHOCOPh=COCOPh-CH ₂ OCOPh - (PhCO) ₂ O
57	10,7	A ₇ - (PhCO) ₂ O
55	4,8	A ₃ - (PhCO) ₂ O - PhCO ₂ H ó A ₉ - CH ₃ CHO - 2 (PhCO) ₂ O
53	0,7	A ₈ ⁺ - PhCOCH ₃ - 2 PhCO ₂ H
52	2,6	M. ⁺ - CHOCOPh=CHOCOPh - 3 PhCO ₂ H
51	41,7	C ₄ H ₃ ⁺ ó A ₈ - 3 PhCO ₂ H
50	12,0	M. ⁺ - CH ₃ CHO - 3 PhCO ₂ H - (PhCO) ₂ O
43	12,8	A ₆ - PhCOH ó A ₂ - (PhCO) ₂ O
41	4,7	A ₇ - PhCOCH ₃ - PhCO ₂ H

IV-b.2 Espectros de masa de nitrilos perbenzoilados y de 5-(poli-benzofloxi-alquil)tetrazoles.

Los espectros de masa de derivados de monosacáridos acíclicos acetilados, con diferentes estructuras, han sido publicados^{153, 159-161}.

Szafranek y col.¹⁶² describieron los espectros de masa por impacto electrónico de aldnonitrilos acetilados y desoxialdnonitrilos acetilados. Li y col.¹⁶³ estudiaron los espectros de masa de aldnonitrilos peracetilados o permetilados por ionización química. Dmitriev y col.¹⁶⁴ informaron la separación e identificación por cromatografía gas-liquida y espectrometría de masa de aldnonitrilos parcialmente metilados y acetilados, mientras que Seymour y col.¹⁶⁵ usaron cgl para la separación y espectrometría de masa por ionización química¹⁶⁵ e impacto electrónico¹⁶⁶, para la identificación de aldnonitrilos, desoxialdnonitrilos acetilados y otros derivados.

Espectros de masa del 2(R,S),3-dibenzoíloxi-propiononitrilo y del 5-[1(R,S),2-dibenzoíloxi-etil]tetrazol.

El espectro de masa de 2(R,S),3-dibenzoíloxi-propiononitrilo (25) (Figura 19, página 35), muestra el ión molecular con una abundancia relativa importante (m/z 295, 68,6 %). Además se observan el ($M^+ + 1$) y ($M^+ + 2$), de acuerdo con la abundancia isotópica natural de carbono y de oxígeno respectivamente.

El esquema de fragmentación se presenta en la Figura 114. Una de las primeras fragmentaciones es la pérdida de formaldehído, con una migración de un grupo acilo. Este tipo de fragmentación se observa también en el 5-[1(R,S),2-dibenzoíloxi-etil]tetrazol (36) (Figura 31, página 43) y en el 5-[1(R,S),2-dihidroxi-etil]tetrazol (49) (Figura 51, página 70). Esta fragmentación no se observa para compuestos de mayor peso molecular. Una fragmentación similar fue propuesta por Seymour y col.¹⁶⁵ para los aldnonitrilos acetilados¹⁶⁵. La pérdida de ácido cianhídrico da una señal importante, pero el pico base, como en la mayoría de los compuestos benzoilados estudiados, es debido al ión m/z 105 $[C_6H_5CO]^+$. Los fragmentos importantes están lis

tados en la Tabla 63.

El espectro de masa de 5-[1(R,S),2-dibenzoiloxi-etil]tetrazol (36), sintetizado a partir del nitrilo 25, muestra como primer pérdida el ácido hidrazoico, y por lo tanto se genera un esquema de fragmentación similar al del nitrilo (25). Además este compuesto presenta sus fragmentaciones particulares por pérdidas de fragmentos benzoilados y nitrogenados de acuerdo a la Figura 114. Los fragmentos más importantes del espectro de masa de este compuestos se presentan en la Tabla 63.

Es importante destacar, que si bien para los fragmentos oxigenados (por ejemplo, CH_2OCOPh) utilizamos la nomenclatura de A, para los fragmentos que contengan el grupo $\text{C}\equiv\text{N}$ utilizamos la nomenclatura de B y para los fragmentos que contengan el grupo CN_4H utilizamos la nomenclatura de T. Además estos fragmentos están numerados de tal manera que pueda ser general para cualquier compuestos analizado (por ejemplo: pentononitrilos o hexononitrilos).

Cuando se estudiaron los espectros de masa de derivados del D,L-gliceraldehído, también se estudió el espectro de masa del 5-[1(R,S),2-dihidroxietil]tetrazol (49) (Figura 51, página 70). En dicho espectro se observó una fragmentación de la parte heterocíclica de la cadena dando el ión de m/z 69. El ión molecular aparece con baja abundancia relativa, y el pico base es m/z 100 ($\text{M}^+ - \text{CH}_2\text{O}$). El fragmento primario formado por ruptura de la unión $\text{C}-1 \rightarrow \text{C}-2$ (m/z 99 y m/z 31) y por ruptura de la unión $\text{C}_{\text{het.}} \rightarrow \text{C}-1$ (m/z 69 y m/z 61) aparecen en diferente abundancia relativa debido a su diferente estabilidad. En la Tabla 64 se presentan los principales iones provenientes del espectro de masa de este compuesto.

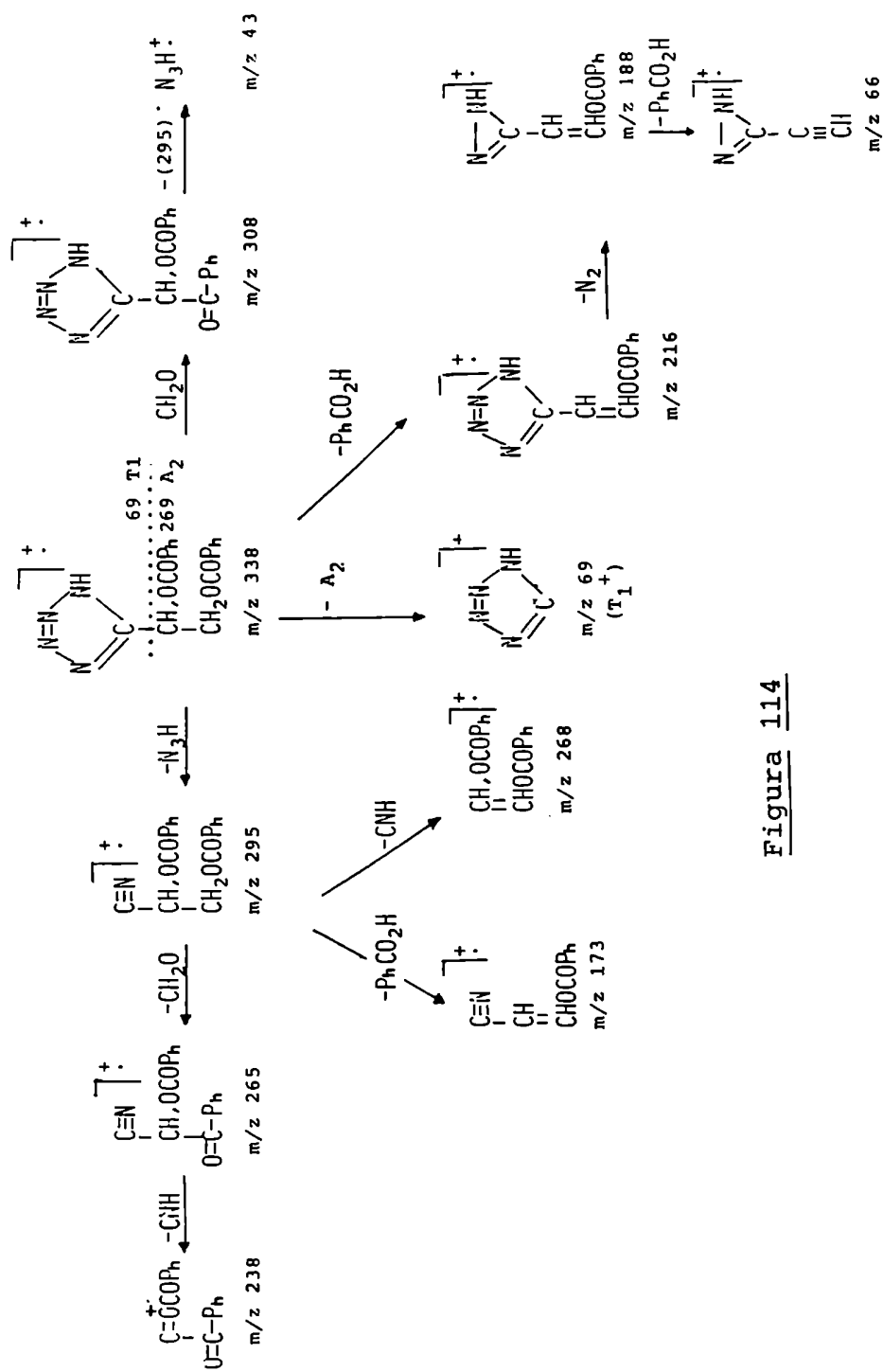


Figura 114

Tabla 63*: Principales fragmentos provenientes de la ionización por impacto electrónico (70 eV) del 2(R,S),3-dibenzoíloxi-propiononitrilo (25) y del 5-[1(R,S),2-dibenzoíloxi-etil]tetrazol (36)

m/z	<u>25</u> int. (%)	Asignación	<u>36</u> int. (%)	Asignación
338	-	-	1.06	M ⁺
308	-	-	2.19	M ⁺ - CH ₂ O
297	1.67	M ⁺ + 2	-	-
<u>296</u>	13.14	M ⁺ + 1	0.38	(M ⁺ + 1) - N ₃ H
<u>295</u>	68.80	M ⁺	2.49	M ⁺ - N ₃ H
268	0.37	M ⁺ - CNH	-	-
267	2.41	M ⁺ - CNH - H [•]	-	-
<u>265</u>	19.74	M ⁺ - CH ₂ O	1.10	M ⁺ - N ₃ H - CH ₂ O
238	0.75	M ⁺ - CNH - CH ₂ O	-	-
216	-	-	2.87	M ⁺ - PhCO ₂ H
174	4.43	M ⁺ - PhCO ₂ [•]	-	-
<u>173</u>	0.42	M ⁺ - PhCO ₂ H	2.35	M ⁺ - N ₃ H - PhCO ₂ H
122	0.56	PhCO ₂ H ⁺	4.25	PhCO ₂ H ⁺
106	14.06	C ₆ H ₆ CO ⁺	48.64	C ₆ H ₆ CO ⁺
105	100.	PhCO ⁺	100.	PhCO ⁺
77	43.14	Ph ⁺	99.80	Ph ⁺
69	-	-	2.78	CN ₄ H ⁺ (T ₁ ⁺)
51	12.89	C ₄ H ₃ ⁺	52.02	C ₄ H ₃ ⁺
43	-	-	1.07	N ₃ H ⁺

Los iones subrayados son aquellos que se observan en los dos compuestos.

* Se da por entendido que los fragmentos indicados con letras (A, B, E, etc) llevan carga.

** Los iones estan expresados en porcentaje del pico base.

Tabla 64.* Principales fragmentos provenientes de la ionización por impacto electrónico (70 eV) del 5-[1(R,S),2-dihidroxi-etil]-tetrazol (49)

m/z	$\frac{49}{\text{Int. (\%)}}$	Asignación
130	0,79	M^+
112	0,91	$M^+ - H_2O$
100	100	$M^+ - CH_2O$
99	9,91	$M^+ - CH_2OH^+$
71	29,44	$M^+ - N_2 - CH_2OH^+$
70	2,12	$M^+ - N_2 - CH_3OH$
69	1,51	$CN_4H^+ \cdot (T_1)$
61	29,18	$M^+ - CN_4H^+$
60	2,84	$M^+ - CN_4H_2$
57	91,15	$M^+ - N_3H - CH_2O$
56	8,34	$M^+ - N_3H - CH_2OH^+$
55	5,62	$M^+ - N_3H - CH_3OH$
45	6,64	$M^+ - N_2 - CNH - CH_2O$
44	7,71	$M^+ - N_2 - CNH - CH_2OH^+$
42	48,70	$M^+ - 2 N_2 - CH_3OH$
41	6,29	$T_1 - N_2$
31	91,29	CH_2OH^+

* Se da por entendido que los fragmentos indicados con letras (A, B, E, etc) llelvan carga.

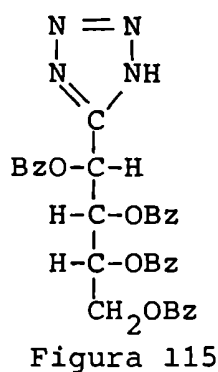
** Los iones estan expresados en porcentaje del pico base.

Espectros de masa de tetra-O-benzoíl-pentononitrilos y
5-(tetra-O-benzoíl-tetritol-1-il)tetrazoles.

Los tetra-O-benzoíl-pentononitrilos estudiados son: tetra-O-benzoíl-D-arabinononitrilo (26), tetra-O-benzoíl-D-ribononitrilo (27) y tetra-O-benzoíl-D-xilononitrilo (28), cuyas estructuras se presentan en la Figura 19, página 35.

A partir de los espectros de masa de los tetra-O-benzoíl-pentononitrilos anteriores, planteamos un esquema general de fragmentación, el que se presenta en la Figura 116. Los iones más importantes y las asignaciones de los mismos se presentan en la Tabla 65.

Se estudiaron, además, los espectros de masa de los siguientes 5-(tetra-O-benzoíl-tetritol-1-il)tetrazoles: 5-(tetra-O-benzoíl-D-arabino-tetritol-1-il)tetrazol (67), que se presenta en la Figura 115, 5-(tetra-O-benzoíl-D-ribo-tetritol-1-il)tetrazol (38) (Figura 31, página 43) y 5-(tetra-O-benzoíl-D-xilo-tetritol-1-il)tetrazol (58) (Figura 76, página 120).



Aquí se observa una situación similar a la antes descrita, es decir la pérdida de ácido hidrazoico del tetrazol, que conduce a un esquema de fragmentación similar al del nitrilo correspondiente.

Las fragmentaciones, se encuentran graficadas junto con la de los nitrilos en la Figura 116 y las asignaciones de los iones más importantes se presentan en la Tabla 65.

Continuación de la Tabla 65.

m/z	26 Int. (%)	27 Int. (%)	28 Int. (%)	Asignación	67 Int. (%)	38 Int. (%)	58 Int. (%)	Asignación
111	-	-	-	-	-	-	1,10	M ⁺ - N ₃ H - 2 (PhCO) ₂ O
109	-	-	-	-	-	-	1,32	M ⁺ - CNH - 2 PhCO ₂ H - - (PhCO) ₂ O
106	93,74	56,5	93,79	C ₆ H ₆ CO ⁺	7,88	35,4	23,47	C ₆ H ₆ CO ⁺
105	100	100	99,37	C ₆ H ₅ CO ⁺	100	100	21,99	C ₆ H ₅ CO ⁺
100	-	-	-	-	-	-	3,00	M ⁺ - N ₂ - 2 (PhCO) ₂ O - - CN ⁺
99	-	-	-	-	-	-	1,36	M ⁺ - N ₂ - 2 (PhCO) ₂ O - - CNH
98	-	-	-	-	1,47	-	7,13	M ⁺ - 2 N ₂ - 2 (PhCO) ₂ O
94	-	-	-	-	0,40	2,8	1,79	T ₄ - N ₂ - PhCO ₂ H - - (PhCO) ₂ O
91	-	-	-	-	0,41	0,3	3,25	M ⁺ - CNH - 4 PhCO ₂ H
87	-	-	-	-	0,54	-	2,49	A ₄ - 2 (PhCO) ₂ O
85	-	-	-	-	0,37	-	2,60	M ⁺ - 2 (PhCO) ₂ O - CN ₄ H ⁺
83	-	-	-	-	1,02	0,5	8,37	M ⁺ - N ₃ H - CNH - - 2 (PhCO) ₂ O - H ⁺
79	-	-	-	-	0,86	0,7	4,54	M ⁺ - 2 N ₂ - 2 PhCO ₂ H - - (PhCO) ₂ O - H ⁺
78	-	-	-	-	2,95	10,7	45,98	T ₄ - CNH - 3 PhCO ₂ H
77	96,75	93,0	100	C ₆ H ₅ ⁺	40,53	92,4	52,24	C ₆ H ₅ ⁺
76	-	-	-	-	2,19	6,8	20,97	M ⁺ - N ₃ H - 3 PhCO ₂ H - - PhCO ₂ ⁺
75	-	-	-	-	1,11	3,5	13,13	M ⁺ - N ₃ H - 4 PhCO ₂ H
74	-	-	-	-	2,19	5,3	20,07	M ⁺ - N ₃ H - 4 PhCO ₂ H - H ⁺
70	-	-	-	-	0,44	-	3,55	CN ₄ H ₂ ⁺
69	-	-	-	-	0,35	0,8	3,72	T ₁ ⁺
66	-	-	-	-	3,57	1,2	4,31	M ⁺ - N ₃ H - CNH - 2 PhCO ₂ H - - (PhCO) ₂ O
65	-	-	-	-	0,42	2,5	8,59	T ₃ - N ₂ - 2 PhCO ₂ H
56	-	-	-	-	-	0,6	8,17	T ₃ - N ₂ - CNH - (PhCO) ₂ O
54	-	-	-	-	0,76	-	5,97	T ₂ - CNH - PhCO ₂ H
53	-	-	-	-	-	1,4	7,89	T ₃ - 2 N ₂ - 2 PhCO ₂ H
51	3,40	14,5	24,93	C ₄ H ₃ ⁺	16,92	33,6	100	C ₄ H ₃ ⁺
50	-	-	-	-	7,37	15,4	33,89	T ₃ - N ₃ H - 2 PhCO ₂ H
49	-	-	-	-	0,43	1,6	5,37	T ₄ - N ₂ - CNH - 3 PhCO ₂ H
43	-	-	-	-	1,57	0,7	33,42	T ₄ - 2 N ₂ - 3 PhCO ₂ H N ₃ H ⁺

Las intensidades de los iones estan expresadas en porcentaje del pico base.
Los iones subrayados son los que aparecen en ambos tipos de compuestos.

Se da por entendido que los fragmentos indicados con letras (A, B, E, etc) llevan cargas.

Espectros de masa de penta-O-benzóil-D-hexononitrilos y 5-(penta-O-benzóil-D-pentitol-1-il)tetrazoles.

Se analizaron los espectros de masa del penta-O-benzóil-D-galactonitrilo (29), del penta-O-benzóil-D-gluconitrilo (30) y del penta-O-benzóil-D-manonitrilo (31), cuyas estructuras se presentan en la Figura 19 de la página 35 y del 5-(penta-O-benzóil-D-glucopentitol-1-il)tetrazol (40) y del 5-(penta-O-benzóil-D-mano-pentitol 1-il)tetrazol(41), cuyas estructuras se presentan en la Figura 31 de la página 43.

A partir de los iones de sus espectros de masa, pudimos proponer un esquema general de fragmentación, el cual se presenta en la Figura 117, mientras que los fragmentos más importantes y sus asignaciones se presentan en la Tabla 66.

Es importante destacar que en este caso la situación es similar al caso anterior, ya que los tetrazoles pueden perder ácido hidrazoico, dando fragmentos similares a los nitrilos.

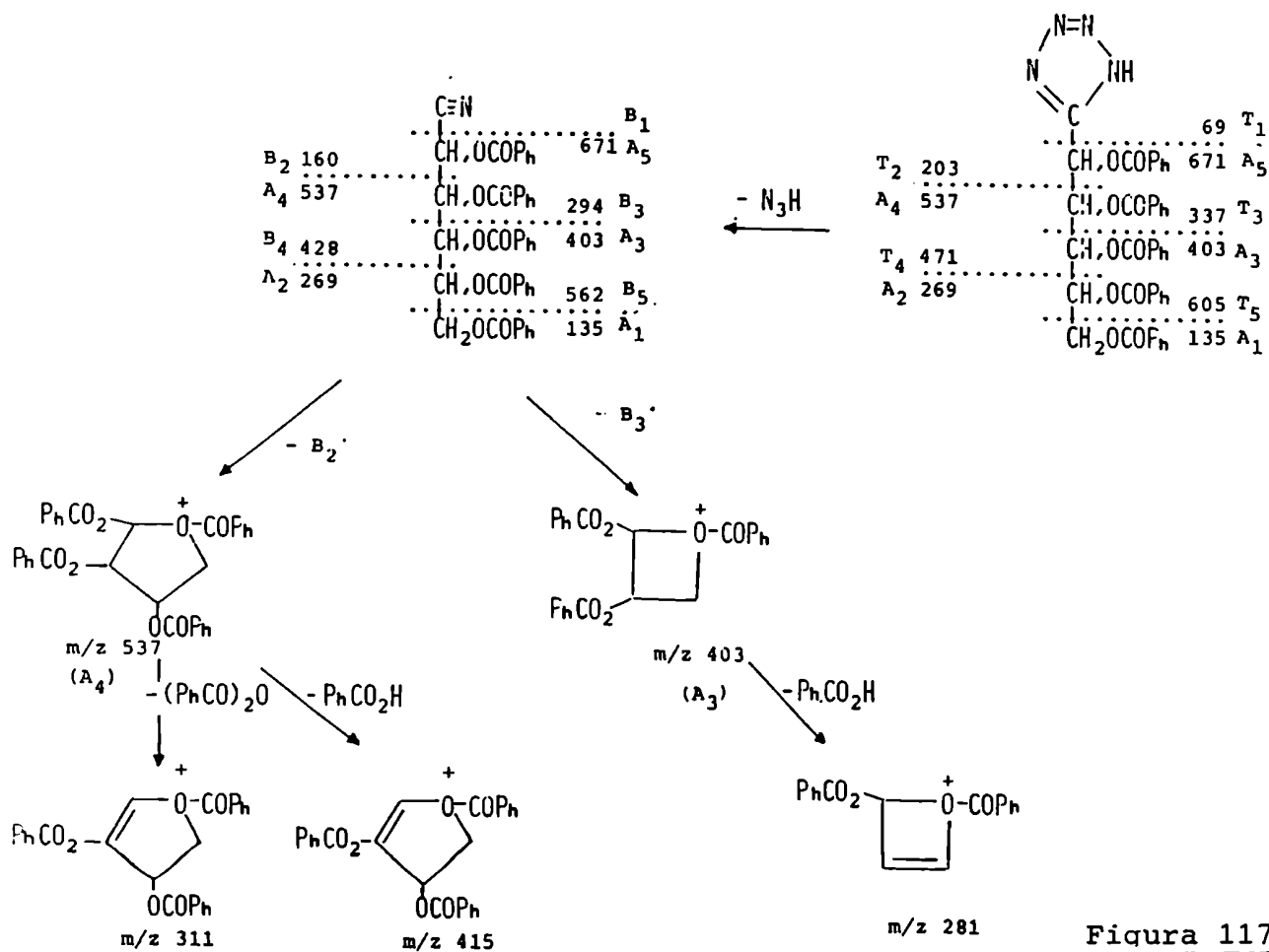


Figura 117

*
 Tabla 66. Principales fragmentos provenientes de la ionización por impacto electrónico (70 eV) del penta-O-benzofl-D-galactononitrilo (29), del penta-O-benzofl-D-glucononitrilo (30) del penta-O-benzofl-D-manononitrilo (31), del 5-(penta-O-benzofl-D-glucopentitol-1-11)tetrazol (40) y del 5-(penta-O-benzofl-D-manopentitol-1-11)tetrazol (41).

m/z	29 Int. (%)	30 Int. (%)	31 Int. (%)	Asignación	40 Int. (%)	41 Int. (%)	Asignación
712	-	-	-	-	-	0,46	M ⁺ - N ₂
617	-	-	-	-	-	2,72	M ⁺ - PhCO ₂ H - H ⁺
591	-	-	-	-	-	3,07	M ⁺ - CNH - PhCO ₂ H
590	-	-	-	-	-	7,07	M ⁺ - N ₂ - PhCO ₂ H
576	-	0,50	-	M ⁺ - PhCO ₂ ⁺	2,19	0,76	M ⁺ - N ₃ H - PhCO ₂ ⁺
575	0,46	0,68	0,33	M ⁺ - PhCO ₂ H	4,46	1,08	M ⁺ - N ₃ H - PhCO ₂ H
563	-	-	-	-	1,89	1,55	M ⁺ - N ₂ - CNH - PhCO ₂ H
562	0,72	1,63	0,45	B ₅	5,66	4,67	T ₅ - N ₃ H
537	0,61	0,99	0,36	A ₄	3,56	1,48	A ₄
471	-	0,31	-	M ⁺ - (PhCO) ₂ O	0,47	0,39	M ⁺ - N ₃ H - (PhCO) ₂ O
455	-	-	-	-	3,88	1,70	T ₅ - N ₂ - PhCO ₂ H
454	-	-	-	-	14,61	1,48	M ⁺ - N ₃ H - PhCO ₂ H - PhCO ₂ ⁺
453	7,43	10,92	4,08	M ⁺ - 2 PhCO ₂ H	44,91	4,46	M ⁺ - N ₃ H - 2 PhCO ₂ H
441	-	-	-	-	-	6,07	M ⁺ - N ₂ - CNH - 2 PhCO ₂ H
428	1,09	2,04	0,44	B ₄	7,56	0,66	T ₄ - N ₃ H
426	-	-	-	-	0,23	0,43	M ⁺ - N ₃ H - CNH - 2 PhCO ₂ H
415	1,68	3,24	1,58	A ₄ - PhCO ₂ H	13,57	1,01	A ₄ - PhCO ₂ H
403	2,43	2,67	0,96	A ₃	10,67	82,58	A ₃
350	0,31	-	0,61	M ⁺ - (PhCO) ₂ O - PhCO ₂ ⁺	6,37	0,35	M ⁺ - N ₃ H - (PhCO) ₂ O - PhCO ₂ ⁺
349	1,52	1,25	0,36	M ⁺ - (PhCO) ₂ O - PhCO ₂ H	3,72	0,78	M ⁺ - N ₃ H - (PhCO) ₂ O - PhCO ₂ H
333	-	-	-	-	1,52	2,32	T ₅ - N ₂ - 2 PhCO ₂ H
331	4,66	5,46	3,14	M ⁺ - 3 PhCO ₂ H	26,93	3,72	M ⁺ - N ₃ H - 3 PhCO ₂ H
318	-	-	-	-	-	4,95	M ⁺ - 2 N ₂ - 3 PhCO ₂ H
311	0,71	0,70	0,42	A ₄ - (PhCO) ₂ O	3,92	2,12	A ₄ - (PhCO) ₂ O
294	-	-	-	-	1,16	1,59	T ₃ - N ₃ H
281	2,04	2,53	1,40	A ₃ - PhCO ₂ H	13,54	5,34	A ₃ - PhCO ₂ H
270	-	-	-	-	9,59	2,13	M ⁺ - 2 PhCO ₂ H - (PhCO) ₂ O
269	13,18	9,67	5,98	A ₂	56,97	10,45	A ₂
227	0,33	-	-	M ⁺ - 2 PhCO ₂ H - (PhCO) ₂ O	2,25	1,09	M ⁺ - N ₃ H - 2 PhCO ₂ H - (PhCO) ₂ O
225	-	-	-	-	0,43	2,57	M ⁺ - CNH - 4 PhCO ₂ H
215	-	-	-	-	-	7,05	M ⁺ - N ₂ - CNH - 2 PhCO ₂ H - (PhCO) ₂ O
214	-	-	-	-	-	20,74	M ⁺ - 2 N ₂ - 2 PhCO ₂ H - (PhCO) ₂ O
196	-	-	-	-	-	6,28	M ⁺ - 2 N ₂ - 4 PhCO ₂ H
181	0,40	-	-	M ⁺ - CNH - 4 PhCO ₂ H - H ⁺	2,35	2,97	M ⁺ - N ₃ H - CNH - 4 PhCO ₂ H - H ⁺
177	-	-	-	-	0,72	17,84	A ₃ - (PhCO) ₂ O
160	-	-	-	-	-	30,02	T ₂ - N ₃ H
135	-	-	-	-	-	0,50	A ₂
123	-	-	-	-	1,90	43,30	M ⁺ - N ₃ H - PhCO ₂ H - 2 (PhCO) ₂ O
122	3,04	0,53	1,57	PhCO ₂ H ⁺	24,74	99,83	PhCO ₂ H ⁺
121	-	-	-	-	0,38	10,92	PhCO ₂ ⁺
106	32,50	13,78	17,84	C ₆ H ₆ CO ⁺	99,81	99,83	C ₆ H ₆ CO ⁺
105	100	100	100	C ₆ H ₅ CO ⁺	99,98	99,72	C ₆ H ₅ CO ⁺

Continúa

* Se da por entendido que los fragmentos indicados con letras (A, B, E, etc) llevan cargas.

Continuación de la Tabla 66.

m/z	<u>29</u> Int. (%)	<u>30</u> Int. (%)	<u>31</u> Int. (%)	Asignación	<u>40</u> Int. (%)	<u>41</u> Int. (%)	Asignación
104	-	-	-	-	6,21	16,60	M ⁺ - CNH - 4 PhCO ₂ H - PhCO ₂ ⁺
103	-	-	-	-	0,83	5,33	M ⁺ - CNH - 5 PhCO ₂ H
94	-	-	-	-	0,80	20,81	M ⁺ - N ₂ - CNH - 2 PhCO ₂ H - - (PhCO) ₂ O - PhCO ₂ ⁺
93	-	-	-	-	-	4,95	M ⁺ - N ₂ - CNH - 3 PhCO ₂ H - - (PhCO) ₂ O
78	-	-	-	-	17,89	84,61	M ⁺ - N ₃ H - CNH - 3 PhCO ₂ H - - (PhCO) ₂ O
77	43,87	21,59	22,50	C ₆ H ₅ ⁺	100	99,77	C ₆ H ₅ ⁺
76	-	-	-	-	8,50	60,85	M ⁺ - N ₂ - 5 PhCO ₂ H - CN ⁺
75	-	-	-	-	2,33	32,42	M ⁺ - N ₂ - CNH - 5 PhCO ₂ H
74	-	-	-	-	2,68	51,81	M ⁺ - 2 N ₂ - 5 PhCO ₂ H
73	-	-	-	-	0,79	10,53	M ⁺ - 2 N ₂ - 5 PhCO ₂ H - H ⁺
69	-	-	-	-	-	0,76	T ₁
66	-	-	-	-	0,45	12,97	T ₃ - CNH - 2 PhCO ₂ H
65	-	-	-	-	0,92	21,72	T ₃ - N ₂ - 2 PhCO ₂ H
63	-	-	-	-	0,47	9,56	T ₅ - N ₃ H - CNH - H ₂ - 2 PhCO ₂ H - - (PhCO) ₂ O
55	-	-	-	-	0,67	5,35	A ₃ - PhCO ₂ H - (PhCO) ₂ O
51	6,10	2,37	2,93	C ₄ H ₃ ⁺	31,76	100	C ₄ H ₃ ⁺
50	-	-	-	-	8,79	93,60	T ₄ - N ₂ - 3 PhCO ₂ H
49	-	-	-	-	0,48	13,15	A ₅ - 4 PhCO ₂ H
43	-	-	-	-	-	6,47	N ₃ H ⁺

Los iones subrayados son los que aparecen en los dos tipos de compuestos estudiados.

Las intensidades de los iones estan expresadas en porcentaje del pico base.

Apartir de los datos presentados podemos concluir que los iones que nos permiten distinguir entre alditoles, nitrilos y tetrazoles del mismo número de carbonos son:

- 1.- Los iones provenientes del ión molecular por pérdidas de moléculas neutras, por ejemplo: ácido benzoico, anhídrido benzoico.
- 2.- Para el caso de los alditoles, los fragmentos cargados, cuya nomenclatura es de A.
- 3.- En el caso de los nitrilos, los fragmentos cargados de nomenclatura B, y no los de nomenclatura A.
- 4.- En el caso de tetrazoles, los fragmentos cargados de nomenclatura T, y no los de nomenclatura A ó B.

Tabla 67.* Principales iones provenientes de la ionización por impacto electrónico (70 eV) del tetra-O-benzofl-6-desoxi-L-manonitrilo (32) y del 5-(1,2,3,4-tetrabenzofl-oxi-L-mano-pent-1-il)tetrazol (42).

m/z	<u>32</u> Int. (%)	Asignación	<u>42</u> Int. (%)	Asignación
620	-	-	0,34	M ⁺
<u>455</u>	0,50	M ⁺ - PhCO ₂ H	0,84	M ⁺ - N ₃ H - PhCO ₂ H
428	0,60	B ₄	-	-
<u>417</u>	1,01	A ₈	1,23	A ₈
411	1,57	M ⁺ - PhCO ₂ H - CH ₃ CHO	-	-
376	-	-	0,61	M ⁺ - 2 PhCO ₂ H
349	-	-	1,56	T ₄ - PhCO ₂ H
333	2,58	M ⁺ - 2 PhCO ₂ H	-	-
<u>331</u>	30,24	M ⁺ - 2 PhCO ₂ H - H ₂	0,64	M ⁺ - N ₃ H - 2 PhCO ₂ H - H ₂
307	6,76	M ⁺ - 2 PhCO ₂ H - CN [•]	-	-
<u>295</u>	4,16	A ₈ - PhCO ₂ H	0,36	A ₈ - PhCO ₂ H
<u>283</u>	1,95	A ₇	1,96	A ₇
281	0,58	A ₈ - PhCO ₂ CH ₃	-	-
229	4,05	M ⁺ - PhCO ₂ H - (PhCO) ₂ O	-	-
160	-	-	0,43	T ₂ - N ₃ H
123	-	-	5,00	M ⁺ - 2 PhCO ₂ H - (PhCO) ₂ O - CNH
122	7,58	PhCO ₂ H ⁺	7,22	PhCO ₂ H ⁺
				M ⁺ - N ₂ - 2 PhCO ₂ H - (PhCO) ₂ O
117	-	-	3,20	T ₅ - 4 PhCO ₂ H
106	64,98	C ₆ H ₆ CO ⁺	9,63	C ₆ H ₆ CO ⁺
105	100	C ₆ H ₅ CO ⁺	100	C ₆ H ₅ CO ⁺
104	-	-	0,81	M ⁺ - N ₂ - 4 PhCO ₂ H
88	-	-	5,96	M ⁺ - N ₂ - 3 PhCO ₂ H - PhCO ₂ CH ₃ - H ₂
86	-	-	42,69	M ⁺ - N ₃ H - 4 PhCO ₂ H - H ₂ - H [•]
84	-	-	73,19	T ₃ - CNH - (PhCO) ₂ O
79	-	-	4,25	M ⁺ - N ₃ H - CNH - 2 (PhCO) ₂ O
78	-	-	3,36	T ₄ - CNH - 3 PhCO ₂ H
77	99,74	C ₆ H ₅ ⁺	30,07	C ₆ H ₅ ⁺ 6 T ₄ - N ₂ - 3 PhCO ₂ H
76	-	-	1,75	M ⁺ - N ₃ H - 3 PhCO ₂ H - PhCO ₂ CH ₃
70	-	-	1,44	CN ₄ H ₂ ⁺
51	10,83	C ₄ H ₃ ⁺	9,26	C ₄ H ₃ ⁺
50	-	-	4,99	T ₃ - N ₃ H - 2 PhCO ₂ H
49	-	-	19,59	T ₄ - 2 N ₂ - 3 PhCO ₂ H
47	-	-	43,27	T ₅ - N ₃ H - CNH - 4 PhCO ₂ H
43	-	-	0,15	N ₃ H ⁺

Los iones subrayados son los que aparecen en los dos compuestos.

* Se da por entendido que los fragmentos indicados con letras (A, B, E. etc) llevan cargas.

Las intensidades de los iones estan expresadas en porcentaje del pico base.

IV-b.3 Espectros de masa de los octa-O-benzoíl-aldobiononitrilos.

Para el análisis de los espectros de masa del octa-O-benzoíl-celobiononitrilo (43), octa-O-benzoíl-lactononitrilo (44) y del octa-O-benzoíl-maltononitrilo (45), cuyas estructuras se presentan en la Figura 40, página 51), se subdividen en diferentes fragmentaciones que dan origen a algunos iones ya analizados para el caso de compuestos acíclicos benzoilados y cíclicos benzoilados.

Estas fragmentaciones son las siguientes:

- 1.- La ruptura de la cadena para dar origen a iones que a su vez se pueden fragmentar como se presenta en la Figura 119 *.

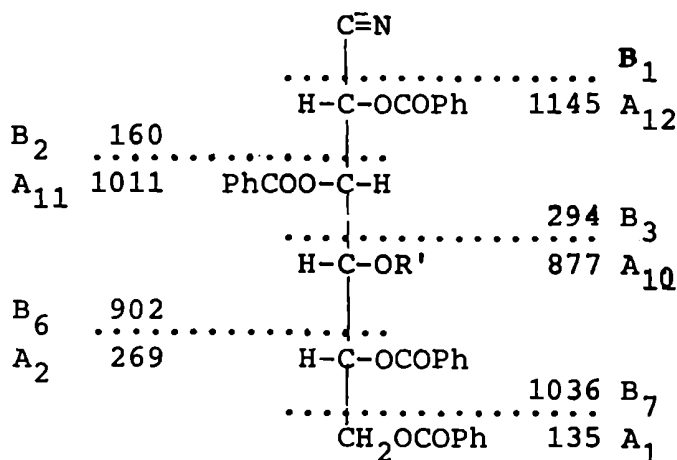


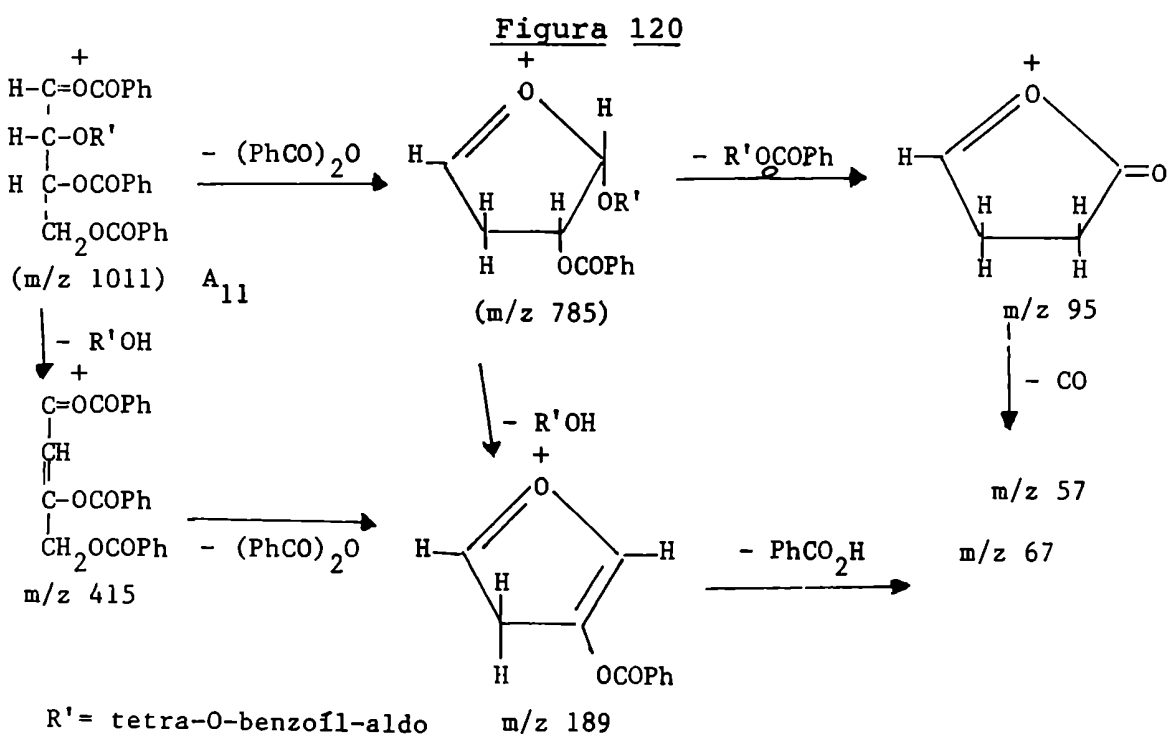
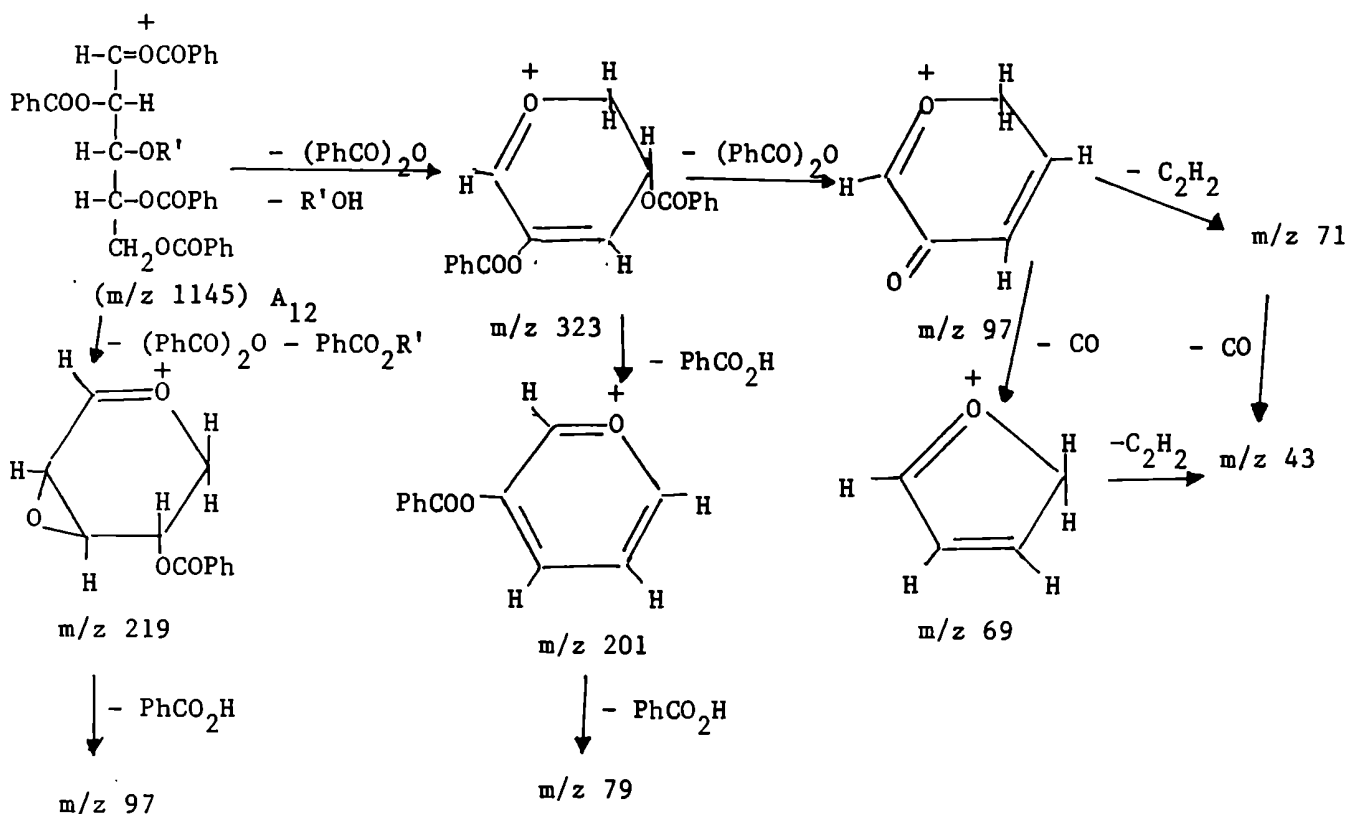
Figura 119

En esta Figura, aparecen los iones A₁ y A₂, que ya analizamos para el caso de alditoles perbenzoilados (Figura 112, página 199).

Los iones B₂ y B₃ fueron adjudicados, cuando se analizó la fragmentación de los penta-O-benzoíl-hexononitrilos (Figura 117, página 214).

En las Figuras 120, 121, 122 y 123 se presentan las fragmentaciones de los iones 1145 (A₁₂), 1011 (A₁₁), 877 (A₁₀) y 902 (B₆).

* En esta Figura el R' corresponde a la porción cíclica de la molécula.



R' = tetra-O-benzoyl-aldohexopiranosilo

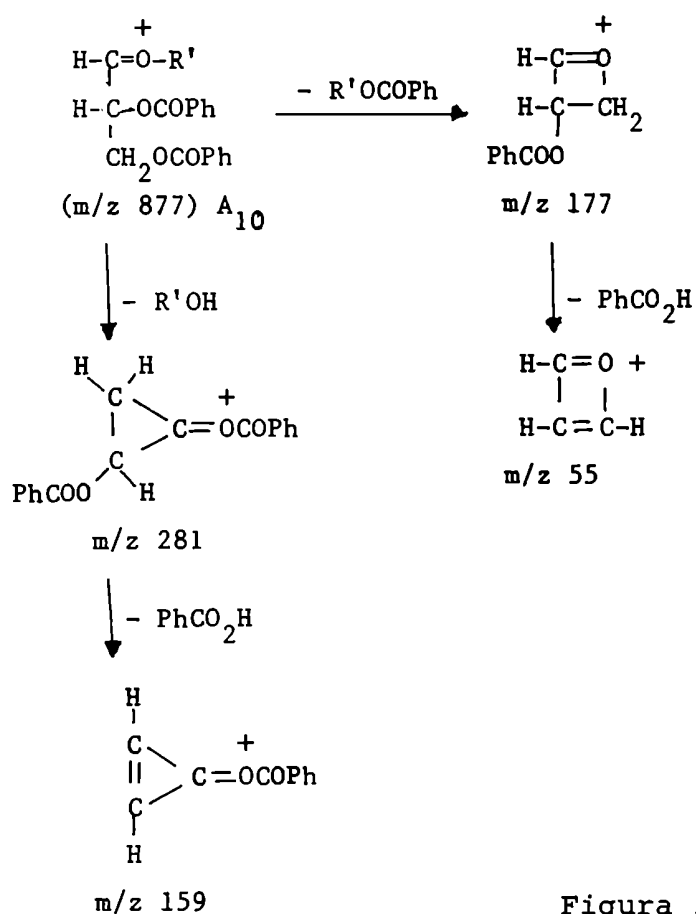
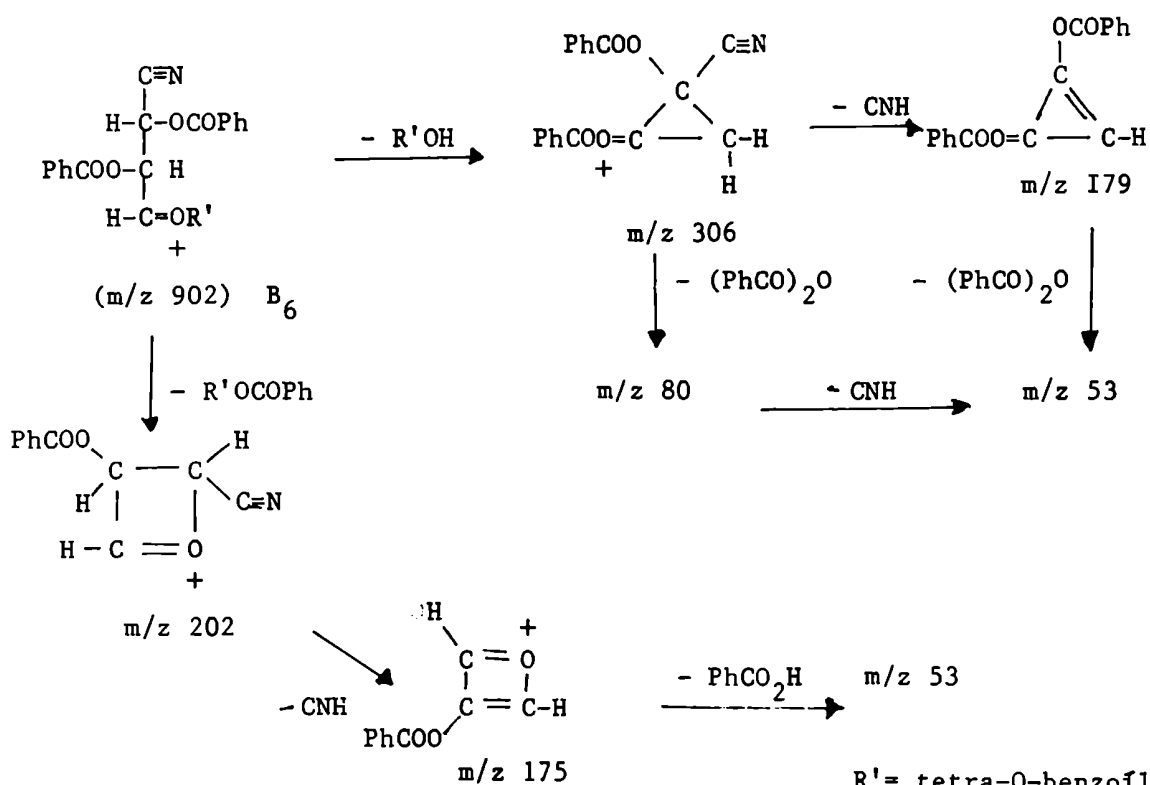


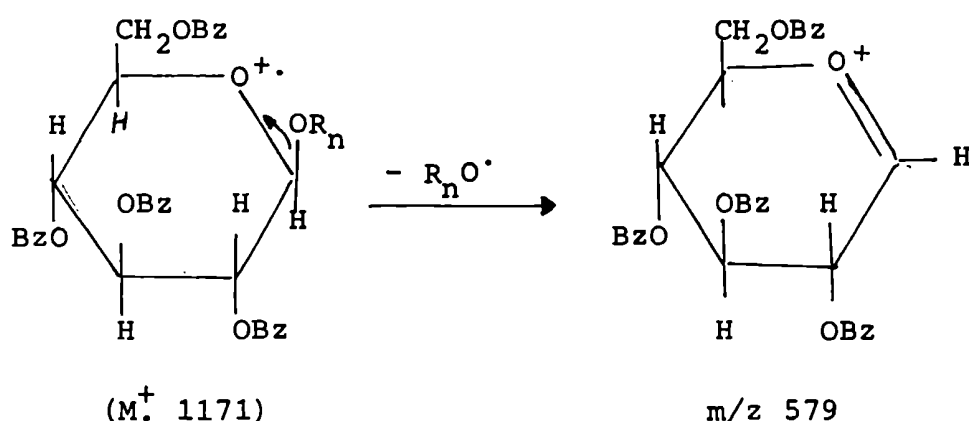
Figura 122



R' = tetra-O-benzoyl-aldohexopiranosilo

Figura 123

- 2.- Si se produce una ruptura homolítica de la unión glicosídica se forma el ión de m/z 579, este ión sigue un camino de fragmentación similar al del mismo ión formado en estructuras cíclicas perbenzoiladas (Figura 93, página 161). Esta fragmentación se presenta en la Figura 124*.



Este ión se sigue fragmentando como en la Figura 93, página 161.

Figura 124

- 3.- Otra fragmentación interesante es la pérdida de anhídrido benzoico seguida de la pérdida del formiato del resto acíclico para dar el ión de m/z 324. Este ión se sigue fragmentando en forma similar que el esquema planteado para los monosacáridos perbenzoilados cíclicos (Figura 93, página 161). Esta fragmentación se presenta en la Figura 125*.

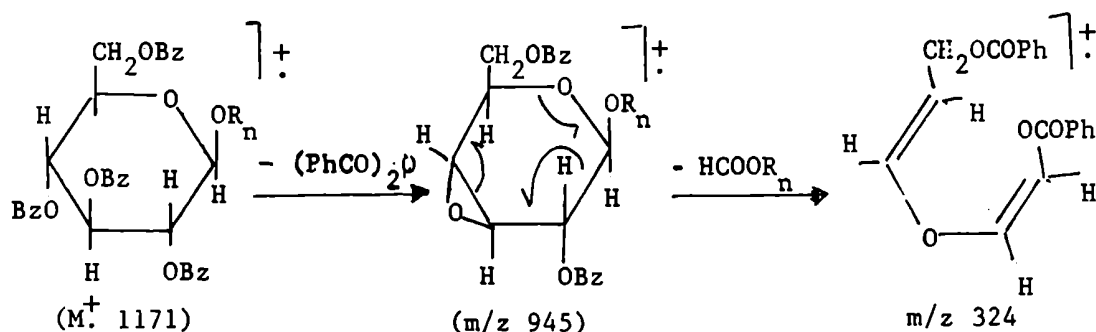
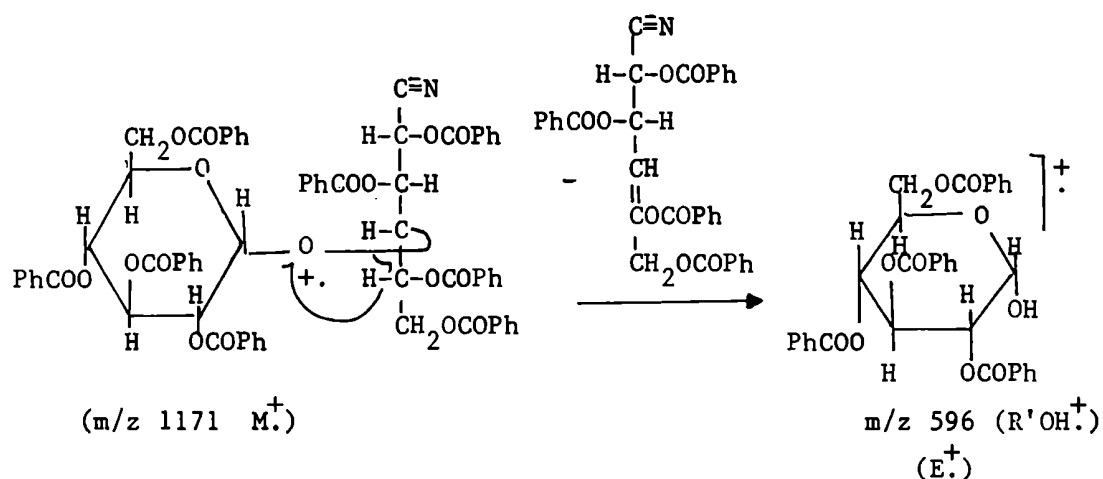


Figura 125

* La porción acíclica de la molécula se la nombra como R_n .

- 4.- Otro posible camino de fragmentación, es la migración de un hidrógeno de la parte acíclica y pérdida de esta parte de la molécula como olefina, en un reordenamiento de cuatro centros para dar el ión radical de m/z 596, como se muestra en la Figura 126. Un reordenamiento similar fue observado en el caso de octa-O-benzoíl-derivados de disacáridos (Ver Figura 100, página 172).



Este ión se sigue fragmentando como en el caso de los octa-O-benzoíl disacáridos (Fig. 101, página 174).

Figura 126

- 5.- Si el reordenamiento de cuatro centros se produce con migración de un hidrógeno de la porción cíclica de la molécula da origen al ión de m/z 593 que llamaremos P.⁺, pero este ión radical puede sufrir fragmentaciones de cadena como si se tratara de un nitrilo parcialmente benzoilado. En la Figura 127 se presenta la formación del ión radical m/z 593 (P.⁺), mientras que en la Figura 128 se esquematizan los diferentes cortes de este ión radical.

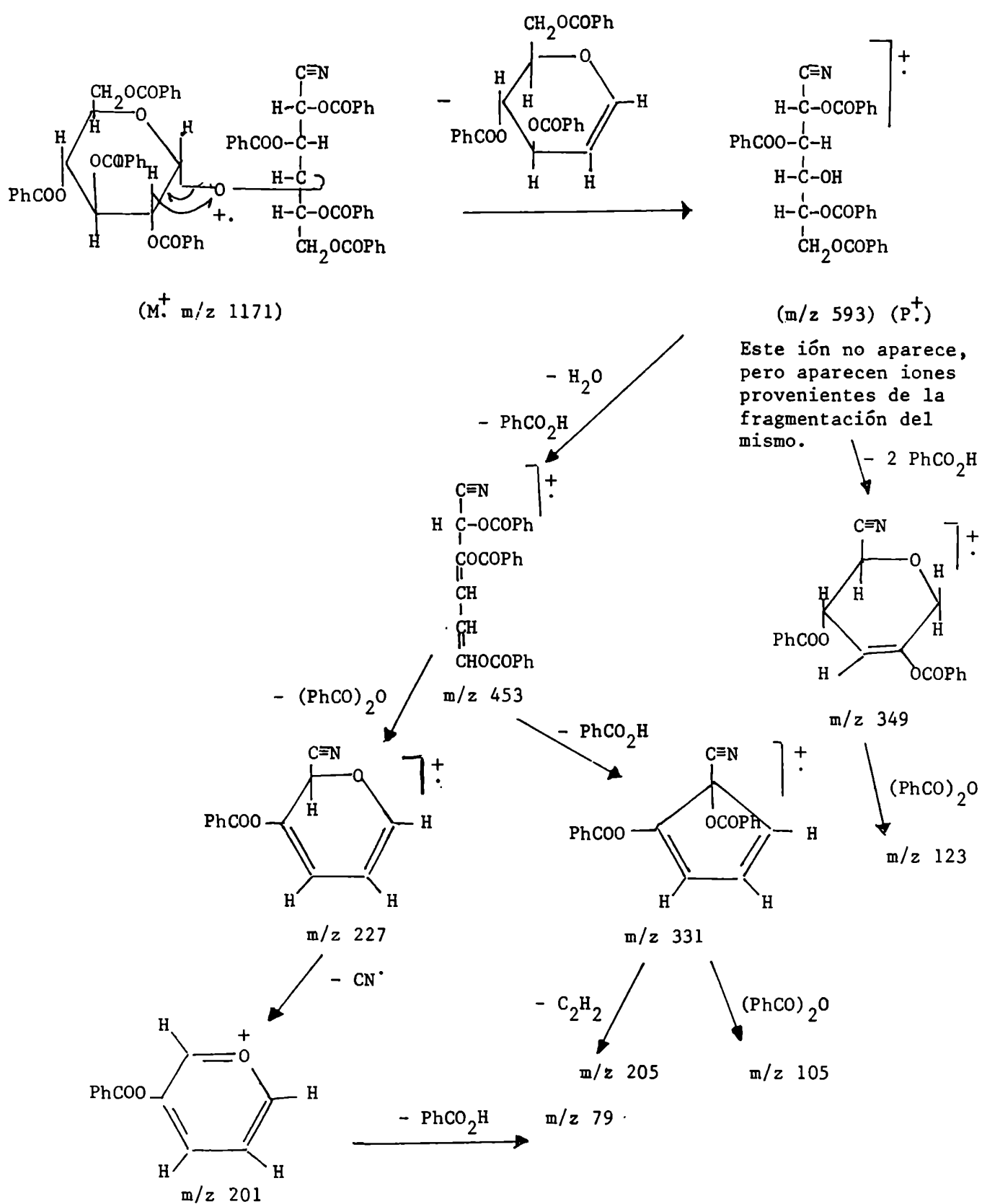


Figura 127

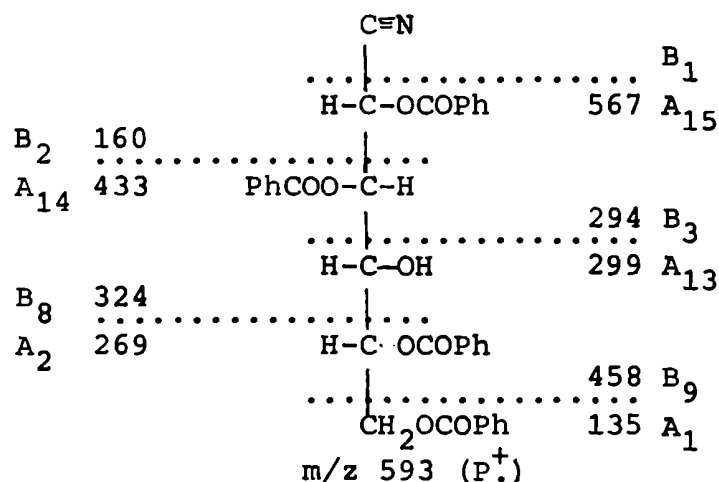


Figura 128

En esta Figura se presentan los posibles rupturas de la cadena de ión radical de m/z 593 (P⁺), algunos de estos cortes ya fueron analizados, por ejemplo A₁ y A₂ en el caso de alditoles perbenzoilados (Figura 112, página 199). Los iones B₂ y B₃ fueron adjudicados en la fragmentación de los penta-O benzoíl-hexononitrilos (Figura 117, página 214).

A continuación se analizan las posibles fragmentaciones de los iones de m/z 324 (B₈) en la Figura 129, m/z 458 (B₉) en la Figura 130, m/z 299 (A₁₃) en la Figura 131, m/z 433 (A₁₄) en la Figura 132 y m/z 567 (A₁₅) en la Figura 133.

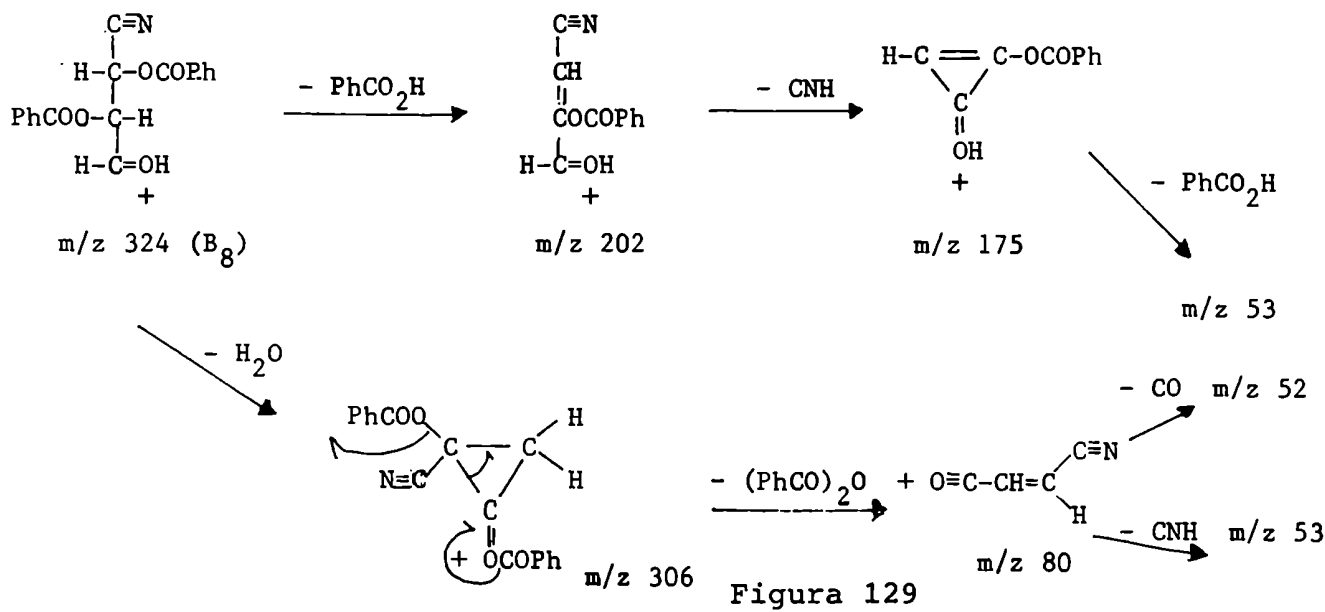


Figura 129

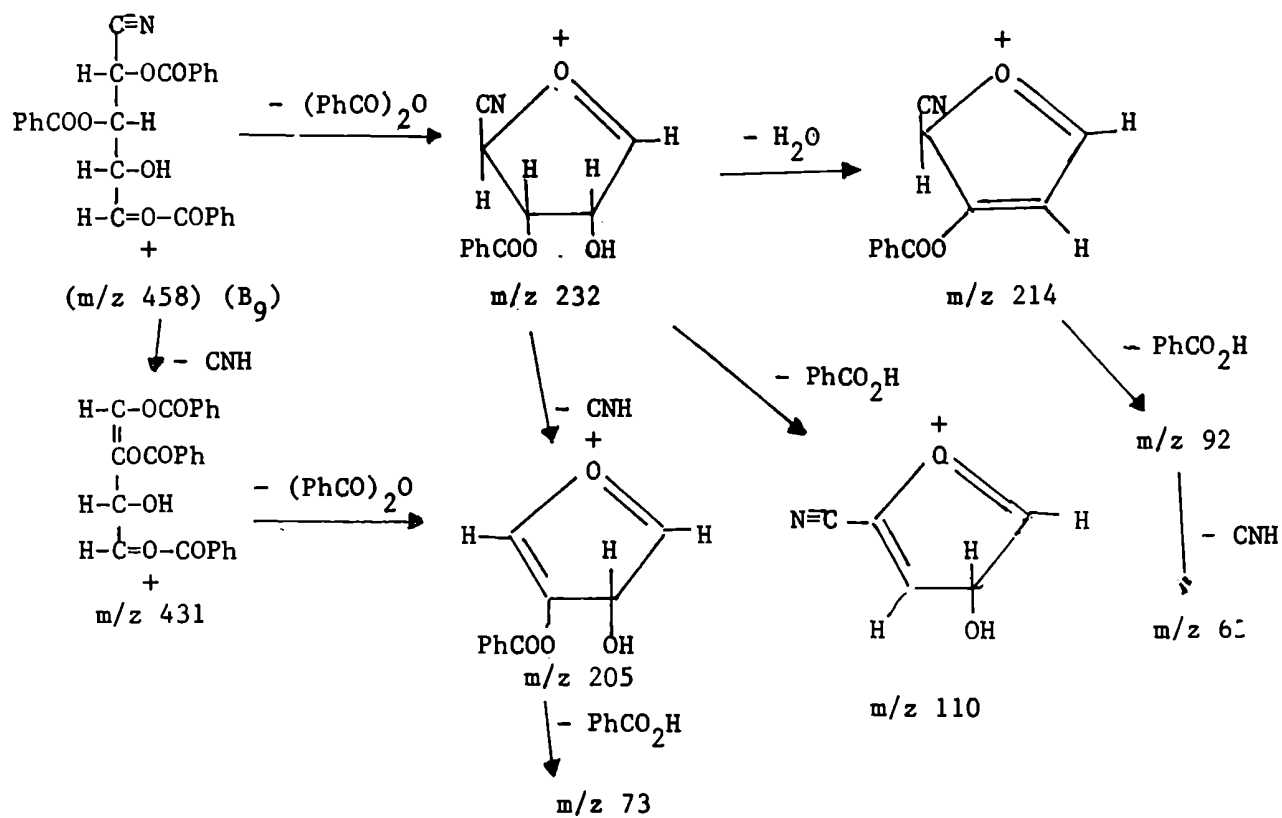


Figura 130

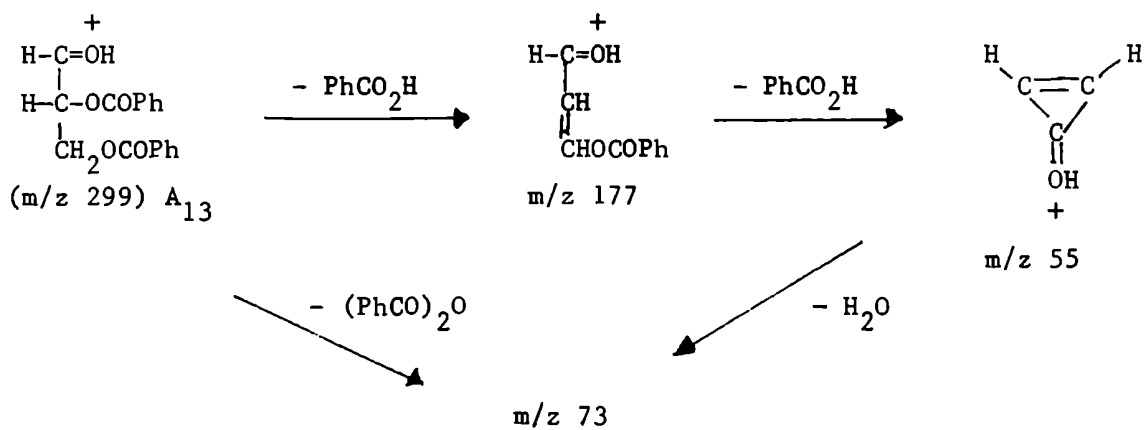


Figura 131

6.- La ruptura heterolítica de la unión glicosídica, dando origen al ión de m/z 576, como se muestra en la Figura 134. Este ión puede perder moléculas neutras, como por ejemplo ácido benzoico, anhídrido benzoico o ácido cianhídrico dando origen a otros iones presentes en el espectro de masa de estos octa-O-benzoil-aldebiononitrilos.

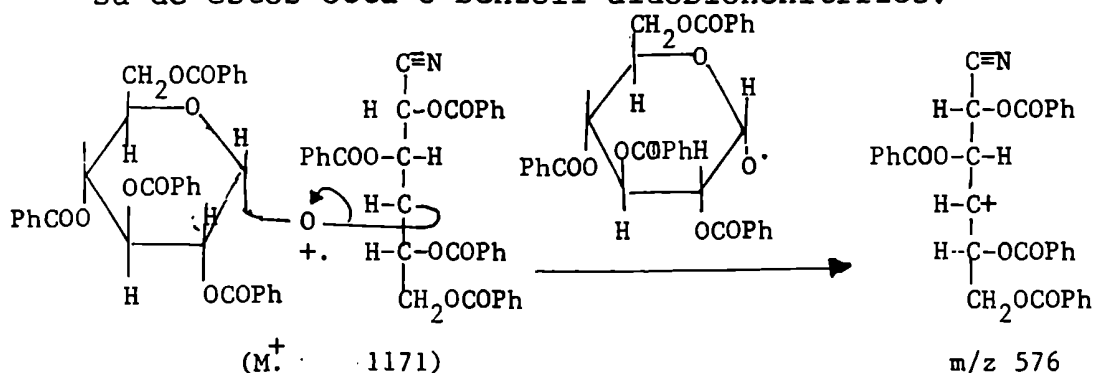
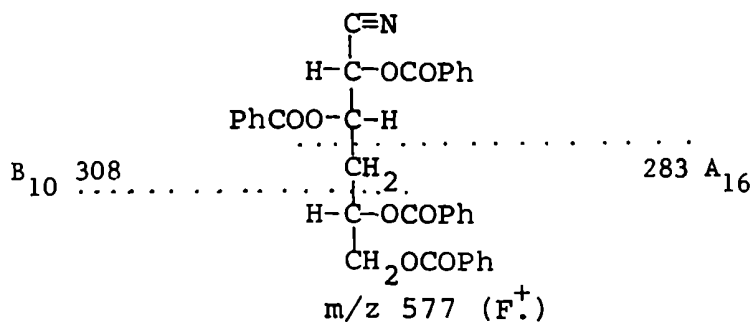


Figura 134

7.- Por último, un camino de fragmentación probable sería la migración de un hidrógeno de la porción cíclica y ruptura de la unión glicosídica dando como resultado la formación del ión radical de m/z 577 que lo notamos como F^+ y que se presenta en la Figura 135.



Este ión puede seguir fragmentándose perdiendo moléculas neutras o bien en cortes de cadena, similar a planteo dado para el M^+ o para el P^+ .

Figura 135

A partir de estos caminos de fragmentación propusimos asignaciones para los principales iones que aparecían en el espectro de masa de los octa O-benzoíl-aldobiononitrilos (43 a 45), en la Tabla 68 se presentan estos iones con sus abundancias relativas y sus asignaciones.

Es importante mencionar que como destacamos anteriormente muchas fragmentaciones fueron planteadas para alditoles, nitrilos, penta-O-benzoíl hexononitrilos o bien para octa-O-benzoíl-disacáridos y por lo tanto, los espectros de masa de estos compuestos, si bien eran complicados, pudieron adjudicarse en función de todos los datos que contábamos para compuestos relacionados.

Por otra parte, se compararon las fragmentaciones planteadas para los octa-O-benzoíl-aldobiononitrilos con unión glicosídica 1→4 (compuestos 43, 44 y 45), con los octa-O-acetil-aldobiononitrilos con la misma unión glicosídica y se encuentra una gran coincidencia.

*
Tabla 68. Principales fragmentos provenientes de la ionización por
impacto electrónico (70 eV) del octa-O-benzoil-celobio-
nonitrilo (43), octa-O-benzoil-lactononitrilo (44) y
octa-O-benzoil-maltononitrilo (45).

m/z	43 Int. (%)	44 Int. (%)	45 Int. (%)	Asignación
580	-	0,5	-	M ⁺ - 2 PhCO ₂ H - (PhCO) ₂ O - PhCO ₂
579	-	1,4	-	M ⁺ - 3 PhCO ₂ H - (PhCO) ₂ O
577	-	3,9	-	M ⁺ - 3 PhCO ₂ H - (PhCO) ₂ O - H ₂ 6 P ⁺
576	-	-	0,4	M ⁺ - R'O ⁺
454	-	-	0,4	P ⁺ - PhCO ₂ H - OH ⁺
453	0,3	0,3	1,1	P ⁺ - PhCO ₂ H - H ₂ O
431	-	-	0,4	B ₉ - CNH
430	-	1,6	-	M ⁺ - 4 PhCO ₂ H - (PhCO) ₂ O - CNH
429	0,3	3,9	0,4	E ⁺ - H ₂ CO ₂ - PhCO ₂
428	0,8	-	1,1	E ⁺ - H ₂ CO ₂ - PhCO ₂ H
415	-	-	0,4	A ₁₁ - R'OH
369	-	0,4	-	M ⁺ - PhCO ₂ H - 3 (PhCO) ₂ O - H ₂
353	-	0,6	-	M ⁺ - 3 PhCO ₂ H - 2 (PhCO) ₂ O 6
				M ⁺ - (PhCO) ₂ O - R'O ⁺
				E ⁺ - 2 PhCO ₂ H
352	-	1,4	-	M ⁺ - (PhCO) ₂ O - R'O ⁺
351	-	0,5	-	P ⁺ - (PhCO) ₂ O
350	-	2,2	0,3	M ⁺ - (PhCO) ₂ O - R'O ⁺
349	-	0,7	0,8	M ⁺ - E - (PhCO) ₂ O
335	0,4	1,1	-	M ⁺ - 5 PhCO ₂ H - (PhCO) ₂ O
334	0,6	2,8	0,6	M ⁺ - P - 2 PhCO ₂ H
332	-	0,9	0,5	M ⁺ - 2 PhCO ₂ H - R'O ⁺
331	1,0	4,0	1,7	P ⁺ - 2 PhCO ₂ H - H ₂ O 6 (PhCO) ₃ O ⁺
328	1,0	-	-	B ₆ - PhCO ₂ H - 2 (PhCO) ₂ O
325	-	0,4	-	M ⁺ - 3 PhCO ₂ H - 2 (PhCO) ₂ O - CO
324	-	1,3	0,4	B ₈ 6 E ⁺ - 2 PhCO ₂ H - CO 6
				M ⁺ - 3 PhCO ₂ H - 2 (PhCO) ₂ O - CNH
323	1,2	5,6	1,5	M ⁺ - (PhCO) ₂ O - CO - H ₂ - R'O ⁺ 6 E ⁺ - (PhCO) ₂ O - H ₂ CO ₂ - H ⁺ 6 M ⁺ - (PhCO) ₂ O - CNH - R'O ⁺

m/z	43 Int. (%)	44 Int. (%)	45 Int. (%)	Asignación
322	-	0,7	0,4	M ⁺ - E - (PhCO) ₂ O - CNH
321	-	1,0	-	M ⁺ - E - (PhCO) ₂ O - CO
315	-	-	0,4	M ⁺ - 7 PhCO ₂ H - H ₂
311	-	0,5	-	A ₁₄ - PhCO ₂ H
310	-	0,5	-	B ₆ - 3 PhCO ₂ H - (PhCO) ₂ O
308	-	0,4	-	M ⁺ - 5 PhCO ₂ H - (PhCO) ₂ O - CNH 6 B ₁₀
307	-	0,4	-	E ⁺ - PhCO ₂ H - H ₂ CO ₂ - PhCO ₂
306	0,3	1,4	0,4	E ⁺ - 2 PhCO ₂ H - H ₂ CO ₂ 6 B ₆ - E
301	0,5	-	-	A ₁₀ - PhCO ₂ H - 2 (PhCO) ₂ O - H ₂
295	-	0,5	-	B ₃
283	0,3	0,9	-	A ₁₆ 6 A ₁₀ - 3 PhCO ₂ H - (PhCO) ₂ O - H ₂
281	-	-	1,0	A ₁₀ - R'OH
269	0,6	1,3	1,4	A ₇
267	0,5	-	-	M ⁺ - 4 (PhCO) ₂ O
248	-	0,4	-	M ⁺ - 2 PhCO ₂ H - (PhCO) ₂ O - H ⁺
232	-	0,4	-	B ₉ - (PhCO) ₂ O
231	0,5	2,1	0,7	M ⁺ - 4 PhCO ₂ H - 2 (PhCO) ₂ O 6 M ⁺ - (PhCO) ₂ O - PhCO ₂ H - R'O ⁺
				E ⁺ - 3 PhCO ₂ H 6 M ⁺ - P - PhCO ₂ H - (PhCO) ₂ O
230	1,3	5,7	2,0	M ⁺ - (PhCO) ₂ O - PhCO ₂ H - R'O ⁺
228	-	0,7	0,7	(PhCO) ₂ OH ⁺ 6 P ⁺ - PhCO ₂ H - (PhCO) ₂ O - H ₂ O
227	0,4	1,3	0,6	P ⁺ - H ₂ O - PhCO ₂ H - (PhCO) ₂ O - H ⁺
226	0,6	0,5	1,1	P ⁺ - H ₂ O - PhCO ₂ H - (PhCO) ₂ O - H ₂
225	0,4	-	0,3	P ⁺ - H ₂ O - PhCO ₂ H - (PhCO) ₂ O - H ₂
219	-	0,4	0,5	A ₁₂ - (PhCO) ₂ O - PhCO ₂ H ⁺
218	0,7	1,2	1,2	B ₇ - 3 PhCO ₂ H - 2 (PhCO) ₂ O
217	-	0,9	0,3	E ⁺ - 2 PhCO ₂ H - PhCO ₂ CH ₂
215	0,4	0,7	0,4	E ⁺ - 2 PhCO ₂ H - H ₂ - PhCO ₂ CH ₂
214	1,2	2,6	1,6	B ₉ - (PhCO) ₂ O - H ₂ O
213	0,3	-	-	M ⁺ - 6 PhCO ₂ H - (PhCO) ₂ O
211	0,4	-	-	M ⁺ - 6 PhCO ₂ H - (PhCO) ₂ O - H ₂

Continúa

Continuación de la Tabla 68.

m/z	43 Int. (%)	44 Int. (%)	45 Int. (%)	Asignación	m/z	43 Int. (%)	44 Int. (%)	45 Int. (%)	Asignación
205	-	0,6	-	M ⁺ - (PhCO) ₂ O - PhCO ₂ H - C ₂ H ₂ - R _a O ⁺ δ B ₉ - CNH - (PhCO) ₂ O	159	0,7	-	0,5	A ₁₀ - E - PhCO ₂ H B ₆ - E - PhCO ₂ H - CNH B ₆ - E - PhCO ₂ H - CO - H ₂
204	-	0,3	-	M ⁺ - 4 PhCO ₂ H - 2 (PhCO) ₂ O - CNH	157	0,5	-	0,5	A ₁₀ - 2 PhCO ₂ H - 2 (PhCO) ₂ O - CO
203	-	0,9	-	M ⁺ - (PhCO) ₂ O - PhCO ₂ H - CO - R _a O ⁺ δ M ⁺ - 4 PhCO ₂ H - 2 (PhCO) ₂ O - CO	154	0,3	0,6	1,3	A ₂ - PhCO ₂ H B ₂ - PhCO ₂ H - CNH
202	0,6	3,2	0,8	B ₈ - PhCO ₂ H δ E ⁺ - PhCO ₂ H - (PhCO) ₂ O - H ₂ CO ₂ M ⁺ - (PhCO) ₂ O - PhCO ₂ H - CNH - R ⁺ O ⁺	147	1,0	-	0,3	M ⁺ - 8 PhCO ₂ H - CNH - C ₂ H ₂ M ⁺ - 8 PhCO ₂ H - CO - CNH - H ⁺
201	1,4	3,5	1,7	M ⁺ - (PhCO) ₂ O - PhCO ₂ H - CNH - R ⁺ O ⁺	145	1,0	-	-	A ₁ ⁺ - E - 2 (PhCO) ₂ O P ⁺ - 2 (PhCO) ₂ O - OH ⁺
199	0,3	-	0,5	M ⁺ - (PhCO) ₂ O - PhCO ₂ H - CNH - R ⁺ OH - H ⁺	142	0,3	0,3	0,3	P ⁺ - H ₂ O - 2 (PhCO) ₂ O PhCO ₂ H ⁺ PhCO ₂
198	1,4	1,0	2,6	P ⁺ - H ₂ O - PhCO ₂ H - (PhCO) ₂ O - CNH - H ₂	139	0,4	0,9	0,5	B ₉ - (PhCO) ₂ O - PhCO ₂ H M ⁺ - P - PhCO ₂ H - (PhCO) ₂ O - PhCO ₂
192	0,4	-	-	M ⁺ - 3 PhCO ₂ H - 2 (PhCO) ₂ O - C ₂ H ₂ - PhCO ₂ CH ₂ M ⁺ - 3 PhCO ₂ H - 2 (PhCO) ₂ O - CO - PhCO ₂ CH ₂	135	0,4	0,3	0,6	M ⁺ - P - 2 PhCO ₂ H - (PhCO) ₂ O P ⁺ - (PhCO) ₂ O - 2 PhCO ₂ H C ₈ H ₆ CO ⁺ C ₈ H ₅ CO ⁺ P ⁺ - 4 PhCO ₂ H - H ⁺ P ⁺ - 4 PhCO ₂ H - B ₂ E ⁺ - 2 PhCO ₂ H - C ₂ H ₂ - (PhCO) ₂ O - H ⁺ E ⁺ - 2 PhCO ₂ H - (PhCO) ₂ O - CO M ⁺ - 2 (PhCO) ₂ O - CNH - R ⁺ O ⁺ M ⁺ - E - 2 (PhCO) ₂ O - CNH M ⁺ - E - 2 (PhCO) ₂ O - CO M ⁺ - E - 2 (PhCO) ₂ O - CNH - B ₂ P ⁺ - H ₂ O - 2 (PhCO) ₂ O - H ₂ - CO B ₉ - (PhCO) ₂ O - H ₂ O - PhCO ₂ H A ₁₁ - R ⁺ OCOPh - (PhCO) ₂ O A ₁₁ - R ⁺ OCOPh - (PhCO) ₂ O - H ₂
190	-	-	0,6	M ⁺ - 3 PhCO ₂ H - 2 (PhCO) ₂ O - CO - PhCO ₂ CH ₂	126	-	0,6	-	
189	-	0,5	0,6	A ₁₄ - 2 PhCO ₂ H	124	0,5	0,8	0,5	
184	-	-	0,4	B ₆ - R ⁺ OH - PhCO ₂ H	123	4,9	8,1	4,8	
182	0,4	0,3	0,5	B ₆ - E - PhCO ₂ H - H ₂	122	61,8	83,4	54,1	
181	0,4	0,6	-	A ₁₀ - 2 PhCO ₂ H - 2 (PhCO) ₂ O	121	3,3	1,1	2,5	
179	0,3	-	0,4	B ₅ - 2 PhCO ₂ H - 2 (PhCO) ₂ O - CNH δ	110	-	0,4	0,3	
177	-	0,9	-	A ₁₀ - R ⁺ OCOPh	109	0,6	0,8	0,5	
176	-	-	0,3	A ₁₃ - PhCO ₂ H δ	108	0,5	-	-	
175	-	0,5	-	M ⁺ - (PhCO) ₂ O - PhCO ₂ H - C ₂ H ₂ - CO - R _a O ⁺	107	1,3	2,7	1,7	
174	-	0,4	-	M ⁺ - 2 (PhCO) ₂ O - 4 PhCO ₂ H - CNH - CO	106	19,1	56,5	21,7	
169	0,4	-	0,6	B ₈ - PhCO ₂ H - CNH	105	100	100	100	
166	-	-	0,6	B ₈ - PhCO ₂ H - CO	104	1,4	0,9	0,8	
165	0,3	1,5	0,5	M ⁺ - 7 PhCO ₂ H - CNH - PhCO ₂ M ⁺ - 8 PhCO ₂ H - CNH - H ₂ M ⁺ - 3 PhCO ₂ H - 2 (PhCO) ₂ O - C ₂ H ₂ - CNH - PhCO ₂ CH ₂	103	1,3	0,9	0,8	
163	-	0,8	0,8	M ⁺ - 3 PhCO ₂ H - 2 (PhCO) ₂ O - CO - CNH - PhCO ₂ CH ₂	99	0,3	-	-	
161	0,9	0,8	2,7	A ₁₆ - PhCO ₂ H	98	0,4	0,6	0,3	
160	0,4	-	0,3	B ₂	97	0,7	1,9	0,7	
					96	0,4	0,4	0,5	
					95	1,0	-	0,6	
					94	2,1	2,2	1,4	
					93	1,2	0,5	0,9	
					92	1,2	0,3	0,7	
					85	0,7	-	0,8	
					83	0,9	-	1,1	

Continúa

Continúa

Continuación de la Tabla 68.

m/z	<u>43</u> Int. (%)	<u>44</u> Int. (%)	<u>45</u> Int. (%)	Asignación
82	0,5	0,5	0,7	$B_{10}^+ - (PhCO)_2O$
81	1,2	2,7	0,9	$M^+ - P - PhCO_2H - (PhCO)_2O - CO - PhCO_2$
80	0,3	0,5	0,3	$M^+ - P - 2 PhCO_2H - (PhCO)_2O - CO - \delta$
				$B_8 - H_2O - (PhCO)_2O$
79	1,7	0,9	1,6	$M^+ - (PhCO)_2O - 2 PhCO_2H - CNH - R'O'$
78	7,7	15,3	9,9	$C_6H_6^+$
77	76,8	95,8	89,1	$C_6H_5^+$
76	4,2	8,1	7,0	$P^+ - H_2O - 2 PhCO_2H - (PhCO)_2O - CO - H^+$
75	1,2	3,8	1,0	$P^+ - H_2O - 2 PhCO_2H - (PhCO)_2O - CO - H_2$
73	0,8	0,5	0,7	$A_{13}^+ - (PhCO)_2O$
72	-	-	0,4	$E^+ - 2 PhCO_2H - (PhCO)_2O - CO - C_2H_2$
71	1,3	0,4	1,2	$A_{12} - E - 2 (PhCO)_2O - C_2H_2$
69	2,1	-	3,1	$A_{12} - E - 2(PhCO)_2O - CO$
68	0,4	1,1	0,7	$B_3 - (PhCO)_2O$
67	0,8	-	0,5	$A_{11} - E - (PhCO)_2O - PhCO_2H$
62	-	0,5	-	$B_6 - E - 2 PhCO_2H$
57	3,3	0,9	4,1	$A_{16} - (PhCO)_2O$
55	1,9	0,9	1,0	$A_{13} - (PhCO)_2O - H_2O$
53	1,0	1,0	0,6	$B_6 - E - (PhCO)_2O - CNH$
52	8,7	7,4	3,0	$P^+ - H_2O - 2 PhCO_2H - (PhCO)_2O - CNH - C_2H_2$
51	64,5	33,4	18,2	$C_4H_3^+ - \delta \quad P^+ - H_2O - 2 PhCO_2H - CO -$ $- (PhCO)_2O - C_2H_2$
50	4,7	12,2	3,6	$P^+ - H_2O - 2 PhCO_2H - (PhCO)_2O - CO - CNH$
44	6,3	4,5	6,0	$CH_2OCOPh-CH_2OCOPh^+ - (PhCO)_2O$
43	6,8	0,8	5,2	$B_8 - (PhCO)_2O$
41	1,6	0,5	1,4	$B_3 - (PhCO)_2O - CNH$

* Se da por entendido que los fragmentos indicados con letras (A, B, E, etc) llevan cargas.

Las intensidades de los iones estan expresadas en porcentaje del pico base.

IV b.4 Espectros de masa de los octa-O-benzoíl-3-O-hexopiranosil-D-arabinitoles.

Se estudiaron los espectros de masa de octa-O-benzoíl-3-O-β-D-glucopiranosil-D-arabinitol (46), octa-O-benzoíl-3-O-β-D-galactopiranosil-D-arabinitol (47) y octa-O-benzoíl-3-O-α-D-glucopiranosil-D-arabinitol (48), cuyas estructuras se presentan en la Figura 49 de la página 65.

El análisis de los espectros de masa de estos compuestos, resultó interesante, ya que fuera de los iones o iones radicales provenientes de pérdidas de moléculas neutras y de radicales a partir del ión molecular, el resto de las señales se justifican a partir de los esquemas anteriores.

En la Figura 136 se presentan las diferentes fragmentaciones de la porción acíclica de la molécula y utilizamos la misma nomenclatura anterior.

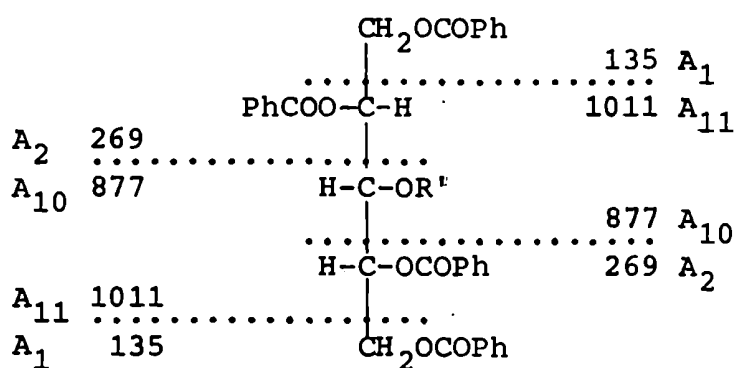


Figura 136

En la Figura 136 se utiliza el R' para indicar la porción cíclica de la molécula, dicha nomenclatura es similar a la utilizada en los octa-O-benzoíl-disacáridos, 1,2,6,2',3',4',6'-hepta-O-benzoíl-disacáridos y octa-O-benzoíl-aldobiononitrilos. En este último caso se agregó la nomenclatura (E⁺) al ión radical formado por migración de hidrógeno de la porción acíclica quedando la parte cíclica con hidroxilo en carbono C-1 (R'OH⁺). .

En la Figura 137, se presenta un reordenamiento de cuatro centros, con migración de un hidrógeno de la parte acíclica de la molécula para dar un pentitol parcialmente benzoilado de m/z 576 que llamaremos L⁺.

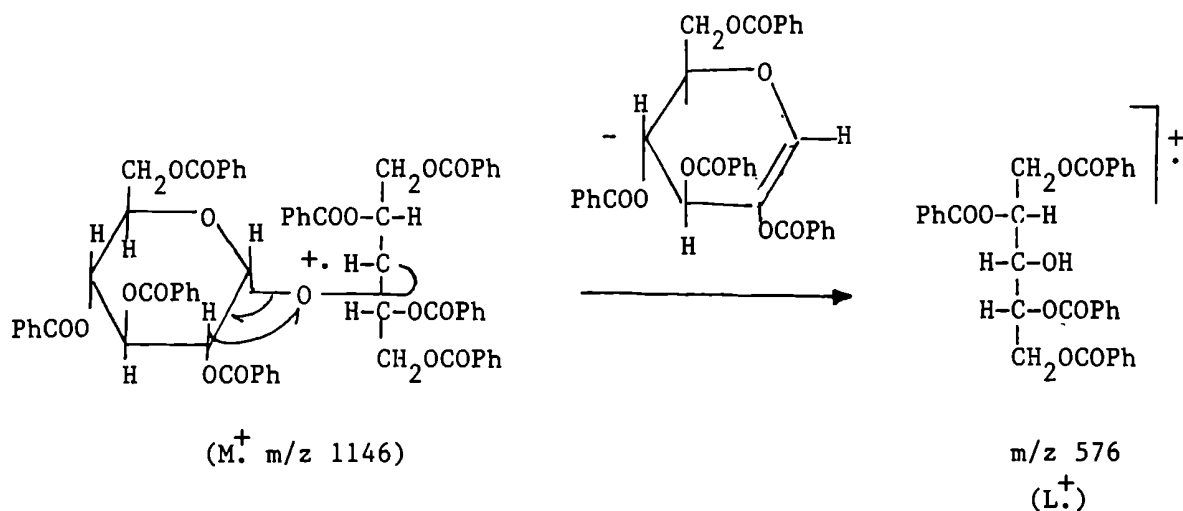


Figura 137

En la Tabla 69 se presentan los principales iones provenientes de la ionización por impacto electrónico (70 eV) de los tres hexosil-pentitales estudiados junto con sus asignaciones.

Tabla 69. Principales fragmentos provenientes de la ionización por impacto electrónico (70 eV) del octa-O-benzofl-3-O-8 - D-glucopiranosil-D-arabinitol (46), del octa-O-benzofl-3-O-8 - galactopiranosil-D-arabinitol (47) y del octa-O-benzofl-3-O-8 - glucopiranosil-D-arabinitol (48).

m/z	46 Int. (%)	47 Int. (%)	48 Int. (%)	Asignación
672	-	0,7	0,8	K ⁺
579	-	1,0	6,2	M ⁺ - R ⁺ O ⁺
563	0,4	4,2	1,2	M ⁺ - (PhCO) ₂ O - PhCO ₂ H - C ₂ H ₂ - PhCO ⁺
562	1,0	8,6	2,8	M ⁺ - (PhCO) ₂ O - PhCO ₂ R ⁺ - C ₂ H ₂ - PhCOH
558	-	-	0,4	M ⁺ - 2 (PhCO) ₂ O - PhCOH - CO - H ₂
551	-	0,4	0,3	M ⁺ - R ⁺ O ⁺
540	-	0,9	-	M ⁺ - (PhCO) ₂ O - 2PhCO ₂ H - PhCOH - CO - H ₂
538	2,8	28,8	5,1	K ⁺ - PhCOH - CO
537	7,6	77,2	14,0	M ⁺ - 4 PhCO ₂ H - PhCO ₂ ⁺
458	0,9	10,0	2,5	M ⁺ - PhCO ₂ OR ⁺
447	-	0,5	-	L ⁺ - PhCO ₂ ⁺
446	-	2,5	0,7	L ⁺ - PhCO ₂ H
445	0,6	7,6	2,5	L ⁺ - PhCO ₂ H - H ⁺
429	-	2,0	1,1	E ⁺ - HCO ₂ H - PhCO ₂ ⁺
428	-	0,4	3,1	E ⁺ - HCO ₂ H - PhCO ₂ H
417	-	1,9	0,8	M ⁺ - 3 PhCO ₂ H - (PhCO) ₂ O - H ₂ - PhCO ₂ CH ₂ ⁺
416	-	4,8	0,8	M ⁺ - 3 PhCO ₂ H - (PhCO) ₂ O - H ₂ - PhCO ₂ CH ₃
415	0,4	-	0,9	A ₁₁ - R ⁺ OH
405	0,4	4,5	0,9	M ⁺ - 3 PhCO ₂ H - (PhCO) ₂ O - PhCO ₂ ⁺
404	2,3	28,1	5,2	M ⁺ - 4 PhCO ₂ H - (PhCO) ₂ O - CO
403	8,9	100	20,9	M ⁺ - 4 PhCO ₂ H - (PhCO) ₂ O - CO - H ⁺
353	-	-	0,3	E ⁺ - PhCO ₂ H - PhCO ₂ ⁺
352	-	-	0,7	E ⁺ - 2 PhCO ₂ H
337	0,7	10,5	2,3	M ⁺ - PhCO ₂ OR ⁺ - PhCO ₂ ⁺
336	3,1	49,8	8,2	M ⁺ - PhCO ₂ OR ⁺ - PhCO ₂ H
335	0,8	12,4	3,6	M ⁺ - 2 PhCO ₂ H - R ⁺ O ⁺
334	-	-	1,5	M ⁺ - 2 PhCO ₂ H - R ⁺ OH
333	-	1,1	0,5	M ⁺ - 2 PhCO ₂ H - R ⁺ OH - H ⁺
332	0,4	5,6	1,6	M ⁺ - 2 PhCO ₂ H - R ⁺ OH - H ₂
331	1,7	24,9	5,6	(PhCO) ₃ O ⁺
325	-	-	0,4	M ⁺ - (PhCO) ₂ O - R ⁺ O ⁺
324	-	1,0	0,8	E ⁺ - 2 PhCO ₂ H - CO 6 L ⁺ - 2 PhCO ₂ H
323	-	2,9	2,9	E ⁺ - (PhCO) ₂ O - HCO ₂ H - H ⁺

R⁺ = porción cíclica Ra=porción acídica

m/z	46 Int. (%)	47 Int. (%)	48 Int. (%)	Asignación
322	-	-	0,4	M ⁺ - R ⁺ OH - (PhCO) ₂ O - H ₂
321	-	-	0,6	M ⁺ - R ⁺ OH - PhCO ₂ H - PhCO ₂ CH ₂ ⁺
319	-	2,1	0,7	M ⁺ - R ⁺ OH - PhCO ₂ H - PhCO ₂ CH ₃ - H ₂
318	-	6,7	1,5	M ⁺ - R ⁺ OH - PhCO ₂ H - PhCO ₂ CH ₃ - H ₂ - H ⁺
312	0,4	7,2	1,4	M ⁺ - PhCO ₂ R ⁺ - PhCOH - CO
311	2,1	40,1	6,2	A ₁₄ - PhCO ₂ H 6 M ⁺ - 4 PhCO ₂ H - (PhCO) ₂ O - PhCO ₂ ⁺
309	-	0,7	0,6	M ⁺ - 5 PhCO ₂ H - (PhCO) ₂ O - H ⁺
308	0,4	2,2	1,3	M ⁺ - 5 PhCO ₂ H - (PhCO) ₂ O - H ₂
306	-	0,6	0,6	E ⁺ - 2 PhCO ₂ H - HCO ₂ H
295	0,6	6,8	2,1	K ⁺ - PhCOH - CO - PhCO ₂ H - PhCO ₂ ⁺
294	2,4	32,7	8,6	K ⁺ - PhCOH - CO - 2 PhCO ₂ H
293	0,3	6,9	1,1	M ⁺ - 6 PhCO ₂ H - PhCO ₂ ⁺
292	-	2,7	0,6	M ⁺ - 7 PhCO ₂ H
283	-	3,1	0,7	M ⁺ - CHOCOPH-CHOCOPH - R ⁺ O ⁺
282	1,2	14,3	3,4	M ⁺ - 2 PhCO ₂ H - PhCO ₂ CO ₂ R ⁺ - H ⁺
281	0,9	12,7	3,4	A ₁₀ - R ⁺ OH
270	1,2	17,1	3,8	PhCO ₂ CH=CHCO ₂ Ph ⁺
269	6,8	96,7	22,6	A ₂
241	-	-	0,3	M ⁺ - 4 (PhCO) ₂ O - H ⁺
232	-	4,3	2,5	R ⁺ OH - PhCO ₂ CH ₃ - (PhCO) ₂ O - H ₂
231	-	1,9	7,1	E ⁺ - 2 PhCO ₂ H - PhCO ₂ ⁺
230	-	-	4,6	E ⁺ - 3 PhCO ₂ H
228	-	-	0,6	E ⁺ - 3 PhCO ₂ H - H ₂
227	-	1,4	1,5	(PhCO) ₂ OH ⁺
225	-	1,2	1,5	M ⁺ - PhCO ₂ H - 3 (PhCO) ₂ O - PhCO ₂ ⁺
224	-	-	0,4	M ⁺ - 2 PhCO ₂ H - 3 (PhCO) ₂ O
219	-	-	0,6	M ⁺ - (PhCO) ₂ O - PhCO ₂ H - R ⁺
218	-	-	1,3	M ⁺ - (PhCO) ₂ O - PhCO ₂ OR ⁺ - H ₂
217	-	-	0,5	E ⁺ - 2 PhCO ₂ H - PhCO ₂ CH ₂ ⁺
216	-	1,8	0,6	E ⁺ - 2 PhCO ₂ H - PhCO ₂ CH ₃
215	0,4	10,6	2,2	E ⁺ - 2 PhCO ₂ H - H ₂ - PhCO ₂ CH ₂ ⁺
214	2,1	42,7	8,5	E ⁺ - 2 PhCO ₂ H - H ₂ - PhCO ₂ CH ₃
207	-	1,0	0,4	M ⁺ - 3 PhCO ₂ H - 2 (PhCO) ₂ O - PhCO ₂ ⁺

Continúa

Continuación de la Tabla 69.

m/z	46 Int. (%)	47 Int. (%)	48 Int. (%)	Asignación
206	-	-	0,5	M ⁺ - 4 PhCO ₂ H - 2 (PhCO) ₂ O
205	-	-	0,7	M ⁺ - 4 PhCO ₂ H - 2 (PhCO) ₂ O - H ⁺
204	-	-	0,5	M ⁺ - 4 PhCO ₂ H - 2 (PhCO) ₂ O - H ₂
203	-	0,7	0,7	M ⁺ - PhCO ₂ H - (PhCO) ₂ O - R ⁺
202	-	3,3	2,0	M ⁺ - (PhCO) ₂ O - R ⁺ OH - PhCO ₂ H 6 L ⁺ - 3 PhCO ₂ H
201	0,8	16,8	4,5	M ⁺ - (PhCO) ₂ O - R ⁺ OH - PhCO ₂ H - H ⁺
200	-	-	1,1	M ⁺ - R ⁺ OH - PhCO ₂ H - (PhCO) ₂ O - H ₂
198	0,3	-	5,1	E ⁺ - 2 PhCO ₂ H - H ₂ O - PhCO ₂ CH ₃
197	-	1,0	0,5	M ⁺ - PhCO ₂ H - 3 (PhCO) ₂ O - CO - PhCO ₂
194	-	-	0,4	M ⁺ - PhCO ₂ OR ⁺ - (PhCO) ₂ O - C ₂ H ₂
193	-	-	1,7	M ⁺ - PhCO ₂ OR ⁺ - (PhCO) ₂ O - C ₂ H ₂ - H ⁺
192	-	-	0,5	M ⁺ - PhCO ₂ OR ⁺ - (PhCO) ₂ O - CO
191	-	1,3	1,2	M ⁺ - PhCO ₂ H - (PhCO) ₂ O - CO - R ⁺ O ⁺
190	-	2,4	0,6	M ⁺ - PhCO ₂ OR ⁺ - (PhCO) ₂ O - CH ₃ O ⁺
189	0,4	8,8	1,4	M ⁺ - 5 PhCO ₂ H - (PhCO) ₂ O - PhCO ₂
188	0,8	1,6	2,7	M ⁺ - 6 PhCO ₂ H - (PhCO) ₂ O
187	-	-	0,4	M ⁺ - 6 PhCO ₂ H - (PhCO) ₂ O - H ⁺
186	-	0,5	-	M ⁺ - 6 PhCO ₂ H - (PhCO) ₂ O - H ₂
182	-	1,3	1,3	M ⁺ - R ⁺ OH - PhCO ₂ H - (PhCO) ₂ O - H ₂ O - H ₂
181	-	5,7	2,1	M ⁺ - HCO ₂ R ⁺ - (PhCO) ₂ O - PhCO ₂ H - PhCO ₂
178	-	1,5	0,5	M ⁺ - HCO ₂ R ⁺ - (PhCO) ₂ O - 2 PhCO ₂ H - H ₂
177	0,6	11,3	2,3	A ₁₀ - PhCO ₂ R ⁺
175	-	2,3	1,0	M ⁺ - (PhCO) ₂ O - HCO ₂ R ⁺ - CO - PhCO ₂
174	-	0,6	0,9	M ⁺ - (PhCO) ₂ O - HCO ₂ R ⁺ - CO - PhCO ₂ H
173	-	0,4	0,4	M ⁺ - (PhCO) ₂ O - HCO ₂ R ⁺ - CO - PhCO ₂ H - H ⁺
172	-	0,9	0,5	M ⁺ - (PhCO) ₂ O - HCO ₂ R ⁺ - CO - PhCO ₂ H - H ₂
171	-	-	0,3	M ⁺ - 7 PhCO ₂ H - PhCO ₂
169	-	-	1,1	A ₁₀ - R ⁺ OH - 2 PhCO ₂ H - H ₂
165	-	-	0,6	M ⁺ - PhCOH - CO - (PhCO) ₂ O - C ₂ H ₂ - R ⁺ O ⁺
164	-	0,6	0,7	M ⁺ - R ⁺ OH - PhCOH - CO - (PhCO) ₂ O - C ₂ H ₂
163	-	5,0	4,3	M ⁺ - R ⁺ OH - PhCOH - CO - (PhCO) ₂ O - C ₂ H ₂ - - H ⁺
162	-	-	0,6	M ⁺ - R ⁺ OH - PhCO ₂ H - 2 CO - (PhCO) ₂ O
161	-	0,7	0,8	M ⁺ - PhCOCH=CHOCOPh - R ⁺ OH - PhCO ₂

Las intensidades de los iones son expresadas en porcentajes del pico base.

m/z	46 Int. (%)	47 Int. (%)	48 Int. (%)	Asignación
160	-	2,2	0,6	M ⁺ - PhCOCH=CHOCOPh - R ⁺ OH - PhCO ₂ H
158	-	-	0,4	M ⁺ - PhCOCH=CHOCOPh - R ⁺ OH - PhCO ₂ H - H ₂
154	-	1,0	0,7	M ⁺ - 3 PhCO ₂ H - HCO ₂ R ⁺ - CO - H ₂
153	-	2,2	1,1	M ⁺ - 7 PhCO ₂ H - H ₂ O - PhCO ₂
152	-	1,8	0,9	M ⁺ - HCO ₂ R ⁺ - (PhCO) ₂ O - 2 PhCO ₂ H - CO
149	-	0,5	0,7	A ₁₀ - PhCO ₂ OR ⁺ - CO
148	-	1,9	1,2	A ₁₀ - R ⁺ OH - CO - PhCO ₂
147	-	0,8	1,0	A ₂ - PhCO ₂ H 6 A ₁₀ - R ⁺ OH - PhCO ₂ H - CO
145	-	0,4	0,3	A ₁₀ R ⁺ OH - PhCO ₂ H - CO - H ₂ 6 A ₂ - PhCO ₂ H - R ₂ PhCO ₂ CH ₃ ⁺
136	-	0,5	1,5	A ₁
135	-	0,6	1,3	M ⁺ - 2 (PhCO) ₂ O - R ⁺ O ⁺
127	-	0,4	0,8	M ⁺ - R ⁺ OH - 2 (PhCO) ₂ O
126	-	-	0,7	M ⁺ - 2 (PhCO) ₂ O - R ⁺ OH - H ⁺
125	-	-	0,6	M ⁺ - 2 (PhCO) ₂ O - R ⁺ OH - H ₂
124	-	-	2,8	PhCO ₂ H ⁺
122	9,6	29,9	100	PhCO ₂ H ⁺
121	0,4	1,3	6,2	PhCO ₂
116	-	-	0,7	L ⁺ - 2 (PhCO) ₂ O
115	-	0,5	1,4	M ⁺ - R ⁺ - 2 (PhCO) ₂ O
109	-	2,3	3,1	M ⁺ - 2 PhCO ₂ H - (PhCO) ₂ O - R ⁺ O ⁺
108	-	0,8	0,9	M ⁺ - 2 PhCO ₂ H - (PhCO) ₂ O - R ⁺ OH
107	0,9	-	-	M ⁺ - R ⁺ OH - 2 PhCO ₂ H - (PhCO) ₂ O - R ⁺
106	14,2	-	-	C ₆ H ₆ CO ⁺
105	100	-	-	C ₆ H ₅ CO ⁺
78	1,7	-	-	C ₆ H ₆ ⁺
77	21,8	-	-	C ₆ H ₅ ⁺
51	4,7	-	-	C ₄ H ₅ ⁺
44	10,7	-	-	PhCO ₂ CH=CHOCOPh - (PhCO) ₂ O

K⁺ es un ión radical que se forma por migración de un grupo benzofilo de la porción cíclica de la molécula dando como resultado la formación de un ión radical similar a los penta-O-benzofil-penticoles.

Los espectros de masa de compuestos 47 y 48 se realizaron dejando salir de escala el pico base, por esa razón no aparecen los picos por debajo de m/z 108.

Se da por entendido que los fragmentos indicados con letras (A, B, etc) llevan cargas.

IV-c.1 Espectro de masa del 1,1-bis(benzamido)-1-desoxi-3-O- β -D-galactopiranosil-D-arabinitol.

En literatura¹⁶⁷ se analizan los espectros de masa de algunos derivados acetilados de 1,1-bis(acilamido)-1-desoxi-alditoles; en el mismo trabajo se encuentran datos de derivados de 1,1-bis(benzamido)-1-desoxi-alditoles, en estos últimos se describe el ión de m/z 253 [PhCONH-CH=NH⁺COPh] de gran abundancia relativa.

En la Figura 138 se presenta el esquema de fragmentación de la cadena acíclica del 1,1-bis(benzamido)-1-desoxi-3-O- β -D-galactopiranosil-D-arabinitol (68), donde observamos la presencia del ión de m/z 253 (G_1).

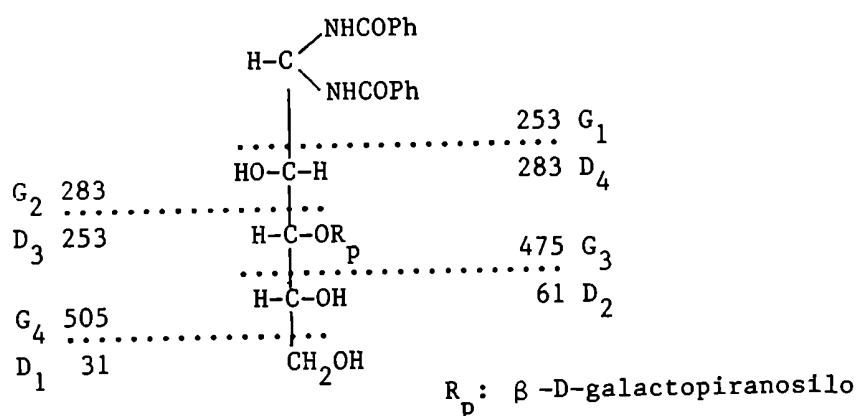


Figura 138

En la Figura 138, se presentan los iones G_3 y G_4 , que si bien no aparecen en el espectro de masa del compuesto 68, aparecen iones provenientes de la fragmentación de los mismos. En las Figuras 139 y 140 se muestra los esquemas de fragmentación de los iones G_3 y respectivamente G_4 .

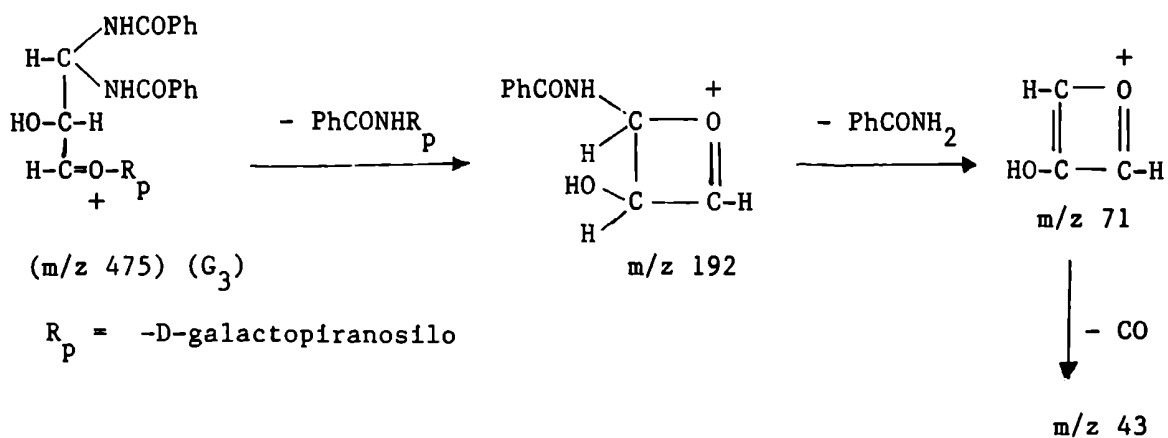


Figura 139

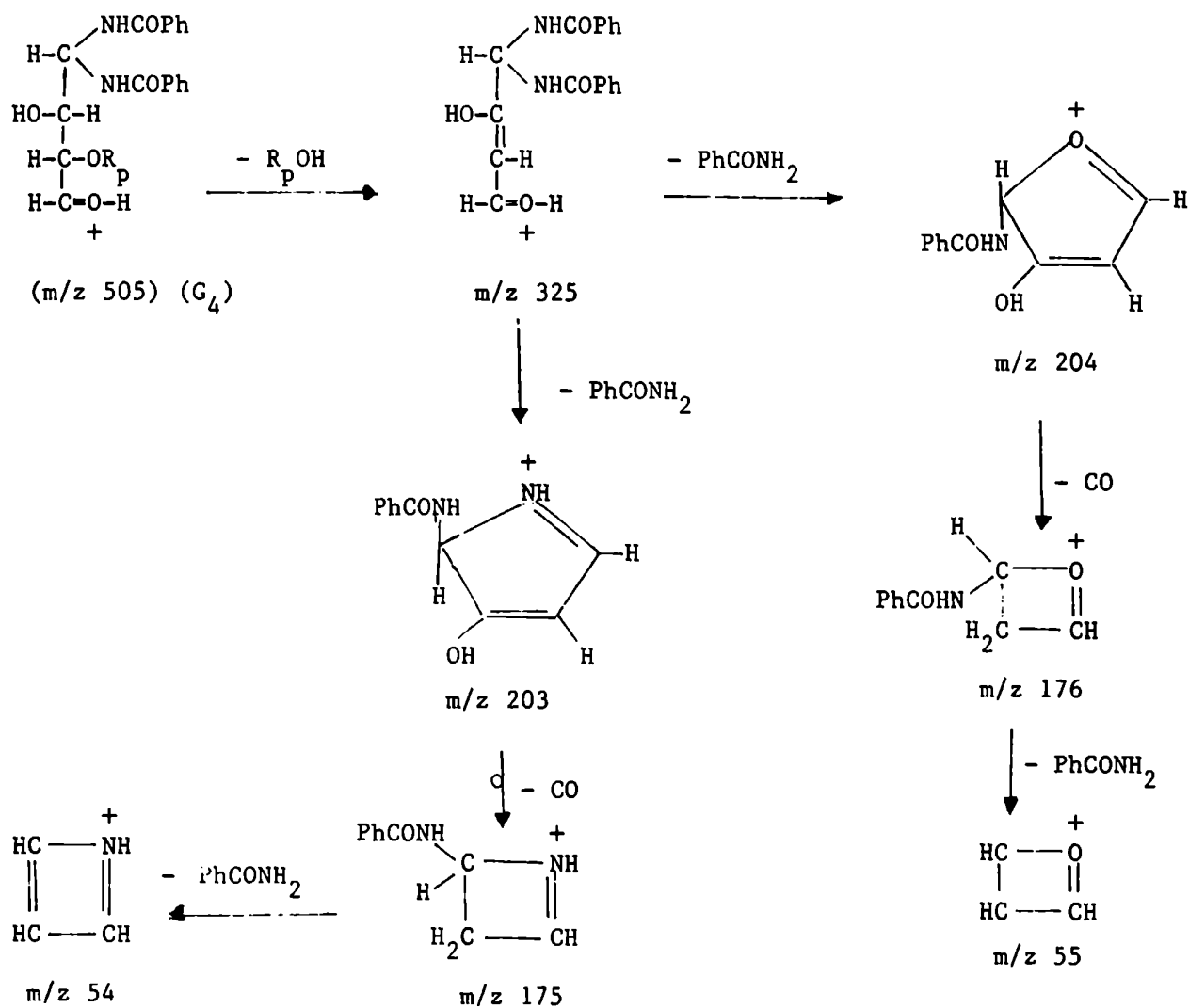
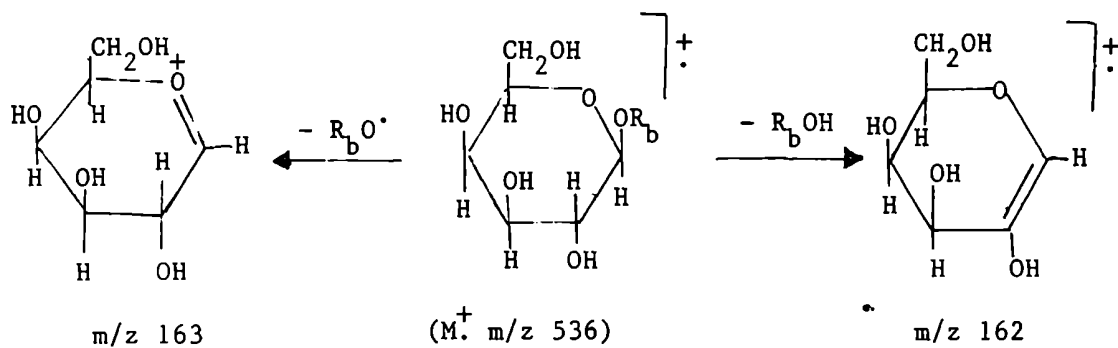


Figura 140

En la Figura 141 se presentan dos posibles pérdidas de la porción acíclica de la molécula. En ambos casos da como resultado la formación de fragmentos que debido a que contienen gran cantidad de grupos hidroxilos, pueden perder sucesivas moléculas de agua. Además son frecuentes las pérdidas de CO, como así tambien de C₂H₂.



Este ión se sigue fragmentando con pérdidas de moléculas neutras como por ejemplo: H₂O, CO ó C₂H₂.

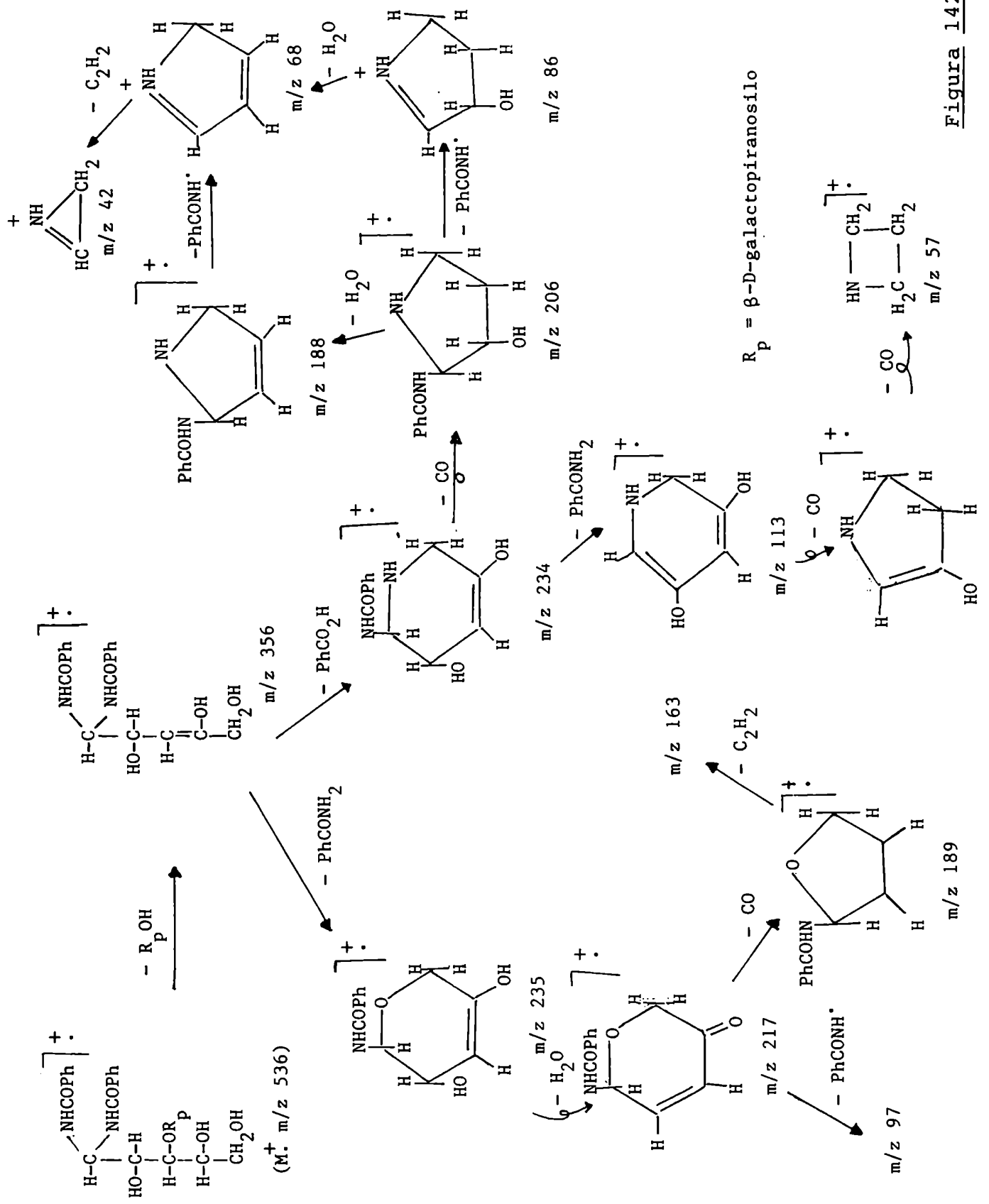
Este ión radical se sigue fragmentando, con pérdidas sucesivas de H₂O, CO, C₂H₂.

R_b = porción acíclica

Figura 141

En la Figura 142, se presenta un esquema de fragmentación a partir del ión molecular con pérdidas de moléculas neutras o radicales, dando origen en muchos casos a fragmentos nitrogenados.

En la Figura 143, se presenta una fragmentación interesante que es la pérdida de formaldehído a partir del ión molecular, dando origen al ión de m/z 326 que a su vez puede seguirse fragmentando. Los iones provenientes de la fragmentación del ión radical m/z 326 se presentan tambien en la misma Figura.

Figura 142

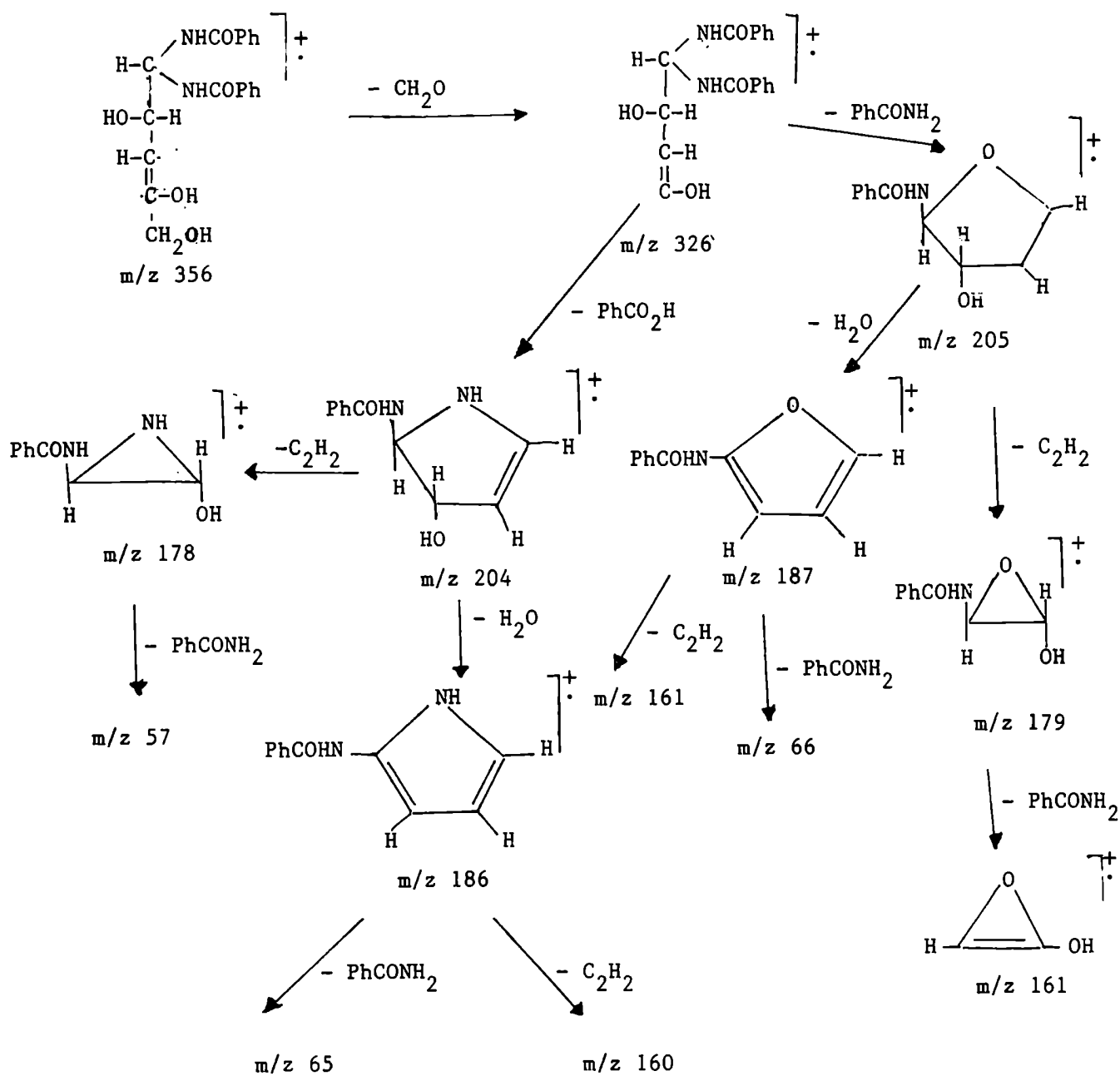


Figura 143

En la Tabla 70 se muestran los principales iones provenientes de la ionización por impacto electrónico (70 eV) del 1,1-bis(benzamido)-1-desoxi-3-O- β -D-galactopiranosil-D-arabinitol (68).

Tabla 70. Principales fragmentos provenientes de la ionización por impacto electrónico (70 eV) del, 1,1-bis(benzamido)-1-desoxi-3-O-β-D-galactopiranosil-D-arabinitol.

m/z	68 Int. (%)	Asignación
356	0,4	M ⁺ - R _p OH
326	0,7	M ⁺ - R _p OH - CH ₂ O
325	0,4	G ₄ - R _p OH
296	1,2	M ⁺ - R _p OH - HOCH ₂ CHO
295	5,0	G ₃ - R _p OH
284	0,7	M ⁺ - CH ₂ O - R _p OH-COH
283	0,6	G ₂ δ D ₄
267	0,4	G ₃ - R _p OH - CO
266	0,6	M ⁺ - 2 PhCONH ₂ - CO
265	1,4	G ₂ - H ₂ O
264	0,3	M ⁺ - CH ₂ O - 2 PhCONH ₂
255	0,4	M ⁺ - PhCONH ₂ - PhCO ₂ H - H ₂ O - H ₂
254	2,8	M ⁺ - HOCH ₂ -CHOH-CHO _p
253	11,7	G ₁ δ D ₃
249	0,3	M ⁺ - PhCONH ₂ - PhCO ₂ H - H ₂ O - C ₂ H ₂
248	1,9	M ⁺ - PhCONH ₂ - PhCO ₂ H - H ₂ O - C ₂ H ₂ - H ⁺
247	0,7	D ₄ - 2 H ₂ O
236	0,8	M ⁺ - R _p O ⁺ - PhCONH ₂
235	0,5	D ₄ - H ₂ O
234	1,5	M ⁺ - R _p OH - PhCO ₂ H
230	0,6	M ⁺ - PhCONH ₂ - PhCO ₂ H - 2 H ₂ O - C ₂ H ₂ - H ⁺
229	0,8	M ⁺ - PhCONH ₂ - PhCO ₂ H - 2 H ₂ O - CO
226	0,4	(PhCO) ₂ MN ₂ ⁺
222	6,7	R _p OH ⁺ - PhCONH ₂ - CH ₂ OH ⁺
218	4,8	M ⁺ - PhCONH ₂ - H ₂ O - R _p O ⁺
217	0,6	M ⁺ - R _p OH - PhCONH ₂ - H ₂ O
216	1,2	M ⁺ - R _p OH - PhCO ₂ H - H ₂ O
206	0,5	M ⁺ - R _p OH - PhCO ₂ H - CO
205	1,7	M ⁺ - R _p OH - PhCONH ₂ - CH ₂ O
204	3,8	M ⁺ - R _p OH - PhCO ₂ H - CH ₂ O
203	0,4	G ₄ - R _p OH - PhCO ₂ H
193	5,5	D ₄ - 5 H ₂ O
194	5,8	G ₃ - R _p MHCOPH
191	1,5	D ₄ - 5 H ₂ O - H ₂
189	0,4	M ⁺ - R _p OH - PhCONH ₂ - H ₂ O - CO

R_p = β-D-galactopiranosilo R_b = porción acídica

m/z	68 Int. (%)	Asignación
188	1,9	M ⁺ - R _p OH - PhCO ₂ H - H ₂ O - CO
187	0,5	M ⁺ - R _p OH - CH ₂ O - PhCONH ₂ - H ₂ O
186	1,1	M ⁺ - R _p OH - CH ₂ O - PhCO ₂ H - H ₂ O
181	1,0	D ₃ - 4 H ₂ O
180	8,9	R _p OH ⁺
179	0,9	M ⁺ - R _p OH - CH ₂ O - PhCONH ₂ - C ₂ H ₂
178	0,7	M ⁺ - R _p OH - C ₂ H ₂ - CH ₂ O - PhCO ₂ H
177	1,2	G ₂ - PhCONH ₂
176	4,9	G ₄ - R _p OH - PhCONH ₂ - CO
175	1,4	G ₄ - R _p OH - PhCO ₂ H - CO
174	1,7	G ₃ - R _p OH - PhCONH ₂
164	3,9	M ⁺ - PhCONH ₂ - H ₂ O - CO - C ₂ H ₂ - R _p O ⁺
163	12,7	M ⁺ - PhCONH ₂ - H ₂ O - CO - C ₂ H ₂ - R _p OH δ M ⁺ - R _b O ⁺
162	6,5	G ₂ - PhCONH ₂ δ M ⁺ - R _b OH
161	0,8	M ⁺ - R _p OH - CH ₂ O - PhCONH ₂ - H ₂ O - C ₂ H ₂
160	0,3	M ⁺ - R _p OH - CH ₂ O - PhCO ₂ H - H ₂ O - C ₂ H ₂
152	0,6	M ⁺ - R _p OH - CH ₂ O - PhCO ₂ H - H ₂ O - C ₂ H ₂ - H ⁺
151	5,6	M ⁺ - R _p OH - CH ₂ O - PhCO ₂ H - H ₂ O - CO
150	56,0	M ⁺ - R _p OH - CH ₂ O - PhCO ₂ H - H ₂ O - CO - H ⁺
149	1,5	R _p OH ⁺ - CH ₂ OH ⁺
148	0,6	R _p OH ⁺ - CH ₂ O - H ₂
147	1,8	R _p OH ⁺ - H ₂ - CH ₂ OH ⁺
146	4,1	R _p OH ⁺ - CH ₂ O - 2 H ₂
145	1,0	M ⁺ - H ₂ O - R _b O ⁺
144	2,9	M ⁺ - H ₂ O - R _p OH
136	0,5	G ₂ - PhCONH ₂ - H ₂ O
135	3,2	M ⁺ - CO - R _b O ⁺
134	3,7	M ⁺ - R _b OH - CO
133	1,6	M ⁺ - R _b OH - CO - H ⁺
132	0,4	G ₁ - PhCONH ₂
130	0,7	R _b OH ⁺ - PhCO ₂ H - PhCONH ₂ - H ⁺
126	1,2	R _p OH - 2 H ₂ O
123	9,7	R _p OH - C ₂ H ₂ - CH ₂ OH ⁺
122	55,5	PhCO ₂ H ⁺

Continuación de la Tabla 70.

m/z	68 Int. (%)	Asignación
121	71,7	PhCONH_2^+
117	0,6	$\text{M}^+ - \text{H}_2\text{O} - \text{CO} - \text{R}_b\text{O}^+$
116	2,8	$\text{M}^+ - \text{H}_2\text{O} - \text{CO} - \text{R}_b\text{OH}$
115	0,9	$\text{M}^+ - 2 \text{ PhCONH}_2 - \text{R}_b\text{O}^+$
114	0,5	$\text{M}^+ - \text{R}_b\text{OH} - 2 \text{ PhCONH}_2$
113	1,0	$\text{M}^+ - \text{R}_b\text{OH} - \text{PhCO}_2\text{H} - \text{PhCONH}_2$
112	1,1	$\text{M}^+ - \text{R}_b\text{OH} - \text{PhCO}_2\text{H} - \text{PhCONH}_2 - \text{H}^+$
108	0,5	$\text{R}_b\text{OH}^+ - 4 \text{ H}_2\text{O}$
107	2,1	$\text{R}_b\text{OH}^+ - 4 \text{ H}_2\text{O} - \text{H}^+$
106	34,0	$\text{C}_6\text{H}_5\text{CO}^+$
105	100	$\text{C}_6\text{H}_5\text{CO}^+$
104	5,8	$\text{M}^+ - \text{R}_b\text{OH} - \text{CO} - \text{CH}_2\text{O}$
103	2,2	$\text{M}^+ - \text{R}_b\text{OH} - \text{CO} - \text{CH}_2\text{OH}^+ \quad \delta \quad \text{D}_4 - \text{R}_b\text{OH}$
100	4,5	$\text{M}^+ - \text{R}_b\text{OH} - \text{H}_2\text{O} - \text{CO}_2$
99	1,8	$\text{M}^+ - 2 \text{ H}_2\text{O} - \text{CO} - \text{R}_b\text{O}^+$
98	6,2	$\text{M}^+ - 2 \text{ H}_2\text{O} - \text{CO} - \text{R}_b\text{OH}$
97	1,9	$\text{M}^+ - \text{R}_b\text{OH} - \text{PhCONH}_2 - \text{H}_2\text{O} - \text{PhCONH}^+$
96	0,4	$\text{M}^+ - \text{R}_b\text{OH} - 2 \text{ PhCONH}_2 - \text{H}_2\text{O}$
95	0,4	$\text{M}^+ - \text{R}_b\text{OH} - \text{PhCO}_2\text{H} - \text{H}_2\text{O} - \text{PhCO}_2^+$
94	0,6	$\text{M}^+ - \text{R}_b\text{OH} - 2 \text{ PhCO}_2\text{H} - \text{H}_2\text{O}$
91	0,9	$\text{R}_b\text{OH}^+ - \text{C}_2$
89	0,6	$\text{M}^+ - \text{R}_b\text{OH} - 2 \text{ CO} - \text{OH}^+$
88	1,3	$\text{M}^+ - \text{R}_b\text{OH} - 2 \text{ CO} - \text{H}_2\text{O}$
87	5,7	$\text{M}^+ - \text{R}_b\text{OH} - 2 \text{ CO} - \text{H}_2\text{O} - \text{H}^+$
86	7,1	$\text{M}^+ - \text{R}_b\text{OH} - \text{PhCO}_2\text{H} - \text{CO} - \text{PhCONH}^+$
85	4,0	$\text{D}_4 - \text{R}_b\text{OH} - \text{H}_2\text{O} \quad \delta \quad \text{M}^+ - \text{R}_b\text{OH} - 2 \text{ CO} - \text{H}_2\text{O}$
84	1,1	$\text{R}_b\text{OH} - \text{CH}_2\text{O} - 2 \text{ H}_2\text{O} - \text{CO} - \text{H}_2$
83	0,5	$\text{R}_b\text{OH} - 2 \text{ H}_2\text{O} - \text{CO} - \text{H}_2 - \text{CH}_2\text{OH}^+$
81	0,9	$\text{M}^+ - 3 \text{ H}_2\text{O} - \text{CO} - \text{R}_b\text{O}^+$
80	0,4	$\text{M}^+ - \text{R}_b\text{OH} - 3 \text{ H}_2\text{O} - \text{CO}$
79	3,0	$\text{M}^+ - \text{R}_b\text{O}^+ - 2 \text{ PhCONH}_2 - 2 \text{ H}_2\text{O}$
78	12,3	C_6H_6^+
77	92,8	C_6H_5^+
73	21,1	$\text{D}_3 - \text{R}_b\text{OH}$
72	1,7	$\text{M}^+ - \text{R}_b\text{OH} - \text{CO} - 2 \text{ H}_2\text{O} - \text{C}_2\text{H}_2$

m/z	68 Int. (%)	Asignación
71	2,3	$\text{M}^+ - \text{R}_b\text{OH} - \text{CO} - 2 \text{ H}_2\text{O} - \text{C}_2\text{H}_2 - \text{H}^+$
70	5,9	$\text{M}^+ - \text{R}_b\text{OH} - \text{CH}_2\text{O} - 2 \text{ H}_2\text{O} - \text{C}_2\text{H}_2$
69	7,0	$\text{M}^+ - \text{R}_b\text{OH} - \text{PhCONH}_2 - \text{CO} - \text{PhCONH}^+$
68	1,1	$\text{M}^+ - \text{R}_b\text{OH} - \text{CO} - \text{PhCO}_2\text{H} - \text{PhCONH}^+$
66	0,5	$\text{M}^+ - \text{R}_b\text{OH} - \text{CH}_2\text{O} - 2 \text{ PhCONH}_2 - \text{H}_2\text{O}$
65	1,5	$\text{M}^+ - \text{R}_b\text{OH} - \text{CH}_2\text{O} - \text{PhCONH}_2 - \text{PhCO}_2\text{H} - \text{H}_2\text{O}$
61	3,5	D_2
58	1,1	$\text{M}^+ - \text{R}_b\text{OH} - \text{CH}_2\text{O} - 2 \text{ PhCONH}_2 - \text{C}_2\text{H}_2$
57	7,2	$\text{M}^+ - \text{R}_b\text{OH} - \text{PhCO}_2\text{H} - \text{PhCONH}_2 - 2 \text{ CO}$
56	1,8	$\text{C}_2 - \text{PhCOH} - \text{PhCONH}_2$
55	1,5	$\text{M}^+ - 3 \text{ H}_2\text{O} - \text{CO} - \text{C}_2\text{H}_2 - \text{R}_b\text{O}^+$
54	0,3	$\text{C}_4 - \text{R}_b\text{OH} - \text{PhCO}_2\text{H} - \text{CO} - \text{PhCONH}_2$
51	29,2	C_2H_3^+
43	6,4	$\text{M}^+ - \text{R}_b\text{OH} - \text{PhCONH}_2 - \text{H}_2\text{O} - \text{CO} - \text{C}_2\text{H}_2 - \text{PhCONH}^+$
42	1,2	$\text{M}^+ - \text{R}_b\text{OH} - \text{PhCO}_2\text{H} - \text{CO} - \text{H}_2\text{O} - \text{C}_2\text{H}_2 - \text{PhCONH}^+$
41	2,4	$\text{M}^+ - \text{R}_b\text{OH} - \text{CO} - 2 \text{ H}_2\text{O} - \text{C}_2\text{H}_2 - \text{CH}_2\text{OH}^+$

* Se da por entendido que los fragmentos indicados con letras (A, B, D, E, G, etc) llevan carga.

Las intensidades de los iones estan expresadas en porcentaje del pico base.

CAPITULO V.

DESCRIPCION DE LAS SINTESIS.

El tema inicial propuesto para este trabajo fueron las síntesis de algunos aldobiononitrilos benzoilados con unión glicosídica 1-4 y sus reacciones de degradación.

Al tratar de analizar los espectros de resonancia magnética de ^{13}C y de masa, nos encontramos que no se encontraban datos en literatura que nos permitirían una correlación e interpretación de los espectros. Así se debieron analizar diversos derivados benzoilados, para utilizar los valores allí obtenidos para la correcta interpretación de los derivados de disacáridos. Algunos de estos compuestos de referencia hubo que sintetizarlos.

Los trabajos de síntesis se pueden dividir en tres grupos.

- a) Síntesis de algunos octa-O-benzoíl-aldobiononitrilos.
- b) Reacciones de degradación de algunos octa-O-benzoíl-aldobiononitrilos.
- c) Síntesis de otros derivados.

V-a. Síntesis de algunos octa-O-benzoíl-aldobiononitrilos.

Los aldononitrilos benzoilados se obtienen por deshidratación y acilación de las correspondientes oximas. En esta síntesis la cantidad de agente acilante y la temperatura son fundamentales para obtener los derivados deseados con rendimientos satisfactorios⁷².

Furneaux⁷⁰ informa que en la acetilación de las oximas de D-glucosa y de D-galactosa se forman varios productos. En la síntesis de la D-glucosa oxima en piridina, y acetilación posterior, se formó un 63% del penta-O-acetil-D-glucononitrilo, 14% de compuestos cíclicos furanósicos y 8% de derivados cíclicos piranósicos (Figura 144).

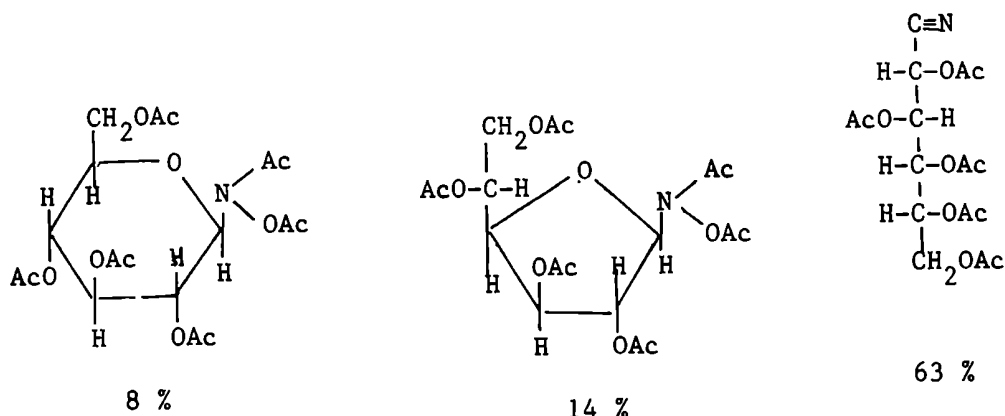


Figura 144

Los autores calientan el azúcar con clorhidrato de hidroxilamina en piridina, a 70°, hasta disolución y proceden a su acetilación. Los calentamientos en piridina dan desplazamientos del equilibrio hacia la formación de estructuras furanósicas, las cuales se describen especialmente para el caso de la D-galactosa⁹⁵.

En las síntesis realizadas no observamos la formación de estructuras cíclicas similares a las descritas para los compuestos acetilados, pero las condiciones de reacción utilizadas son distintas. Se agrega el azúcar sólido o en solución acuosa concentrada a la solución de hidroxilamina en metanol. Algunas oximas cristalizan en estas condiciones, otras se evaporaron a peso constante y se obtuvieron como jarabes. La benzoilación con cloruro de benzoílo/piridina condujo a los nitrilos benzoilados.

Tanto en la síntesis de los per-O-benzoíl-aldononitrilos repetidos en este trabajo (ya descriptos en literatura) como en la de los octa-O-benzoíl-aldobiononitrilos, no se observaron productos cíclicos nitrogenados.

Los octa-O-benzoíl-aldebiononitrilos se sintetizaron por benzoilación de las oximas correspondientes y la secuencia de reacciones se ejemplifica para el caso del octa-O-benzoíl-celobionitrilo (43) en la Figura 145.

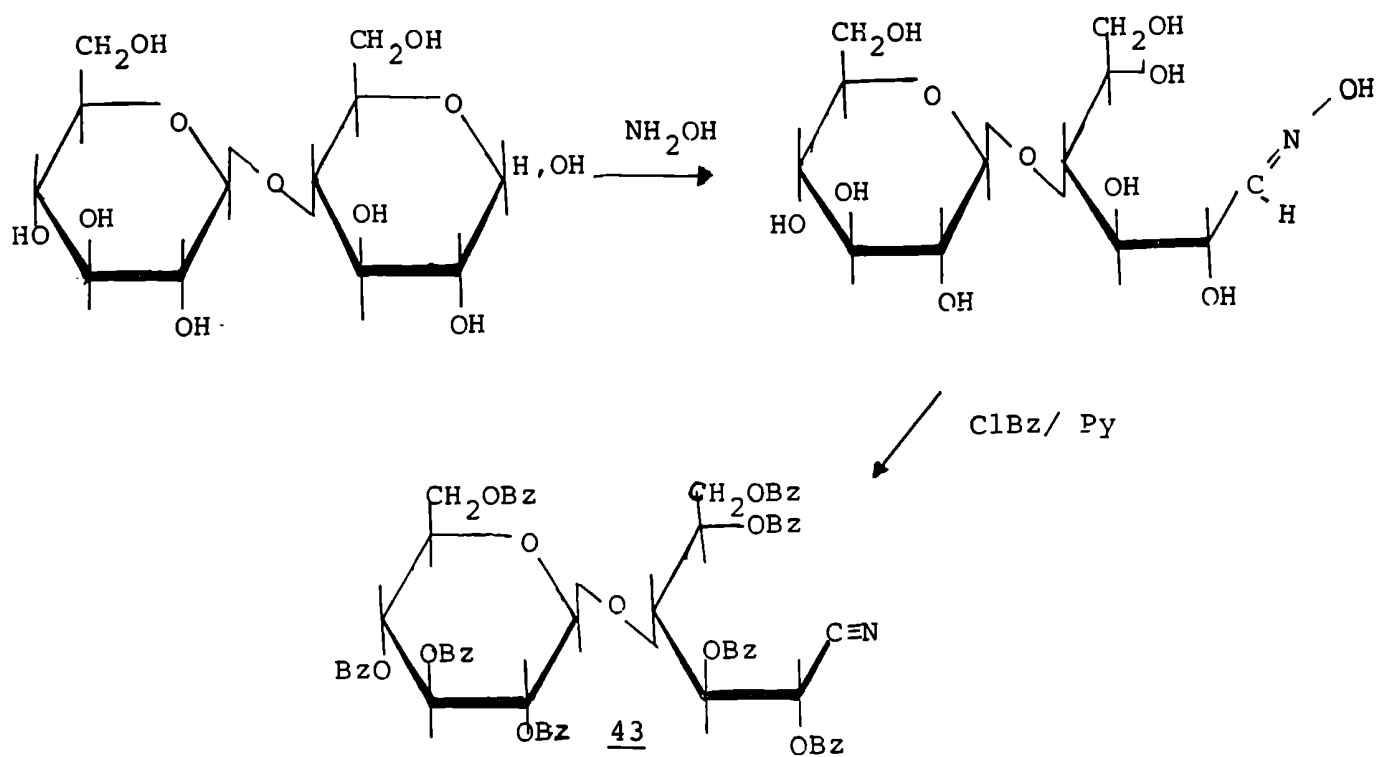


Figura 145 .

El octa-O-benzoíl-celobionitrilo (43) se obtiene con 78% de rendimiento, el octa-O-benzoíl-lactonitrilo (44) con 87% y el octa-O-benzoíl-maltonitrilo (45) con 72%.

Las estructuras de estos nitrilos se indican en la Figura 40 (página 51). Su espectros fueron analizados en los capítulos anteriores, como así también su conformación en solución (página 63). [R.m.n.-¹H páginas 59-60; r.m.n.-¹³C página 139 y espectros de masa páginas 230-232].

V-b. Reacciones de degradación de algunos octa-O-benzoíl-aldobionitrilos.

Las dos reacciones de degradación utilizadas, la reacción de Wohl¹⁶⁸ y la de Zemplén⁶³, han sido ampliamente aplicados a aldono nitrilos acilados.

V-b.1. Degradación por el método de Wohl.

La reacción de amonólisis de derivados acilados de aldosas y aldobiosas han sido ampliamente estudiados¹⁶⁸, como así también la de los aldono nitrilos acilados¹⁷⁰ y de los aldobionitrilos acetilados^{65-67,171}.

La reacción con aldobionitrilos benzoilados se limita al octa-O-benzoíl-melibionitrilo⁷⁹. Debido a la unión glicosídica 1→6, en este caso sólo se pueden formar compuestos cíclicos furanósicos y el 1,1-bis(benzamido)-1-desoxi-5-O-α-D-galactopiranosil-D-arabinitol. En los aldobionitrilos con unión 1→4 se forman tanto los derivados cíclicos furanósicos como piranósicos y la mezcla de reacción es más compleja para separar y analizar.

La reacción del octa-O-benzoíl-lactono nitrilo (44) con amoníaco metanólico condujo a los productos indicados en la Figura 146.

La cromatografía en papel de la mezcla de reacción daba benzamida y nueve manchas de R_G 0,63; 0,91; 1,0; 1,04; 1,40-1,25 (4 manchas); 2,25. La revelación con ftalato indicó la presencia de varias manchas rosadas, atribuidas a estructuras furanósicas.

La mezcla de reacción se llevó a sequedad, se extrajo la benzamida con acetato de etilo y el residuo se tomó de metanol. De este solvente cristalizó el 1,1-bis(benzamido)-1-desoxi-3-O-β-D-galactopiranosil-D-arabinitol (68) con 2,5% de rendimiento.

Los otros productos de reacción, las 3-O-β-D-galactopiranosil-D-arabinosas y las N-benzoíl-3-O-β-D-galactopiranosil-D-arabinosilaminas, se trataron de separar por cromatografía en columna y luego por cromatografía preparativa en papel. En este caso nos

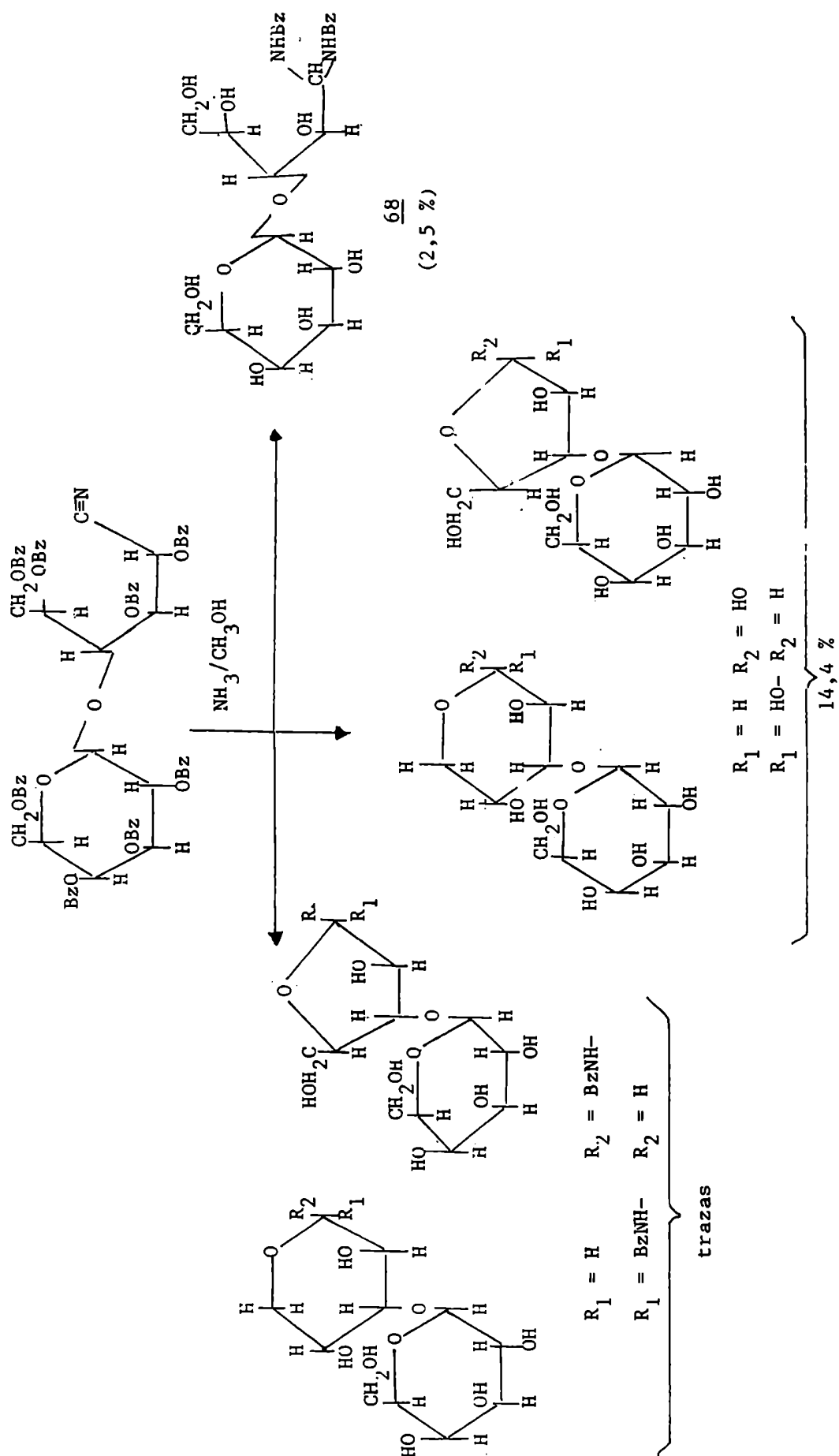


Figura 146

encontramos con una mezcla compleja de cuatro sustancias, α y β furanosas y α y β piranosas, tanto para las N-benzoíl-glicosilaminas como para los azúcares libres.

La fracción formada por las N-benzoíl-glicosilaminas se obtuvo con muy bajo rendimiento y estaba formada por cuatro sustancias. No se pudo seguir trabajando con la misma.

Se intentaron separar cromatográficamente las 3-O- β -D-galactopiranosil-D-arabinosas. Durante la extracción se produce su interconversión y no fué posible obtener los azúcares puros. Al revelar los cromatogramas con ftalato, se observan dos manchas rosadas (R_G 0,63 y 0,91) atribuidas a las furanosas y dos manchas marrones (R_G 1,0 y 1,04) atribuidas a las piranosas.

El análisis del espectro de r.m.n.- ^{13}C (Figura 147) confirmó la presencia de los cuatro azúcares.

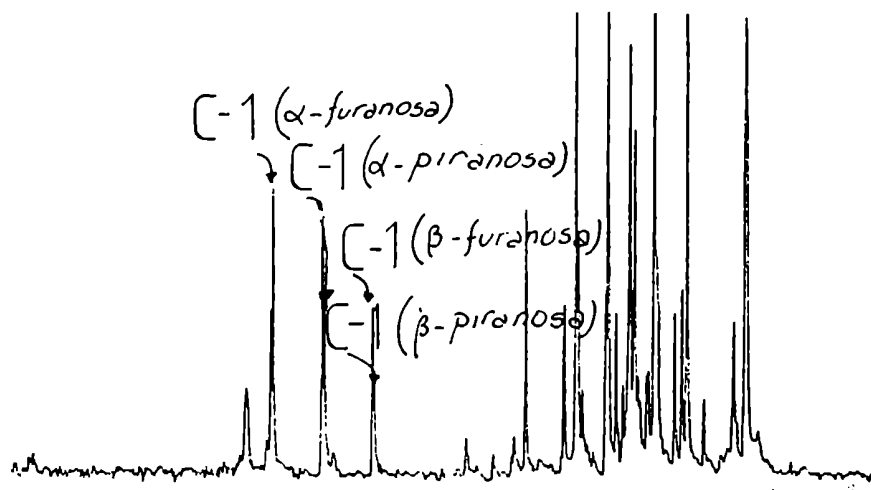


Figura 147

Del análisis de las intensidades relativas de las señales del C-1 se puede sacar la proporción de los azúcares en el equilibrio: 39% de la 3-O- β -D-galactopiranosil- α -D-arabinofuranosa, 24% de la 3-O- β -D-galactopiranosil- β -D-arabinofuranosa, 24% de la 3-O- β -D-galactopiranosil- α -D-arabinopiranososa y 13% de la 3-O- β -D-galactopiranosil- β -D-arabinopiranososa.

Gelpi y Cadenas¹⁷² observaron también la formación de cuatro azúcares libres al someter el octa-O-acetil-celobiononitrilo a la

La amonólisis del octa-O-benzoíl-maltononitrilo (45) (Figura 40, página 51) sólo condujo a las cuatro 3-O- α -D-glucopiranosil-D-arabinosas que se obtuvieron con 17,6% de rendimiento, además de trazas de un producto nitrogenado, detectado cromatográficamente. El poder rotatorio de la mezcla de azúcares es de +39,4° (equilibrio en agua). Su hidrólisis ácida dió por cromatografía en papel glucosa y arabinos. Su reducción condujo al 3-O- α -D-glucopiranosil-D-arabinitol (70) que se obtuvo como jarabe.

La benzoilación del compuesto 70 condujo al octa-O-benzoíl-3-O- α -D-glucopiranosil-D-arabinitol (48). Su conformación se presenta en la página 69 y sus espectros se analizaron en los capítulos anteriores. [R.m.n.- ^1H , páginas 67-68, A-44; r.m.n.- ^{13}C , página 149, A-102; masa, página 235-236].

La secuencia de estas reacciones se indica en la Figura 149.

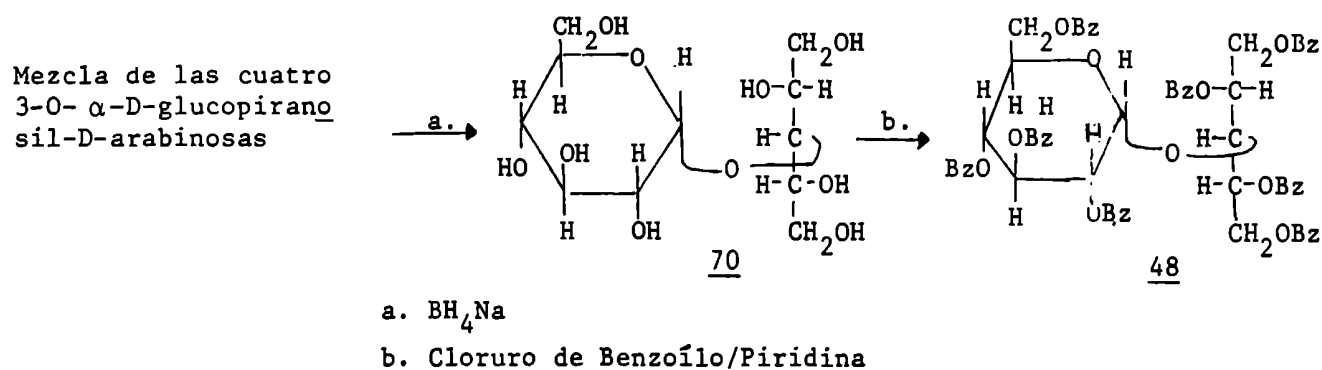


Figura 149

Al comparar los rendimientos en los productos nitrogenados formados durante la amonólisis de octa-O-acetil-disacáridos y de octa-O-benzoíl-disacáridos se observa que el rendimiento en 1,1-bis(acil-amido)-1-desoxi-derivados es casi el doble en el caso de los benzoatos. Una relación similar se observa al comparar los rendimientos de estos compuestos formados durante la amonólisis del octa-O-acetil-melibiononitrilo y del octa-O-benzoíl-melibiononitrilo. Los datos se indican en la Tabla 71.

La amonólisis del octa-O-acetil-maltononitrilo no está descrita en la literatura, ya que posiblemente no se formen derivados nitrógenados, como en nuestro caso. Esto se podría explicar por la presencia del grupo α -glicosídico que podría ofrecer un mayor impedimento para que se produzcan las migraciones de los grupos benzoílo hacia el nitrógeno en el C-1. Las glicosilaminas que se forman inicialmente podrían ser bastante inestables y no permiten aislarlas como tales, sin la sustitución por un acilo que los estabilizaría.

Es interesante destacar que en las 3-O- β -D-galactopiranosil-D-arabinosas se observa una preponderancia relativa de la estructura α -furanosica sobre las demás. Esto estaría de acuerdo con las predicciones de la estabilidad de estructuras furanósicas sustituidas.

En la mezcla obtenida por degradación de Zemplén del octa-O-acetil-celobiononitrilo¹⁷² también se observó la formación, con mayor proporción, de la 3-O- β -D-glucopiranosil- α -D-arabinofuranosa, que se aisló como hepta-O-acetato por cromatografía.

V-b.2. Degradación por el método de Zemplén.

La reacción de los octa-O-acil-aldobiononitrilos con metóxido de sodio en metanol conduce con altos rendimientos a la mezcla de las hexosil-pentosas.

En este trabajo se realiza esta reacción con el octa-O-benzoílo-celobiononitrilo (43), octa-O-benzoílo-lactononitrilo (44) y el octa-O-benzoílo-maltononitrilo (45). Se obtuvieron las hexosil-pentosas con altos rendimientos. Debido a la complejidad de la mezcla se procedió a su reducción y a la benzoilación de los hexosil-arabinitoles obtenidos.

Gelpi y Cadenas¹⁷² separaron la mezcla de los cuatro azúcares formados por esta degradación del octa-O-acetil-celobiononitrilo acetilando la misma y separando los acetatos.

Gelpi y col.¹⁷⁶ obtuvieron en el caso del octa-O-acetil-melibiononitrilo solamente dos azúcares, las 5-O- α -D-galactopiranosil

D-arabinosas, ya que el C-5 estaba involucrado en el enlace glicosídico e impedía la formación de las piranosas. Esta mezcla formada por un 30,8% de la 5-O- α -D-galactopiranosil- α -D-arabinofuranosa y un 42,5% de la 5-O- α -D-galactopiranosil- β -D-arabinofuranosa pudo ser separada cromatográficamente.

Los productos obtenidos por degradación de Zemplén del octa-O-benzoíl-lactononitrilo (44) y del octa-O-benzoíl-maltononitrilo (45) son idénticos a los azúcares descriptos en la sección anterior.

La degradación de Zemplén del octa-O-benzoíl-celobiononitrilo (43) dió también una mezcla de cuatro 3-O- β -D-glucopiranosil-D-arabinosas. Su reducción condujo al 3-O- β -D-glucopiranosil-D-arabinitol (71) y su benzoilación al octa-O-benzoíl-3-O- β -D-glucopiranosil-D-arabinitol (46). La conformación de este último se presenta en la página 69 y sus datos espectroscópicos se analizaron en los capítulos anteriores. [R.m.n.¹H, páginas 67-68, A-42; r.m.n.-¹³C, páginas 149, A-102; masa páginas 235-236].

La secuencia de estas reacciones se indica en la Figura 150.

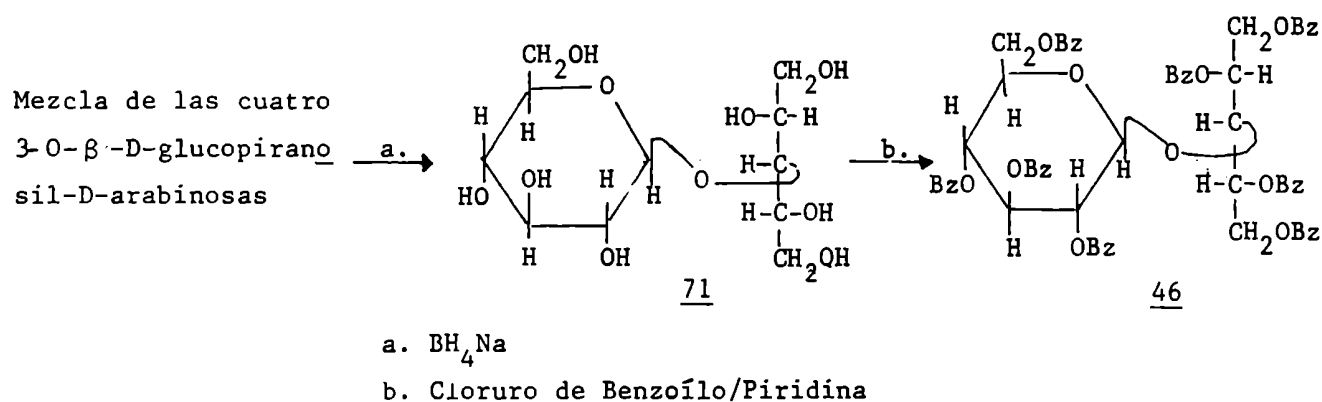


Figura 150

V-c Síntesis de otros derivados.

V-c.1 Derivados benzoilados de D-galactosa.

En la síntesis de aldosas perbenzoiladas que necesitamos para los estudios de sus espectros de r.m.n.- ^{13}C y r.m.n.- ^1H , observamos en el caso de la D-galactosa la formación de estructuras furanósicas. En este caso la benzoilación se realiza en piridina a 100°C disolviendo la D-galactosa y luego agregando el cloruro de benzoílo y manteniendo la temperatura a 60°C . En estas condiciones se obtuvo una mezcla (77,3%) formada por 56 % de la penta-O-benzoíl- α -D-galactofuranosa (6) y por 44 % de la penta-O-benzoíl- β -D galactofuranosa (7).

En este caso se esperaba la obtención de la penta-O-benzoíl- β -D-galactopiranososa según el dato de literatura⁸. Las constantes físicas obtenidas para la penta-O-benzoíl- α -D-galactofuranosa (6), coincidían con las dadas en literatura por Lederkremer y Deferrari⁸ para el derivado piranósico, pero recién los datos de r.m.n.- ^{13}C , r.m.n.- ^1H y de masa permitieron dilucidar la estructura y confirmar que se habían formado estructuras furanósicas.

En la mezcla de reacción se puede comprobar la proporción de los anómeros α y β de las furanosas perbenzoiladas formadas en base a los carbonos anoméricos del espectro de r.m.n.- ^{13}C de la misma.

En la Tabla 72 se presentan los datos de los espectros de r.m.n.- ^{13}C de la penta-O benzoíl- α -D-galactofuranosa (6), de la penta-O-benzoíl- β -D-galactofuranosa (7) y de la mezcla de reacción, como así también la intensidad de los picos correspondientes a los carbonos anoméricos, que nos permitieron calcular el porcentaje de la mezcla en equilibrio.

Es interesante destacar, que a partir de los valores de los poderes rotatorios de 6, 7 y de la mezcla en equilibrio, calculamos los porcentajes de ambos anómeros y obtuvimos resultados coincidentes, con los anteriores.

Por otra parte se analizaron los espectros de r.m.n. ^1H de los compuestos 6 y 7 (páginas 15 y 16), hecho que permitió afirmar la estructura furanósica propuesta.

Tabla 72. Desplazamientos químicos de los carbonos alifáticos de los espectros de r.m.n. ^{13}C de los compuestos 6 y 7 y de la mezcla de reacción de los mismos.

	Penta-O-benzoíl- α -D-galactofuranosa (<u>6</u>) δ (ppm)	Mezcla de furanosas δ (ppm)	Penta-O-benzoíl- β -D-galactofuranosa (<u>7</u>) δ (ppm)
C ₁	94.25	94.11(19); 99.72(15)	99.77
C ₂	76.20	75.82 ; 80.98	81.02
C ₃	74.06	73.88 ; 77.34	77.31
C ₄	79.67	79.54 ; 84.33	84.17
C ₅	70.49	70.35 (36)	70.33
C ₆	63.07	63.06 ; 63.45	63.45

* Los espectros de estos compuestos, al igual que el de la mezcla de reacción se encuentran en el apéndice de espectros (6 (A-53), 7 (A-54) y la mezcla en A 55).

Es de destacar que se cuentan, además, con fragmentos de masa que permiten diferenciar entre aldohexopiranosas, aldohexofuranosas y aldopentopiranosas perbenzoiladas que indicamos en la Tabla 53, página 170).

Es interesante destacar que en los otros monosacáridos perbenzoilados sintetizados (ya descritos en literatura), no se observó la formación de estructuras furanósicas.

V-c.2 Derivados del D,L-gliceraldehído.

Se sintetizaron algunos derivados a partir del D,L-gliceraldehído comercial. Su espectro de resonancia magnética nuclear de C-13 confirma la estructura propuesta en la literatura^{177,178} según la cual la forma cristalina corresponde al dímero con estructura hemiacetálica cíclica, que contiene un ciclo de seis miembros.

Al disolver el D,L-gliceraldehído en agua, para realizar su espectro, se produce la hidrólisis parcial al monómero y el equilibrio del mismo con la estructura enólica. Esto se observa bien en el espectro, en el cual predominan, a pesar de esto, las tres señales correspondientes al dímero, las cuales son cinco veces más intensas que las otras señales significativas observadas. Estas se asignaron al carbono aldehídico presente en su forma hemiacetálica (90,62 ppm) al carbono del alcohol primario (62,83 ppm) y al C-2 involucrado en el enlace hemiacetálico (74,89 ppm). Los valores coinciden con los tabulados para estructuras similares¹²³.

En la Figura 151 se presenta el dímero propuesto para el D,L-gliceraldehído.

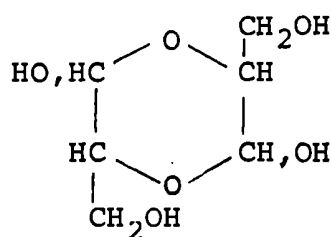
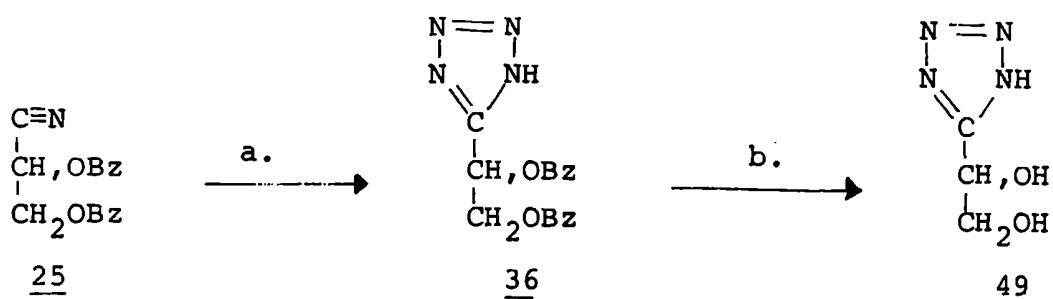


Figura 151

A partir del D,L-gliceraldehído se sintetizó la oxima correspondiente y por benzoilación de la misma se preparó el 2(R,S),3-dibenzoíloxi-propiononitrilo (25), cuyas constantes físicas coinciden con las dadas en literatura¹⁷⁹ para el compuesto preparado por otros caminos sintéticos.

La reacción de 25 con azida de amonio condujo al 5[1(R,S),2-dibenzoíloxi-etil]tetrazol (36) con 98 % de rendimiento. La desbenzoilación de 36 condujo al 5[1(R,S),2-dihidroxi-etil]tetrazol (49) con

96 % de rendimiento, según se esquematiza en la Figura 152.



- a. Azida de amonio
b. Metóxido de sodio/Metanol

Figura 152

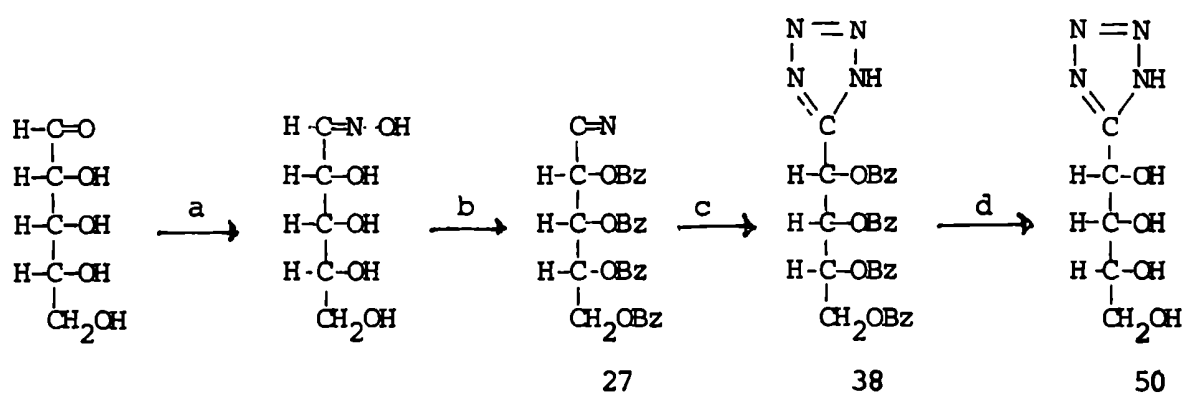
Los datos de r.m.n. - ^{13}C y de masa de estos compuestos nos eran de gran importancia, ya que por la simplicidad de las estructuras se podían realizar las asignaciones fácilmente, y a partir de los datos de estos compuestos se podían adjudicar las estructuras más complejas. Los derivados heterocíclicos interesaban también para otro trabajo que se está realizando paralelamente.

V-c.3 Derivados acíclicos de la D-ribosa.

Por una secuencia de reacciones similares al caso anterior, se sintetizó el tetra-O-benzoíl-D-ribononitrilo (27) con 70 % de rendimiento a partir de D-ribosa pasando primeramente por su oxima.

A partir del compuesto 27 por tratamiento con azida de amonio se obtuvo el 5(tetra-O-benzoíl-D-ribo-tetritol-1-il)tetrazol (38) con 70 % de rendimiento. Por desbenzoilación de este último se obtuvo el 5-(D-ribo-tetritol-1-il)tetrazol (50) con un rendimiento de 62 %. Las constantes físicas de este compuesto diferían de las presentadas en literatura¹⁸⁰.

En la Figura 153 se presenta el esquema de síntesis de estos compuestos.

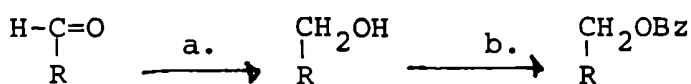


a: H_2NOH ; b: $\text{ClBz}/\text{Piridina}$; c: $\text{N}_3\text{Na}/\text{ClNH}_4$; d: $\text{CH}_3\text{ONa}/\text{CH}_3\text{OH}$

Figura 153

V c.4 Síntesis de per-O-benzoíl-alditoles.

Se benzoilaron los polialcoholes formados por reducción de los correspondientes polihidroxialdehídos según el esquema indicado en la Figura 154



a: BH_4Na ; b: $\text{ClBz}/\text{Piridina}$

Figura 154

De acuerdo a esta secuencia de reacciones se obtuvo el penta-O-benzoíl-xilitol (20) con un 74 % de rendimiento y el penta-O-benzoíl-6-desoxi-L-manitol (24) con un 74% de rendimiento.

Los demás alditoles perbenzoilados se obtuvieron por benzoilación directa de los alditoles correspondientes con cloruro de benzoílo/piridina, así se obtuvieron: di-O-benzoíl-etanodiol (13) (82 %) 1,2(R,S)-di-O-benzoíl-propanodiol (14) (66%), tri-O-benzoíl-glicerol (15) (87,4%), tetra-O-benzoíl-D-eritritol (16) (90%), tetra-O-benzoíl-D,L-treitol (17) (86%), penta-O-benzoíl-L-arabinitol (18) (72%), penta-O-benzoíl-D-ribitol (19) (88%), hexa-O-benzoíl-D-galactitol (21) (85,2%), hexa-O-benzoíl-D-glucitol (22) (89,8%) y hexa-O-benzoíl-D-manitol (23) (90 %).

Estos compuestos nos eran de utilidad para analizar las posibilidades de predecir espectros de r.m.n.-¹³C de compuestos más complejos.

Su conformación preferencial en solución en base a sus espectros de resonancia magnética nuclear protónica, sus espectros de resonancia magnética nuclear de C-13 y de masa se analizaron en los capítulos anteriores [r.m.n.-¹H página 28 y 29; r.m.n.-¹³C página 102, espectros de masa páginas 187 - 205].

CAPITULO VI

PARTE EXPERIMENTAL

Consideraciones generales

Los puntos de fusión se determinaron por el método del tubo capilar en un aparato Thomas Hoover y no fueron corregidos.

Los poderes rotatorios se determinaron a 20° en un polarímetro Perkin Elmer, modelo 141 en microceldas de 1 dm.

Los espectros de resonancia magnética nuclear protónica (r.m.n.- ^1H) se efectuaron: a 100 MHz, con un espectrómetro Varian XL-100; a 400 MHz con un Bruker WM 400; a 80 MHz con un Bruker 80; a 270 MHz con un Bruker WH 270; a 200 MHz con un Varian XL 200, a 200 MHz con un Bruker 200, a 300 MHz con un Bruker E.M. 360A, según se indica en cada caso.

Los espectros de resonancia magnética nuclear de C-13 (r.m.n.- ^{13}C) se realizaron: a 25,20 MHz en un espectrómetro Varian XL-100, a 100,63 MHz con un Bruker WM 400; a 20 MHz en un espectrómetro Bruker 80; a 75,52 MHz con un Bruker E.M. 360A y a 15,08 MHz con un Bruker 60 MHz, según se indica en cada caso.

En todos los espectros de resonancia magnética nuclear se utilizó tetrametil silano (T.M.S.) como referencia interna y el solvente se indica en cada caso. Los desplazamientos químicos (δ) se expresan en ppm y las constantes de acoplamiento (J) en Hz. Las abreviaturas usadas en la descripción de los espectros son: s: singulete, d: doblete, d.d.: doble doblete, t: triplete, d.t.: doble triplete, m: multiplete. Los valores de las constantes de acoplamiento fueron medidas considerando los multiplites como si fueron de primer orden en la mayor parte de los casos.

Los espectros de masa se realizaron a 70 eV en un espectrómetro de masa Varian Mat. CH-7A, provisto de introducción directa de muestras, acoplado a una computadora Varian Mat., data system 166 y en Varian Mat-112-S operado en las mismas condiciones. Las intensidades se expresan como porcentajes de la ionización total.

Los solventes y reactivos líquidos utilizados fueron purificados por destilación.

La evaporación de los solventes se llevó a cabo a presión reducida, a temperaturas inferiores a 60°.

Las muestras para microanálisis fueron secadas a una presión de 0,01 mm de Hg y a temperaturas de 64° ó 100°.

Las cromatografías en capa delgada se realizaron utilizando silicagel G (Merck) como fase fija.

Las cromatografías analíticas sobre papel se realizaron en papel Whatman N° 1, por el método descendente.

Las cromatografías de partición en columna se realizaron sobre Celulosa Whatman CF 11. Las fracciones se recogieron con un colector automático.

Las cromatografías preparativas sobre papel se realizaron en papel Whatman 3 MM, por el método descendente y por doble desarrollo.

Solventes usados en la cromatografía en placa delgada:

- 1) benceno-acetato de etilo 90:10 en vol.
- 2) benceno

Solventes usados en las cromatografías de partición:

- a) Butanol-etanol-agua 10: 4: 4 en vol.
- b) n-butanol saturado con H₂O capa superior
- c) Acetato de etilo-piridina-H₂O 10: 4: 3 en vol.

Reactivos para revelado en capa delgada.

Las placas de silicagel se revelaron en una cuba saturada con vapores de iodo o se revelaron por rociado con ácido sulfúrico 5% en etanol, por calentamiento.

Reactivos para revelado de cromatografía sobre papel.

Reactivo A

Nitrato de plata - amoníaco metanólico - metóxido de sodio¹⁸¹.

Reactivo B

n-butanol - ácido ftálico - anilina¹⁸².

Preparación del octa-O-benzoíl-celobiononitrilo (43).

Se disolvieron 20 g de celobiosa en 40 mL de agua caliente. A esta disolución se agregó lentamente, a 65°C, una solución metanólica de hidroxilamina, preparada a partir de 10 g de clorhidrato de hidroxilamina. Después de mantener la mezcla de reacción 2 horas a 65°C se evaporó a sequedad y el jarabe residual se evaporó repetidas veces con metanol y se llevó a peso constante en desecador. Se obtuvo la celobiosa oxima como jarabe (19,8 g) (Rend. 95%), la misma se suspendió en 180 mL de piridina y se agregaron 180 mL de cloruro de benzoílo, en cantidades pequeñas, manteniendo la temperatura entre 80 - 90°C durante dicho agregado. Se dejó la mezcla de reacción 24 horas a temperatura ambiente y se volcó sobre hielo y agua. El jarabe obtenido se lavó con agua hasta obtener un sólido pulverizado. Se purificó por disolución en isopropanol. Después de tres reprecipitaciones de este solvente se obtuvo el octa-O-benzoíl-celobiononitrilo (43), como sólido amorfo, 54 g (78 %), de punto de fusión 98 - 100 °C, $[\alpha]_D + 31^\circ$ (c 1; cloroformo).

La cromatografía en capa delgada (solvente 1), revelado en cámara de iodo, dió una única mancha de R_F 0,60.

Los datos de su espectro de r.m.n.- ^1H se presentan en las páginas 59 y 60.

Los datos de su espectro de r.m.n.- ^{13}C se presentan en la página 139.

El espectro de masa del compuesto 43 se presenta en las páginas 230 - 232.

<u>Análisis:</u> Calculado para $C_{68}H_{53}NO_{18}$,	%C: 69,68,	%H: 4,53,	%N: 1,20
Encontrado	%C: 69,50,	%H: 4,74,	%N: 1,47

Preparación del octa-O-benzoíl-lactononitrilo (44).

El mismo procedimiento se aplicó a la lactosa y se obtuvo el octa-O-benzoíl-lactononitrilo (44) como sólido amorfo. Se obtuvieron 59,7 g (Rend. 87 %) del compuesto 44, de punto de fusión 98 - 100 °C, $[\alpha]_D + 56^\circ$ (c 1; cloroformo).

La cromatografía en capa delgada (solvente 1), revelado en cámara de iodo, dió una única mancha de R_F 0,59.

Los datos de su espectro de r.m.n.- ^1H se presentan en las páginas 59 y 60.

Los datos de su espectro de r.m.n.- ^{13}C se presentan en la página 139.

El espectro de masa del compuesto 44 se presenta en las páginas 230 - 232.

<u>Análisis:</u> Calculado para $C_{68}H_{53}NO_{18}$,	%C: 69,68,	%H: 4,53,	%N: 1,20
Encontrado	%C: 69,82,	%H: 4,70,	%N: 1,10

Preparación del octa-O-benzoíl maltononitrilo (45)

El procedimiento descrito para la síntesis del compuesto 43 se aplicó a la maltosa y se obtuvieron 49,24 g (Rend. 72 %) del octa-O-benzoíl-maltononitrilo (45). Este compuesto se obtuvo como sólido amorfo de p.f. 90 - 92°C, $[\alpha]_D +97,7^\circ$ (c 1; cloroformo).

La cromatografía en placa delgada (solvente 1) revelada en cámara de iodo dió una sola mancha de R_F 0,55.

Los datos del espectro de r.m.n.- ^1H se encuentran en las páginas 59 y 60.

Los datos del espectro de r.m.n.- ^{13}C se presentan en la página 139.

Los datos del espectro de masa se encuentran en las páginas 230 - 232.

<u>Análisis:</u> Calculado para $C_{68}H_{53}NO_{18}$	%C: 69,68; %H: 4,53; %N: 1,20
Encontrado	%C: 69,50; %H: 4,53; %N: 1,13

Amonólisis del octa-O-benzoíl-lactononitrilo (44).

Se suspendieron 5 g de octa-O-benzoíl-lactononitrilo (44) en 250 mL de amoníaco metanólico 16%, agitando durante 30 minutos, hasta disolución total. Se dejó la solución en reposo durante 24 horas a temperatura ambiente y luego se evaporó el solvente, a presión reducida, hasta consistencia siruposa.

Se obtuvo un jarabe que se lavó repetidas veces con acetato de etilo a 60° (4x50 mL) para remover la benzamida y el benzoato de metilo formados durante la amonólisis. El producto obtenido luego de este tratamiento se secó en desecador al vacío. Se obtuvieron 2,3 g de un jarabe que contenía trazas de benzamida. La cromatografía en papel de una muestra de este jarabe (solvente a), revelada con reactivos A y B, mostró la presencia de nueve sustancias de R_G 2,25; 1,40 - 1,25 (4 manchas); 1,04; 1,0; 0,91; 0,63. El revelado con el reactivo B indicaba que las manchas de R_G 1,04 y 1,0 eran marrones mientras que las manchas de R_G 0,91 y 0,63 eran rosadas.

Aislamiento del 1,1-bis(benzamido)-1-desoxi-3-O-β-D-galactopiranosil-D-arabinitol (68).

El jarabe (2,3 g), producto de la amonólisis del octa-O-benzoíl-lactononitrilo (44), se disolvieron en 20 mL de metanol. De la solución alcohólica precipitaron 57 mg de 68 en forma de agujas que luego de dos recrystalizaciones de metanol dieron p.f. 204 - 205° C, $[\alpha]_D^{+41,8}$ (c 1, piridina).

La cromatografía en papel (solvente a) revelada con reactivos A y B dió una sola mancha no reductora de R_G 2,25.

Por evaporación de las aguas madres se obtuvieron 2,2 g de un jarabe que se disolvió en 10 mL de solvente a y se cromatografiaron en una columna de celulosa.

Se recolectaron 370 fracciones de 10 mL cada una usando como eluyente solvente a (3,7 L) y luego se lavó la columna con 400 mL de metanol-agua 1:1.

Las fracciones se evaporaron, cromatografiaron y revelaron con los reactivos A y B, juntandose aquellas de igual composición.

De las fracciones 1 a 40 se aisló benzamida.

A partir de la fracción 41 aparecían manchas que correspondían a una mezcla compleja de 5 sustancias cuyos R_G 2,25 y 4 manchas cuyos R_G se encontraba entre 1,40 y 1,25; esta situación se repetía hasta la fracción 90.

La purificación de estas fracciones por cromatografía preparativa en papel 3 MM no nos permitió separar sus componentes.

El rendimiento del 1,1-bis(benzamido)-1-desoxi-3-O-β-D-galactopiranosil-D-arabinitol (68) fue de 57 mg (Rend. 2,5 %).

El espectro de masa de este compuesto se presenta en la página 237.

Análisis: Calculado para $C_{25}H_{32}N_2O_{11}$, %C: 55,97, %H: 5,97; %N: 5,22

Encontrado %C: 56,22, %H: 6,00; %N: 5,90

Aislamiento de las 3-O-β-D-galactopiranosil-D-arabinosas.

Las fracciones 91 a 377 dieron por evaporación 190 mg de un jarabe compuesto por cuatro sustancias de R_G 1,04; 1,0; 0,91 y 0,63. Al revelar los cromatogramas con el reactivo B se observan dos manchas rosadas (R_G 0,63 y 0,91) y dos manchas marrones (R_G 1,0 y 1,04) atribuibles a las galactopiranosil-arabinosas.

El análisis del espectro de r.m.n.- ^{13}C (Figura 147, página 249) confirmó la

presencia de cuatro azúcares. Dicho espectro presentaba las señales de los carbonos del resto β -D-galactopiranosilo con una intensidad casi cinco veces mayor que el resto de las señales (C-6' 61,86; C-4' 69,43; C-2' 71,50; C-3' 73,34; C-5' 76,03) mientras que el carbono C-1' aparece como cuatro señales diferentes. A partir de las intensidades de las señales de los carbonos C-1 se calculó la proporción relativa de los cuatro azúcares formados (α y β piranosas y α y β furanosas).

Las señales de los carbonos anómicos y sus intensidades son las siguientes: C-1 (α -furanosa) 101,42 (74); C-1 (α -piranosa) 97,15 (44); C-1 (β -furanosa) 93,13 (44); C-1 (β -piranosa) 92,99 (25). A partir del análisis de las intensidades relativas se calculó el porcentaje de cada azúcar en el equilibrio: 39 % de la 3-O- β -D-galactopiranosil- α -D-arabinofuranosa, 24 % de la 3-O- β -D-galactopiranosil- α -D-arabinopiranosa, 24% de la 3-O- β -D-galactopiranosil- β -D-arabinofuranosa y 13 % de la 3-O- β -D-galactopiranosil- β -D-arabinopiranosa.

Esta mezcla de cuatro azúcares se intentó separar por cromatografía preparativa en papel 3MM, a partir de 97,5 mg se separaron 9,2 mg de una sustancia de R_G 1,0; 37,3 mg de una sustancia de R_G 0,63; 25 mg de una sustancia de R_G 0,91 y 26 mg de una sustancia de R_G 1,04. Los porcentajes relativos son 9,5% , 38,4 % , 25,6%, 26%.

Cuando se realizó una cromatografía analítica de estas sustancias se observó que cada una de ellas presentaba cuatro manchas de R_G similares a la mezcla original, por esta razón se prefirió reducir la mezcla para llegar a un único producto.

El rendimiento de las cuatro 3-O- β -D-galactopiranosil-D-arabinosas fue de 190 mg (Rend. 14,4 %), $[\alpha]_D$ -25,2° (c 1, H₂O).

Amonólisis del octa-O-benzoíl-maltononitrilo (45)

Se utilizó un procedimiento similar que para el caso del octa-O-benzoíl-lactononitrilo (44); a partir de 5 g de octa-O-benzoíl-maltononitrilo se obtuvieron, después de una purificación por columna cromatografía 230 mg (17,6 %) de una mezcla de 3-O- α -D-glucopiranosil-D-arabinosas , $[\alpha]_D$ +39,6° (c 1, H₂O).

Degradación de los octa-O-benzóil-aldobiononitrilos con metóxido de sodio.

Se utilizó la técnica de Zemplén⁶³, se disolvieron 2 g del octa-O-benzóil-aldobiononitrilo en 4 mL de cloroformo. Luego de enfriar esta solución en un baño de agua - hielo se le agregó una solución de metóxido de sodio (2%), hasta pH 8. Al cabo de 10 minutos de agitación se obtuvo una mezcla gelatinosa que se mantuvo otros 10 minutos a 5°C.

Esta mezcla se diluyó con 10 mL de agua destilada, se separó la capa clorofórmica por decantación y la fase orgánica se lavó varias veces con agua destilada, reuniendo las aguas de lavado con la fase acuosa previamente obtenida.

La solución acuosa se neutralizó con resina Zeokard 225 (H⁺). La solución así obtenida se concentró al vacío hasta consistencia siruposa. El jarabe se secó en desecado al vacío; luego se cromatografió con solvente c y reveló con reactivos A y B.

Nitrilo	Cantidad	Productos de reacción	Cantidad	Rendimiento	[α] _D
<u>43</u>	2 g	3-O- β-D-glucopiranosil-D-arabinosas (4 manchas)	0,486 g	90 %	- 7,8
<u>44</u>	2 g	3-O- β-D-galactopiranosil-D-arabinosas (4 manchas)*	0,459 g	85,7 %	- 25,4
<u>45</u>	2 g	3-O- α-D-glucopiranosil-D-arabinosas (4 manchas)	0,500 g	92 %	+ 39,6

* Esta mezcla fue analizado por r.m.n.-¹³C, como se presentó en la amonólisis del compuesto 44.

Preparación del octa-O-benzóil-3-O-hexosil-D-arabinitoles.

Se disolvió la mezcla de 3-O-hexosil-pentosas (0,4 g) en 5 mL y se redujo con una solución de NaBH₄ (150 mg) en agua (3 mL). Se neutralizó con resina Zeo Karb 225 que se agregó para descomponer el exceso de reactivo y remover los iones sodio. La solución se filtró, el filtrado se evaporó varias veces con metanol, tomándose el residuo con 10 mL de Py y se agregó en pequeñas porciones 10 mL de cloruro de benzóilo regulando la temperatura entre 70 - 90°C. El jarabe obtenido se volcó sobre agua - hielo y se trató con agua hasta obtener un sólido amorfo.

Compuesto	Cantidad	Rendimiento	P.f.	[α] _D
<u>46</u>	0,980 g	67,6 %	99 - 101	+ 31°
<u>47</u> *	1,200 g	82,7 %	114 - 116	+ 54,3°
<u>48</u>	0,870 g	60 %	115 - 117	+ 85,3°

* Se realizó el espectro de r.m.n.-¹³C del 3-O- β-D-galactopiranosil-D-arabinitol: (63,03 C-1), (69,40 C-2), (75,65 C-3), (69,22 C-4), (62,82 C-5), (103,65 C-1'), (70,82 C-2'), (71,75 C-3'), (69,22 C-4'), (73,41 C-5'), (61,73 C-6').

Los datos espectroscópicos de 46, 47 y 48 se presentan: r.m.n.-¹H en las páginas 67, 68; r.m.n.-¹³C en la página 149 y los espectros de masa en las páginas 235-236.

Preparación de la penta-O-benzoíl- α -D-galactofuranosa (6) y penta O benzoíl- β -D-galactofuranosa (7)

Se calentaron 10g de D-galactosa con 150 mL de piridina por 1 hora a 100°C. Luego se dejó llegar la solución a una temperatura de 60°C, y se agregaron 40 mL de cloruro de benzoíl en pequeñas porciones. La mezcla de reacción se dejó 1,5 horas a 60°C y luego 24 horas a temperatura ambiente; luego se volcó sobre agua y hielo. El jarabe se lavó sucesivas veces con agua hasta obtener un sólido, el cual se recrystalizó de metanol, dando 30,3 g (Rend. 77,3 %) de un sólido cristalino (agujas) que al ser cromatografiado en capa delgada con el solvente b), como solvente de desarrollo, reveló la presencia de dos componentes, cuyos R_F eran 0,37 y 0,50, al revelarse en cámara de iodo. El punto de fusión de esta mezcla era de 134 - 145 °C, $[\alpha]_D +18,1^\circ$ (c 1, cloroformo).

La composición de la mezcla era de 56% de penta-O-benzoíl- α -D-galactofuranosa (6) y de 44% de la penta-O-benzoíl- β -D-galactofuranosa (7), como pudo verificarse a partir de los poderes rotatorios de los compuestos puros y el de la mezcla de reacción, como así también a partir de las intensidades del carbono anómérico del espectro de r.m.n.- ^{13}C de la mezcla de reacción (A-55) (ver además Tabla 72, página 256)

La cristalización del compuesto 6 se obtuvo a partir de una solución de metanol: acetona, como agujas. Recrystalizado varias veces, este compuesto presentaba un punto de fusión de 168 - 169°C, $[\alpha]_D +56^\circ$ (c 1, cloroformo); R_F 0,37 en solvente b), Estas constantes físicas están de acuerdo con las dadas en literatura⁸ para la penta-O-benzoíl- β -D-galactopiranosas: p.f. 168-169°C, $[\alpha]_D +54,3^\circ$, pero esta estructura no estaba de acuerdo con los espectros de r.m.n.- ^1H , r.m.n.- ^{13}C y espectro de masa del compuesto 6.

Los datos de r.m.n.- ^1H para el compuesto 6 se presentan en las páginas 15 y 16.

Los datos de r.m.n.- ^{13}C para el compuesto 6 se presentan en la página 84.

Los datos del espectro de masa del compuesto 6 se presentan en las páginas 164-166.

Análisis: Calculado para $C_{41}H_{32}O_{11}$, %C: 70,28; %H: 4,57
%C: 70,43; %H: 4,74

El compuesto 7 (penta-O-benzoíl- β -D-galactofuranosa) se separaba como material insoluble a partir de la solución de metanol-acetona (5:1) y recrystalizada de acetona, como agujas de p.f. 162 - 164°C, $[\alpha]_D -30^\circ$ (c 1, cloroformo).

El análisis cromatográfico en capa delgada (solvente 2) revelado en cámara de iodo dió una sola mancha de R_F 0,50.

Los datos del espectro de r.m.n.- ^1H del compuesto 7 se presentan en la página 15.

Los datos del espectro de r.m.n.- ^{13}C del compuesto 7 se presentan en la página 84.

Los datos de su espectro de masa del compuesto 7 se presentan en las páginas 164-166.

Análisis: Calculado para $C_{41}H_{32}O_{11}$, %C: 70,28; %H: 4,57
Encontrado %C: 70,22; %H: 4,80

Preparación de la penta-O benzoíl- α -D-galactopiranos (3).

A partir de 12 g de D-galactosa, cuyo poder rotatorio indicaba que contenía 70-75 % del anómero α , se realizó la benzoilación agregando lentamente y con agitación el azúcar sobre una mezcla de 78 mL de piridina, 66 mL de cloruro de benzoilo y 132 mL de Cl_3CH manteniendo la temperatura a 30° . A continuación se dejó una hora a temperatura ambiente y luego 20 horas a $5^\circ C$. Se disolvió en cloroformo, se lavó con ácido sulfúrico (3 N), con CO_3HNa (5%) y agua, se secó sobre Na_2SO_4 (anhídrido). Se eliminó el solvente a presión reducida obteniéndose 39,6 g (Rend. 85%). Se recristalizó de etanol obteniendo un producto cristalino de p.f. $157 - 158^\circ C$ (lit.⁷ $158 - 159^\circ C$); $[\alpha]_D + 185^\circ$ (c 1, $CHCl_3$) (Lit.⁷ $[\alpha]_D + 187,1^\circ$ (c 1, $CHCl_3$)). La cromatografía en capa delgada en el solvente 2 indicaba una sola mancha de R_F : 0,73.

El espectro de r.m.n.- ^1H se presentan en las páginas 15 y 16.

Los datos de r.m.n. ^{13}C se presentan en la página 84.

Los datos del espectro de masa se presentan en las páginas 164 - 166.

Preparación de la penta-O-benzoíl- α -D-glucopiranos (1).

Se siguió la misma técnica que la utilizada para obtener la penta-O-benzoíl-D-galactopiranos (3) y se obtuvo la penta-O-benzoíl- α -D-glucopiranos (1) con un 83 %, sus constantes físicas coincidían con los datos de literatura^{9,10}. Sus datos espectroscópicos se presentan en las mismas páginas que los de los compuestos 6, 7 y 3.

Preparación de la penta-O-benzoíl- β -D-glucopiranos (2)

Se utilizó la técnica de literatura¹⁰, obteniéndose con un 78% un producto de p.f. $190-192^\circ C$; $[\alpha]_D + 25^\circ$ (c 1, $CHCl_3$) (Lit.¹⁰ $185-192^\circ C$, $[\alpha]_D + 24,2^\circ$). Sus datos espectroscópicos se presentan en las mismas páginas que los compuestos 1, 3, 6 y 7.

Preparación del 2(R,S),3-dibenzoíloxi-propiononitrilo (25).

Se sintetizó la oxima del D,L-gliceraldehído según la técnica de Wohl y Neuberger¹⁷⁷, partiendo de 7,7 g de D,L-gliceraldehído. La oxima obtenida en forma de jarabe se disolvió en 60 mL de piridina anhidra y se benzoíló con 56 mL de cloruro de benzoílo, manteniendo la temperatura entre 80 - 100°C. Después de 5 horas a temperatura ambiente se volcó sobre hielo, se filtró y se recrystalizó de metanol. Se obtuvo el 2(R,S),3 dibenzoíloxi-propiononitrilo (25) (15,6 g; Rend. 64%) en forma de agujas de p.f. 92 - 93 °C (Lit.¹⁷⁹ 93 - 94 °C)

Los datos de r.m.n. ¹H del compuesto 25 se encuentran en las páginas 36 y 37.

Los datos de r.m.n. ¹³C del compuesto 25 se encuentran en la página 109.

Los datos de su espectro de masa se encuentran en la página 209,

Preparación del 5-[1(R,S),2-dibenzoíloxi-etil]tetrazol (36).

El compuesto 25 (1,1 g) se disolvieron en 30 mL de N,N-dimetil formamida y se calentó con azida de amonio (0,48 g) durante 2 horas a 60°. Se evaporó a presión reducida. El jarabe residual se lavó con agua y se recrystalizó de agua. Se obtuvieron 1,24 g de 5[1(R,S),2-dibenzoíloxi-etil]tetrazol (36) con un Rend. de 98% en forma de agujas de p.f. 120 - 121 °C.

Los datos de r.m.n. ¹H del compuesto 36 se presentan en las páginas 44 y 45

Los datos de r.m.n. ¹³C del compuesto 36 se presentan en la página 112.

Los datos de su espectro de masa se presentan en la página 209.

Análisis: Calculado para C₁₇H₁₄N₄O₄, %C: 60,35; %H: 4,14; %N: 16,57

Encontrado %C: 60,58; %H: 4,14; %N: 16,52

Preparación del 5-[1(R,S),2-dihidroxietil]tetrazol (49).

El compuesto 36 (2,62 g) se disolvió en 50 mL de metanol y se agregó metóxido de sodio hasta pH 7,5. Se dejó 24 horas a temperatura ambiente, se neutralizó con Amberlite IR 120 (H⁺); se filtró, se evaporó y se recrystalizó de metanol. Se obtuvieron 0,98 g de 5-[1(R,S),2-dihidroxietil]tetrazol (49) con un rendimiento de 96 % en forma de prismas de p.f. 145 - 147°C.

Los datos del espectro de r.m.n.-¹H del compuesto 49 se presentan en la página 71.

Los datos del espectro de r.m.n.-¹³C del compuesto 49 se presentan en la página 155.

Los datos del espectro de masa del compuesto 49 se presentan en la página 210.

<u>Análisis:</u>	Calculado para $C_3H_6N_4O_3$,	%C: 27,69;	%H: 4,61;	%N: 43,07
	Encontrado	%C: 27,73;	%H: 4,85;	%N: 43,35

Preparación del tetra-O-benzoíl-D-ribononitrilo (27)

Se preparó la D-ribosa oxima a partir de 10 g de D-ribosa, según la técnica de literatura¹⁸⁰ y se benzoíló la misma con cloruro de benzoílo (70 mL) y piridina (60 mL) entre 80 - 90 °C. Se mantuvo la temperatura durante 1 hora, se dejó 24 horas a temperatura ambiente, se volcó sobre agua y se lavó hasta pasarlo a un sólido pulverulento. Por recristalización de metanol se obtuvo el compuesto 27 (22,8 g, Rend. 70%) como placas rectangulares de p.f. 102 - 104 °C; $[\alpha]_D^{+13,46^\circ}$ (c 1, cloroformo).

Los datos del espectro de r.m.n.-¹H del compuesto 27 se presentan en las páginas 36 y 37.

Los datos del espectro de r.m.n.-¹³C del compuesto 27 se presentan en la página 109.

Los datos del espectro de masa del compuesto 27 se presentan en las páginas 212 - 213.

<u>Análisis:</u>	Calculado para $C_{33}H_{25}NO_8$:	%C: 70,33;	%H: 4,47;	%N: 2,49
	Encontrado	%C: 70,49;	%H: 4,50;	%N: 2,79

Preparación del 5-(tetra-O-benzoíl-D-ribo-tetritol-1-il)tetrazol (38).

Se disolvieron 6,64 g de tetra-O-benzoíl-D-ribononitrilo (27) en N,N-dimetilformamida (42 mL) y se agregaron 1,35 g de azida de sodio y 1,07 g de cloruro de amonio. Se dejó la mezcla, con ocasional agitación, durante 8 días a temperatura ambiente, hasta total desaparición del compuesto 27, este hecho fue verificado por cromatografía en capa delgada con el solvente 1 y revelado en cámara de yodo. Se volcó sobre hielo. El residuo se recristalizó dos veces de me-

tanol y dió 5,1 g (70%) del 5-(tetra-O-benzoíl-D-*ribo*-tetrítol-1-il)tetrazol (38) como placas rectangulares de p.f. 134 - 135° C, $[\alpha]_D +3^\circ$ (c 1, cloroformo).

Los datos de su espectro de r.m.n.- ^1H se presentan en las páginas 44 y 45.

Los datos de su espectro de r.m.n.- ^{13}C se presentan en la página 112.

Los datos de su espectro de masa se presentan en las páginas 212-213.

Análisis: Calculado para $\text{C}_{33}\text{H}_{26}\text{N}_4\text{O}_8$: %C: 65,34; %H: 4,32; %N: 9,24
Encontrado %C: 65,06; %H: 4,46; %N: 8,95

Preparación del 5-(D-*ribo*-tetrítol-1-il)tetrazol (50)

Se trataron 1,09 g del compuesto 38 con metóxido de sodio/metanol durante 24 horas. Se neutralizó con resina Amberlite IR 120 (H^+). La solución se evaporó y el residuo se recristalizó de metanol. Se obtuvieron 0,21 g (Rend. 62%) del 5-(D-*ribo*-tetrítol-1-il)tetrazol (50) en forma de agujas de p.f. 155-157 °C, $[\alpha]_D +18,3^\circ$ (c 1, agua). (Lit. ^{180} , agujas de p.f. 142 - 144 °C, $[\alpha]_D +17,7^\circ$).

Los datos de su espectro de r.m.n.- ^1H se presentan en la página 71.

Los datos de su espectro de r.m.n.- ^{13}C se presentan en la página 155.

Preparación del penta-O-benzoíl-L-arabinitol (18).

Se disolvieron 3,5 g de L-arabinitol en 15 mL de piridina y se agregaron 15 mL de cloruro de benzoílo en pequeñas porciones, manteniendo la temperatura entre 60 - 80 °C, se dejó en reposo durante 24 horas y luego se volcó sobre agua hasta que se obtuvieron 11,3 g (Rend. 72%) de un sólido pulverulento. Después de varias recristalizaciones con metanol se obtuvo un sólido de p.f. 145 - 146 °C.

$[\alpha]_D -15,3^\circ$ (c 1, cloroformo).

Los datos de su espectro de r.m.n.- ^1H se presentan en las páginas 28 y 29.

Los datos de su espectro de r.m.n.- ^{13}C se presentan en la página 102.

Los datos de su espectro de masa se presentan en las páginas 194 - 196.

Análisis: Calculado para $\text{C}_{40}\text{H}_{32}\text{O}_{10}$: %C: 71,42; %H: 4,76
%C: 71,22; %H: 4,57

Preparación de otros alditos perbenzoilados

Para la síntesis de los otros alditos perbenzoilados se siguió una técnica similar a la descripta para el caso anterior . Se presentan en forma de cuadro los reactivos y constantes físicas y referencias de literatura de cada uno de ellos.

Alditol	Cant. de ald.	ClBz (mL)	Py (mL)	Cant. de producto (g)	Rend. %	Comp.	p.f. (°C)	$[\alpha]_D$	Lit.	p.f. (°C)	$[\alpha]_D$
Etanodiol	1,25 mL	10	10	5	82	13	69-71	--	29	71-74	--
1,2(κ,S)-propanodiol	5 mL	35	35	14,8	66	14	--	--	--	--	--
glicerol	5 mL	40	40	24	87,4	15	68-70	--	183	68-70	--
D-eritritol	2 g	12	12	8	90	16	188-189	--	30,31	188 188,5	--
D,L-treitol	1 g	6	6	3,8	86	17	96-98	--	32	97	--
D-ribitol	1 g	10	10	3,9	88	19	106-108	--	33	108-109	--
D-xilitol *	4,8 g	30	30	15,8	74,4	20	106-108	--	34,35	105-106	--
D-galactitol	3,5 g	20	20	13,2	85,2	21	186-187	--	36,37	188-188,5	--
D-glucitol	3,5 g	20	20	13,9	89,8	22	126-128	24	38	129	24,2
D-manitol	3,5	20	20	14	90	23	147-148	--	39	147-148	--
6-desoxi-L-manitol	4,9	30	30	16	74	24	--	--	-	--	--

* Estos alditos fueron obtenidos por reducción con NaBH_4 a partir de los correspondientes azúcares con un rendimiento de 93 % para el caso del D-xilitol y 95% para el caso del 6-desoxi-L-manitol.
 Los datos de sus espectros de r.m.n. ^1H se presentan en las páginas 28 y 29.
 Los datos de sus espectros de r.m.n. ^{13}C se presentan en la página 102
 Los datos de sus espectros de masa en las páginas 187-205.

BIBLIOGRAFIA

1. H. G. Fletcher jr. y C. S. Hudson, *J. Amer. Chem. Soc.*, 69, 1145 (1947).
2. M. Gehrke y F. X. Aichner, *Ber.*, 60, 918 (1927).
3. M. L. Wolfrom y C. C. Christman, *J. Amer. Chem. Soc.*, 58, 39 (1936).
4. H. G. Fletcher jr., R. K. Ness y C. S. Hudson, *J. Amer. Chem. Soc.*, 73, 3698 (1951).
5. R. W. Jeanloz, H. G. Fletcher jr. y C. S. Hudson, *J. Amer. Chem. Soc.*, 70, 4052 (1948).
6. H. G. Fletcher jr. y C. S. Hudson, *J. Amer. Chem. Soc.*, 69, 921 (1947).
7. J. O. Deferrari y V. Deulofeu, *J. Org. Chem.*, 17, 1097 (1952).
8. R. M. de Lederkremer y J. O. Deferrari, *J. Org. Chem.*, 27, 2561 (1962).
9. P. A. Levene y G. M. Meyer, *J. Biol. Chem.*, 76, 513 (1928).
10. R. K. Ness, H. G. Fletcher jr. y C. S. Hudson, *J. Amer. Chem. Soc.*, 72, 2200 (1950).
11. E. Fischer y K. Freudenberg, *Ber.*, 45, 2709 (1912).
12. H. H. Schlubach y W. Huntenburg, *Ber.*, 60, 1487 (1927).
13. E. Fischer y R. Oetker, *J. Amer. Chem. Soc.*, 46, 4029 (1913).
14. J. O. Deferrari, I. M. E. Thiel y R. A. Cadenas, *J. Org. Chem.*, 30, 3053 (1965).
15. I. M. Vazquez, I. M. E. Thiel y J. O. Deferrari, *Carbohydr. Res.*, 47, 241 (1976).
16. K. Takeo, *Carbohydr. Res.*, 59, 584 (1977).
17. J. O. Deferrari, I. M. E. Thiel y R. A. Cadenas, *Carbohydr. Res.*, 29, 141 (1973).
18. I. M. Vazquez, I. M. E. Thiel y J. O. Deferrari, *Carbohydr. Res.*, 26, 351 (1973).
19. I. M. E. Thiel, J. O. Deferrari y R. A. Cadenas, *J. Org. Chem.*, 31, 3704 (1966).
20. I. M. E. Thiel, J. O. Deferrari y R. A. Cadenas, *Ann.*, 723, 192 (1969).

21. S. V. Hintikka, *Ann. Acad. Scient. Fennicae*, 9 (1923); *Chem. Zentralbl.*, III, 1603 (1923).
22. H. Skraup, *Monatsh.*, 10, 398 (1889).
23. L. Kueny, *Hoppe Seylers Z. Physiol. Chem.*, 14, 330 (1890).
24. A. Panormoff, *J. Chem. Soc. Moscú*, 23, 378 (1891); *Chem. Zentralbl.*, II, 853 (1891).
25. A. Panormoff, *Ber. Ref.*, 24, 971 (1891).
26. J. Gatterbauer, *Chem. Zentralbl.*, II, 152 (1911).
27. Schukow; H. Vogel y A. Georg., *Tabellen der Zucker und ihrer Derivate*, Springer Verlag, Berlin, pag. 263 (1931).
28. E. Baumann, *Ber.*, 19, 3220 (1886).
29. J. Houben y W. Fischer, *Ber.*, 64 B, 240 (1931).
30. C. Prevost y R. Lutz, *Compt. Rend.*, 198, 2264 (1934).
31. H. Ohle y G. A. Melkonian, *Ber.*, 74 B, 291 (1941).
32. P. W. Kent, K. R. Wood y V. A. Welch, *J. Chem. Soc.*, 2493 (1964).
33. R. K. Ness, H. W. Diehl y H. G. Fletcher jr., *J. Amer. Chem. Soc.*, 76, 763 (1954).
34. K. Anno, *J. Agr. Chem. Soc. Japan*, 23, 441 (1950), *Chem. Abstr.*, 46, 3495 (1952).
35. H. G. Fletcher jr., *J. Amer. Chem. Soc.*, 75, 2624 (1953).
36. J. Wiemann y J. Gardan, *Bull. Soc. Chim. France*, 433 (1958).
37. H. Rogerson, *J. Chem. Soc.*, 1040 (1912).
38. Y. Asahina y H. Shinoda, *J. Pharm. Soc. Japan*, 50, 1 (1930).
39. T. S. Patterson y A. R. Todd, *J. Chem. Soc.*, 2876 (1929).
40. O. G. Marzoa, I. M. E. Thiel y J. O. Deferrari, *Carbohydr. Res.*, 73, 323 (1979).
41. J. O. Deferrari, A. M. Seldes, O. G. Marzoa e I. M. E. Thiel, *Carbohydr. Res.*, 17, 237 (1971).
42. R. C. Hockett y C. W. Maynard jr., *J. Amer. Chem. Soc.*, 61, 2111 (1939).
43. J. O. Deferrari y V. Deulofeu, *J. Org. Chem.*, 22, 802 (1957).
44. V. Deulofeu, M. L. Wolfrom, P. Cattaneo, C. C. Christman y L. W. Georges, *J. Amer. Chem. Soc.*, 55, 3488 (1933).

45. K. Ladenburg, M. Tishler, J. W. Wellman y R. D. Babson, *J. Amer. Chem. Soc.*, 66, 1217 (1944).
46. V. Deulofeu, P. Cattaneo y G. Mendivelzua, *J. Chem. Soc.*, 147 (1934).
47. V. Deulofeu, *J. Chem. Soc.*, 2458 (1929).
48. R. C. Hockett, V. Deulofeu, A. L. Sedoff y R. J. Mendive, *J. Amer. Chem. Soc.*, 60, 278 (1938); V. Deulofeu, *ibid*, 58, 855 (1936).
49. A. Wohl y E. List, *Ber.*, 30, 3101 (1897).
50. M. L. Wolfrom y A. Thompson, *J. Amer. Chem. Soc.*, 53, 622 (1931).
- 50a. M. L. Wolfrom y A. Thompson, *J. Amer. Chem. Soc.*, 68, 2343 (1946).
51. G. Zemplén y D. Kiss, *Ber.*, 60, 165 (1925).
52. V. Deulofeu, *J. Chem. Soc.*, 2602 (1930).
53. E. Restelli de Labriola y V. Deulofeu, *J. Amer. Chem. Soc.*, 62, 1611 (1940).
54. C. Neuberg y H. Wolff., *Ber.*, 35, 4017 (1902).
55. M. L. Wolfrom, A. Thompson e I. R. Hooper, *J. Amer. Chem. Soc.*, 68, 2343 (1946).
56. E. Votoček, *Ber.*, 50, 35 (1917).
57. E. Fischer, *Ber.*, 29, 1377 (1896).
58. J. Mikšic, *Věstník Král. Čes. Spol. Nauk. Cl. II*, 18 pp (1926) *Chem. Abstr.*, 23, 2941 (1929).
59. V. Deulofeu y J. O. Deferrari, *J. Org. Chem.*, 17, 1087 (1952).
60. V. Deulofeu y J. O. Deferrari, *Nature*, 167, 42 (1951).
61. R.M. Hann y C. S. Hudson, *J. Amer. Chem. Soc.*, 59, 1898 (1937).
62. J. O. Deferrari y V. Deulofeu, *An. Asoc. Quím. Argent.*, 46 126 (1958).
63. G. Zemplén, *Ber.*, 59, 1254 (1926).
64. R. Kuhn y W. Kirschenlohr, *Ann.*, 600, 135 (1956).
65. M. E. Gelpi, J. O. Deferrari y R. A. Cadenas, *J. Org. Chem.*, 30, 4064 (1965).
66. M. E. Gelpi, J. O. Deferrari y R. A. Cadenas, *Carbohydr. Res.*, 17, 478 (1971).
67. J. O. Deferrari, B. N. Zuazo y M. E. Gelpi, *Carbohydr. Res.*, 30, 313 (1973).

68. M. Gakhokidze, *Zh. Obshch. Khim.*, 11, 117 (1941), *Chem. Abstr.*, 35, 5467 (1941).
69. M. Gakhokidze, *Zh. Obshch. Khim.*, 16, 1923 (1946), *Chem. Abstr.*, 41, 6210 (1947).
70. R. H. Furneaux, *Carbohydr. Res.*, 113, 241 (1983).
71. F. Giménez y V. Deulofeu, *J. Org. Chem.*, 15, 460 (1950).
72. R. D. Garcia Lastres, I. M. E. Thiel y A. M. Schüller, *An. Asoc. Quím. Argent.*, 72, 247 (1984).
73. E. Dyer, O. A. Pickett jr., S. F. Grause y H. W. Worell jr., *J. Amer. Chem. Soc.*, 78, 3384 (1956).
74. J. O. Deferrari, M. A. Ondetti y V. Deulofeu, *J. Org. Chem.*, 24, 183 (1959).
75. J. O. Deferrari, M. A. Ondetti y V. Deulofeu, *An. Asoc. Quím. Argent.*, 47, 293 (1959).
76. E. Resteñli de Labriola y V. Deulofeu, *J. Org. Chem.*, 12, 726 (1947).
77. P. Brigl, M. Mühlischegel y R. Schinle, *Ber.*, 64, 2921 (1931).
78. J. O. Deferrari y B. Matsuhira, *J. Org. Chem.*, 31, 905 (1966).
79. B. N. Zuazo, Tesis, Facultad de Ciencias Exactas y Naturales. Buenos Aires, Argentina. (1983).
80. R. U. Lemieux, R. K. Kullnig, H. J. Bernstein y W. G. Schneider, *J. Amer. Chem. Soc.*, 80, 6098 (1958).
81. A. C. Richardson y K. A. Mc Lauchlan, *J. Chem. Soc.*, 2499 (1962).
82. L. D. Hall, L. Hough, K. A. Mc Lauchlan y K. G. R. Pachler, *Chem. Ind. (London)*, 1465 (1962).
83. L. Hough y S. H. Shute, *Chem. Ind. (London)*, 1827 (1962).
84. M. Karplus, *J. Chem. Phys.*, 30, 11 (1959); *J. Amer. Chem. Soc.*, 85, 2870 (1963).
85. L. D. Hall, *Adv. Carbohydr. Chem.*, 19, 51 (1964); 29, 11 (1974).
86. T. D. Inch, *Annual Review of NMR Spectroscopy*, 2, 1 (1969).
87. Carbohydrate Chemistry, *Specialist Periodical Reports, The Chemical Society (London)*, 1, 180 (1968); 2, 189 (1969); 3, 170 (1970); 4, 149 (1971); 5, 159 (1972).
88. G. Kotowycz y R. U. Lemieux, *Chem. Review*, 73, 669 (1973).

89. P. L. Durette y D. Horton, *Carbohydr. Res.*, 18, 57 (1971); *ibid*, 389 (1971).
90. P. L. Durette y D. Horton, *J. Org. Chem.*, 36, 2658 (1971).
91. J. D. Stevens y H. G. Fletcher jr., *J. Org. Chem.*, 33, 1799 (1968).
92. H. Paulsen, P. Lüger y F. R. Heiker, *ACS. Symposium Series*, 87, 63 (1979) (W. H. Szark y D. Horton (Ed.)).
93. J. O. Deferrari, I. M. E. Thiel y R. A. Cadenas, *Carbohydr. Res.*, 26, 244 (1973).
94. T. E. Acree, R. S. Shallenberger y L. R. Mattick, *Carbohydr. Res.*, 6, 498 (1968).
95. P. W. Wertz, J. C. Garver y L. Anderson, *J. Amer. Chem. Soc.*, 103, 3916 (1981).
96. C. S. Hudson y J. M. Johnson, *J. Amer. Chem. Soc.*, 36, 1223 (1981).
97. R. S. Shallenberger y T. E. Acree, *Carbohydr. Res.*, 1, 495 (1966).
98. I. M. E. Thiel, *An. Asoc. Quím. Argent.*, 70, 369 (1982).
99. J. B. Hendrickson, *J. Amer. Chem. Soc.*, 83, 4537 (1961).
100. R. S. Bhatt, L. Hough y A. C. Richardson, *Carbohydr. Res.*, 51, 272 (1976).
101. R. S. Bhatt, L. Hough y A. C. Richardson, *Carbohydr. Res.*, 43, 57 (1975).
102. H. S. El Khadem, D. Horton y T. F. Page, *J. Org. Chem.*, 33, 734 (1968).
103. S. J. Angyal, R. Le Fur y D. Gagnaire, *Carbohydr. Res.*, 23, 121 (1972).
104. D. Horton y J. D. Wander, *J. Org. Chem.*, 39, 1859 (1964).
105. J. B. Lee y B. F. Scanlon, *Tetrahedron*, 25, 3413 (1969).
106. H. El Khadem, D. Horton y J. D. Wander, *J. Org. Chem.*, 37, 1630 (1972).
107. R. U. Lemieux y J. D. Stevens, *Can. J. Chem.*, 43, 2059 (1965).
108. A. D. Cohen, N. Sheppard y J. J. Turner, *Proc. Chem. Soc.*, 118 (1958).
109. Rodd's Chemistry of Carbon Compounds, Vol I Part F, 148, 2° Edition, S. Coffey (Ed.) Elsevir Publishing Company (1967).
110. J. A. Mills, *Aust. J. Chem.*, 24, 1433 (1974).
111. G. E. Hawkes y D. Lewis, *J. Chem. Soc., Perkin Trans 2*, 2073 (1984).

112. S. J. Angyal y R. Le Fur, *Carbohydr. Res.*, 84, 201 (1980).
113. S. J. Angyal, J. K. Saunders, C. T. Grainger, R. Le Fur y P. G. Williams, *Carbohydr. Res.*, 150, 1 (1986).
114. S. J. Angyal y R. Le Fur, *Carbohydr. Res.*, 126, 15 (1984).
115. W. W. Binkley, D. R. Diehl y R. W. Binkley, *Carbohydr. Res.*, 18, 459 (1971).
116. A. M. Seldes, E. G. Gros, I. M. E. Thiel y J. O. Deferrari, *Carbohydr. Res.*, 39, 11 (1975).
117. L. M. Sweeting, B. Coxon y R. Varma, *Carbohydr. Res.*, 72, 43 (1979).
118. E. R. Galán, J. A. G. Perez y M. A. Arévalo Arévalo, *Carbohydr. Res.*, 116, 255 (1983).
119. D. W. Mathieson, *Nuclear Magnetic Resonance*, Academic Press, p. 91 (1967).
120. L. Szilágyi, *Carbohydr. Res.*, 118, 269 (1983).
121. K. Bock y C. Pedersen, *Adv. Carbohydr. Chem. and Biochem.*, 41, 27 (1983).
122. K. Bock, C. Pedersen y H. Pedersen, *Adv. Carbohydr. Chem. and Biochem.*, 42, 193 (1984).
123. E. Breitmaier y W. Voelter, ¹³C-NMR Spectroscopy, Methods and Applications in Organic Chemistry, 2nd edn., Verlag Chemie, Weinheim, pag. 249-253 (1978).
124. W. Voelter, E. Breitmaier y G. Jung, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 10, 935 (1971).
125. A. S. Perlin, B. Casu y H. J. Koch, *Can. J. Chem.*, 48, 2599 (1970).
126. D. E. Dorman y J. D. Roberts, *J. Amer. Chem. Soc.*, 92, 1355 (1970).
127. a) E. Breitmaier, W. Voelter, E. B. Rathbone y E. M. Stephen, *Tetrahedron*, 29, 3845 (1973).
b) P. A. J. Gorin y M. Mazurek, *Can. J. Chem.*, 53, 1212 (1975).
128. W. Voelter, V. Bilík y E. Breitmaier, *Collect. Czech. Chem. Commun.*, 38, 2054 (1973).
129. R. G. S. Ritchie, N. Cyr, B. Korsch, H. J. Koch y A. S. Perlin, *Can. J. Chem.*, 53, 1424 (1975).
130. D. E. Dorman y J. D. Roberts, *J. Amer. Chem. Soc.*, 93, 4463 (1971).

131. D. Y. Gagnaire, F. R. Taravel y M. R. Vignon, *Carbohydr. Res.*, 51, 157 (1976).
132. E. Lee, J. O'Callaghan y J. P. O'Reilly, *Carbohydr. Res.*, 105, 266 (1982).
133. E. E. Lee y J. C. Wood, *Carbohydr. Res.*, 75, 317 (1979).
134. K. Bock y C. Pedersen, *J. Chem. Soc., Perkin Trans 2*, 293 (1974).
135. P. Kováč, E. A. Sokoloski y C. P. J. Glaudemans, *Carbohydr. Res.*, 128, 101 (1984).
136. E. Petráková y J. Schraml, *Collect. Czech. Chem. Commun.*, 48, 877 (1983); *Carbohydr. Res.*, 117, 285 (1983).
137. O. J. Varela, A. Fernandez Cirelli y R. M. de Lederkremer, *Carbohydr. Res.*, 79, 27 (1980); *ibid*, 100, 424 (1982).
138. A. Fernandez Cirelli, M. S. Sznaidman, J. O. Varela y R. M. de Lederkremer, *Tetrahedron*, 39, 313 (1983).
139. L. O. Jeroncic, O. J. Varela, A. Fernandez Cirelli y R. M. de Lederkremer, *Tetrahedron*, 40, 1425 (1984).
140. C. du Mortier y R. M. de Lederkremer, *Carbohydr. Res.*, 139, 47 (1985).
141. J. Haverkamp, M. J. A. De Bie y J. F. G. Vilegenthart, *Carbohydr. Res.*, 37, 111 (1974).
142. S. S. Chu y G. A. Jeffrey, *Acta Cryst. B.* 24, 830 (1968).
143. R. A. Jacobson, Y. A. Wunderlich y W. N. Lipscomb, *Acta Cryst.*, 14, 598 (1961).
144. C. A. Beevers y H. N. Hansen, *Acta Cryst. B.* 27, 1323 (1971).
145. D. C. Fries, S. T. Rao y M. Sundaralingam, *Acta Cryst. B.* 27, 994 (1971).
146. M. R. Vignon y Ph. J. A. Vottero, *Tetrahedron Lett.*, 2445 (1976).
147. Y. Terui, K. Tori y N. Tsuji, *Tetrahedron Lett.*, 8, 621 (1976).
148. W. Voelter, E. Breitmaier, G. Jung, T. Keller y D. Kiss, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 9, 803 (1970).
149. G. W. Schnarr, D. M. Vyas y W. A. Szarek, *J. Chem. Soc., Perkin Trans 1*, 496 (1979).
150. E. Pretch, T. Clerc, J. Seibl y W. Simon, *Tabellen zur Strukturaufklärung Organischer Verbindungen mit Spektroskopischen Methoden*, Springer Verlag, C-190 (1976).

151. J. Golger, J. Světlík y J. Hrušovský, *Monatsh. Chem.*, 119, 67 (1983).
152. N. K. Kochetkov y O. S. Chizhov, *Adv. Carbohydr. Chem.*, 21, 39 (1966) y sus referencias.
153. J. Lönngren y S. Svensson, *Adv. in Carbohydr. Chem. and Biochem.*, 29, 41 (1974) y sus referencias.
154. D. C. DeJongh, *The Carbohydrates. Chemistry and Biochemistry*, W. Pigman y D. Horton (Edit). Academic Press, N. Y., Vol. IB, 1327 (1980).
155. K. Heyns y D. Müller, *Tetrahedron Lett.*, 6061 (1966).
156. K. Biemann, D. C. DeJongh y H. K. Schnoes, *J. Amer. Chem. Soc.*, 85, 1763 (1963).
157. K. Biemann, H. K. Schnoes y J. A. McCloskey, *Chem. Ind. (London)*, 448 (1963).
158. R. M. Thompson y D. A. Cory, *Biomedical Mass Spect.*, 6, 117 (1979).
159. A. M. Seldes, E. G. Gros, I. M. E. Thiel y J. O. Deferrari, *Carbohydr. Res.*, 49, 49 (1976).
160. J. H. Banoub, *Carbohydr. Res.*, 100, C-17 (1982).
161. J. H. Banoub y F. Michon, *Carbohydr. Res.*, 100, C-24 (1982).
162. J. Szafranek, C. D. Pfaffenberger y E. C. Horning, *Carbohydr. Res.*, 38, 97 (1974).
163. B. W. Li, T. W. Cochran y J. R. Vercellotti, *Carbohydr. Res.*, 59, 97 (1977).
164. B. A. Dmitriev, L. V. Backinowsky, O. S. Chizhov, B. M. Zolotarev y N. K. Kochetkov, *Carbohydr. Res.*, 19, 432 (1971).
165. F. R. Seymour, E. C. M. Chen y S. H. Bishop, *Carbohydr. Res.*, 73, 19 (1979).
166. F. R. Seymour, R. D. Plattner y M. E. Slodki, *Carbohydr. Res.*, 44, 181 (1975).
167. M. C. Matulewicz y A. S. Cerezo, *Organica Mass Spectrometry*, 14, 593 (1979).
168. A. Wohl, *Ber.*, 26, 730 (1893).
169. M. E. Gelpi y R. A. Cadenasa, *Adv. Carbohydr. Chem. and Biochem.*, 31, 81 (1975).

170. V. Deulofeu, *Adv. Carbohydr. Chem.*, 4, 119 (1948).
171. J. O. Deferrari, M. E. Gelpi y R. A. Cadenas, *J. Org. Chem.*, 30, 2328 (1965).
172. M. E. Gelpi y R. A. Cadenas, *Carbohydr. Res.*, 88, 277 (1980).
173. J. O. Deferrari y R. A. Cadenas, *J. Org. Chem.*, 28, 1070 (1963).
174. R. A. Cadenas y J. O. Deferrari, *J. Org. Chem.*, 28, 1072 (1963).
175. R. A. Cadenas y J. O. Deferrari, *J. Org. Chem.*, 28, 2613 (1963).
176. M. E. Gelpi, B. N. Zuazo y J. O. Deferrari, *An. Asoc. Quím. Argent.*, 62, 35 (1974).
177. A. Wohl y C. Neuberger, *Ber.*, 33, 3095 (1900); G. Reeves, *J. Chem. Soc.*, 2477 (1927); H. O. L. Fischer, C. Taube y E. Baer, *Ber.*, 60, 482 (1927).
178. S. J. Angyal y R. G. Wheen, *Aust. J. Chem.*, 33, 1001 (1980).
179. E. Dyer, O. A. Pickett jr., S. F. Grause y H. W. Worell jr., *J. Amer. Chem. Soc.*, 78, 3384 (1956).
180. A. M. Seides, I. M. E. Thiel y J. O. Deferrari, *Carbohydr. Res.*, 39, 47 (1975).
181. R. A. Cadenas y J. O. Deferrari, *Analyst.*, 86, 132 (1961).
182. S. M. Partridge, *Nature*, 164, 443 (1949).
183. G. Yoshimatsu, *Acta Schol. Med. Univ. Imp. Kioto*, 11, 599 (1928) *Chem. Abst.* 23, 3938 (1929).

RESUMEN

El objetivo del presente trabajo fué la síntesis de algunos aldobiononitrilos benzoilados con unión glicosídica 1-4, los estudios espectroscópicos de estos compuestos y la aplicación de las degradaciones de Wohl y de Zemplén a algunos de los mismos.

Los antecedentes sobre la síntesis de derivados benzoilados de mono- y disacáridos y de derivados acilados de aldononitrilos y de aldobiononitrilos se agrupan en el CAPITULO I, que consta de 9 páginas.

Los CAPITULOS II a V abarcan la discusión de los resultados de este trabajo, con las referencias bibliográficas correspondientes.

El CAPITULO II contiene los estudios de los espectros de resonancia magnética nuclear protónica de derivados benzoilados de mono- y disacáridos, con la finalidad de determinar su conformación preferencial en solución. Este dato resultaba de gran utilidad para las asignaciones de las señales de r.m.n.-¹³C. En literatura existían algunos datos de r.m.n.-¹H de derivados benzoilados de monosacáridos cíclicos, pero los datos sobre derivados benzoilados acíclicos eran escasos.

Los compuestos acíclicos perbenzoilados presentan giros que permiten evitar interacciones 1-3, y algunos de estos giros resultan distintos a los observados en derivados acetilados o libres.

A partir de las constantes de acoplamiento se propuso la conformación preferencial en solución de:

- algunas penta-O-benzoíl-aldohexosas;
- octa-O-benzoíl-derivados de celobiosa, lactosa y maltosa;
- hepta-O-benzoíl-3-O-metil- derivados de celobiosa y lactosa;
- per-O-benzoíl-alditoles;
- per-o-benzoíl-aldononitrilos;
- algunos 5-[polibenzoíloxi-alquil]tetrazoles;
- algunos 5-[polihidroxi-alquil]tetrazoles;
- octa-O-benzoíl-celobionitrilo, octa-O-benzoíl-lactonitrilo y octa-O-benzoíl-maltonitrilo;

- Octa-O-benzoíl-3-O- β -D-glucopiranosil-D-arabinitol, octa-O-benzoíl-3-O- β -D-galactopiranosil-D-arabinitol y octa-O-benzoíl-3-O- α -D-glucopiranosil-D-arabinitol.

(El CAPITULO II consta de 65 páginas).

En el CAPITULO III presentamos la asignación de los espectros de r.m.n.- ^{13}C de derivados benzoilados de monosacáridos y de disacáridos.

En literatura no se encontraban datos de r.m.n.- ^{13}C de derivados benzoilados de monosacáridos, que nos hubieran permitido llegar a una correcta asignación de los derivados benzoilados de disacáridos, y tuvimos que realizar un estudio exhaustivo de estos compuestos. Algunas de las muestras nos fueron facilitadas, y otras hubo que sintetizarlas.

Al realizar la síntesis de la penta-O-benzoíl- α -D-galactopiranososa según la técnica dada en literatura, pudimos demostrar que en realidad se trataba de un estructura furanósica. Este hecho se confirmó también por sus espectros de r.m.n.- ^1H y de masa.

Se estudiaron y asignaron los espectros de r.m.n.- ^{13}C de los per-benzoíl-alditos, que resultaban de interés para poder predecir los espectros de compuestos estructuralmente relacionados.

Se adjudicaron los espectros de los aldononitrilos benzoilados, de los 5-[polibenzoíloxi-alquil]tetrazoles, de los octa-O-benzoíl-aldobiononitrilos, de los octa-O-benzoíl-3-O-hexopiranosil-D-arabinitos y de los 5-[polihidroxi-alquil]tetrazoles.

Es importante destacar que se presentan correlaciones entre los grupos de compuestos, muchas de ellas de utilidad para la predicción de otros espectros, algunas de las cuales se presentan en esta tesis.

Es válido destacar que el estudio conformacional resultaba indispensable para las predicciones de los espectros de r.m.n.- ^{13}C , ya que los cambios conformacionales afectan al espectro en muchos casos en mayor medida que un cambio configuracional.

(El CAPITULO III consta de 82 páginas).

En el CAPITULO IV se presentan los estudios de los espectros de masa de derivados benzoilados de hidratos de carbono. En literatura existía abundante información sobre derivados metilados y acetilados, pero no existían datos sobre derivados benzoilados.

Se iniciaron los estudios de los espectros de monosacáridos cíclicos perbenzoilados, piranosas y furanosas. Se proponen los esquemas de fragmentación y se reacionalizaron sus pérdidas y se proponen los iones diagnósticos que permiten diferenciar aldohexopiranosas, aldohexofuranosas y aldopentopiranosas perbenzoiladas.

Se analizaron los espectros de masa de octa-O-benzoíl-disacáridos con unión glicosídica 1-4 y se proponen los esquemas de fragmentación de los mismos, que involucran la ruptura de la unión glicosídica, además de la fragmentación de los iones que se dan con un esquema similar al planteado para los monosacáridos. Se analizaron también los espectros de derivados parcialmente benzoilados de disacáridos.

Se analizaron los espectros de masa de perbenzoíl-alditos y se proponen los esquemas de fragmentación de los mismos.

Se correlacionaron los espectros de masa de los per-benzoíl-aldononitrilos y 5-[polibenzoíloxi-alquil]tetrazoles. Se remarcaban aquellos iones que se presentan en ambos grupos de compuestos.

A partir de todos estos antecedentes pudimos analizar los espectros de masa de los octa-O-benzoíl-aldobiononitrilos y de los octa-O-benzoíl-3-O-hexosil-D-arabinosidos. En muchos casos las fragmentaciones de estos compuestos conducen a iones cuyas fragmentaciones se habían analizado para los monosacáridos, y se hace referencia a las mismas, sin dar su detalle. Se indican las fragmentaciones generales que no habían sido detalladas anteriormente.

El análisis del espectro de masa del 1,1-bis(benzamido)-1-desoxi-3-O- β -D-galactopiranosil-D-arabinitol llevó a plantear un esquema de fragmentación que es extensible a otros compuestos estructuralmente relacionados.

(El CAPITULO IV consta de 85 páginas y contiene 51 esquemas de fragmentación).

En el CAPITULO V se presenta el análisis de los resultados experimentales de las síntesis y las reacciones de degradación. Las síntesis de octa-O-benzoíl-aldobiononitrilos dieron altos rendimientos. Las reacciones de degradación de los mismos condujeron a mezclas complejas de piranosas y furanosas. Su análisis se realizó por reducción a 3-O-hexapiranosil-D-arabinitoles y el estudio espectroscópico de los mismos y sus derivados benzoilados.

La reacción de Wohl se aplicó al octa-O-benzoíl-lactononitrilo que dió un bajo rendimiento en 1,1-bis(benzamido)-1-desoxi-3-O- β -D-galactopiranosil-D-arabinitol y trazas de N-benzoíl-aldobiosilaminas. La reacción con el octa-O-benzoíl-maltononitrilo sólo dió trazas de productos nitrogenados.

También se indica aquí la síntesis de algunos derivados benzoilados de monosacáridos cíclicos y acíclicos que se realizaron para obtener las sustancias de referencia.

En el CAPITULO VI se presenta la parte experimental. Los datos se tratan de agrupar en forma de tablas.

En el INDICE se indica el contenido de cada capítulo. Para encontrar los datos referentes a una dada sustancia se presenta un índice agrupado en forma de tablas.

En un volúmen aparte se adjuntan los espectros de r.m.n.- ^1H y ^{13}C . Esto facilita al lector la observación del espectro simultaneamente con el análisis de los datos de tablas o la discusión. (Consta de 109 espectros)

En este mismo APENDICE agregamos fotocopias de los trabajos hasta ahora publicados, que se listan a continuación.

- SINTESIS DEL 5-[1(R,S),2-DIBENZOILOXI-ET-1-IL]TETRAZOL Y DEL 5-[1(R,S),2-DI-HIDROXI-ET-1-IL]TETRAZOL. N. B. D'Accorso, B. N. Zuazo e I. M. E. Thiel. Anales de la Asoc. Quím. Argent., 70, 793-799 (1982).
- MASS SPECTRA OF SOME BENZOYLATED, ACYCLIC-MONOSACCHARIDES. N. B. D'Accorso and I. M. E. Thiel. Carbohydrate Research, 117, 55-68 (1983).
- PROTON AND C-13 NUCLEAR MAGNETIC RESONANCE SPECTRA OF SOME BENZOYLATED ALDO-HEXOSES. N. B. D'Accorso, I. M. E. Thiel and M. Schüller. Carbohydrate Research, 124, 177-184 (1983).
- ^1H -N.M.R. SPECTRA OF SOME BENZOYLATED DERIVATIVES OF 1-4 LINKED DISACCHARIDES. I. M. Vazquez, N. B. D'Accorso, I. M. E. Thiel and A. M. Schüller. Anales de la Asoc. Quím. Argent., 72 (3), 239-246 (1984).

- ¹H-N.M.R. SPECTRA AND CONFORMATION OF SOME PENTA-O-BENZOILHEXONONITRILES AND SOME 5-(PENTA-O-BENZOYL-PENT-1-YL)TETRAZOLES. I. M. Vazquez, N. B. D'Accorso, I. M. E. Thiel and A. M. Schüller. *Anales de la Asoc. Quím. Argent.*, 72 (6), 583-589 (1984).
- MASS SPECTRA OF SOME PER-O-BENZOYLATED ALDOPYRANOSSES AND ALDOFURANOSSES. N. B. D'Accorso and I. M. E. Thiel. *Carbohydrate Research*, 129, 43-53 (1984).
- ¹H-N.M.R. SPECTRA AND CONFORMATION OF SOME BENZOYL ALDITOLS. N. B. D'Accorso and I. M. E. Thiel. *Rev. Latinoamericana de Química*, 17, 39-41 (1986).
- ¹³C-N.M.R. SPECTRA OF SOME BENZOYLATED DERIVATIVES OF CELLOBIOSE, LACTOSE, AND MALTOSE. N. B. D'Accorso, I. M. Vazquez and I. M. E. Thiel. *Carbohydrate Research*, 156, 207-213 (1986).

I. M. E. Thiel

N. B. D'Accorso

I N D I C E

	página
Introducción.....	1
<u>Capítulo I.</u> Antecedentes sobre derivados benzoilados cíclicos y acíclicos y derivados acilados de aldono- y aldobiononitrilos.....	3
<u>DISCUSION DE LOS RESULTADOS OBTENIDOS</u>	
<u>Capítulo II.</u> Espectros de resonancia magnética nuclear protónica de derivados benzoilados de monosacáridos y disacáridos.....	10
II-a. Espectros de derivados benzoilados cíclicos.....	10
1. Derivados de monosacáridos.....	10
2. Derivados de disacáridos.....	19
II-b. Espectros de derivados benzoilados acíclicos.....	24
<u>1.</u> Alditales benzoilados.....	26
<u>2.</u> Aldononitrilos benzoilados.....	34
<u>3.</u> 5-(polibenzoiloxi-alquil)tetrazoles.....	43
Comparación entre derivados acíclicos benzoilados con la misma configuración.....	49
<u>4.</u> Nitrilos benzoilados de disacáridos.....	51
<u>5.</u> Octa-O-benzoil-hexopiranosil-pentitales.....	65
II-c. Espectros de resonancia magnética nuclear protónica de algunos 5-(polihidroxi-alquil)tetrazoles.....	70
TABLAS 6 a 20.	
<u>Capítulo III.</u> Espectros de resonancia magnética nuclear de C-13 de derivados benzoilados de monosacáridos y disacáridos.....	75.
III-a 1. Espectros de r.m.n.- ¹³ C de monosacáridos cíclicos benzoilados.....	78
2. Espectros de disacáridos perbenzoilados y parcialmente benzoilados.....	85
III-b Espectros de r.m.n.- ¹³ C de derivados benzoilados acíclicos.....	99

<u>1.</u> Espectros de r.m.n.- ¹³ C de alditoles benzoilados.....	99
<u>2.</u> Espectros de r.m.n.- ¹³ C de nitrilos benzoilados de mono sacáridos.....	107
Algunas predicciones de espectros de r.m.n.- ¹³ C.....	114
<u>3.</u> Espectros de r.m.n.- ¹³ C de 5-(polibenzoíloxi-alquil)te- trazoles.....	120
Comparación de espectros de r.m.n.- ¹³ C entre derivados ací- clicos benzoilados que presentan la misma configuración...	126
<u>4.</u> Espectros de r.m.n.- ¹³ C de aldobiononitrilos benzoilados	132
<u>5.</u> Espectros de r.m.n.- ¹³ C de octa-O-benzoíl-hexopiranosil pentitales.....	144
III-c Espectros de r.m.n.- ¹³ C de 5-(polihidroxí-alquil)tetrazoles	152

TABLAS 21 a 50.

<u>Capítulo IV.</u> Estudio de los espectros de masa de de- rivados benzoilados de hidratos de carbono.....	158
IV-a Espectros de masa de derivados benzoilados cíclicos.....	158
<u>1.</u> Derivados de aldopiranasas y aldofuranosas.....	158
<u>2.</u> Derivados de disacáridos. Octa-O-benzoíl-disacáridos.....	171
Derivados parcialmente benzoilados de disacáridos.....	177
IV-b Espectros de masa de derivados benzoilados acíclicos.....	185
<u>1.</u> Espectros de masa de alditales perbenzoilados.....	185
Espectros de masa de 1,2(R,S)-di-O-benzoíl-propanodiol	186
Espectros de masa del tri-O-benzoíl-glicerol.....	188
Espectros de masa de tetra-O-benzoíl-tetritales.....	190
Espectros de masa de penta-O-benzoíl-pentitales.....	192
Espectros de masa de algunos hexa-O-benzoíl-hexitales.	196
Espectros de masa del penta-O-benzoíl-6-desoxi-L-mani- tol.....	203
<u>2.</u> Espectros de masa de nitrilos perbenzoilados y de 5-[po- libenzoíloxi-alquil]tetrazoles.....	206
Espectros de masa del 2(R,S),3-dibenzoíloxi-propiono- nitrilo y del 5-[1(R,S),2-dibenzoíloxi-etil]tetrazol..	206

Espectros de masa de tetra-O-benzoíl-pentononitrilos y 5-[tetra-O-benzoíl-tetritol-1-il]tetrazoles.....	211
Espectros de masa de penta-O-benzoíl-hexononitrilos y 5-[penta-O-benzoíl-pentitol-1-il]tetrazoles.....	214
Espectros de masa del tetra-O-benzoíl-6-desoxi-L-manononitrilo y 5-[1,2,3,4-tetrabenzofloxi-L-manopent-1-il]tetrazol.....	217
IV-b. 3. Espectros de masa de los octa-O-benzoíl-aldobiononitrilos.....	219
IV-b. 4. Espectros de masa de los octa-O-benzoíl-3-O-hexapi- ranosil-D-arabinitoles.....	233
IV-c. 1. Espectros de masa del 1,1-bis(benzamido)1-desoxi-3- O-β-D-galactopiranosil-D-arabinitol.....	237
<u>Capítulo V.</u> Descripción de las síntesis	244
V-a. Síntesis de algunos octa-O-benzoíl-aldobiononitrilos...	244
V-b. Reacciones de degradación de algunos octa-O-benzoíl-al- dobiononitrilos.....	247
1.- Degradación por el método de Wohl.....	247
2.- Degradación por el método de Zemplén.....	253
V-c. Síntesis de otros derivados.....	255
1. Derivados benzoilados de D-galactosa.....	255
2. Derivados del D,L-gliceraldehído.....	257
3. Derivados acíclicos de la D-ribosa.....	258
4. Síntesis de per-O-benzoíl-alditoles.....	259
<u>Capítulo VI.</u> PARTE EXPERIMENTAL.....	261
<u>Bibliografía</u>	274
<u>Resumen</u>	283

El INDICE de las sustancias sintetizadas y de los espectros que se realizaron, se presenta en forma de TABLAS.

- MONOSACARIDOS CICLICOS BENZOILADOS.
- ALCOHOLES Y ALDITOLES BENZOILADOS.
- ALDONONITRILOS BENZOILADOS.
- 5-[POLIBENZOILOXI-ALQUIL]TETRAZOLES Y 5-[POLIHIDROXI-ALQUIL]TETRAZOLES.
- DERIVADOS DE DISACARIDOS.

MONOSACARIDOS CICLICOS BENZOILADOS. (Se indica la página en la cual aparecen los datos).

nombre	conform	¹ H-datos	espectr.	¹³ C-datos	espectr.	masa-datos	síntesis
penta-O-benzofl-α-D-glucopiranos (1)	18	15 y 16	A-1, 13	80	A-48	164-166	- - -
penta-O-benzofl-β-D-glucopiranos (2)	18	15 y 16	A-2	80	A-49	164-166	269
penta-O-benzofl-α-D-galactopiranos (3)	18	15 y 16	A-3	81	A-50	164-166	269
penta-O-benzofl-α-D-galactofuranos (6)	18	15 y 16	A-6	84	A-53	164-166	268
penta-O-benzofl-β-D-galactofuranos (7)	18	15 y 16	A-7	84	A-54	164-166	268
penta-O-benzofl-α-D-manopiranos (4)	18	15 y 16	A-4	81	A-51	164-166	- - -
penta-O-benzofl-β-D-manopiranos (5)	18	15 y 16	A-5	81	A-52	164-166	- - -
penta-O-benzofl-α-D-glucofuranos (62)	--	- - -	- -	--	- -	164-166	- - -
tetra-O-benzofl-α-D-xilopiranos (63)	--	- - -	- -	--	- -	169	- - -
tetra-O-benzofl-α-D-lixopiranos (64)	--	- - -	- -	--	- -	169	- - -
tetra-O-benzofl-β-D-ribopiranos (65)	--	- - -	- -	--	- -	169	- - -
tetra-O-benzofl-β-L-arabinopiranos (66)	--	- - -	- -	--	- -	169	- - -

ALCOHOLES Y ALDITOLES BENZOILADOS (Se indica la página en la cual aparecen los datos).

nombre	conform.	¹ H-datos	espectr.	¹³ C-datos	espectr.	masa-datos	síntesis
di-O-benzofl-etanodiol (13)	- -	28	- - -	102	- -	- - -	273
1,2(R,S)-di-O-benzofl-propanodiol (14)	- -	28 y 29	A-13	102	A-65	187	273
tri-O-benzofl-glicerol (15)	- -	28 y 29	A-14	102	A-66	189	273
tetra-O-benzofl-D-eritritol (16)	- -	28 y 29	A-15	102	A-67	191-192	273
tetra-O-benzofl-D,L-treitol (17)	- -	28 y 29	A-16	102	A-68	191-192	273
penta-O-benzofl-L-arabinitol (18)	30	28 y 29	A-17	102	A-69	194-196	272
penta-O-benzofl-D-lixitol*	--	28 y 29*	- -	102*	- -	- - -	- - -
penta-O-benzofl-D-ribitol (19)	31	28 y 29	A-18	102	A-70	194-196	273
penta-O-benzofl-D-xilitol (20)	31	28 y 29	A-19	102	A-71	194-196	273
hexa-O-benzofl-D-galactitol (21)	31	28 y 29	A-20	102	A-72	200-202	273
hexa-O-benzofl-D-glucitol (22)	32	28 y 29	A-21	102	A-73	200-202	273
hexa-O-benzofl-L-gulitol**	—	28 y 29**	- -	102	- -	- - -	- - -
hexa-O-benzofl-D-manitol (23)	32	28 y 29	A-22	102	A-74	200-202	273
penta-O-benzofl-6-desoxi-L-manitol (24)	33	28 y 29	A-23	102	A-75	204-205	273

* El C-1 del penta-O-benzofl-D-lixitol corresponde al C-5 del penta-O-benzofl-L-arabinitol (18), etc.

ALDONONITRILLOS BENZOILADOS (Se indica la página en la cual aparecen los datos).

nombre	conform	¹ H-datos	espectr.	¹³ C-datos	espectr.	masa-datos	síntesis
2(R,S),3-dibenzofloxi-propiono-nitrilo (25)	- -	36 y 37	A-24	109	A-76	209	270
tetra-O-benzofl-D-arabinonitrilo (26)	35	36 y 37	A-25	109	A-77	212-213	- - -
tetra-O-benzofl-D-lixononitrilo (57)	- -	-----	---	109	A-78	- - -	- - -
tetra-O-benzofl-D-ribononitrilo (27)	38	36 y 37	A-26	109	A-79	212-213	271
tetra-O-benzofl-D-xilononitrilo (28)	38	36 y 37	A-27	109	A-80	212-213	- - -
penta-O-benzofl-D-galactonitrilo (29)	40	36 y 37	39, A-28	109	A-81	215-216	- - -
penta-O-benzofl-D-glucononitrilo (30)	40	36 y 37	A-29	109	A-82	215-216	- - -
penta-O-benzofl-D-manononitrilo (31)	41	36 y 37	A-30	109	A-83	215-216	- - -
tetra-O-benzofl-6-deoxi-L-mano-nitrilo (32)	41	36 y 37	A-31	109	A-84	218	- - -
hexa-O-benzofl-D-glicero-D-galacto-heptononitrilo (33)	41	36 y 37	A-32	109	A-85	- -	- - -
hexa-O-benzofl-D-glicero-D-gulo-heptononitrilo (34)	42	36 y 37	A-33	109	A-86	- -	- - -
hexa-O-benzofl-D-glicero-L-mano-heptononitrilo (35)	42	36 y 37	A-34	109	A-87	- -	- - -

5-[POLIBENZOILOXI-ALQUIL]TETRAZOLES y 5-[POLIHIDROXI-ALQUIL]TETRAZOLES.

(Se indica la página en la cual aparecen los datos).

nombre	conform.	¹ H-datos	espectr.	¹³ C-datos	espectr.	masa-datos	síntesis
5-[1(R,S),2-dibenzofloxi-etil]-tetrazol (36)	- -	44 y 45	A-35	112	A-88	209	270
5-[tetra-O-benzofl-L-arabino-tetritol-1-il]tetrazol (37)	46	44 y 45	A-36	112	A-89	212-213*	- - -
5-[tetra-O-benzofl-D-ribo-tetritol-1-il]tetrazol (38)	47	44 y 45	A-37	112	A-90	212-213	271
5-[tetra-O-benzofl-D-xilo-tetritol-1-il]tetrazol (58)	- -	- - -	- -	112	A-91	212-213	- - -
5-[penta-O-benzofl-D-galacto-pentitol-1-il]tetrazol (39)	47	44 y 45	A-38	112	A-92	215-216	- - -
5-[penta-O-benzofl-D-gluco-pentitol-1-il]tetrazol (40)	47	44 y 45	A-39	112	A-93	215-216	- - -
5-[penta-O-benzofl-D-mano-pentitol-1-il]tetrazol (41)	48	44 y 45	A-40	112	A-94	215-216	- - -
5-[1,2,3,4-tetrabenzofloxi-L-mano-pent-1-il]tetrazol (42)	48	44 y 45	A-41	112	A-95	218	- - -
5-[1(R,S),2-dihidroxi-etil]tetrazol (49)	72	71	72	155	A-103	210	270
5-[D-ribo-tetritol-1-il]tetrazol (50)	73	71	A-45	155	A-105	- -	272
5-[L-arabino-tetritol-1-il]tetrazol (59)	- -	- - -	- -	155	A-104	- -	- - -
5-[D-xilo-tetritol-1-il]tetrazol (60)	- -	- - -	- -	155	A-106	- -	- - -
5-[D-galacto-pentitol-1-il]tetrazol (51)	73	71	A-46	155	A-107	- -	- - -
5-[D-gluco-pentitol-1-il]tetrazol (52)	74	71	A-47	155	A-108	- -	- - -
5-[D-mano-pentitol-1-il]tetrazol (61)	- -	- - -	- -	155	A-109	- -	- - -

* los datos corresponden al derivado de la serie D.

DERIVADOS DE DISACARIDOS (Se indica la página en la cual aparecen los datos).

nombre	conform.	¹ H-datos	espectr.	¹³ C-datos	espectr.	masa-datos	síntesis.
octa-O-benzofl-β-celobiosa (8)	23	22	A-8	89 y 92	A-56	175-176	- - -
octa-O-benzofl-β-lactosa (9)	23	22	A-9	92	A-57	175-176	- - -
octa-O-benzofl-β-maltosa (10)	23	22	A-10	91 y 92	A-58	175-176	- - -
hepta-O-benzofl-3-O-metil-β-celobiosa (11)	23	22	A-11	92	A-59	- -	- - -
hepta-O-benzofl-3-O-metil-β-lactosa (12)	23	22	A-12	92	A-60	- -	- - -
1,2,6,2',3',4',6'-hepta-O-benzofl-β-celobiosa (53)	--	--	- -	92	A-61	179-184	- - -
1,2,6,2',3',4',6'-hepta-O-benzofl-β-lactosa (54)	--	--	- -	92	A-62	182-184	- - -
1,2,6,2',3',4',6'-hepta-O-benzofl-β-maltosa (55)	--	--	- -	92	A-63	179-184	- - -
metil hepta-O-benzofl-β-maltósido (56)	--	--	- -	92	A-64	- -	- - -
octa-O-benzofl-celobionitrilo (43)	63	59 y 60	52	139	A-96,97	230-232	263
octa-O-benzofl-lactonitrilo (44)	63	59 y 60	53	139	A-98	230-232	263
octa-O-benzofl-maltonitrilo (45)	63	59 y 60	54, 55	139	A-99	230-232	264
octa-O-benzofl-3-O-β-D-glucopiranosil-D-arabinitol (46)	69	67 y 68	A-42	149	A-100	235-236	267
octa-O-benzofl-3-O-β-D-galactopiranosil-D-arabinitol (47)	69	67 y 68	A-43	149	A-101	235-236	267
octa-O-benzofl-3-O-α-D-glucopiranosil-D-arabinitol (48)	69	67 y 68	A-44	149	A-102	235-236	267
1,1-bis(benzmiado)-1-desoxi-3-O-β-D-galactopiranosil-D-arabinitol (68)	--	- -	- -	- -	- -	242-243	265

UNIVERSIDAD DE BUENOS AIRES.
FACULTAD DE CIENCIAS EXACTAS Y NATURALES.

SINTESIS DE ALGUNOS ALDOBIONONITRILOS BENZOILADOS
CON UNION 1-4. CORRELACIONES ESPECTROSCOPICAS Y
REACCIONES DE DEGRADACION DE LOS MISMOS.

Apéndice de ESPECTROS y PUBLICACIONES.

NORMA BEATRIZ D'ACCORSO

Directora de Tesis
Dra. Inge María Erica Thiel

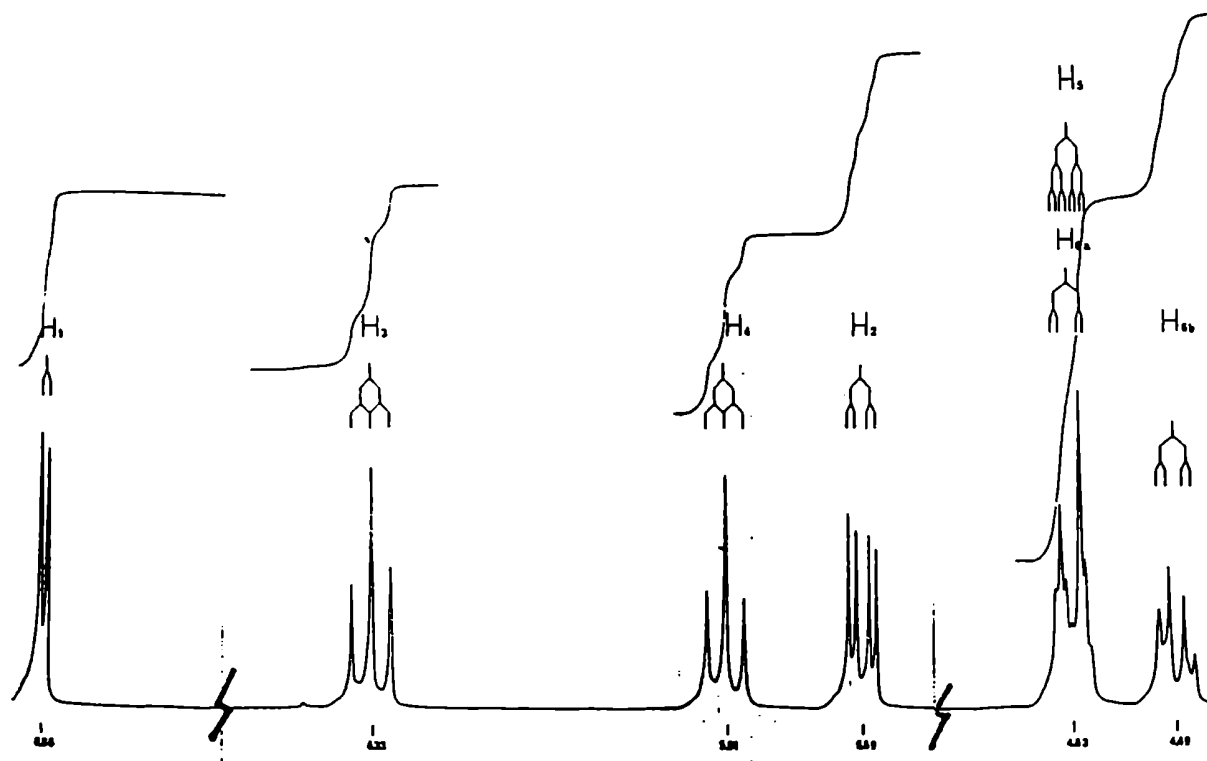
Lugar de Trabajo
Departamento de Química Orgánica

Tesis
2030
Apéndice.
y. 2

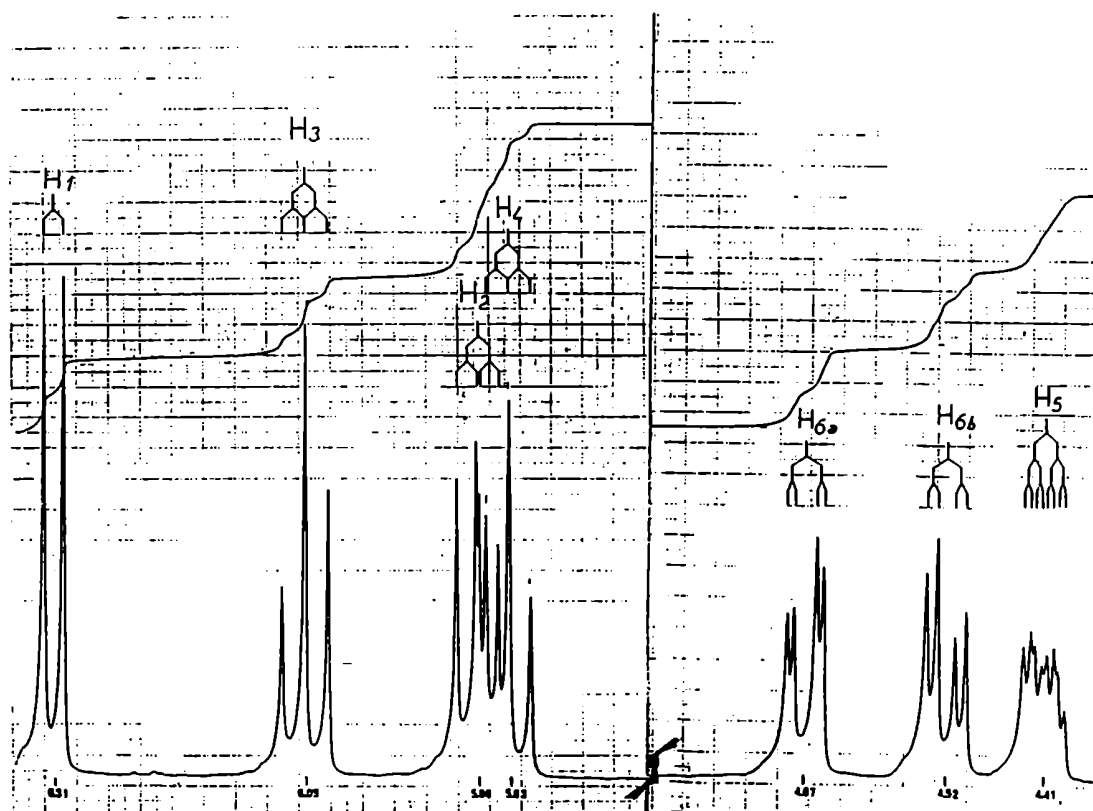
TESIS PRESENTADA PARA OPTAR AL TITULO DE
DOCTORA EN CIENCIAS QUIMICAS.

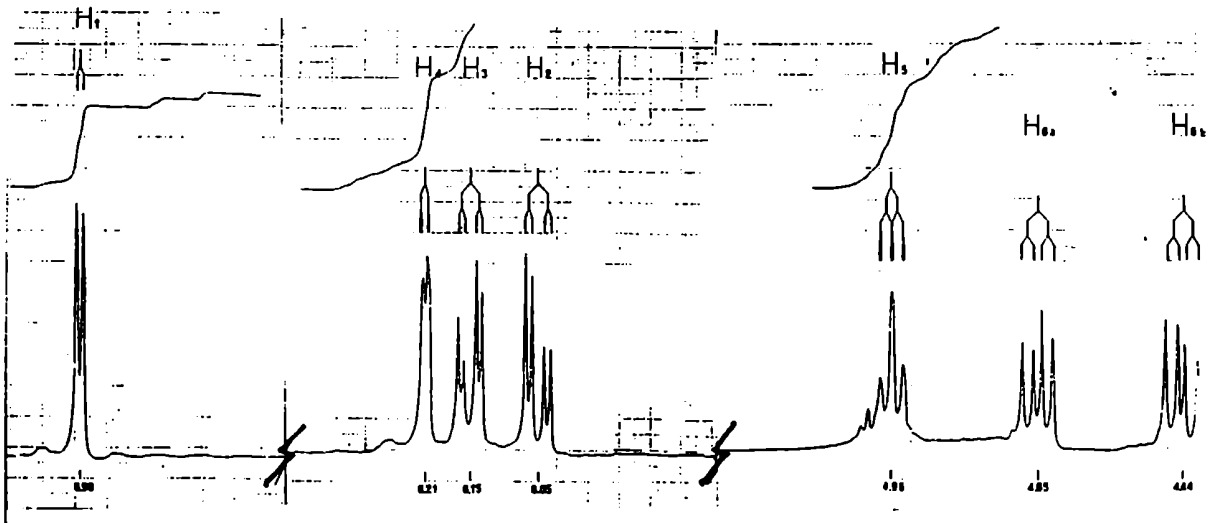
1987.

A-1

Penta-O-benzoyl- α -D-glucopiranos (1)

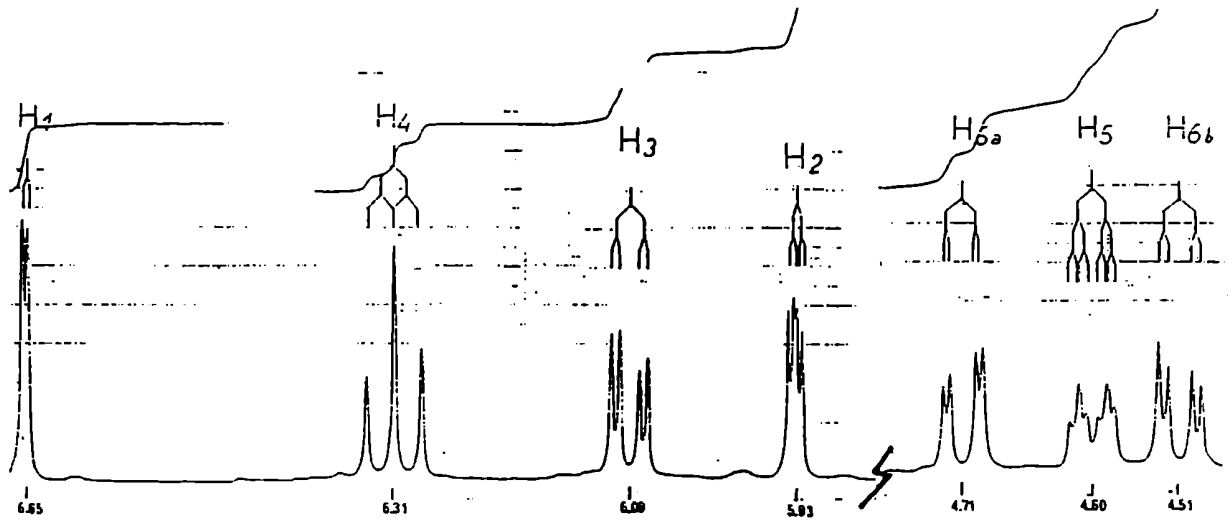
A-2

Penta-O-benzoyl- β -D-glucopiranos (2)



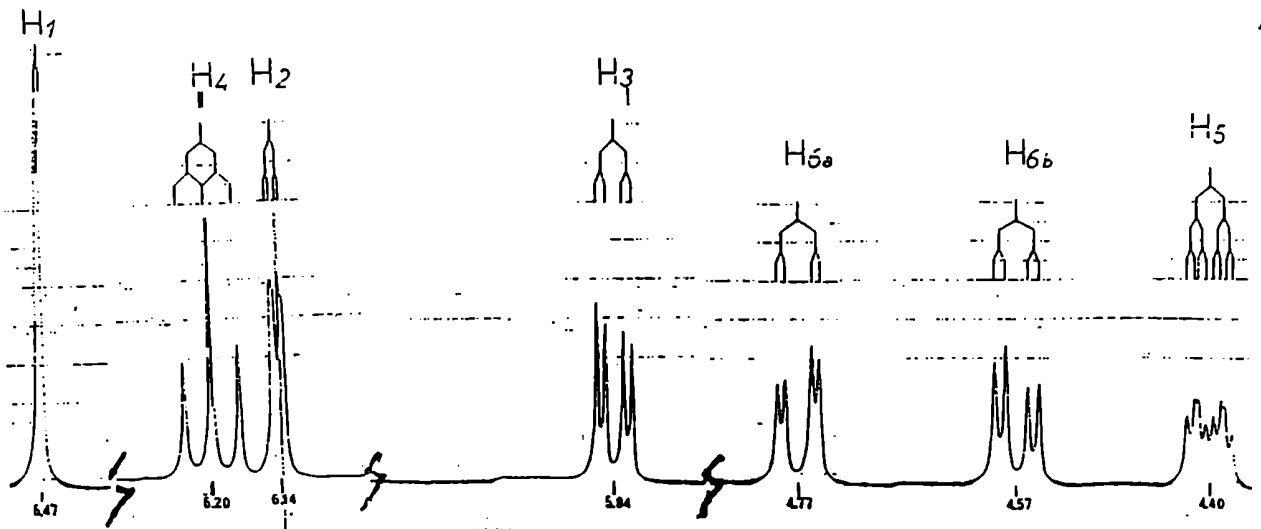
A-3

Penta-O-benzoyl- α -D-galactopiranoside (3)



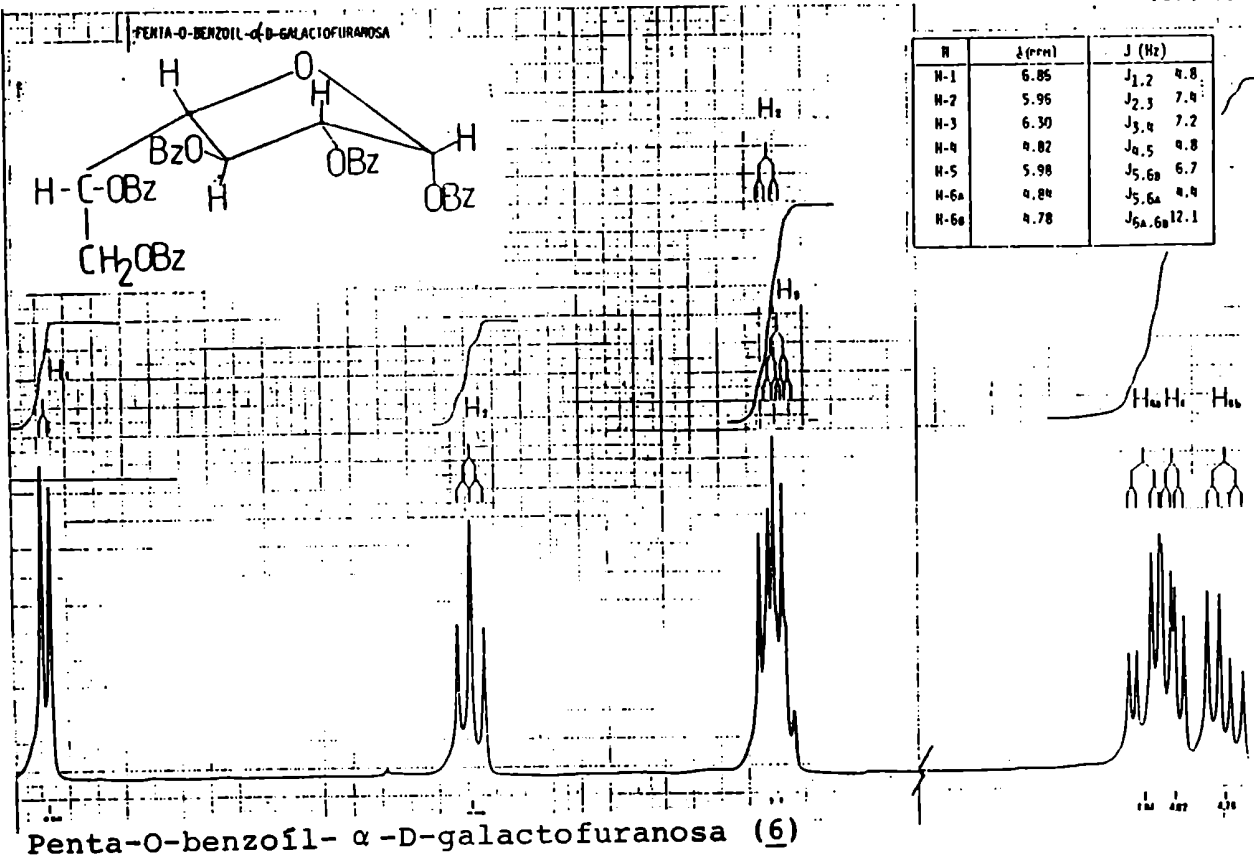
A-4

Penta-O-benzoyl- α -D-manopiranoside (4)

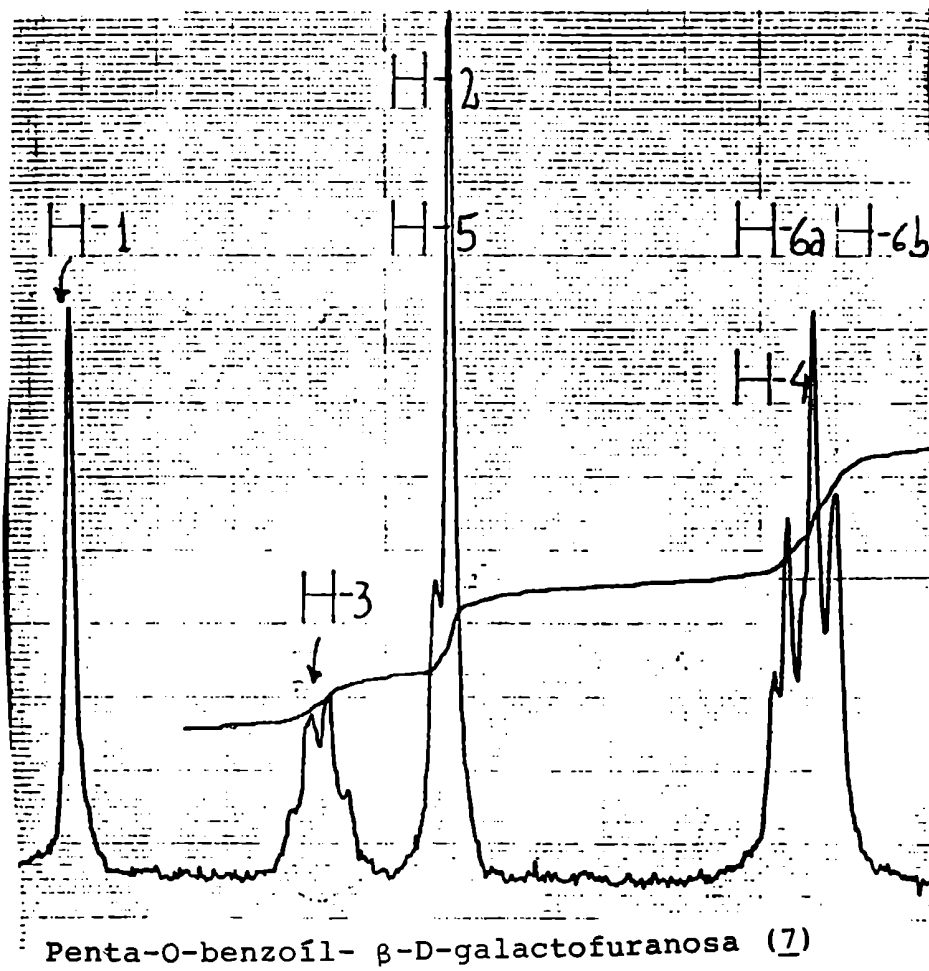


A-5

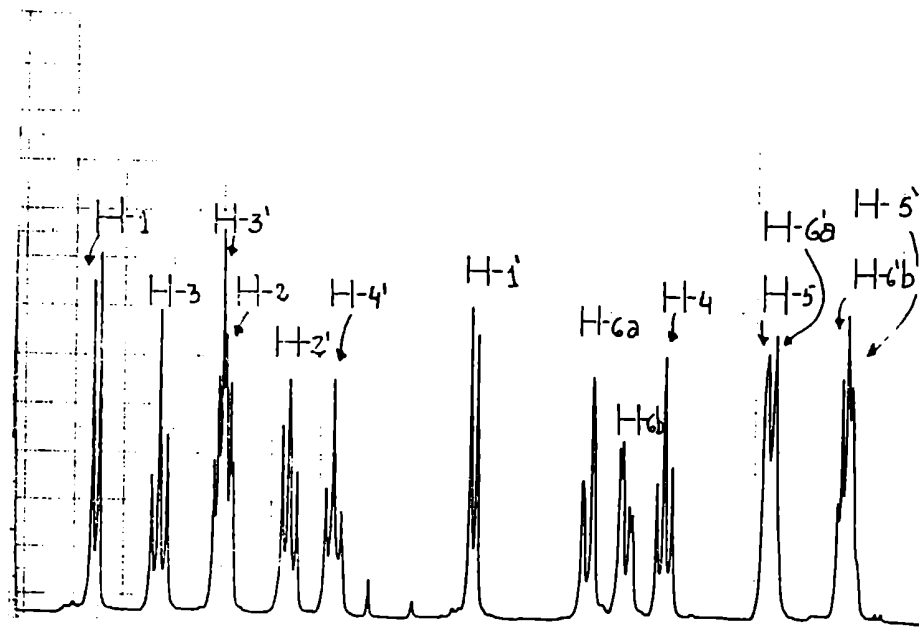
Penta-O-benzoyl- β -D-manopiranoside (5)



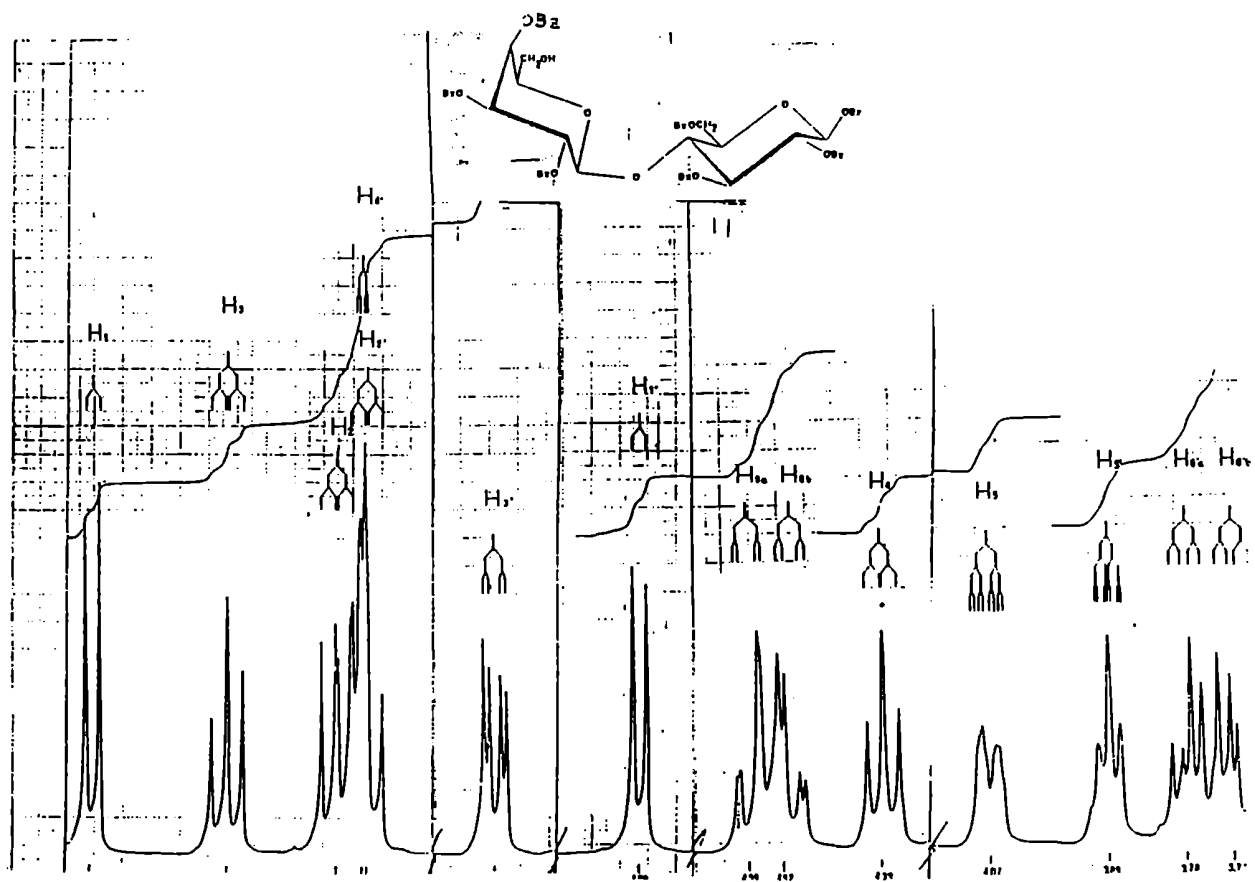
A-6



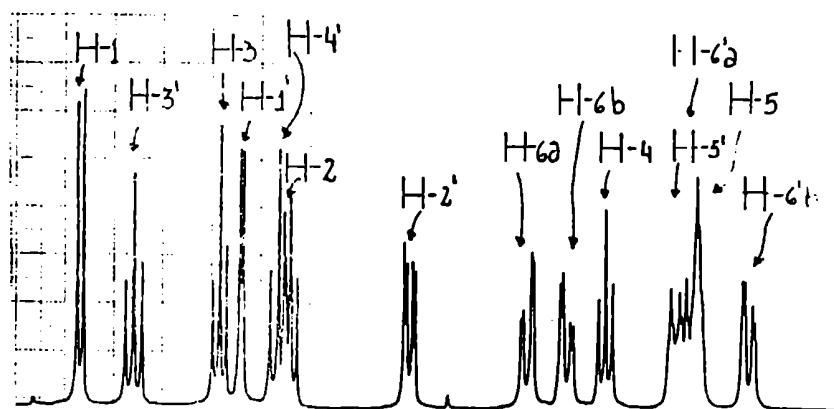
A-7



Octa-O-benzoíl- β -celobiosa (8)

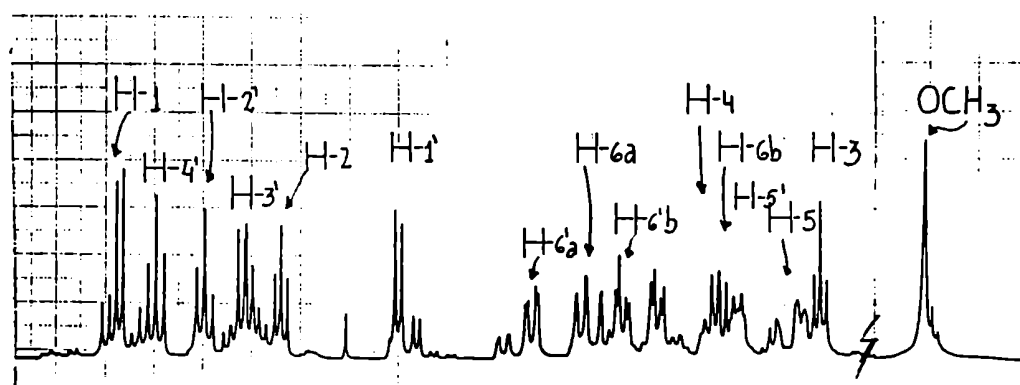


Octa-O-benzoíl- β -lactosa (9)



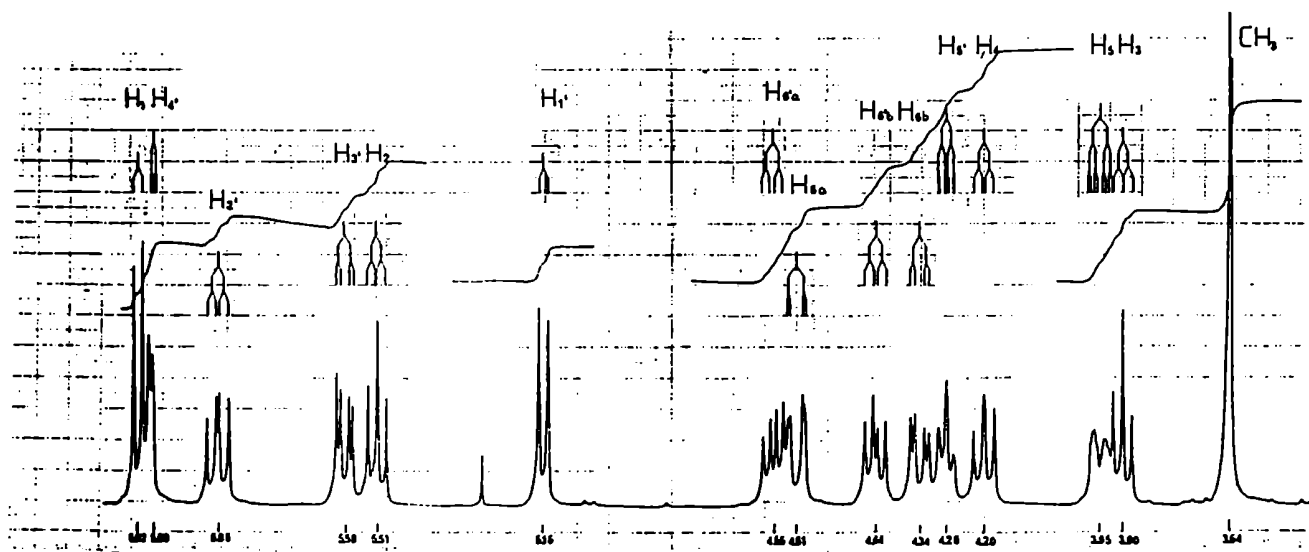
A-10

Octa-O-benzoyl- β -maltosa (10)



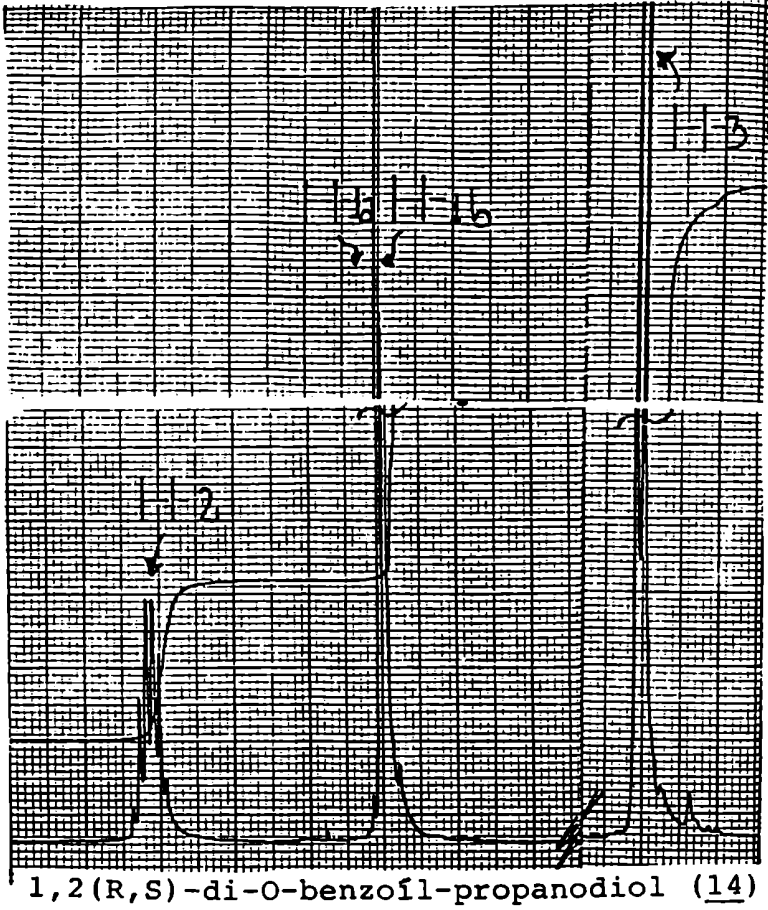
A-11

hepta-O-benzoyl-3-O-metil- β -cellobiosa (11)

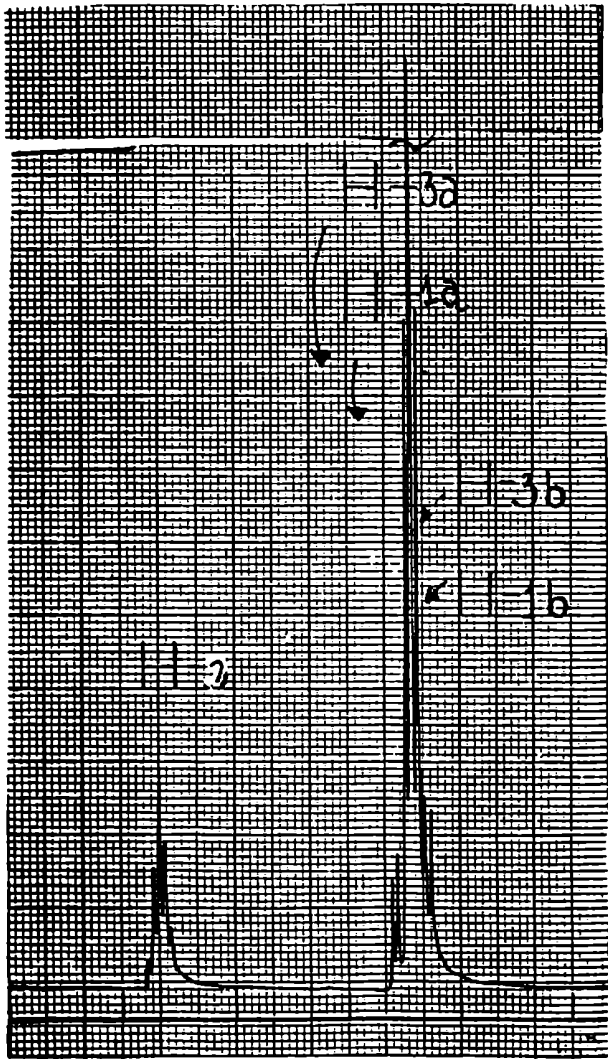


A-12

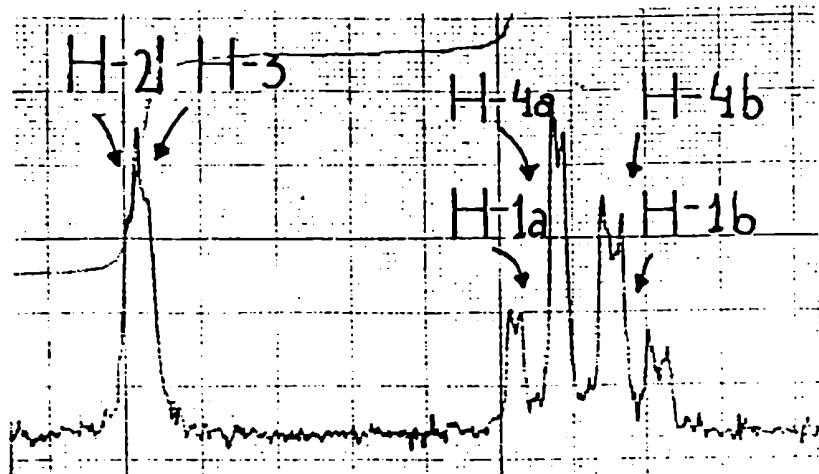
hepta-O-benzoyl-3-O-metil- β -lactosa (12)



1,2(R,S)-di-O-benzoyl-propanediol (14)



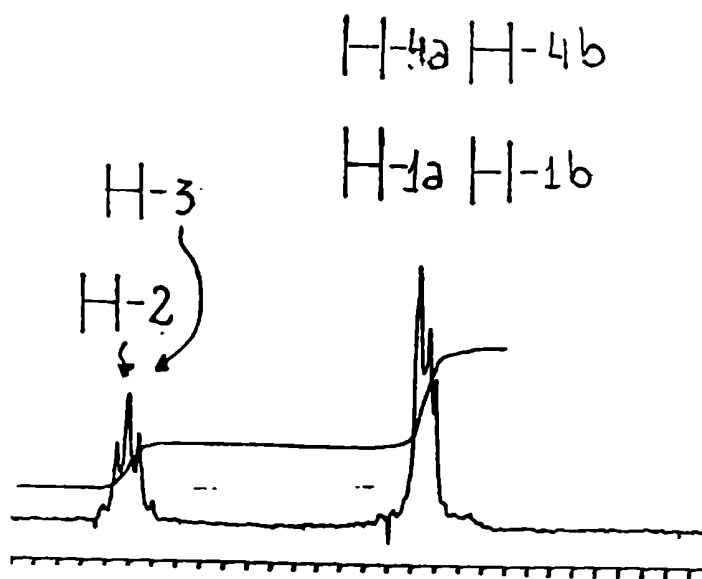
Tri-O-benzoyl-glycerol (15)



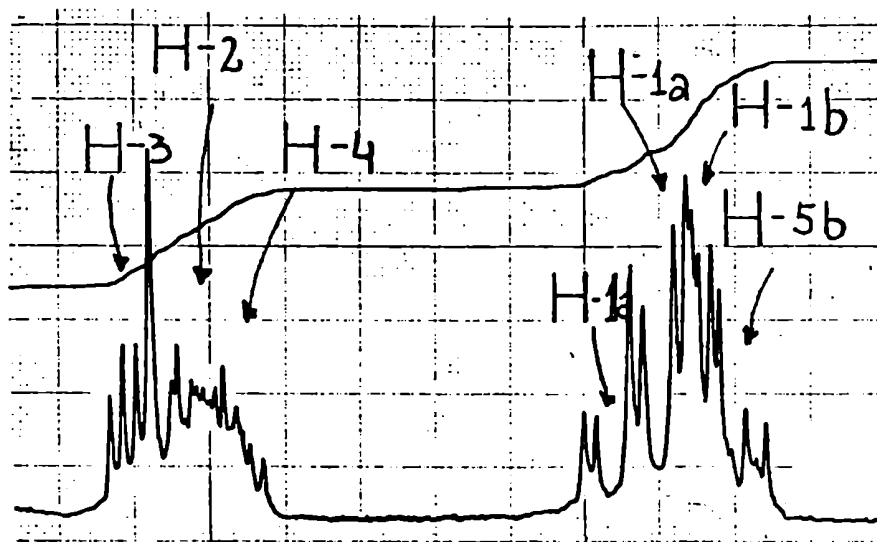
A-15

Tetra-O-benzoyl-D-eritritol (16)

A-16

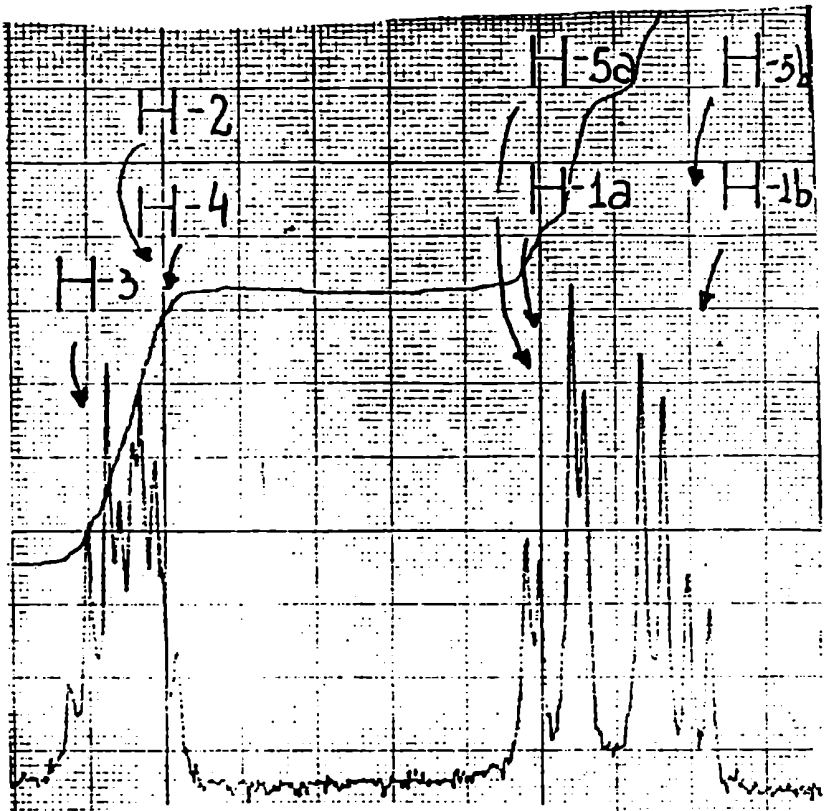


Tetra-O-benzoyl-D,L-treitol (17)

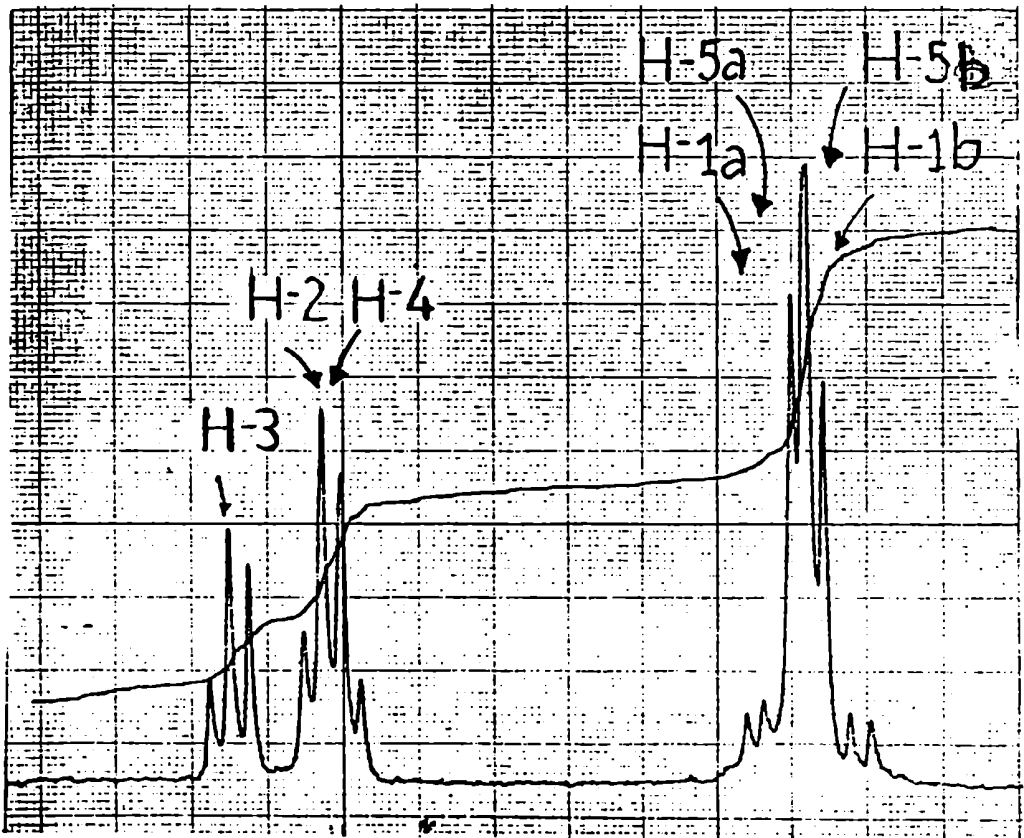


A-17

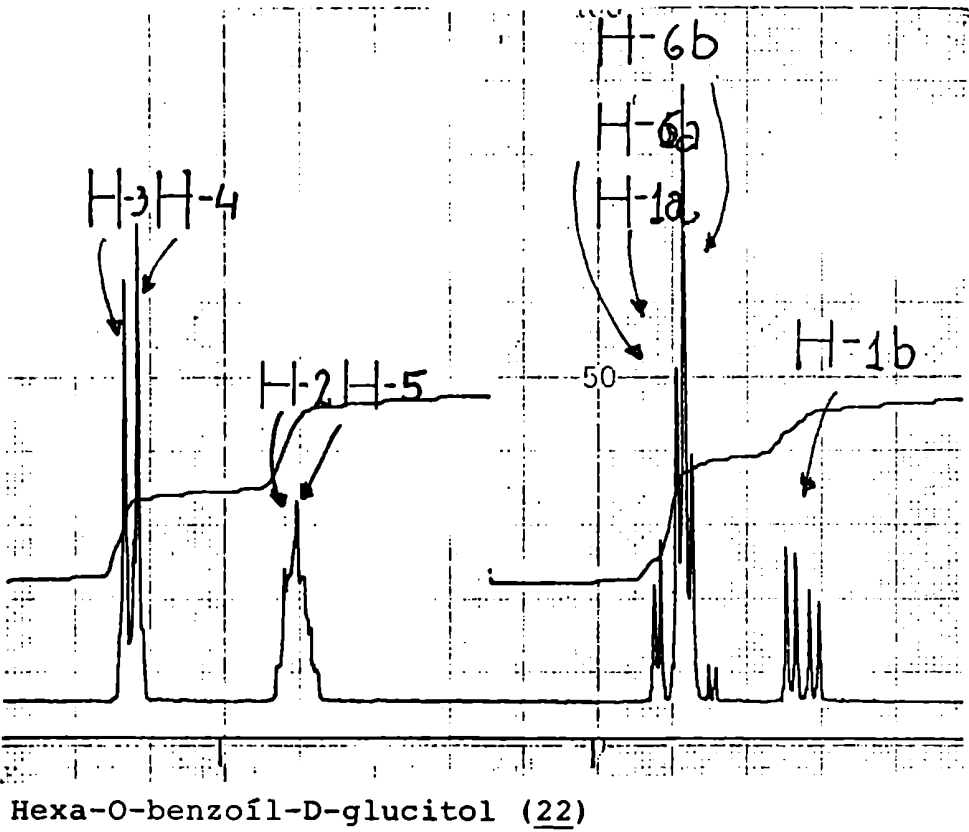
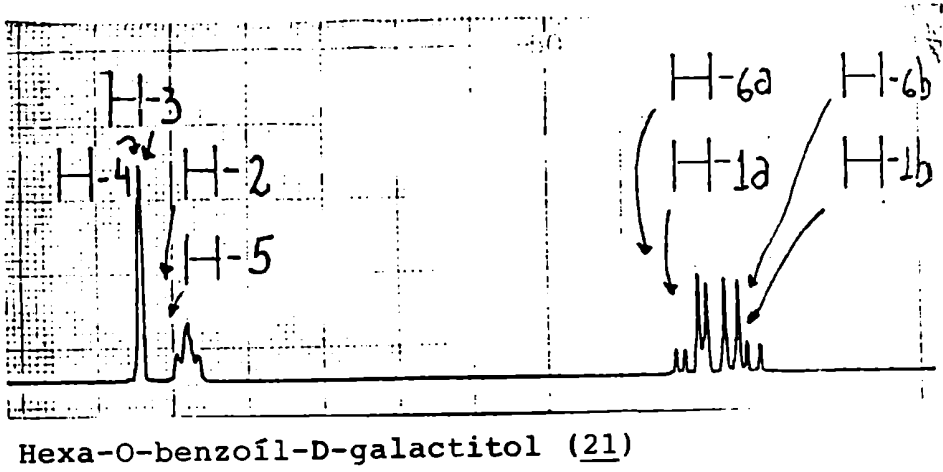
Penta-O-benzoyl-L-arabinitol (18)

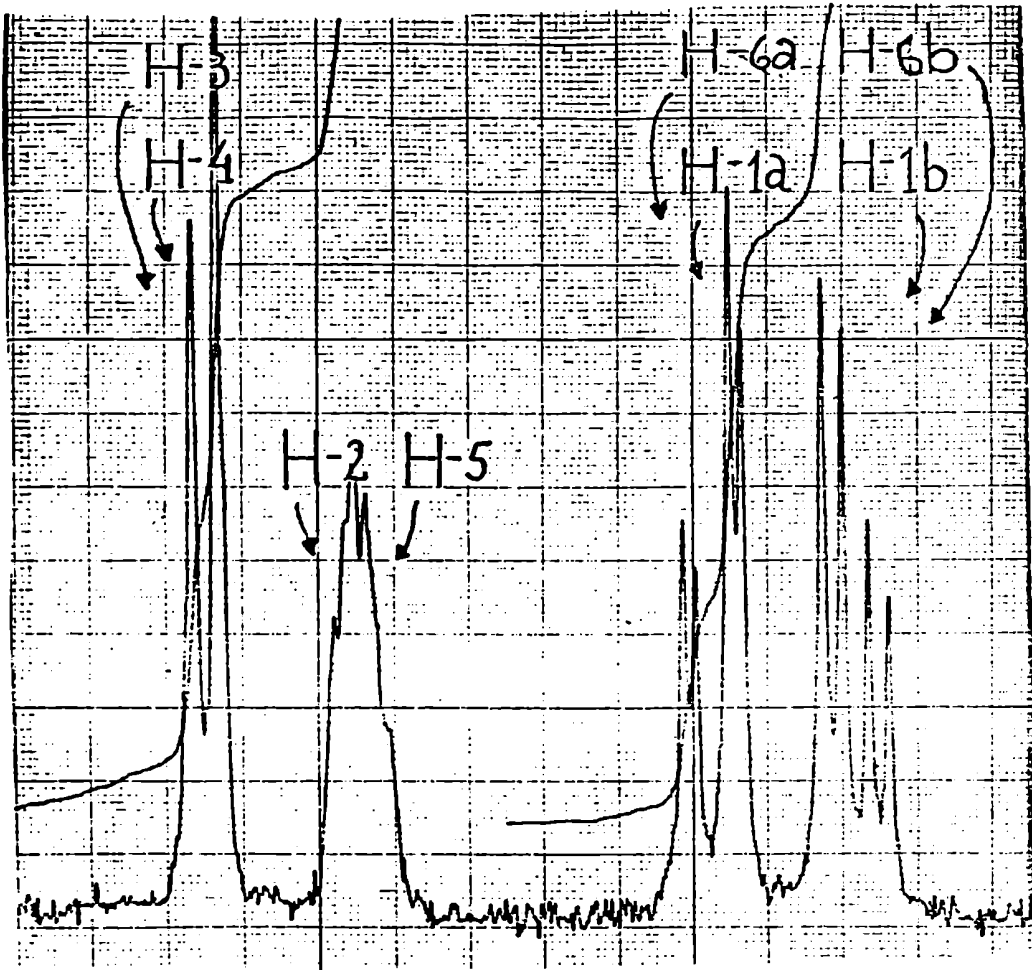


Penta-O-benzoyl-D-ribitol (19)

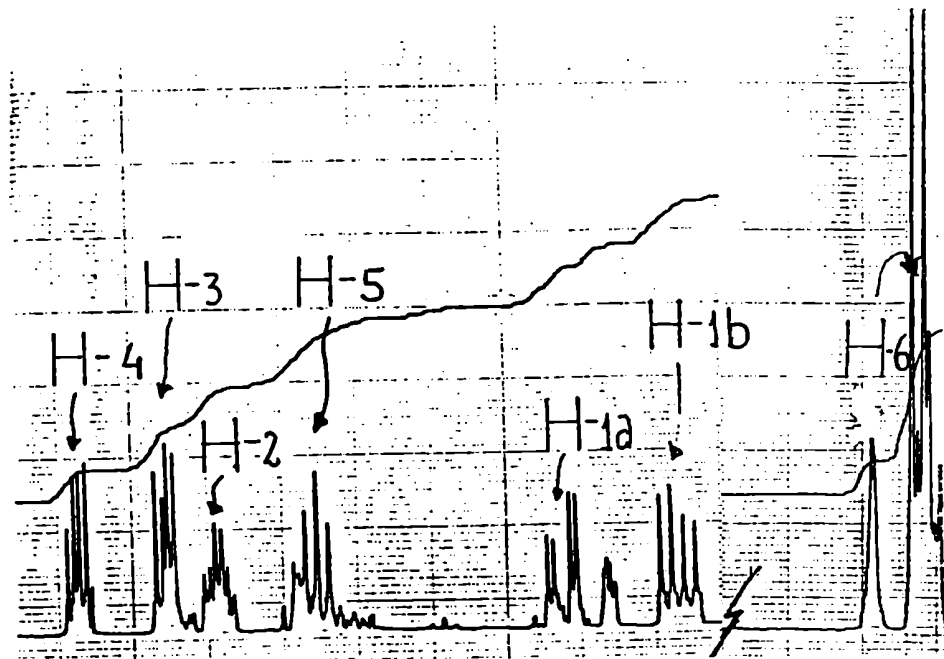


Penta-O-benzoyl-D-xilitol (20)

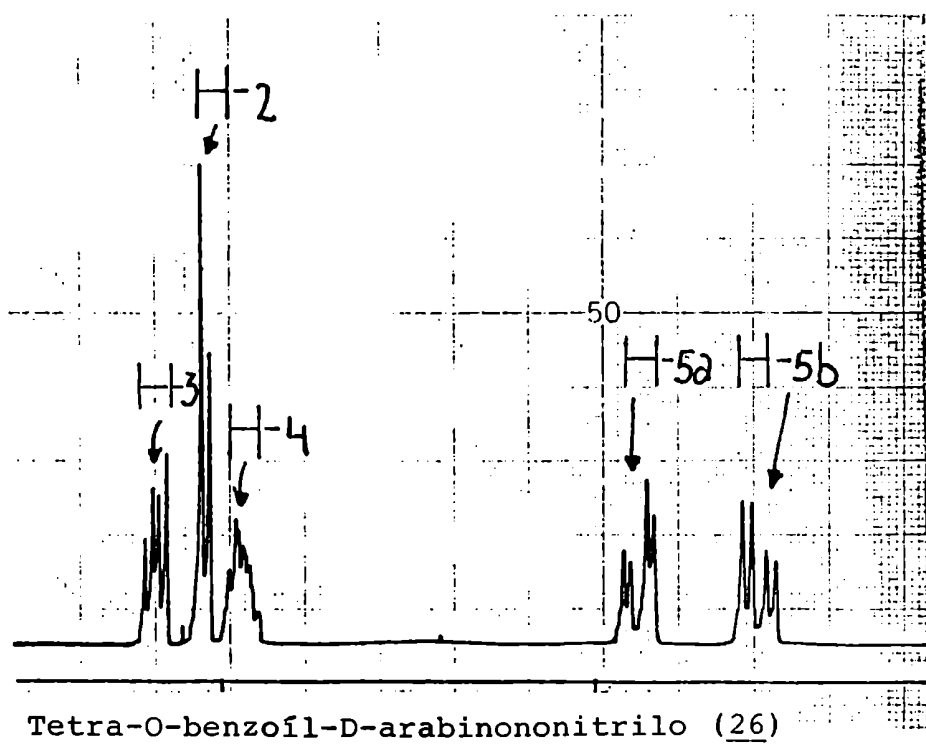
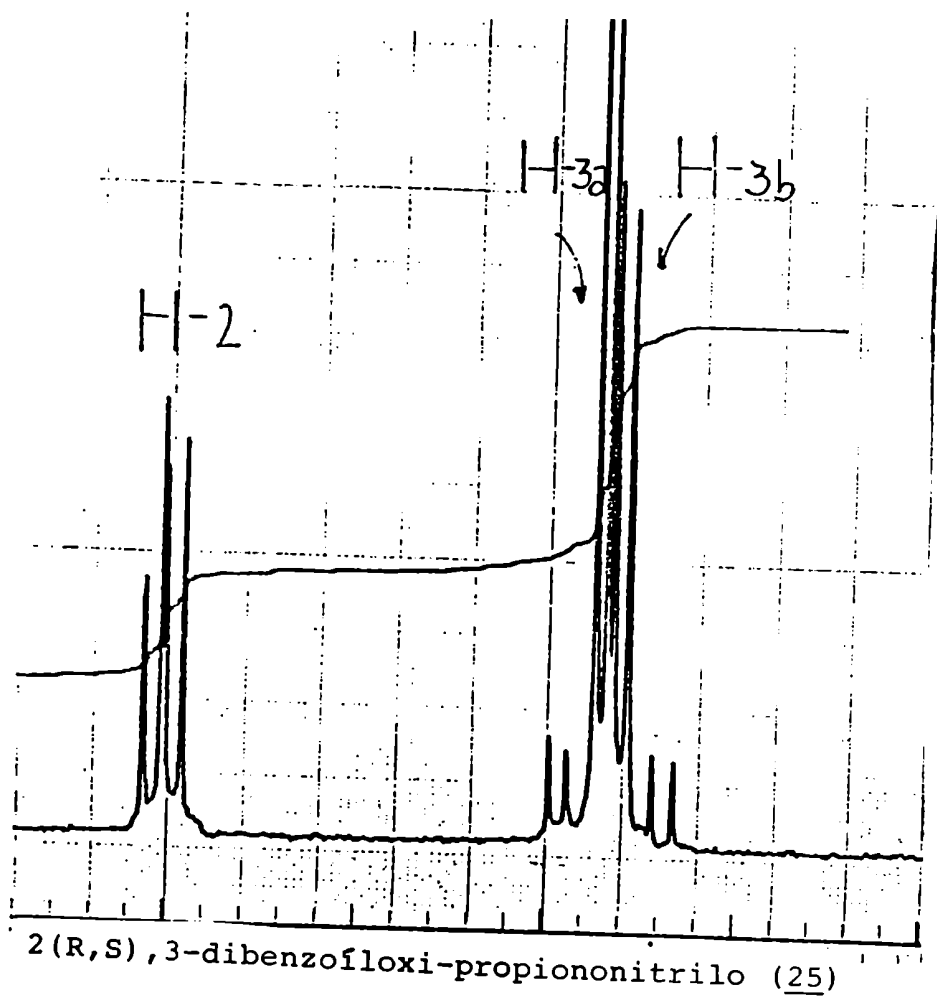


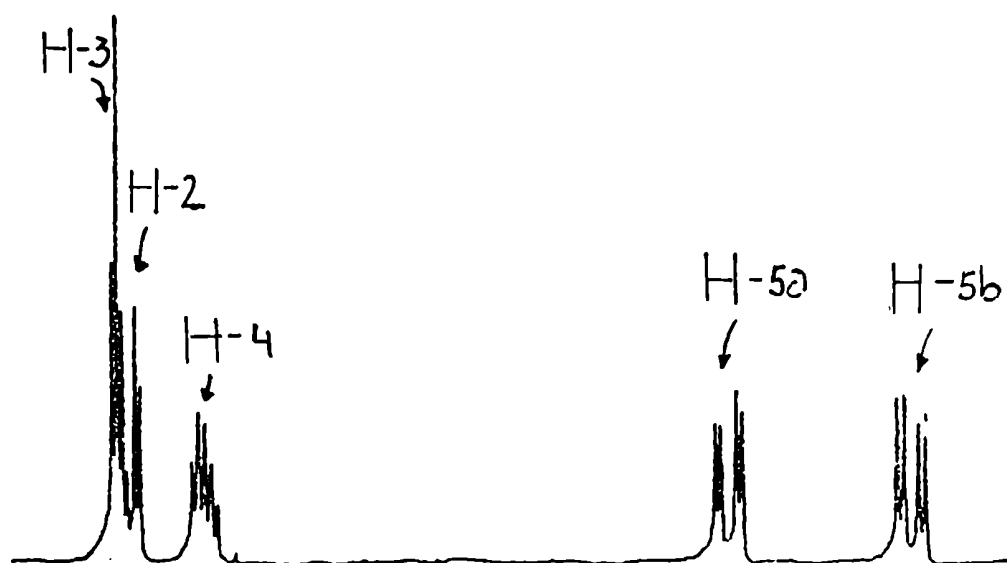


Hexa-O-benzoil-D-manitol (23)

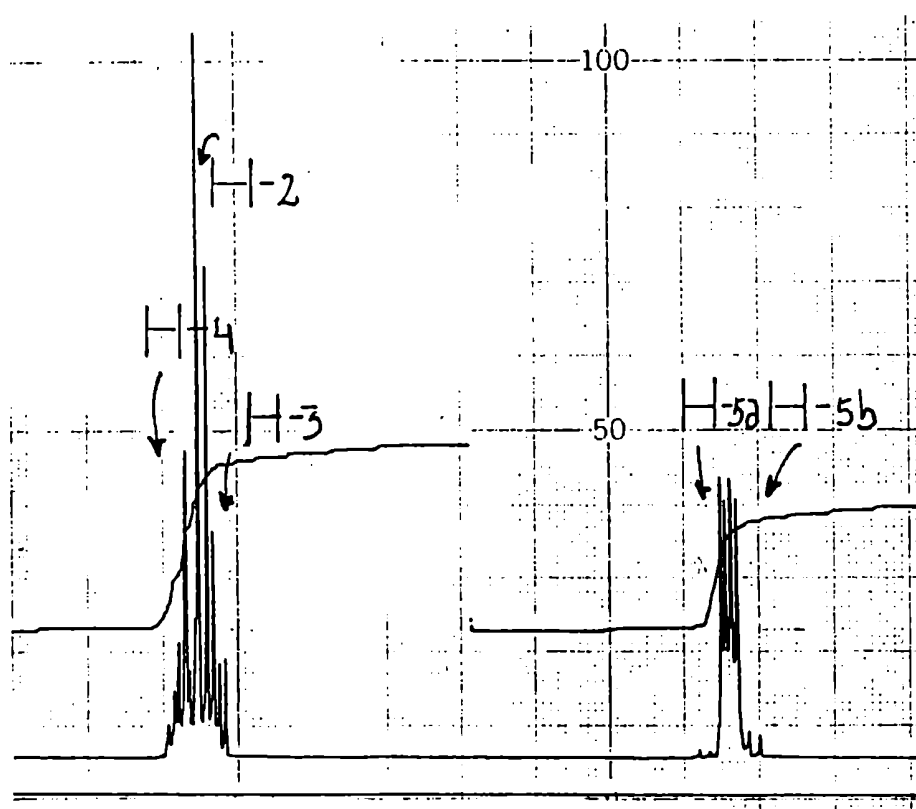


Penta-O-benzoil-6-desoxy-L-manitol (24)

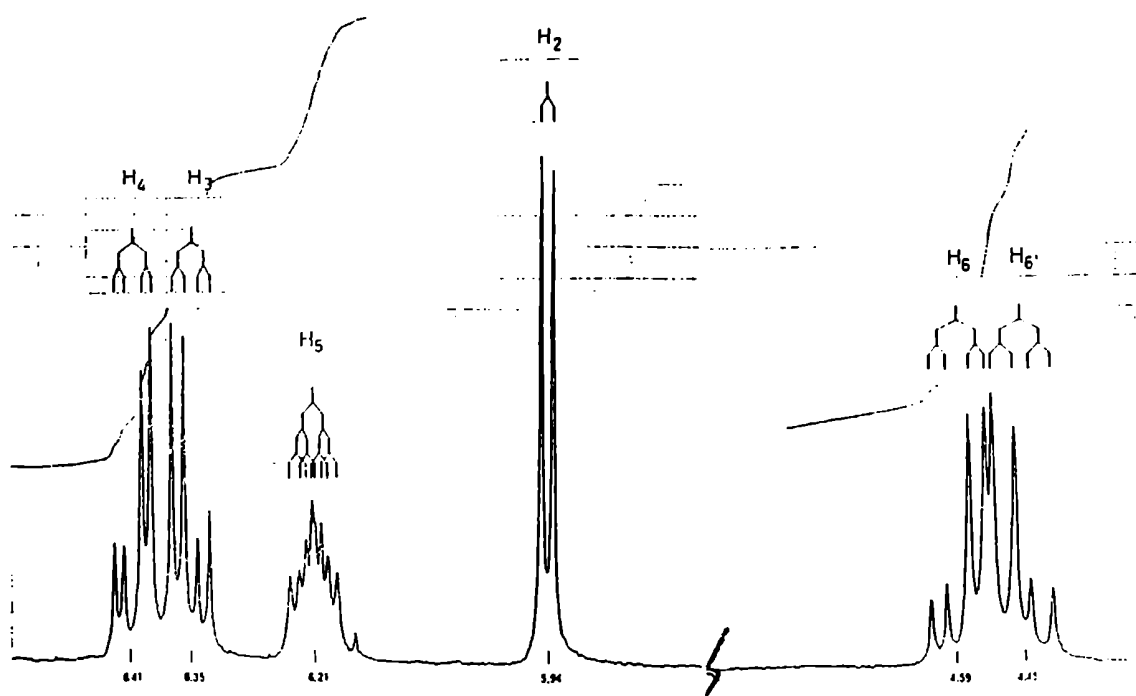
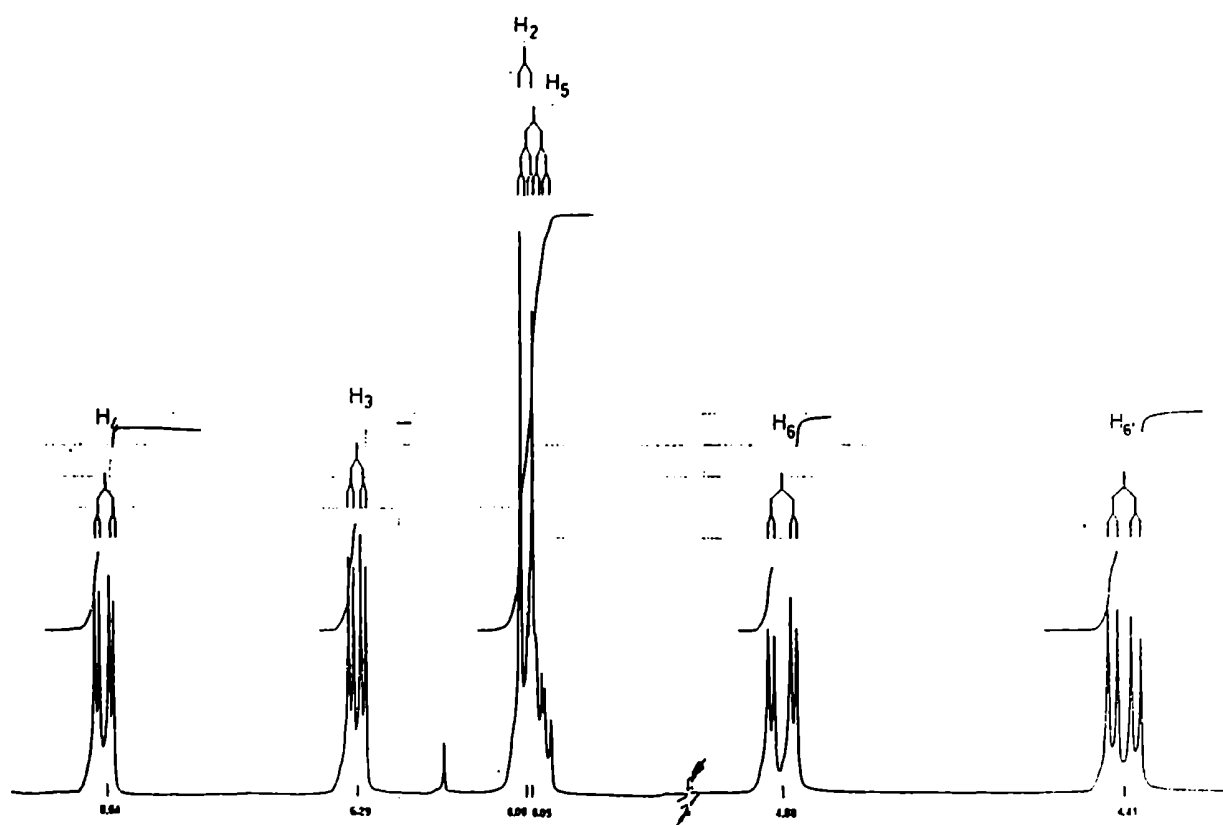


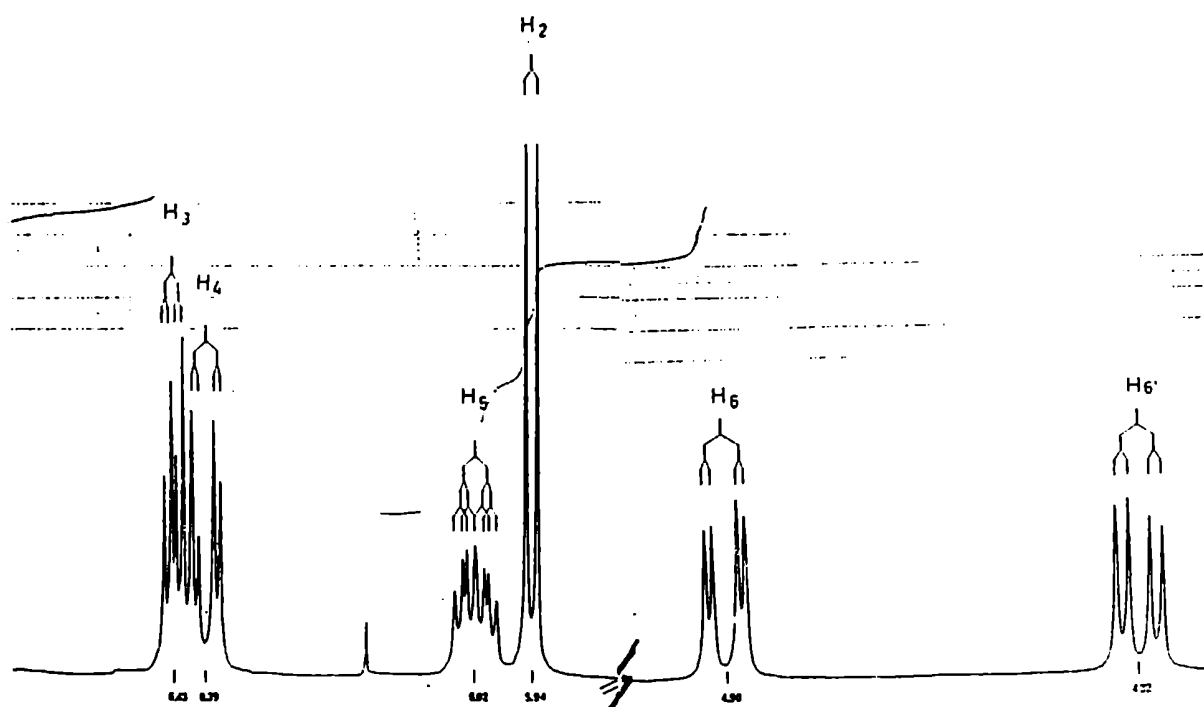


Tetra-O-benzoyl-D-ribonitrilo (27)

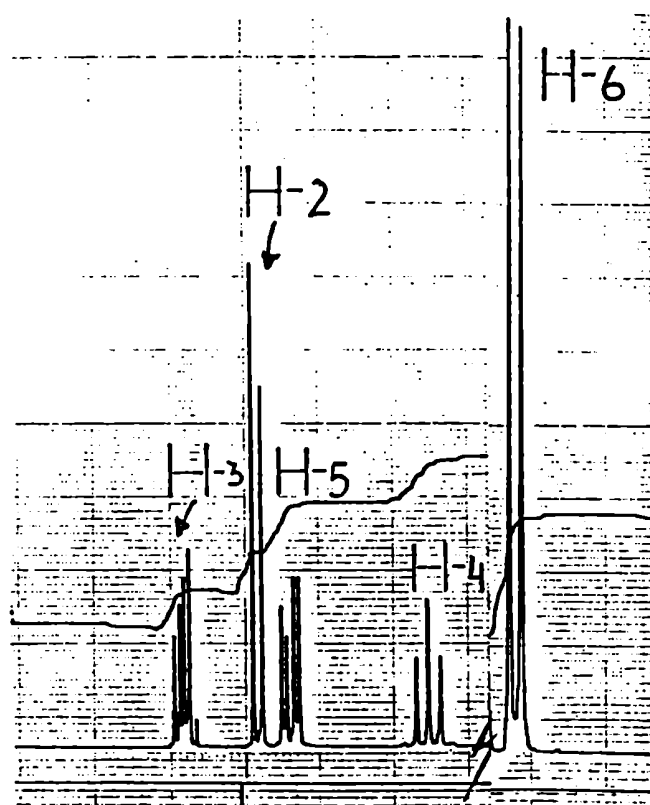


Tetra-O-benzoyl-D-xilonitrilo (28)

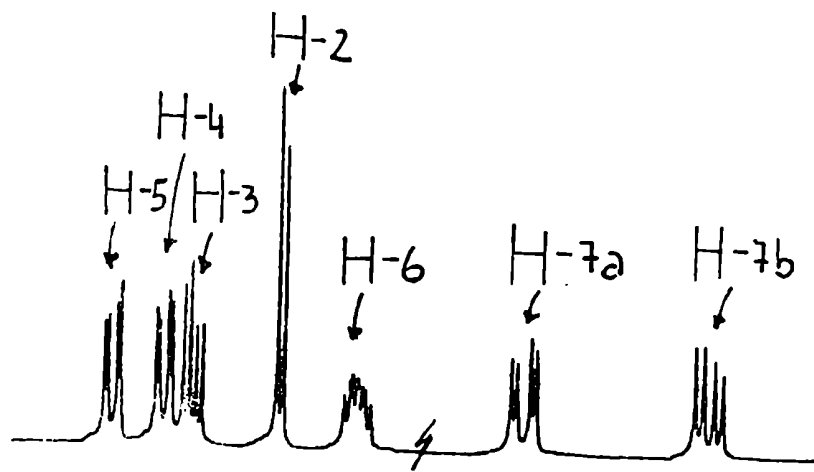
Penta-O-benzoyl-D-galactononitrilo (29)Penta-O-benzoyl-D-glucononitrilo (30)



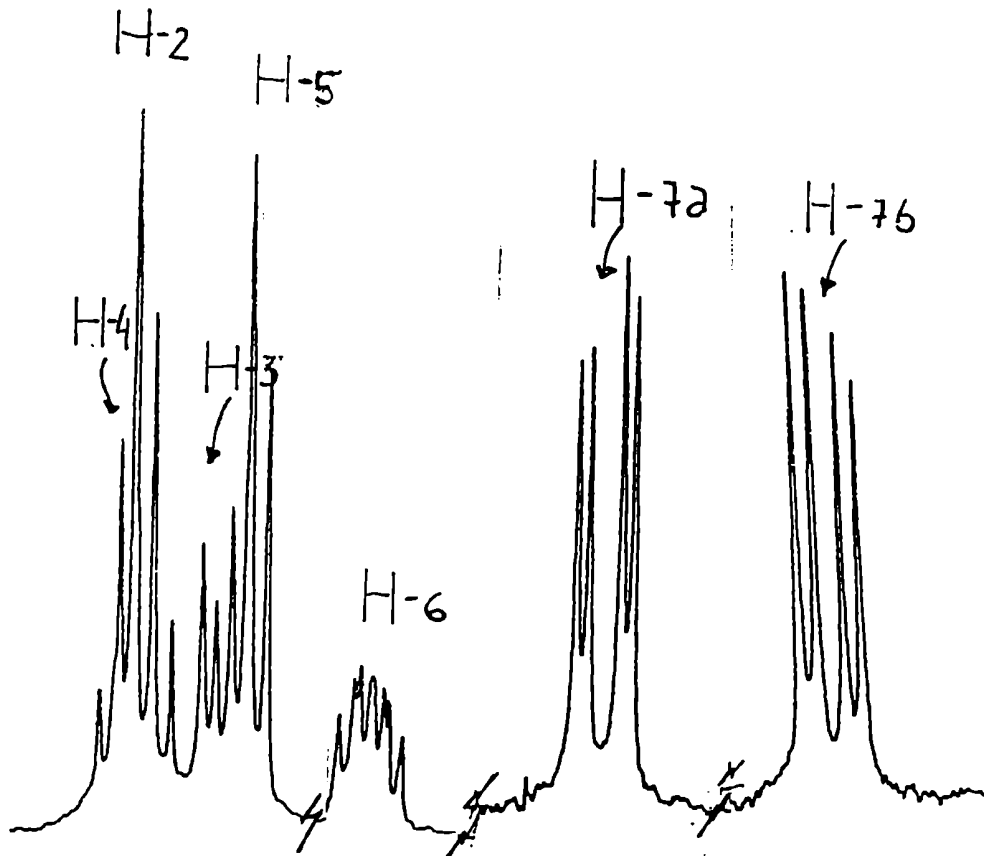
Penta-O-benzoil-D-manononitrilo (31)



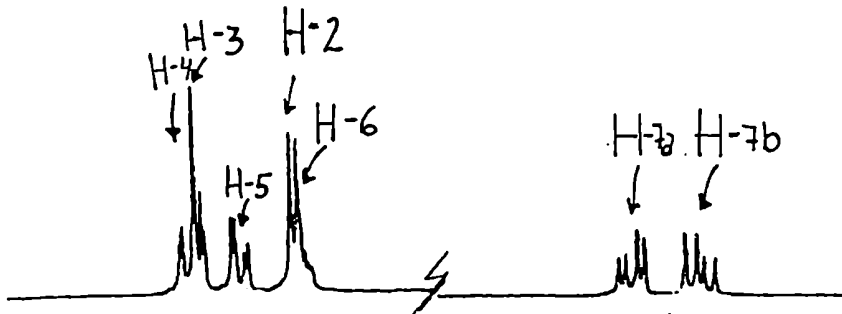
Tetra-O-benzoil-6-desoxi-L-manononitrilo (32)



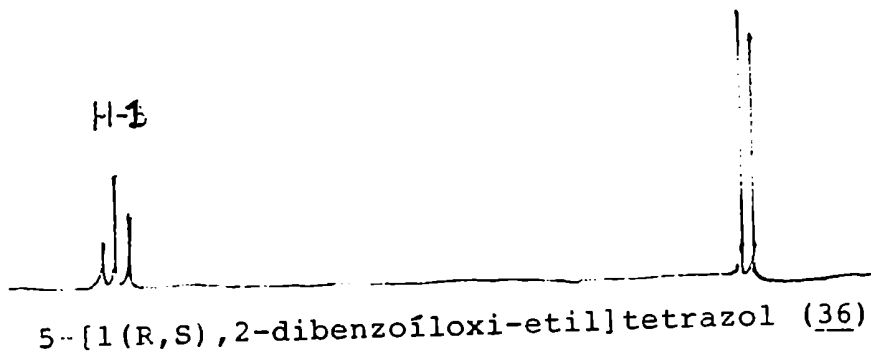
Hexa-O-benzoil-D-*glicero*-D-*galacto*-heptononitrilo (33)



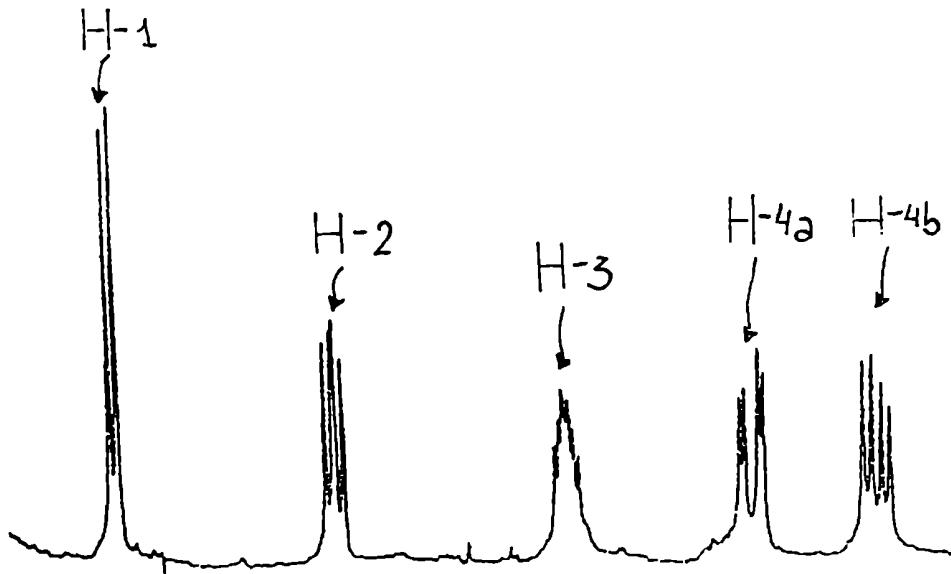
Hexa-O-benzoil-D-*glicero*-D-*gluco*-heptononitrilo (34)



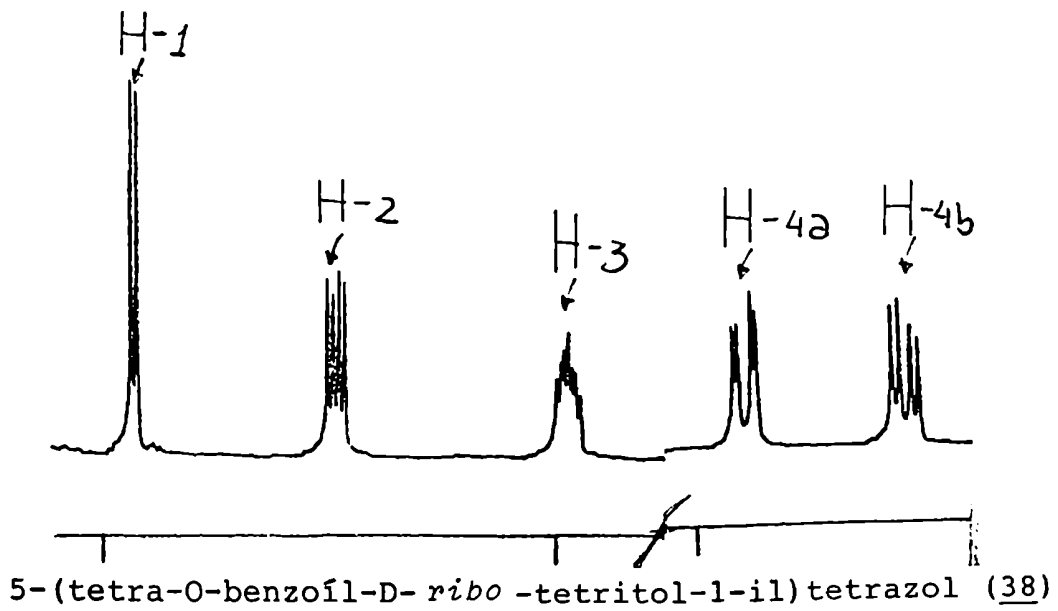
Hexa-O-benzoil-D-*glicero*-L-*mano*-heptononitrilo (35)

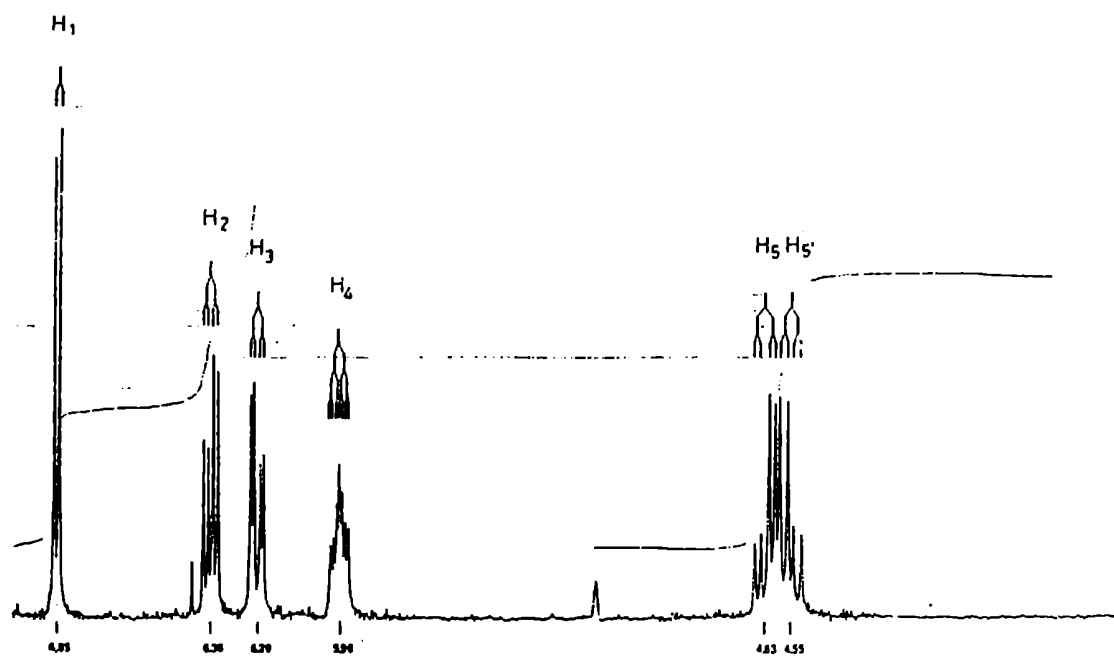


A-36

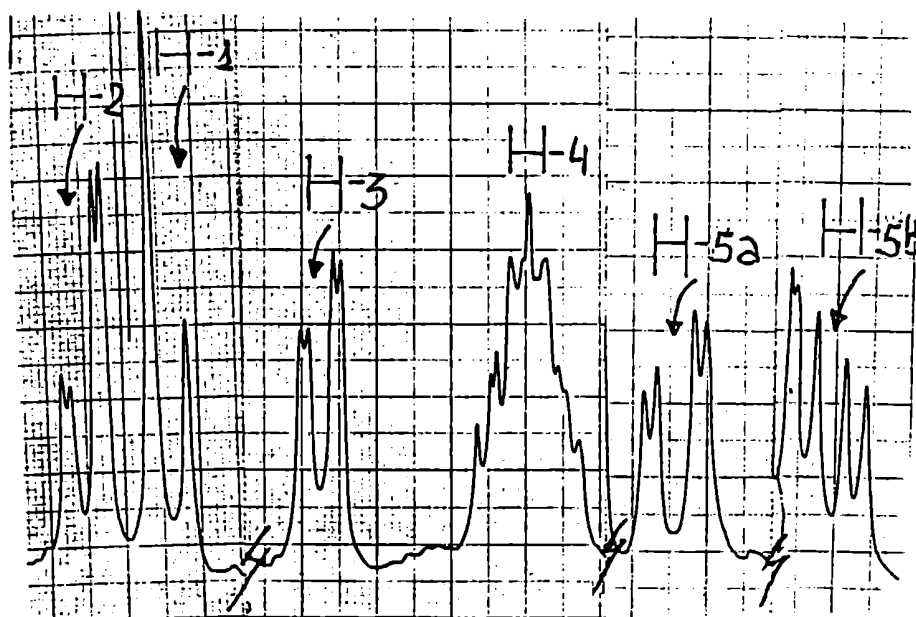


A-37

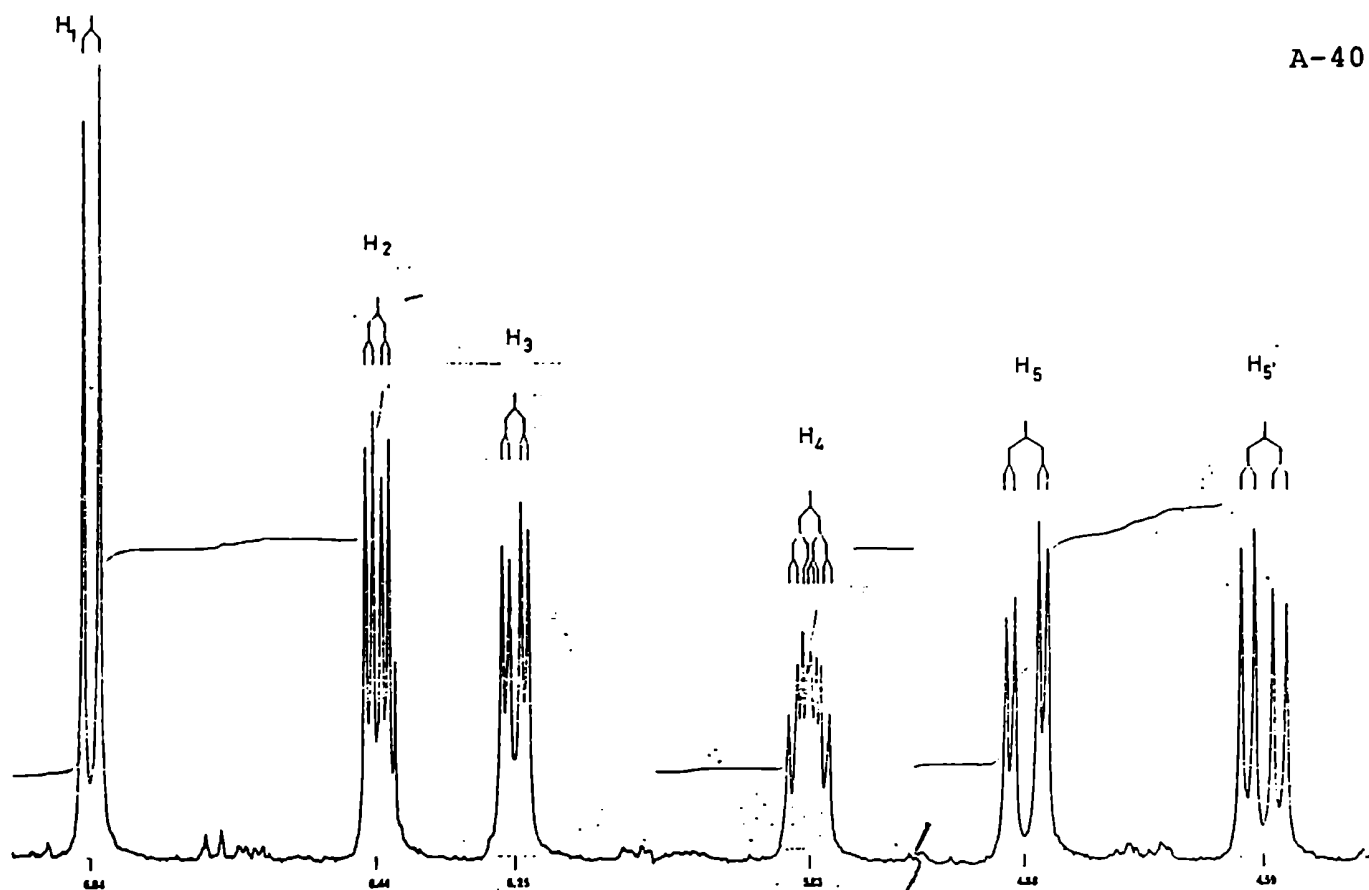




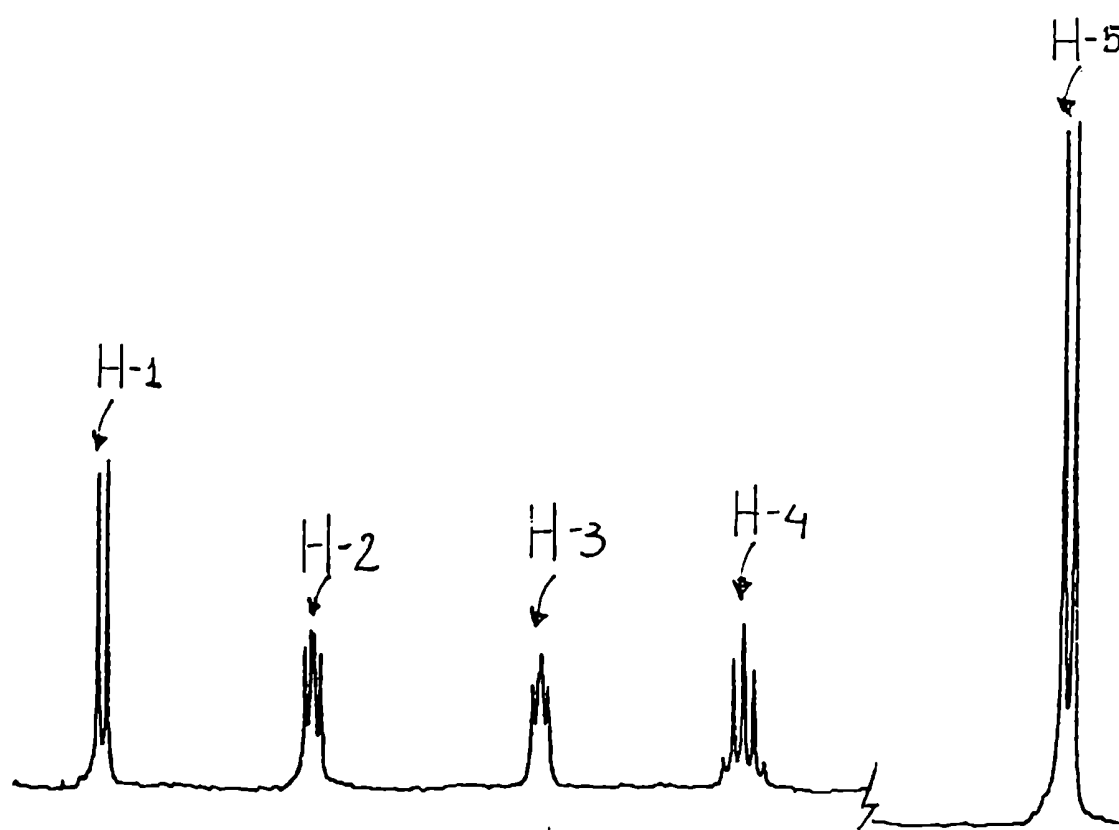
5-(penta-O-benzoyl-D-*galacto*-pentitol-1-yl)tetrazol (39)



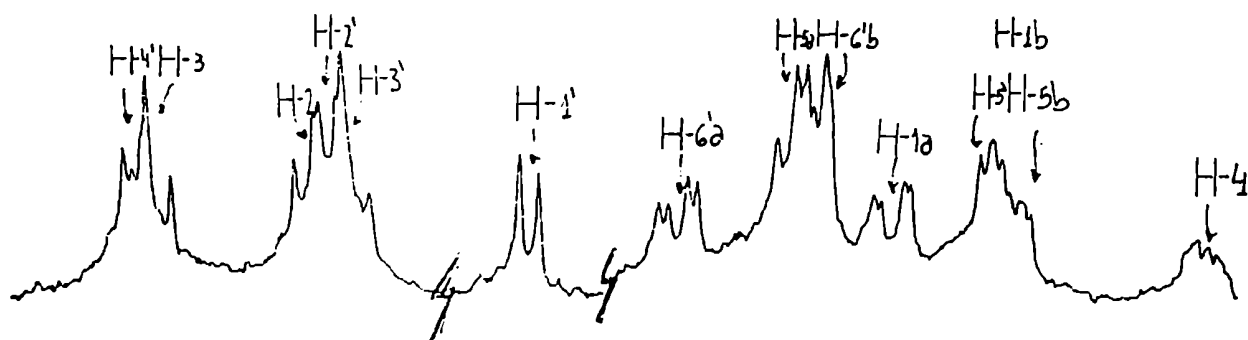
5-(penta-O-benzoyl-D-*gluco*-pentitol-1-yl)tetrazol (40)



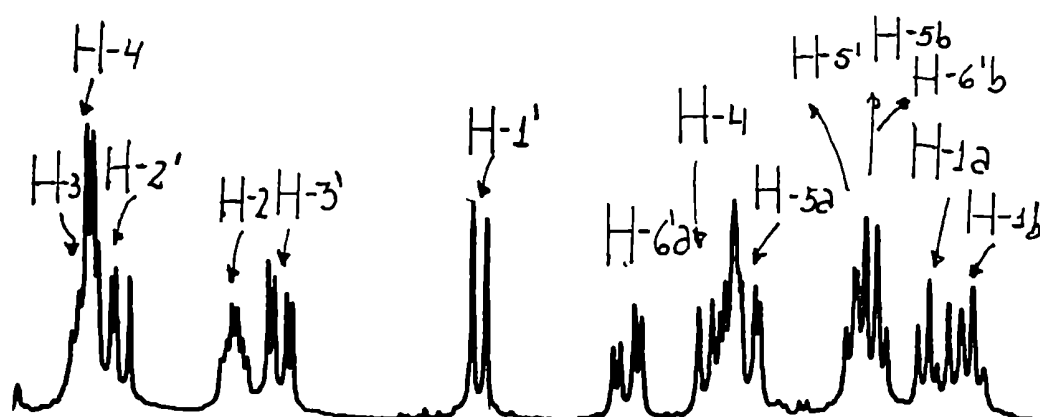
5-(penta-O-benzoyl-D-*mano*-pentitol-1-yl)tetrazol



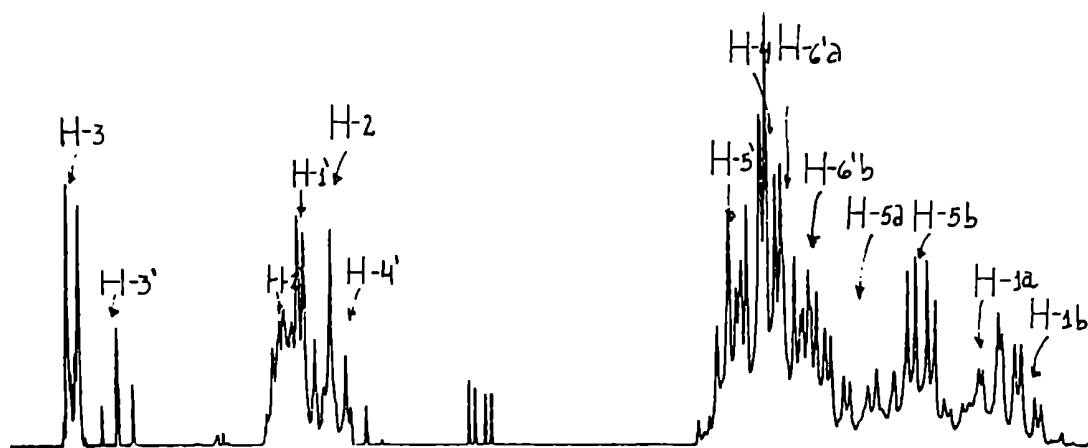
5-(1,2,3,4-tetrabenzofloxi-L-*mano*-pent-1-yl)tetrazol (42)



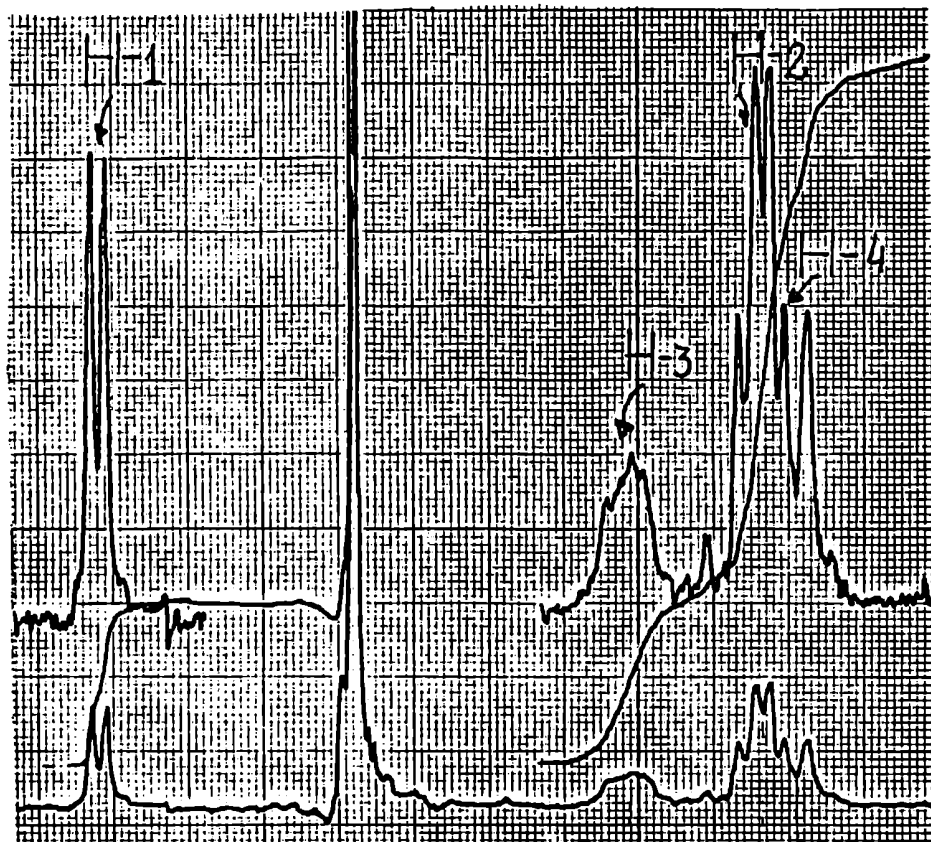
Octa-O-benzoyl-3-O-β-D-glucopyranosil-D-arabinitol (46)



Octa-O-benzoyl-3-O-β-D-galactopyranosil-D-arabinitol (47)

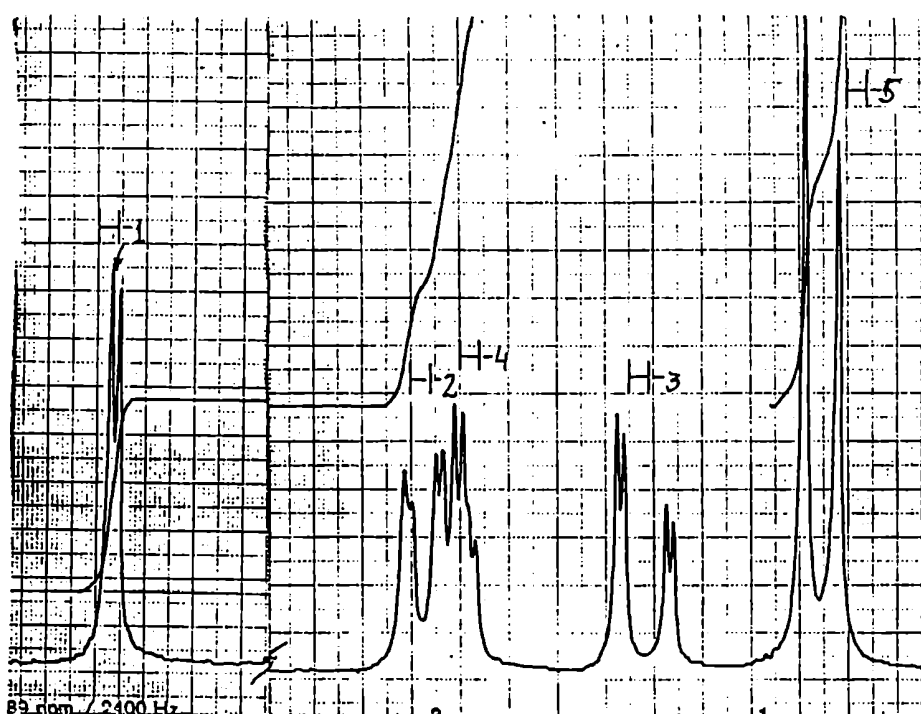


Octa-O-benzoyl-3-O-α-D-glucopyranosil-D-arabinitol (48)



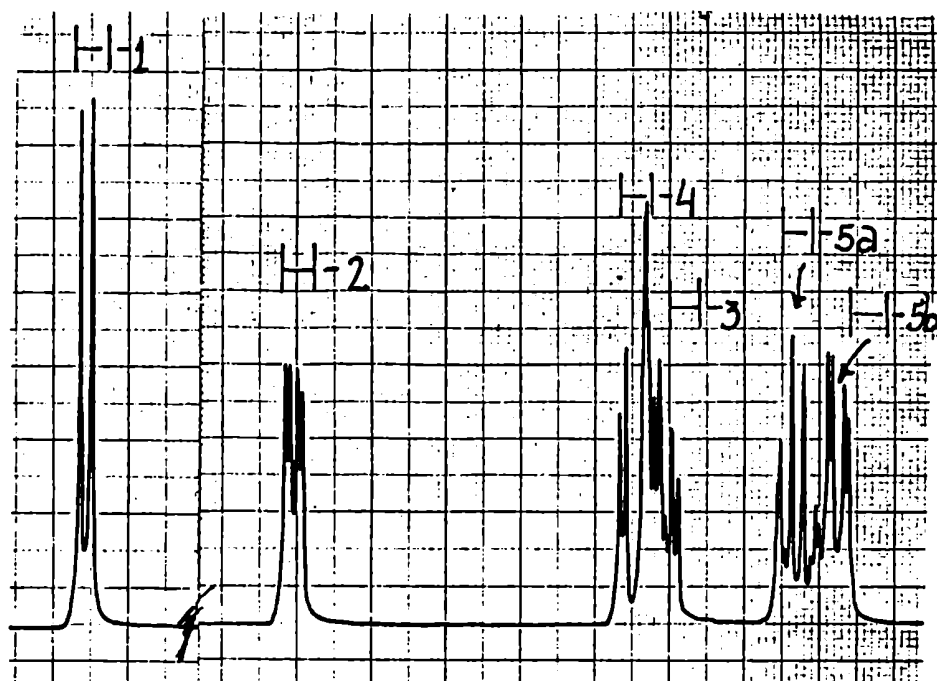
A-45

5-(D-ribo-tetritol-1-yl)tetrazol (50)

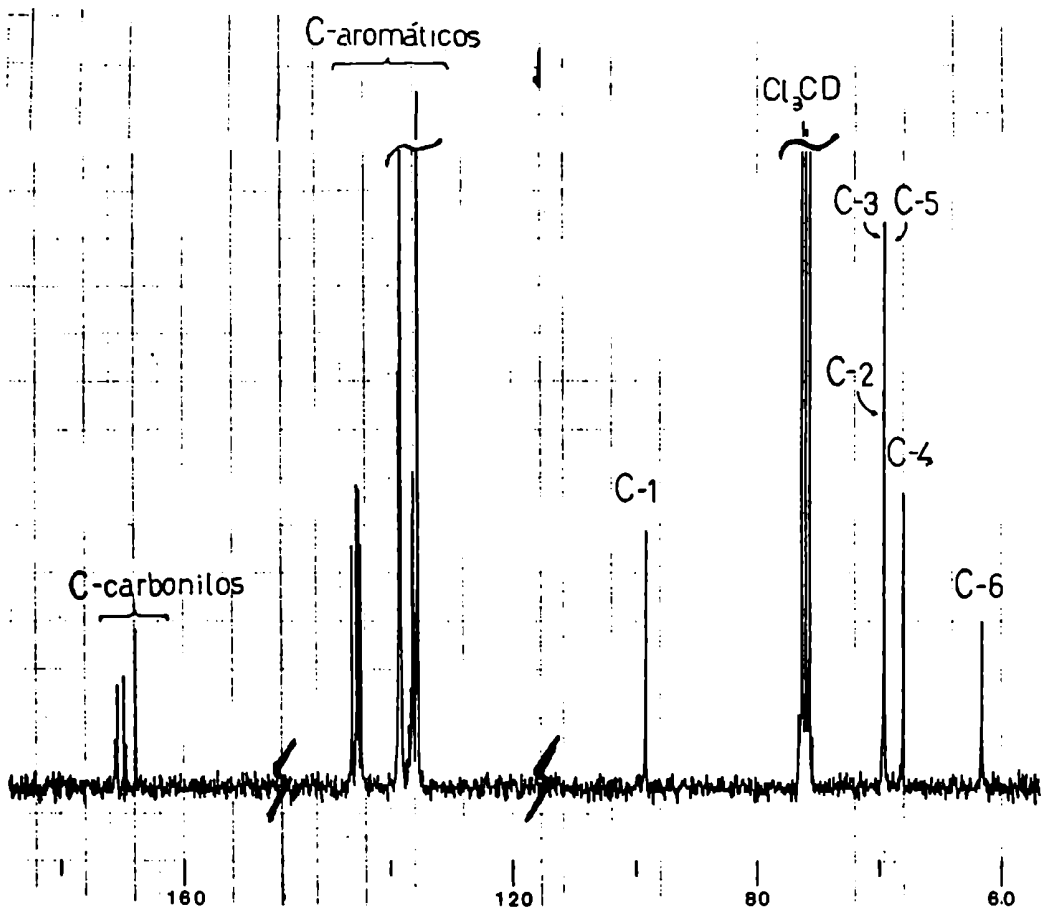


A-46

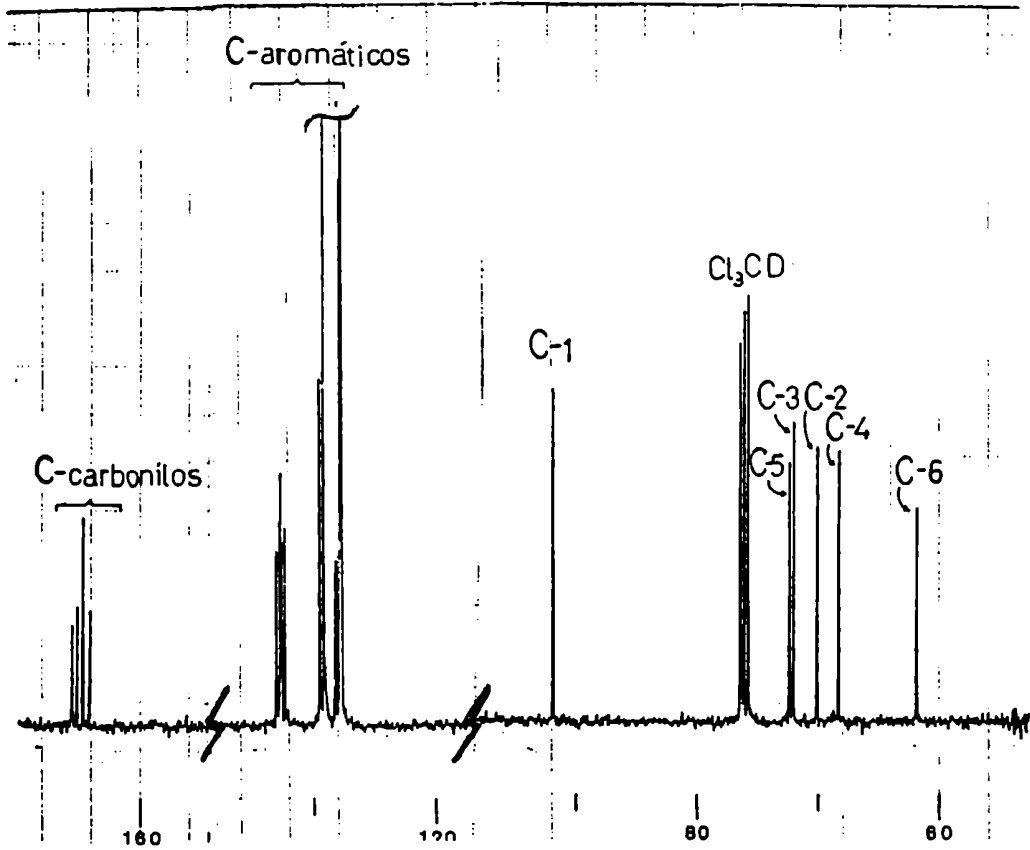
5-(D-galacto-pentitol-1-yl)tetrazol (51)



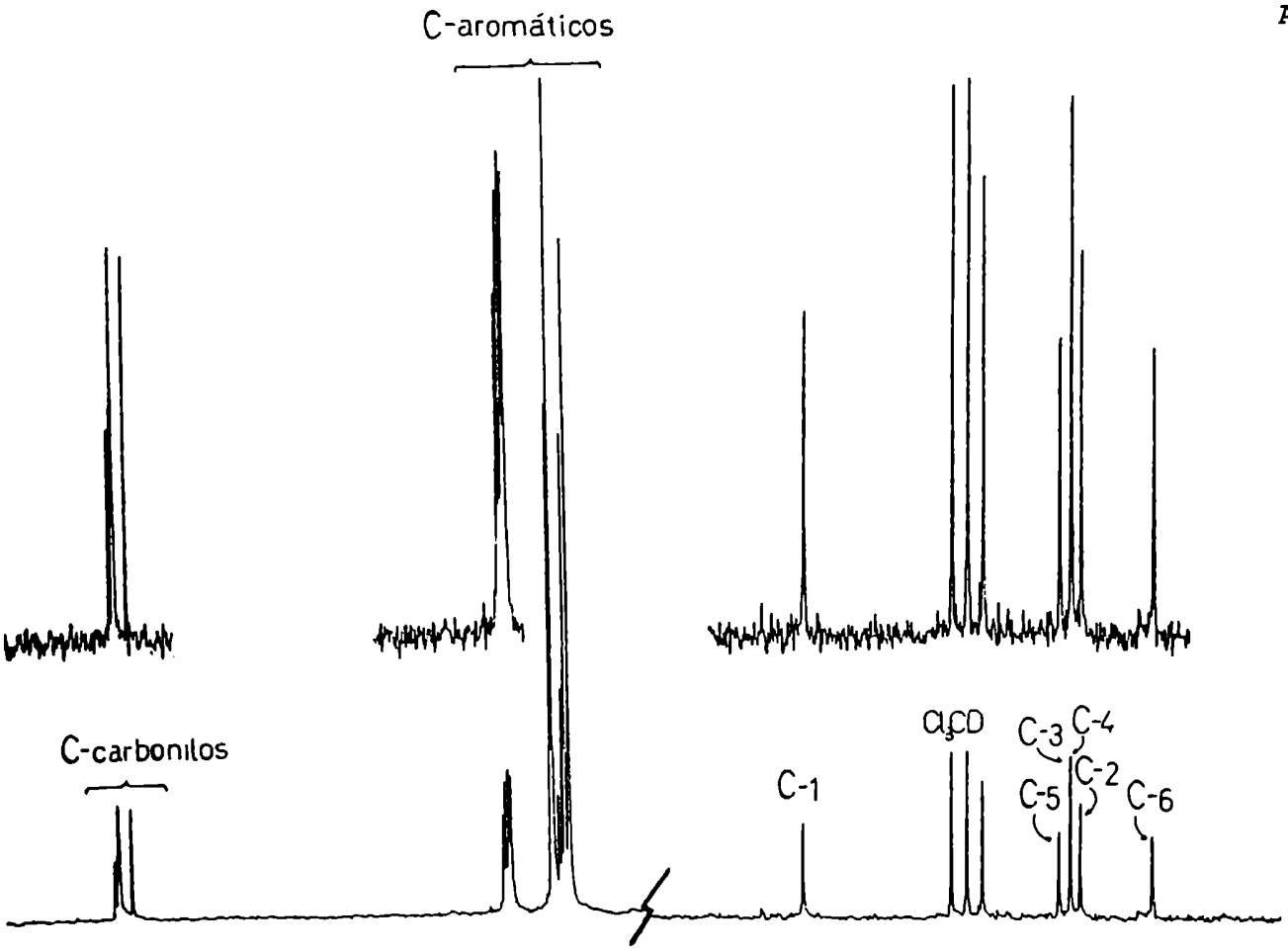
5-(D-*gluco* -pentitol-1-il)tetrazol (52)



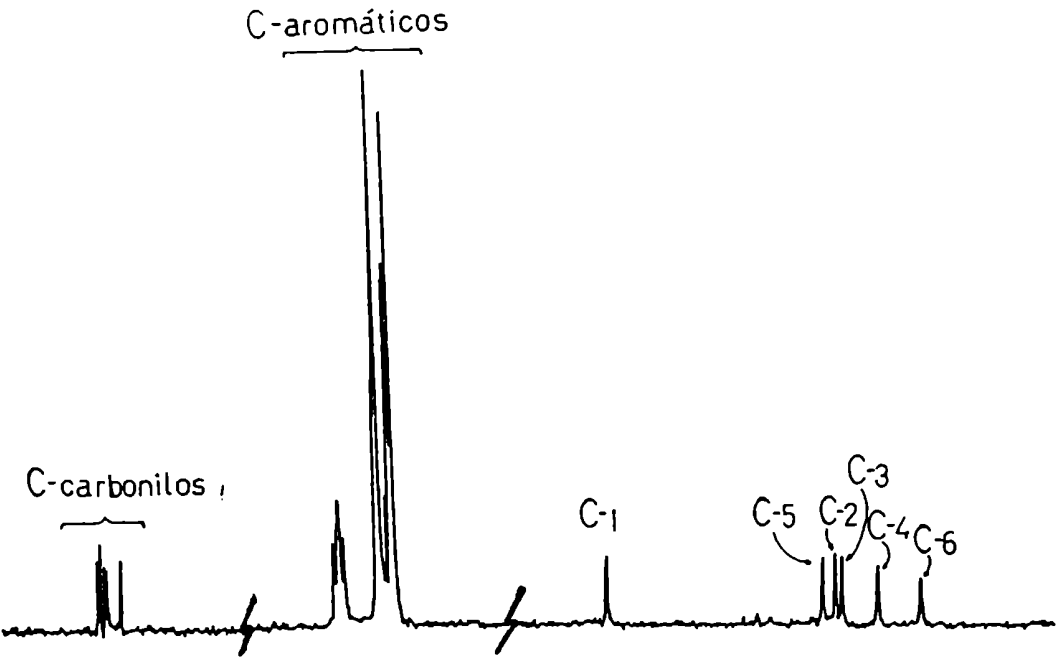
Penta-O-benzoyl- α -D-glucopiranos (1)



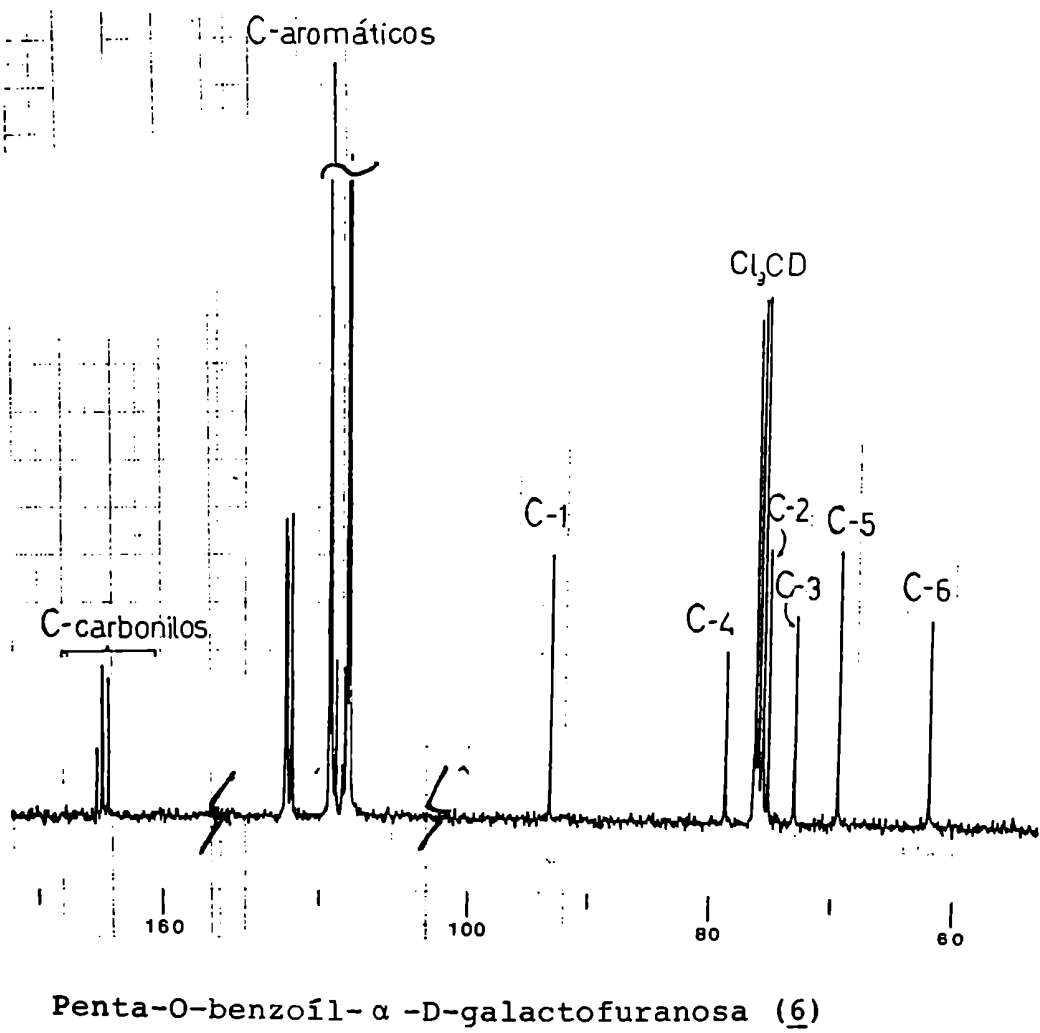
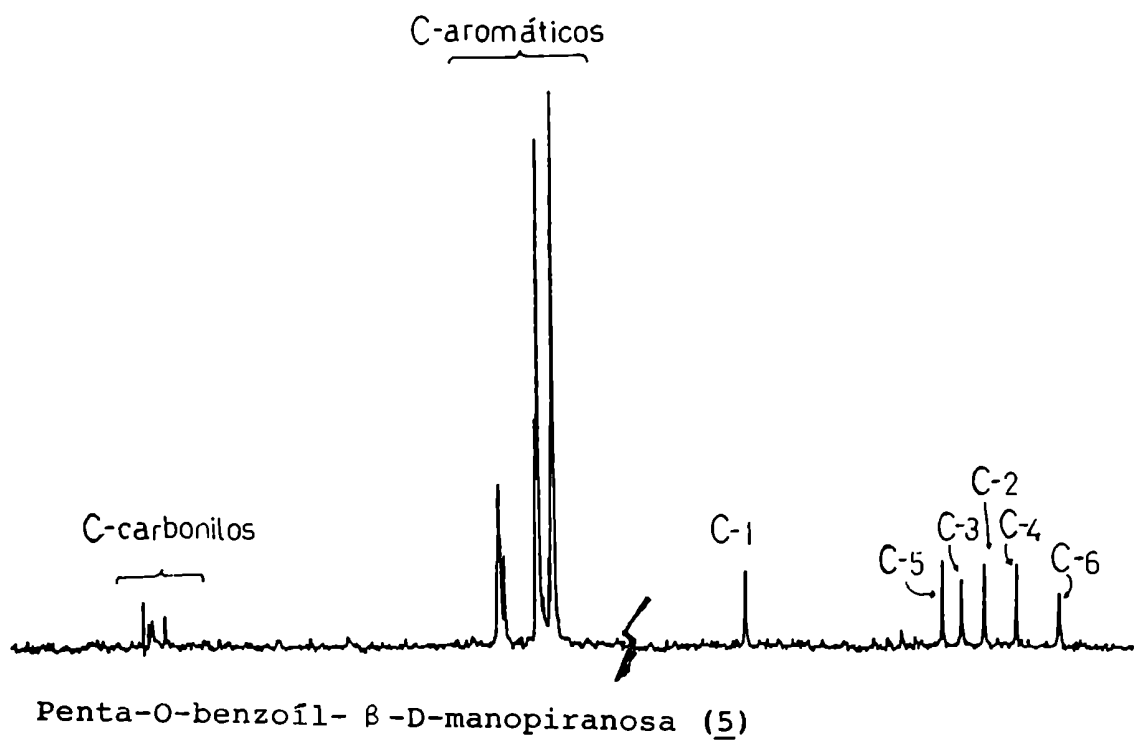
Penta-O-benzoyl- β -D-glucopiranos (2)

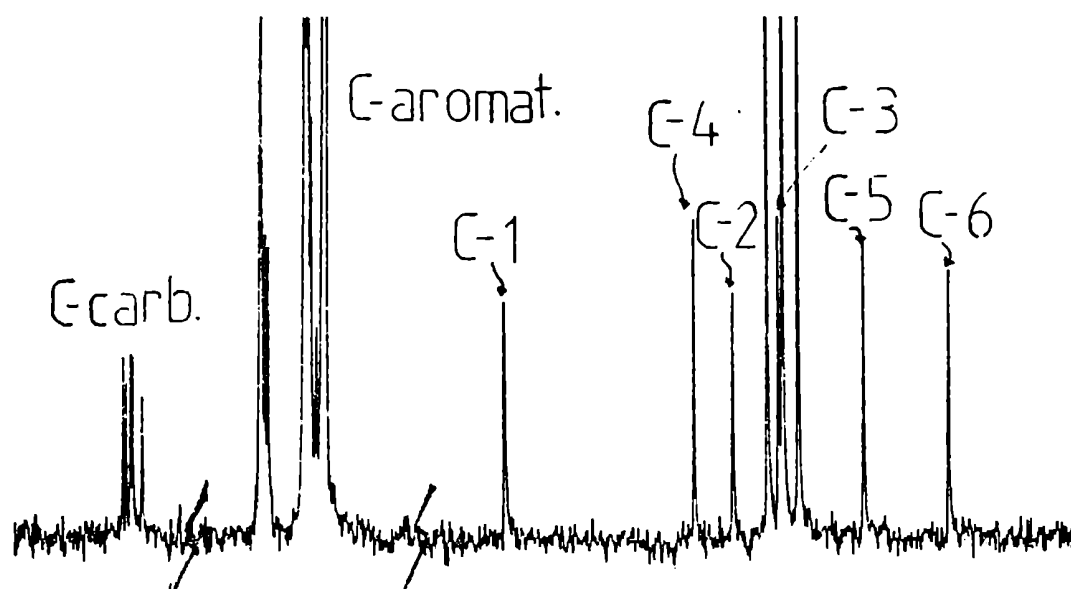


Penta-O-benzoyl-α-D-galactopiranososa (3)

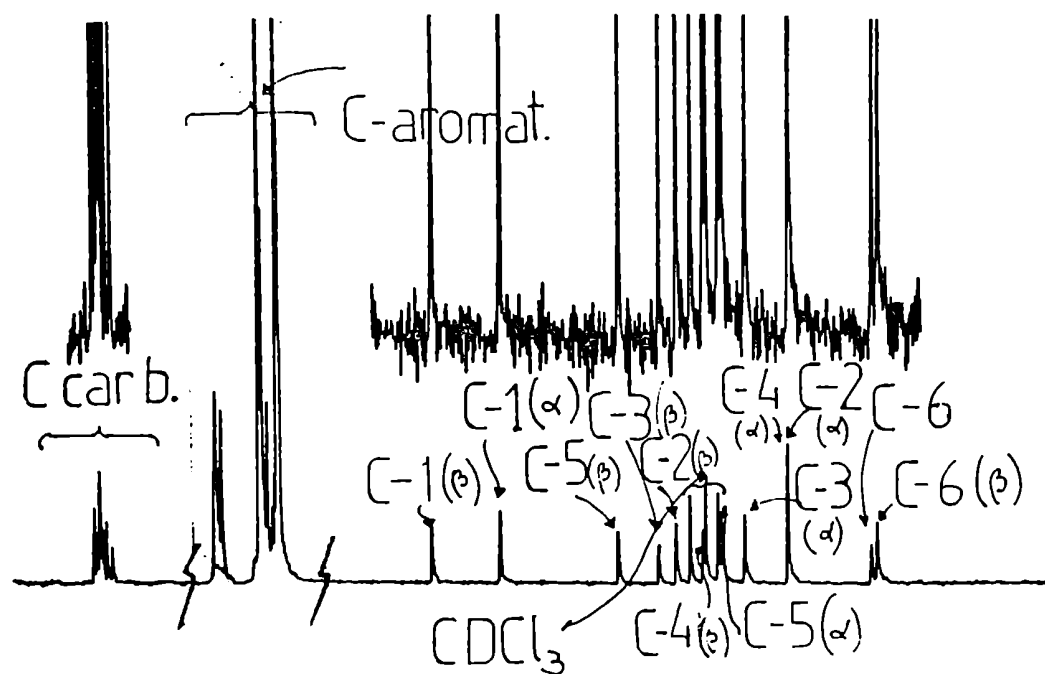


Penta-O-benzoyl-α-D-manospirosane (4)

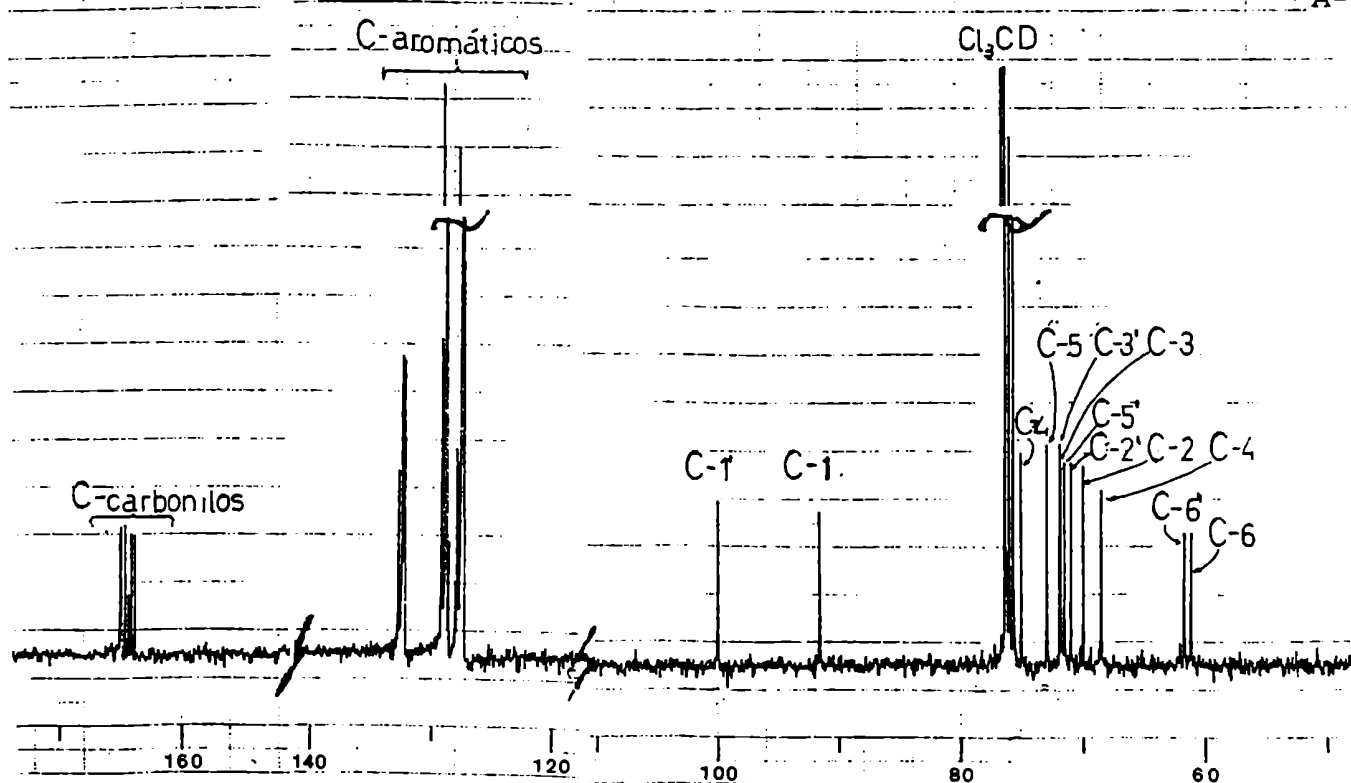




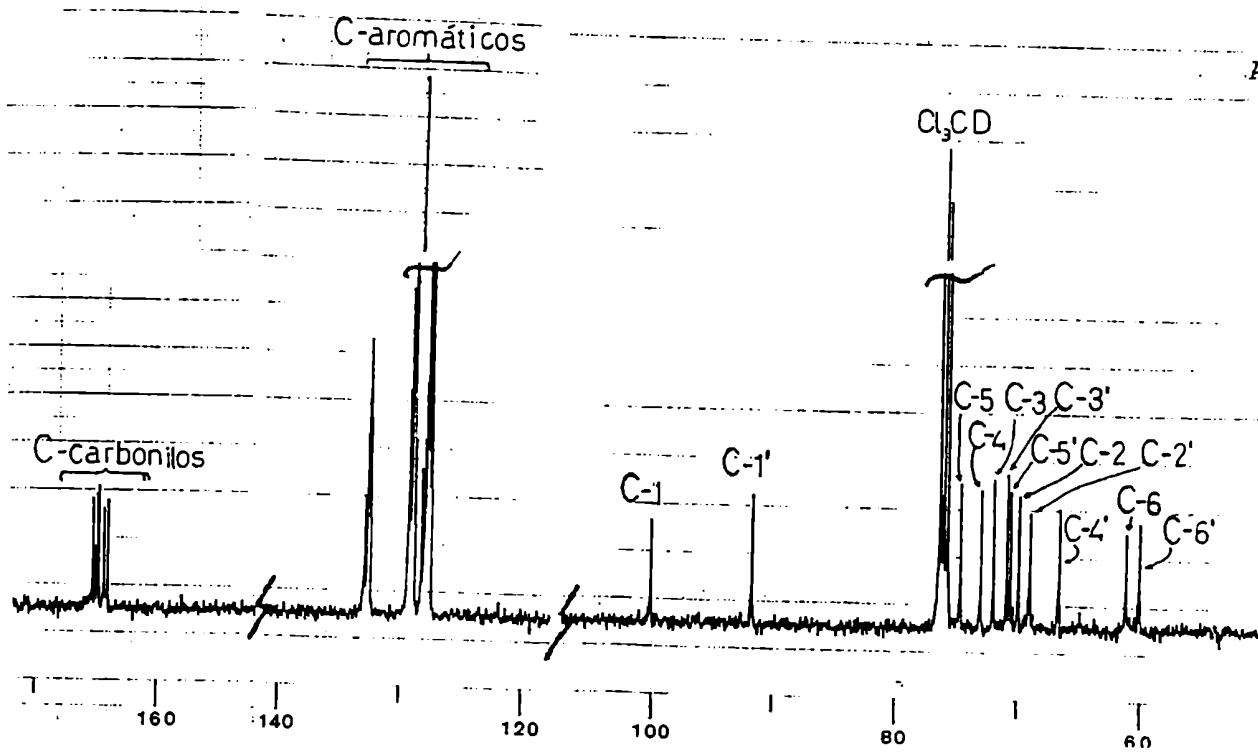
Penta-O-benzoyl- β -D-galactofuranosa (7)



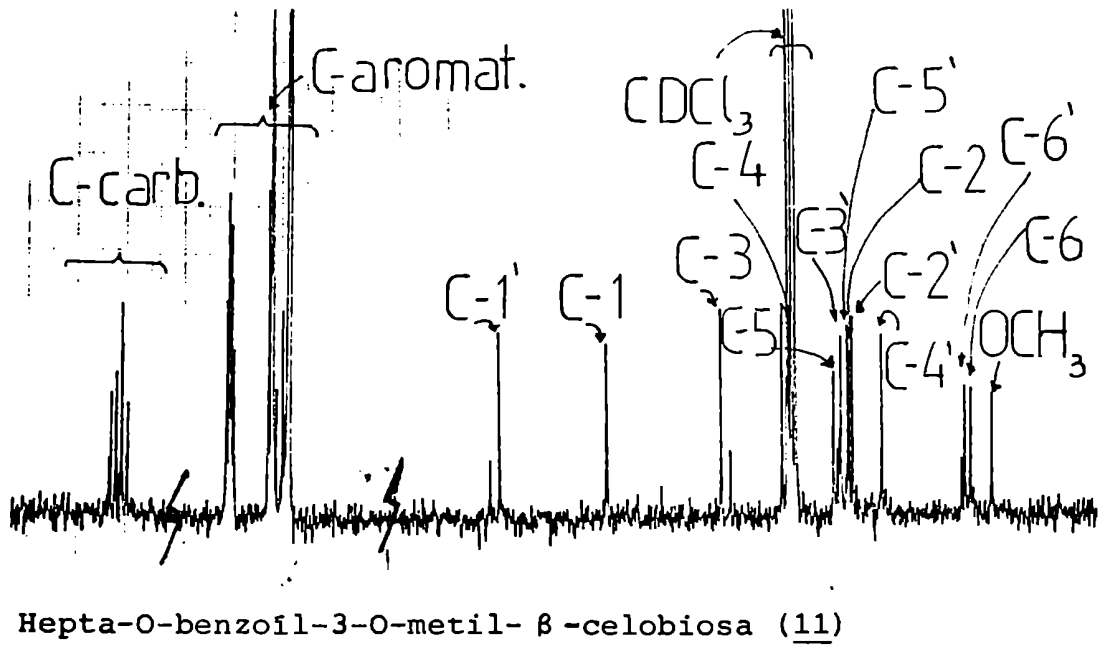
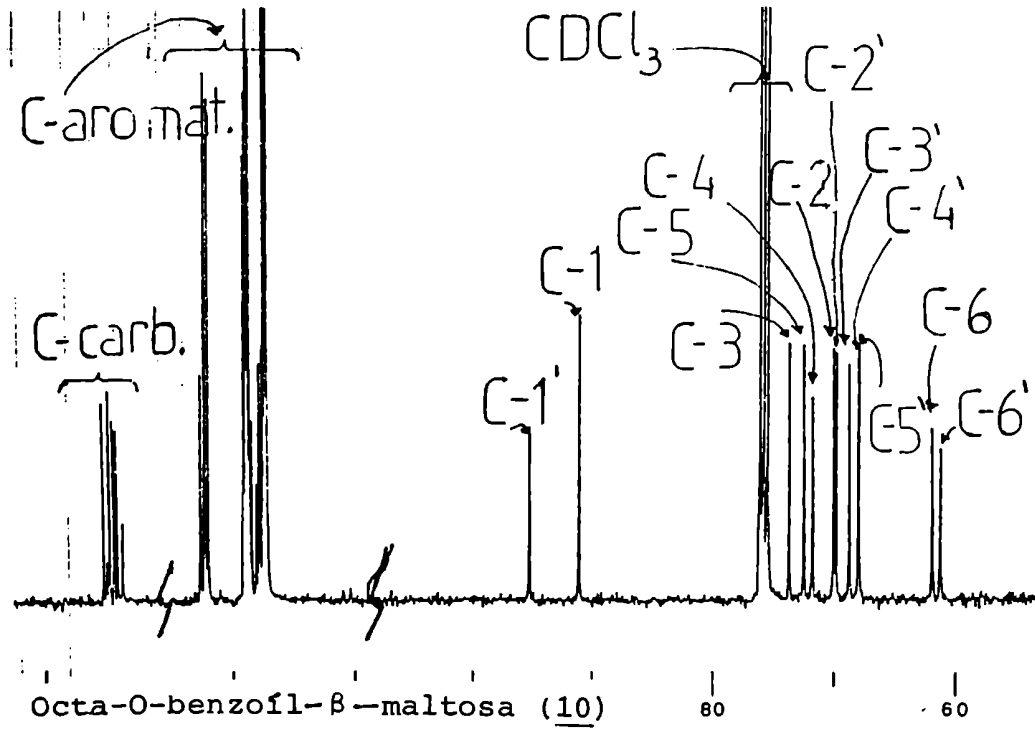
Mezcla de penta-O-benzoyl- α -D-galactofuranosa (6) y
penta-O-benzoyl- β -D-galactofuranosa (7)

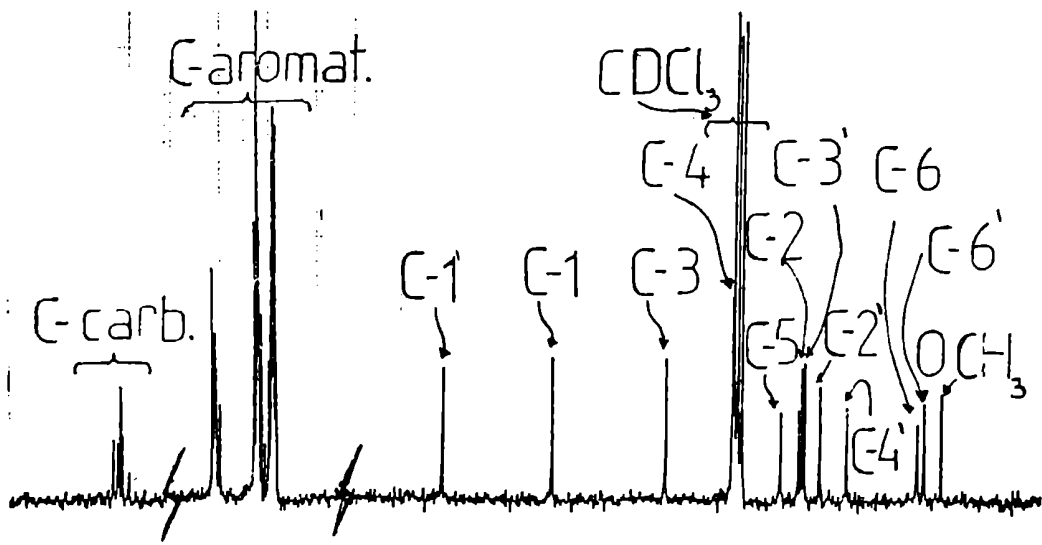


Octa-O-benzoyl-β-cellobiosa (8)

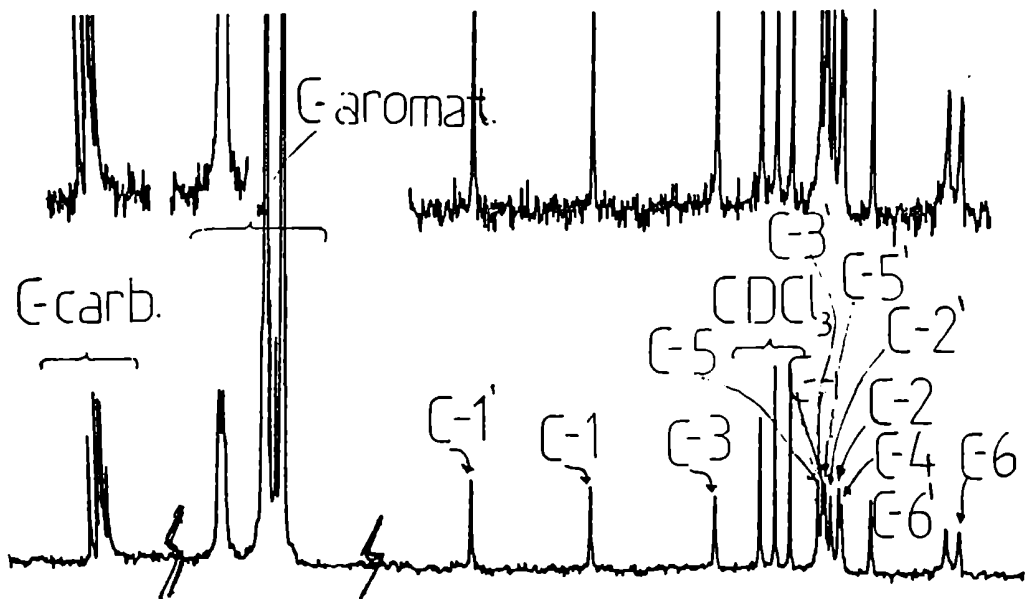


Octa-O-benzoyl-β-lactosa (9)

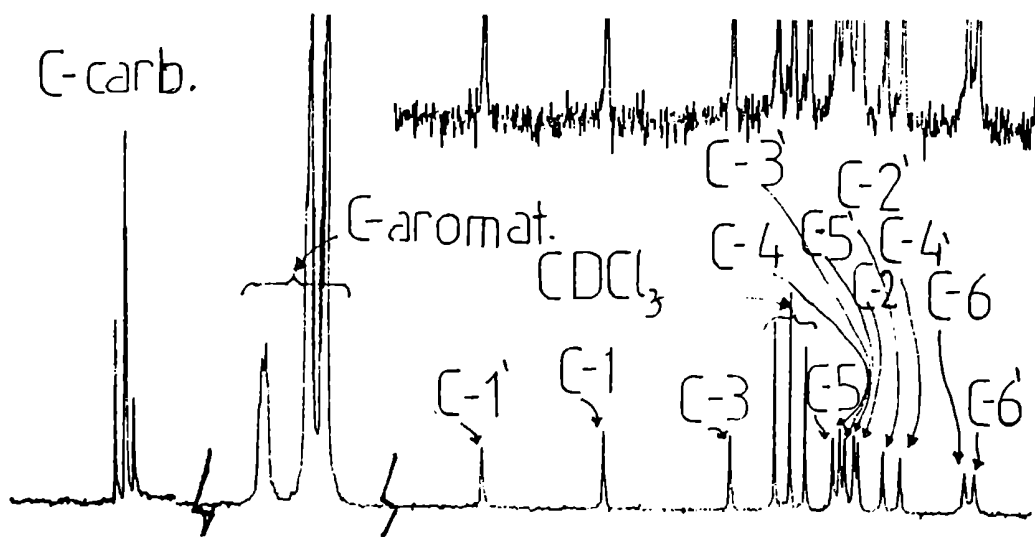




Hepta-O-benzoyl-3-O-methyl- β -lactosa (12)

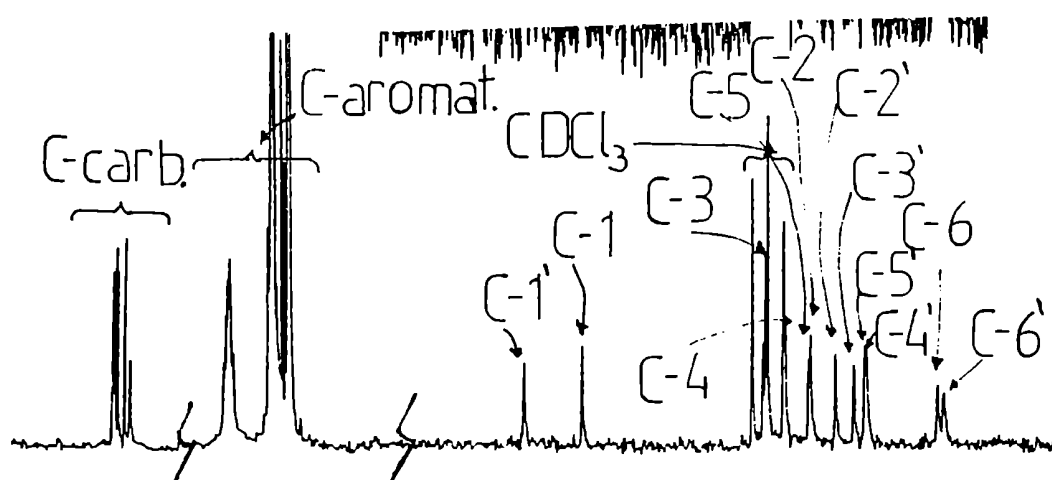


1,2,6,2',3',4',6'-hepta-O-benzoyl- β -celobiosa (53)



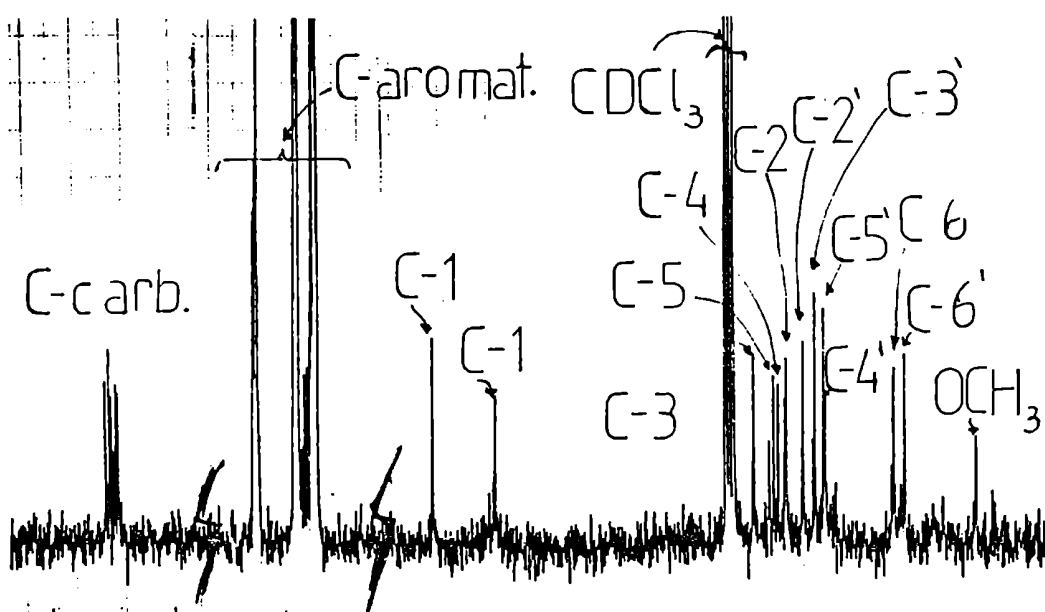
A-62

1,2,6,2',3',4',6'-hepta-O-benzoyl- β -lactosa (54)



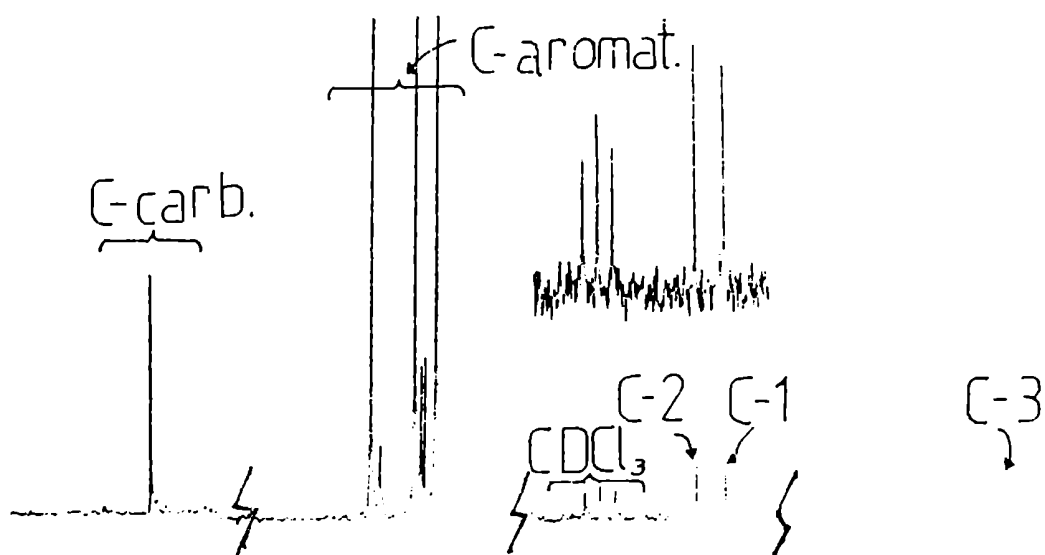
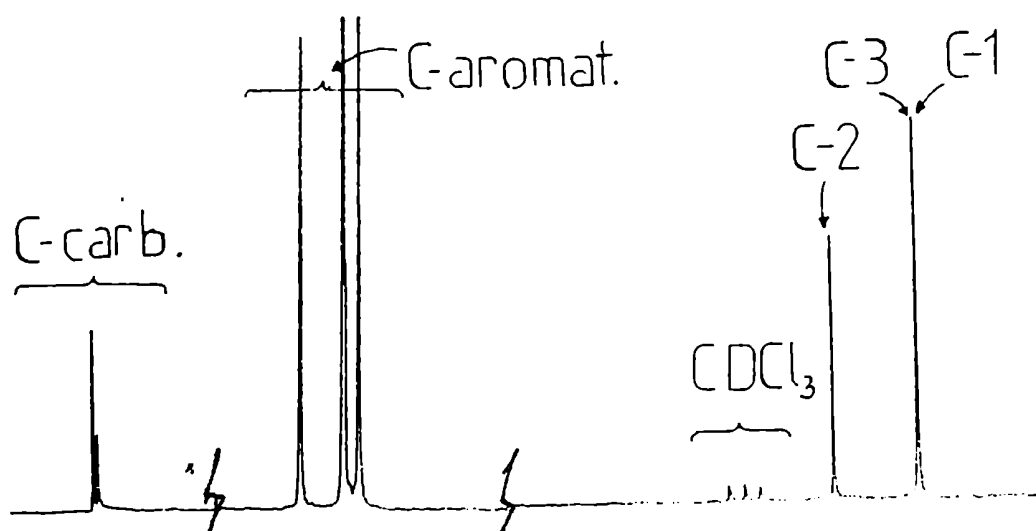
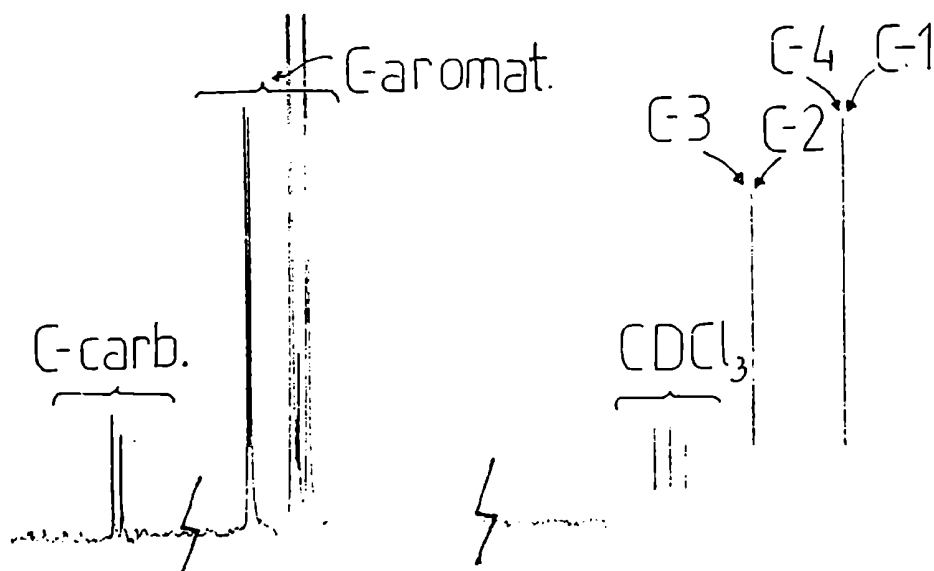
A-63

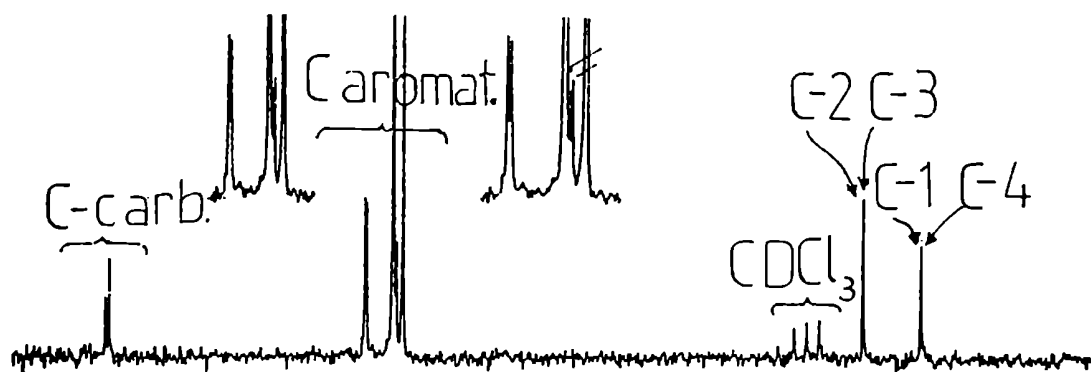
1,2,6,2',3',4',6'-hepta-O-benzoyl- β -maltosa (55)



A-64

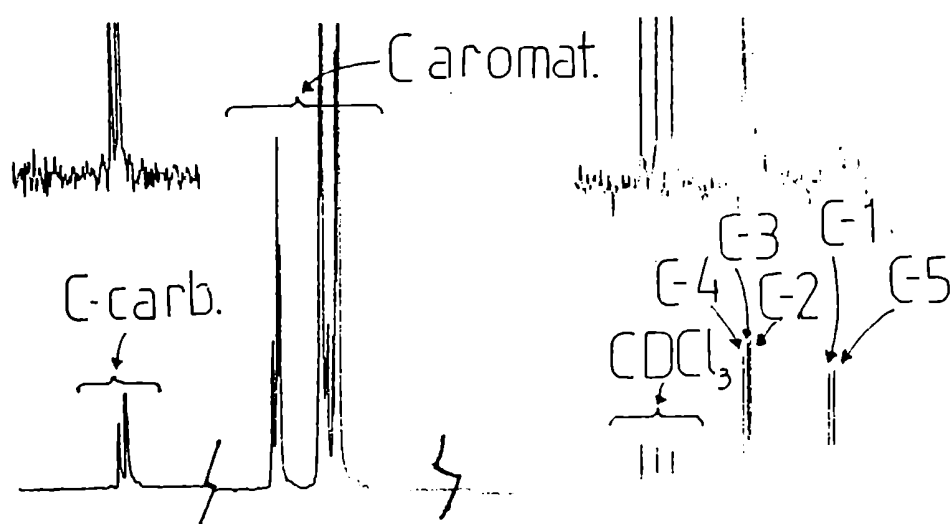
Metil hepta-O-benzoyl- β -maltosido (56)

1,2(R,S)-di-O-benzoyl-propanediol (14)Tri-O-benzoyl-glycerol (15)Tetra-O-benzoyl-D-eritritol (16)



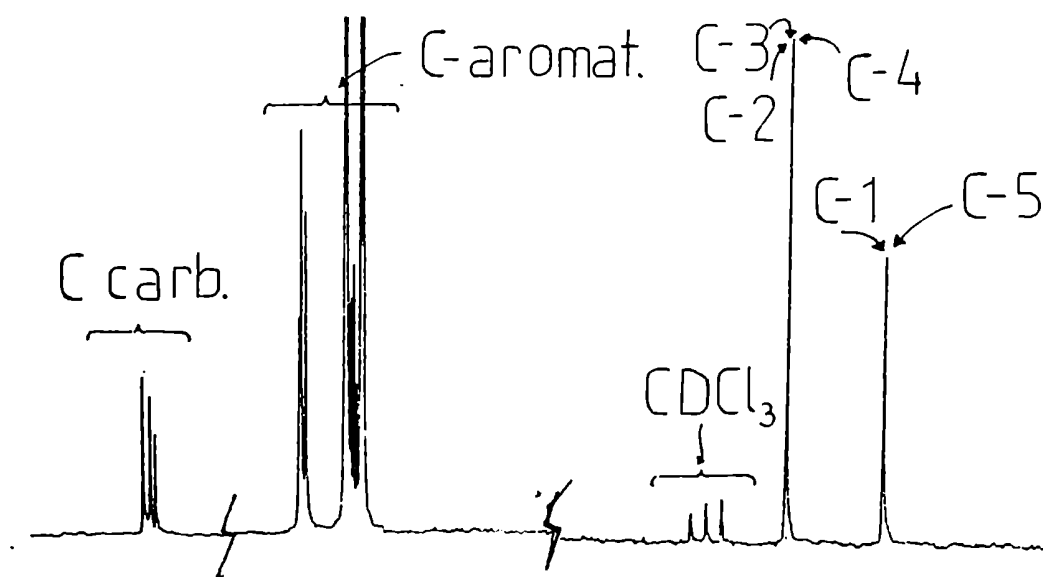
A-68

Tetra-O-benzoil-D,L-treitol (17)



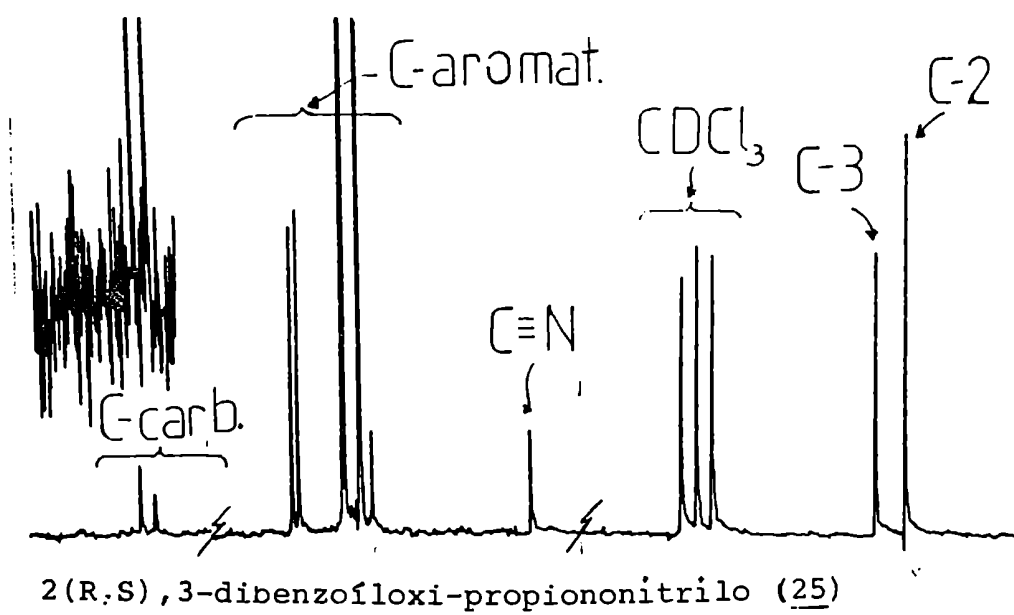
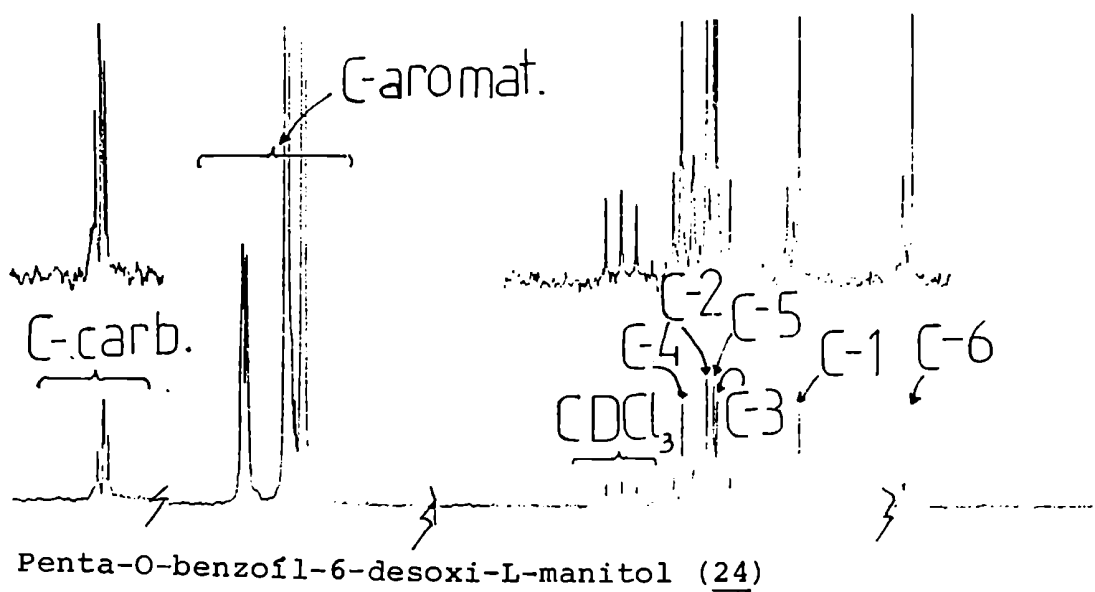
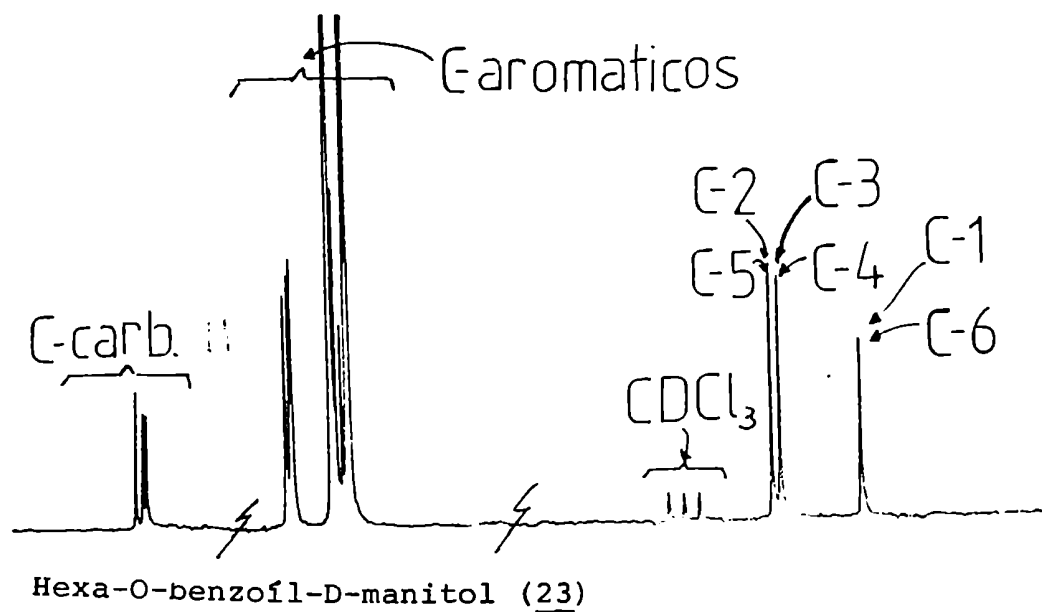
A-69

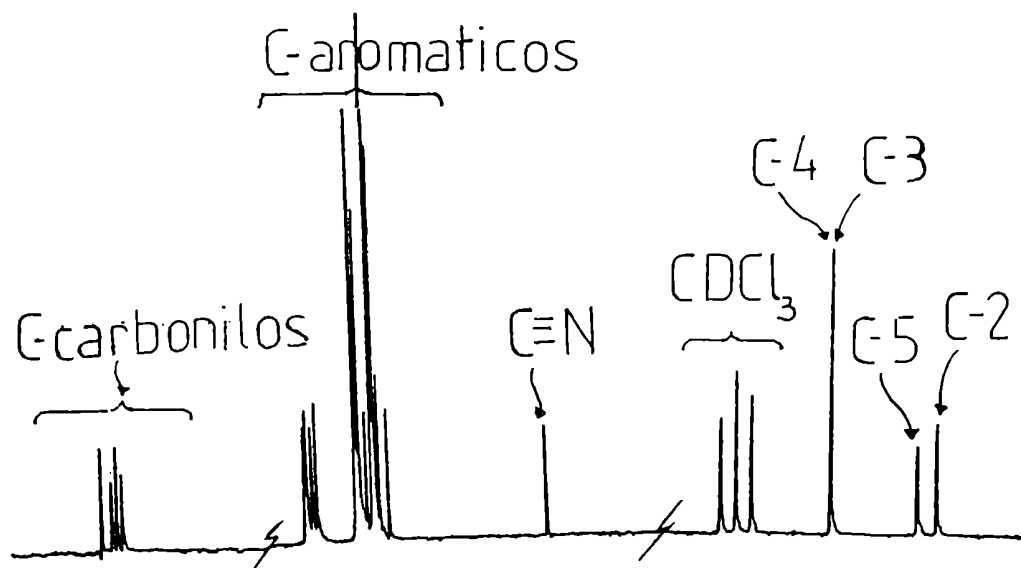
Penta-O-benzoil-L-arabinitol (18)



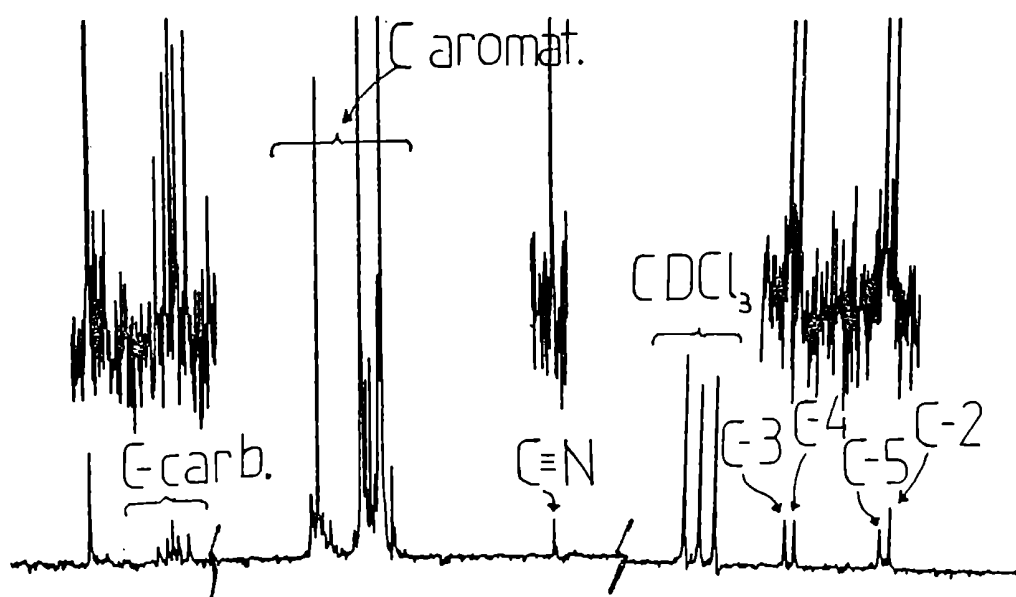
A-70

Penta-O-benzoil-D-ribitol (19)

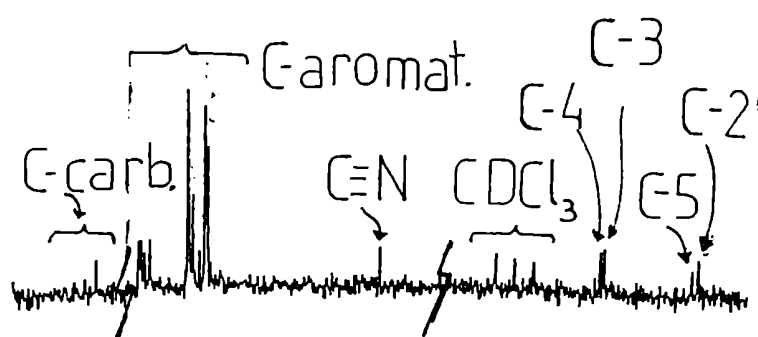




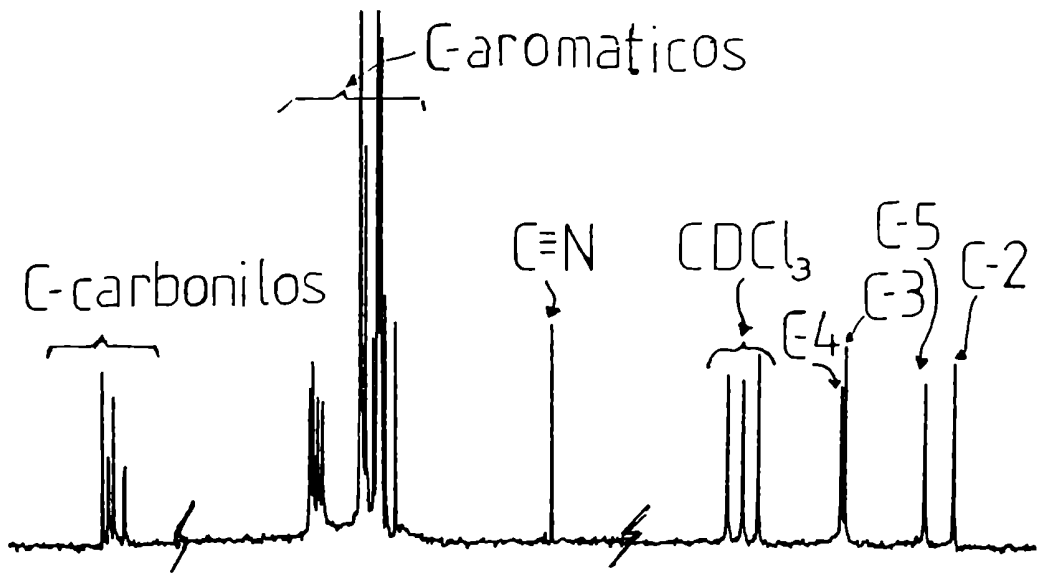
Tetra-O-benzoyl-D-arabinonitrilo (26)



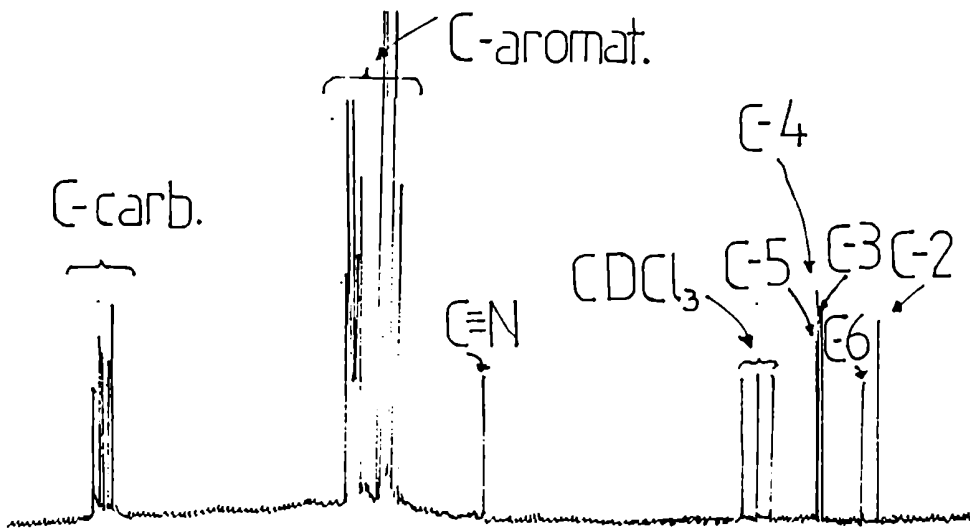
Tetra-O-benzoyl-D-lixononitrilo (57)



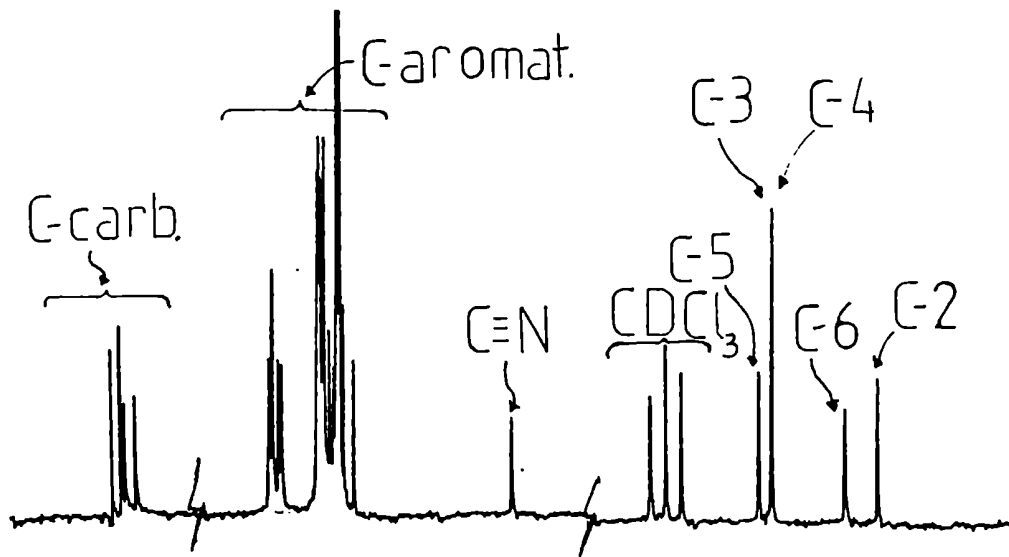
Tetra-O-benzoyl-D-ribononitrilo (27)



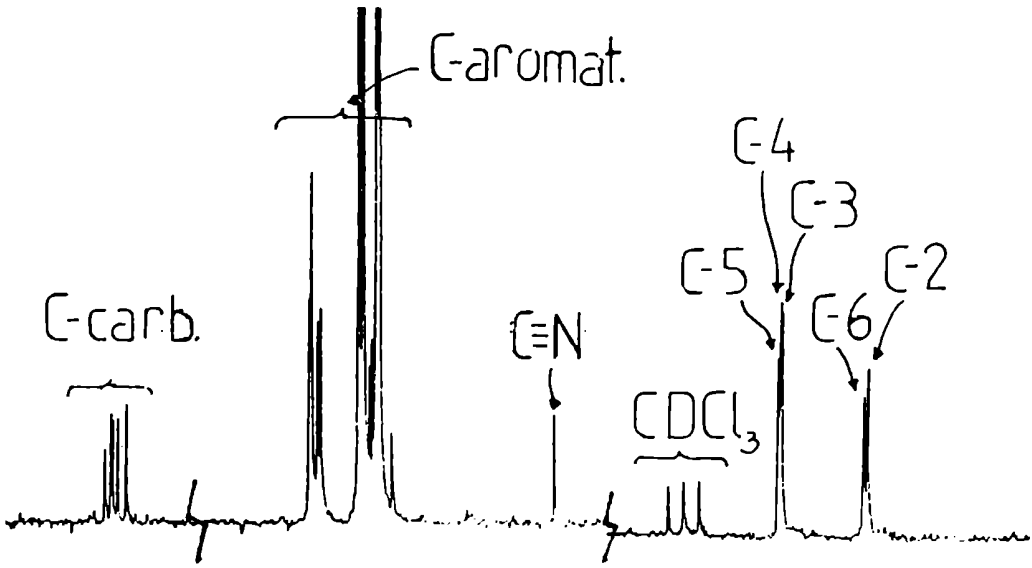
Tetra-O-benzoyl-D-xilononitrilo (28)



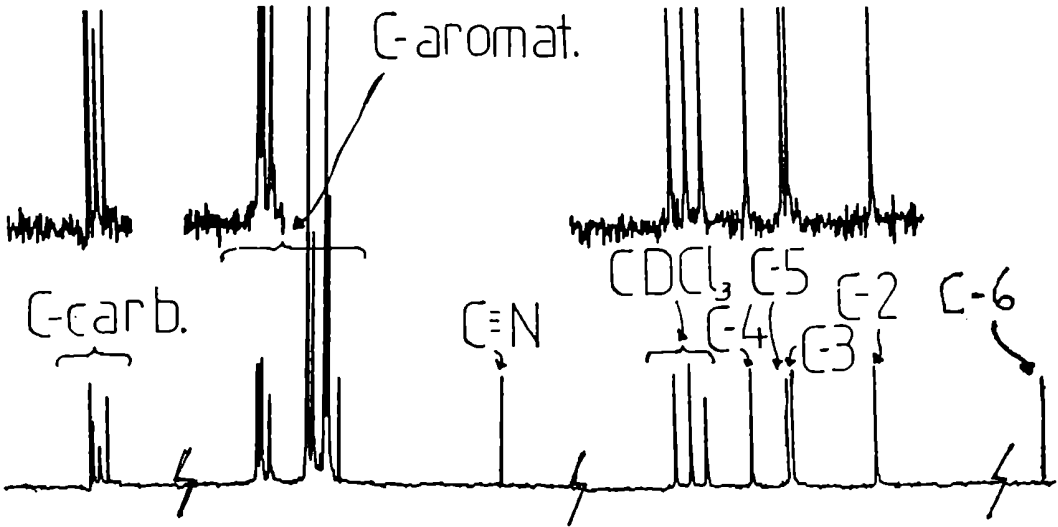
Penta-O-benzoyl-D-galactononitrilo (29)



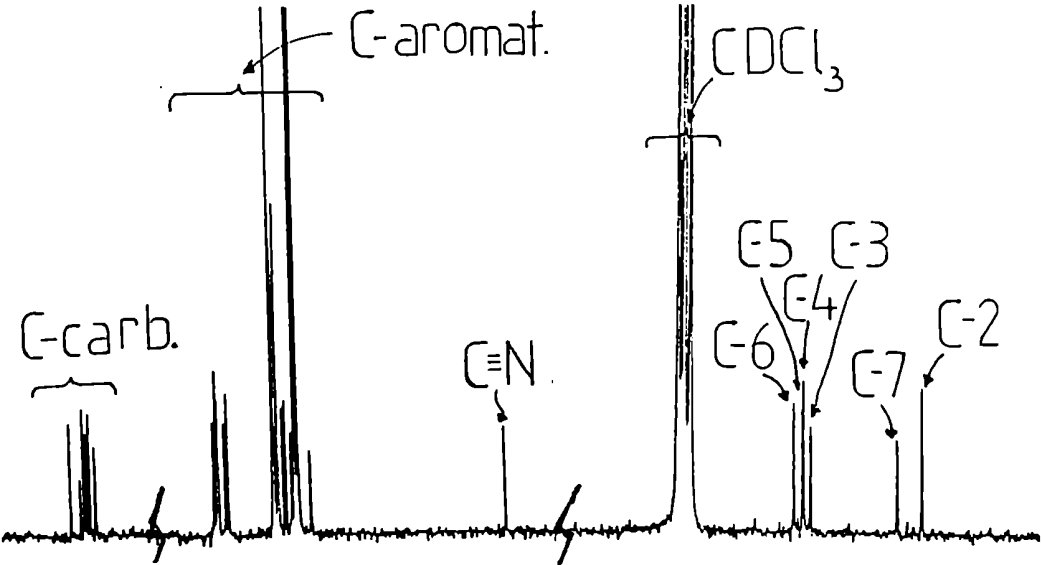
Penta-O-benzoyl-D-glucononitrilo (30)



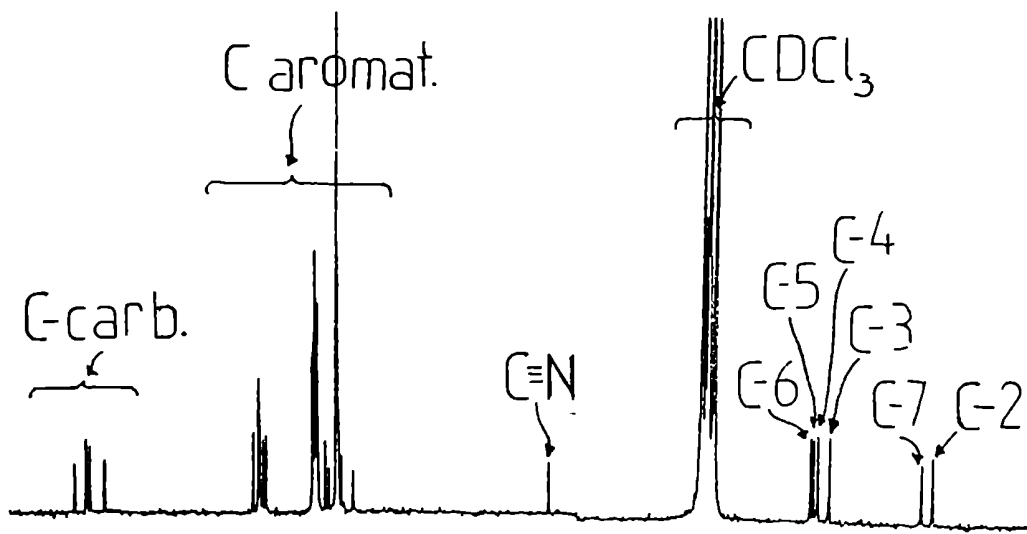
Penta-O-benzoyl-D-manononitrilo (31)



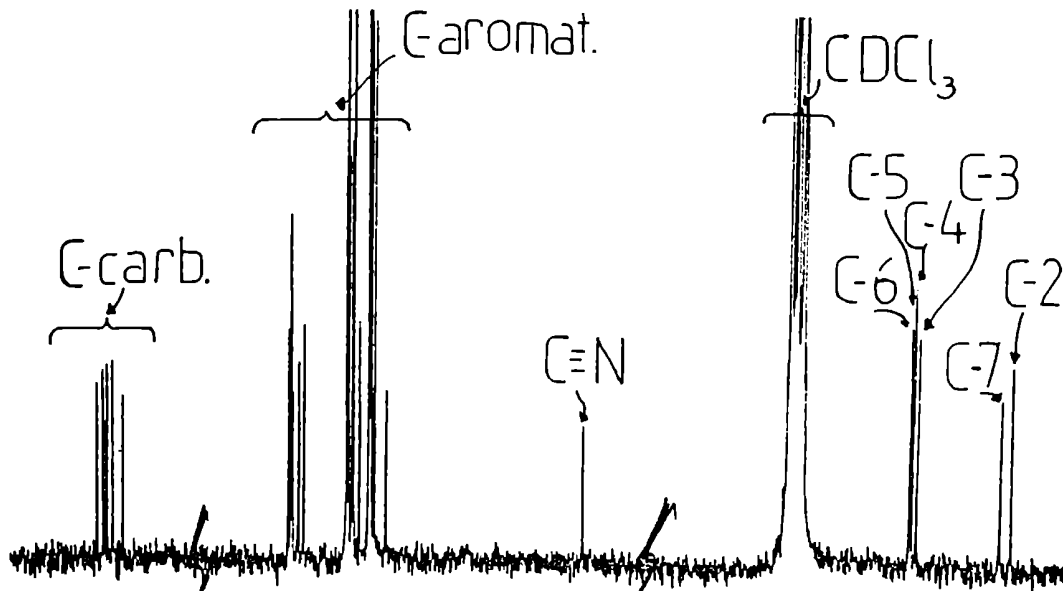
Tetra-O-benzoyl-6-desoxy-L-manononitrilo (32)



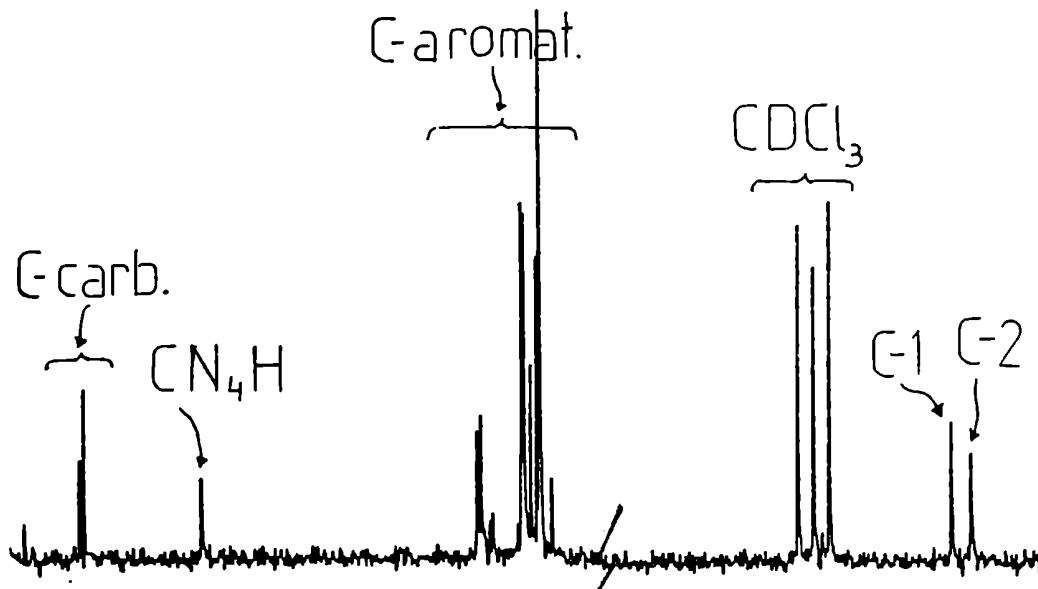
Hexa-O-benzoyl-D-glicero-D-galacto-heptononitrilo (33)



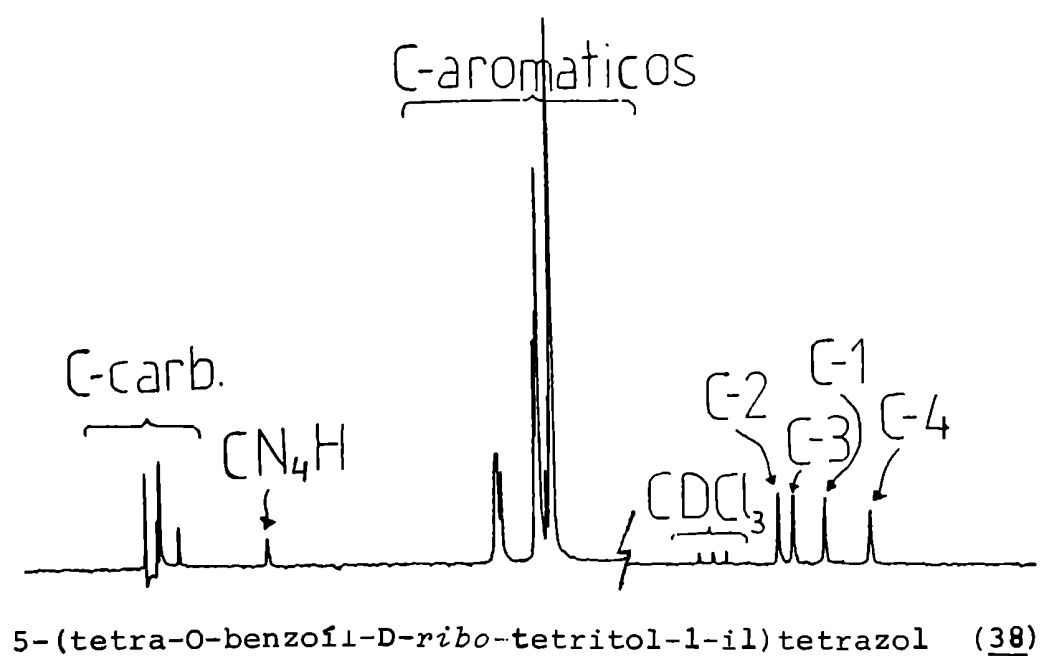
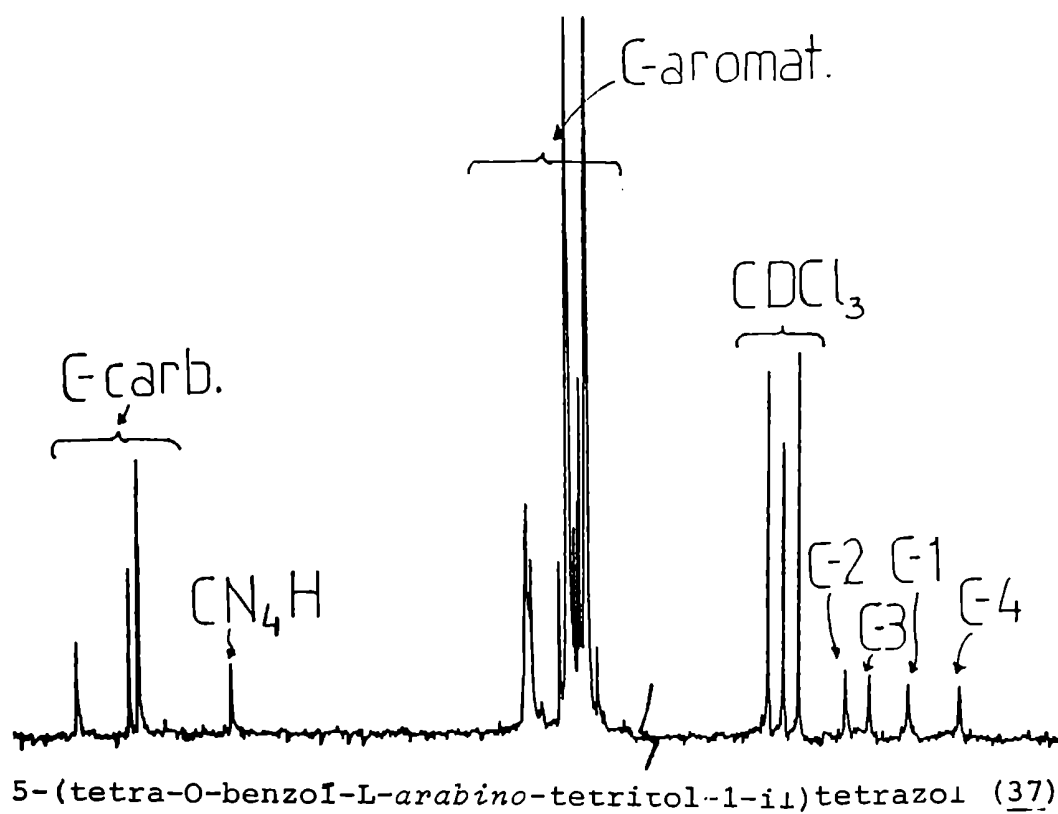
Hexa-O-benzoyl-D-glicero-D-gulo-heptononitrilo (34)

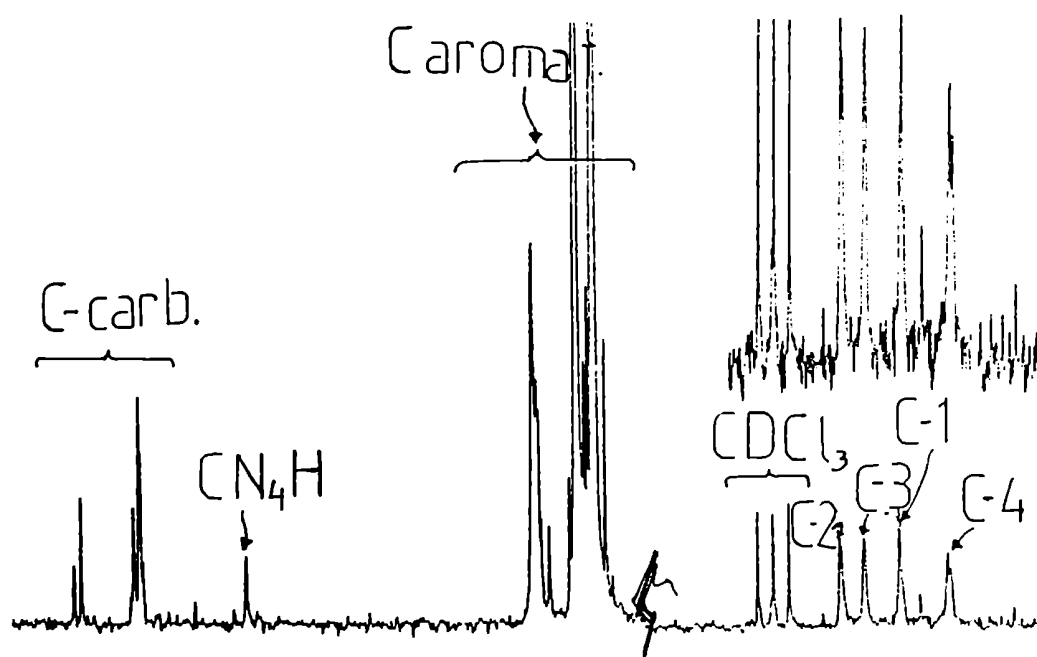


Hexa-O-benzoyl-D-glicero-L-mano-heptononitrilo (35)

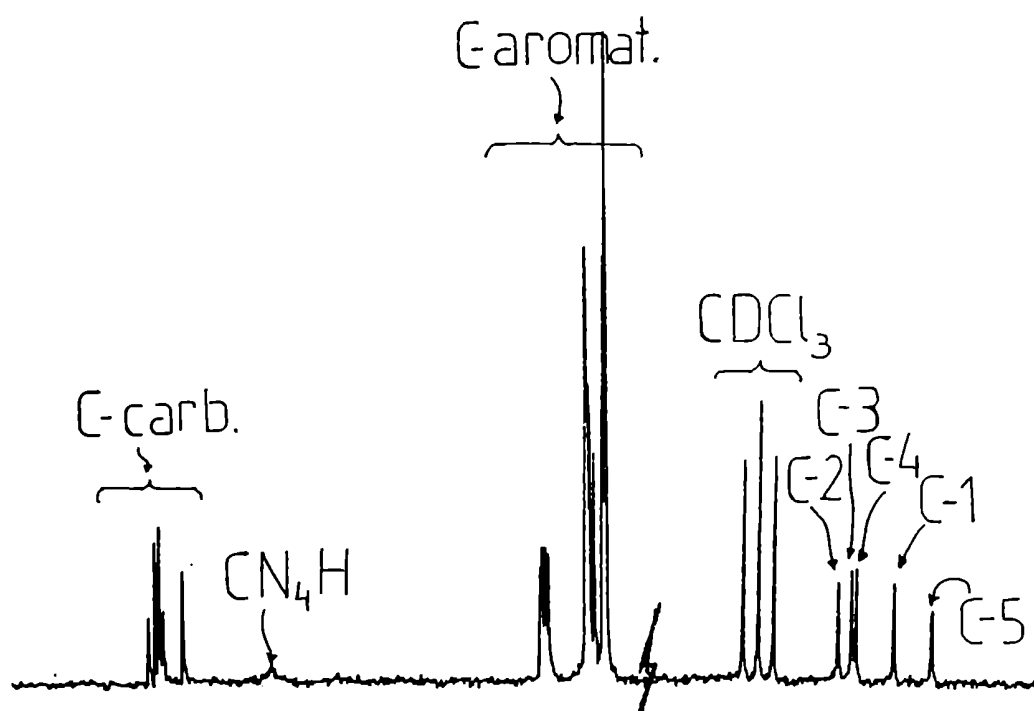


5[1(R,S),2-dibenzoiloxi-etil]tetrazol (36)

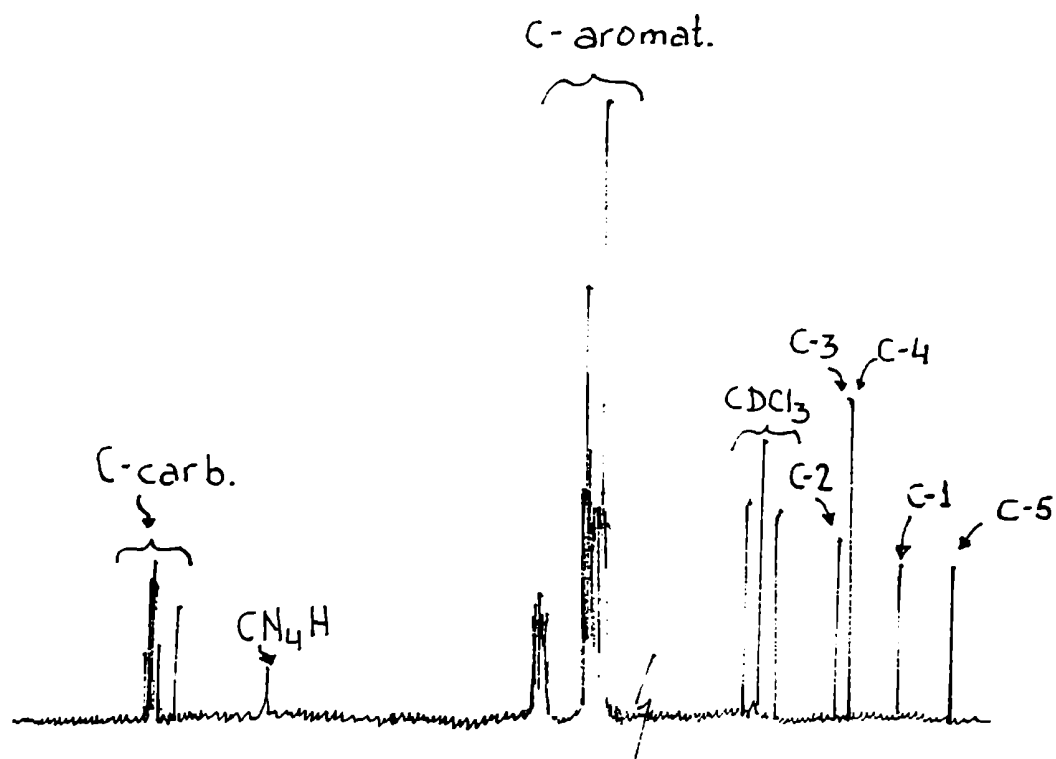




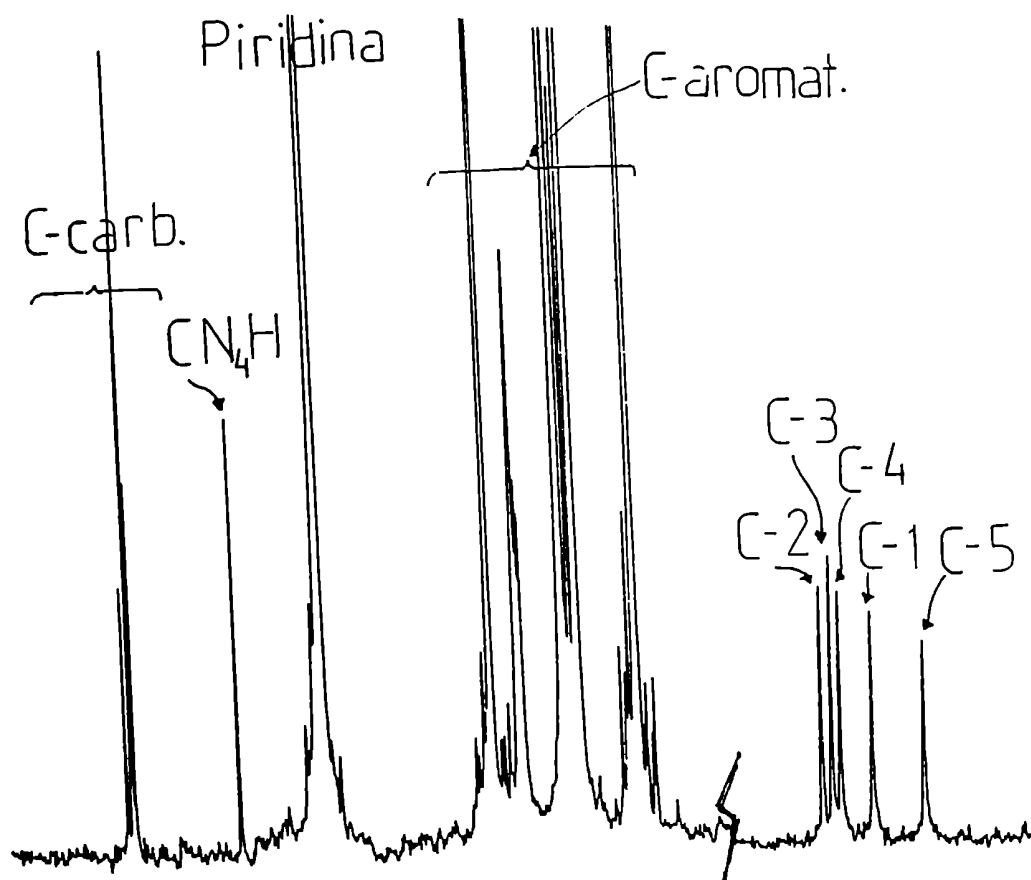
5-(tetra-O-benzoil-D-xilo-tetritol-1-il)tetrazol (58)



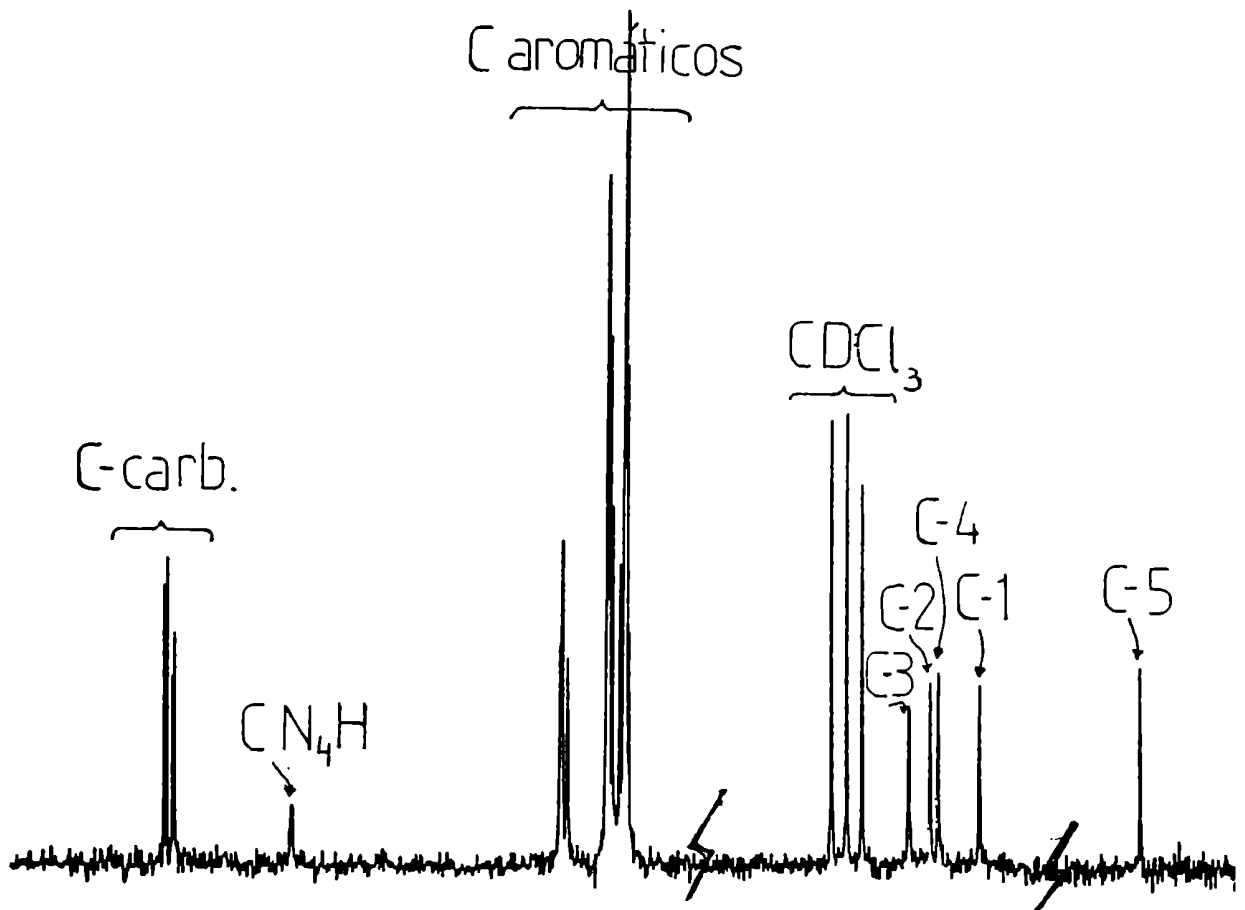
5-(penta-O-benzoil-D-galacto-pentitol-1-il)tetrazol (39)



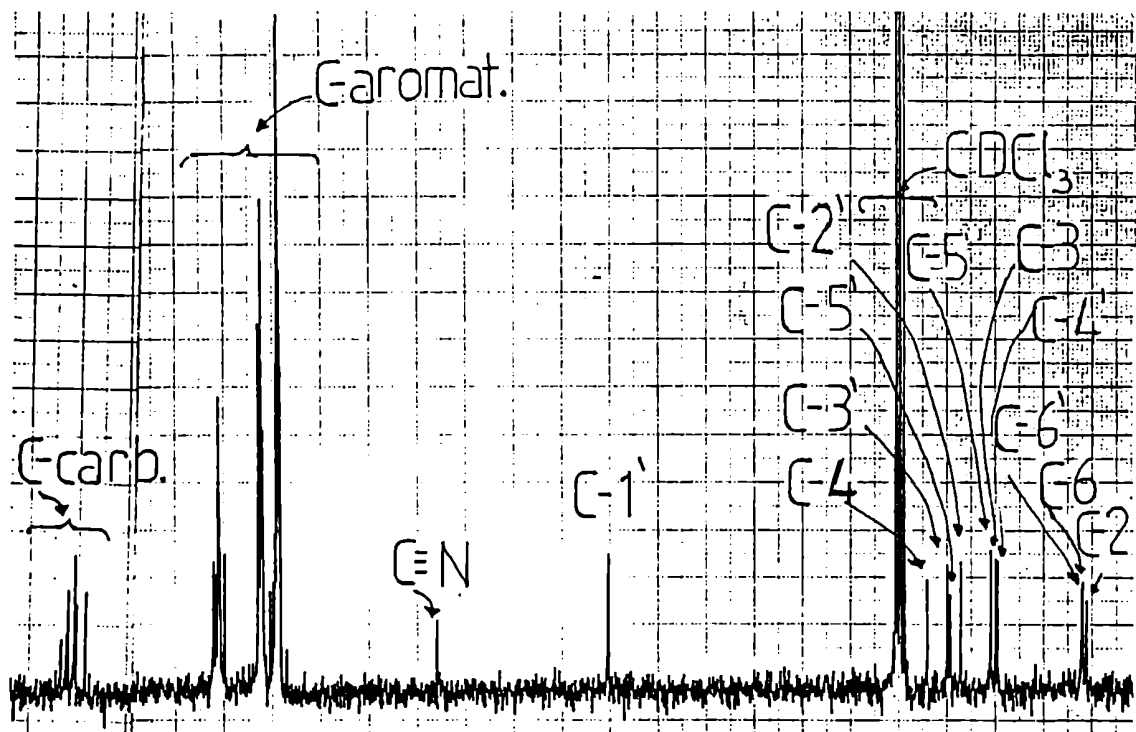
5-(penta-O-benzoyl-D-*gluco*-pentitol-1-yl)tetrazol (40)



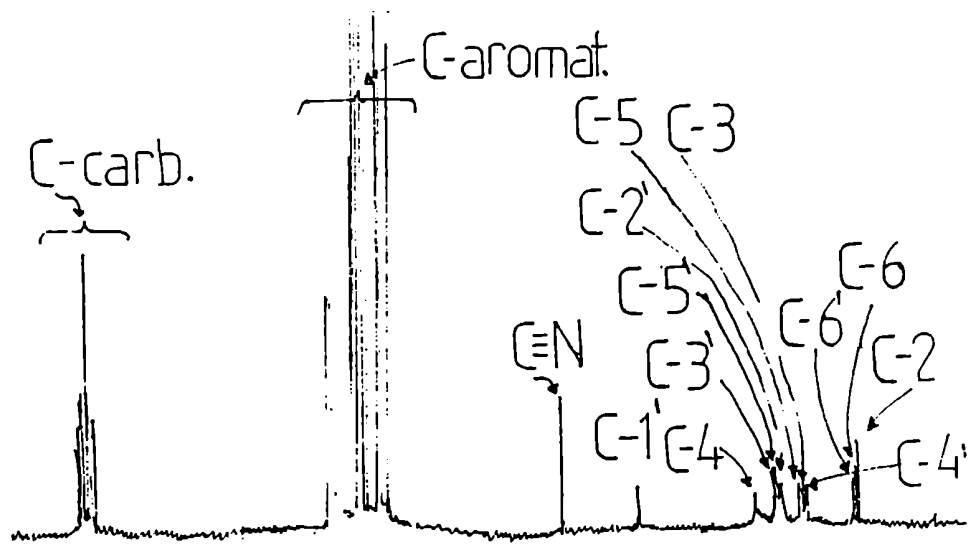
5-(penta-O-benzoyl-D-*mano*-pentitol-1-yl)tetrazol (41)



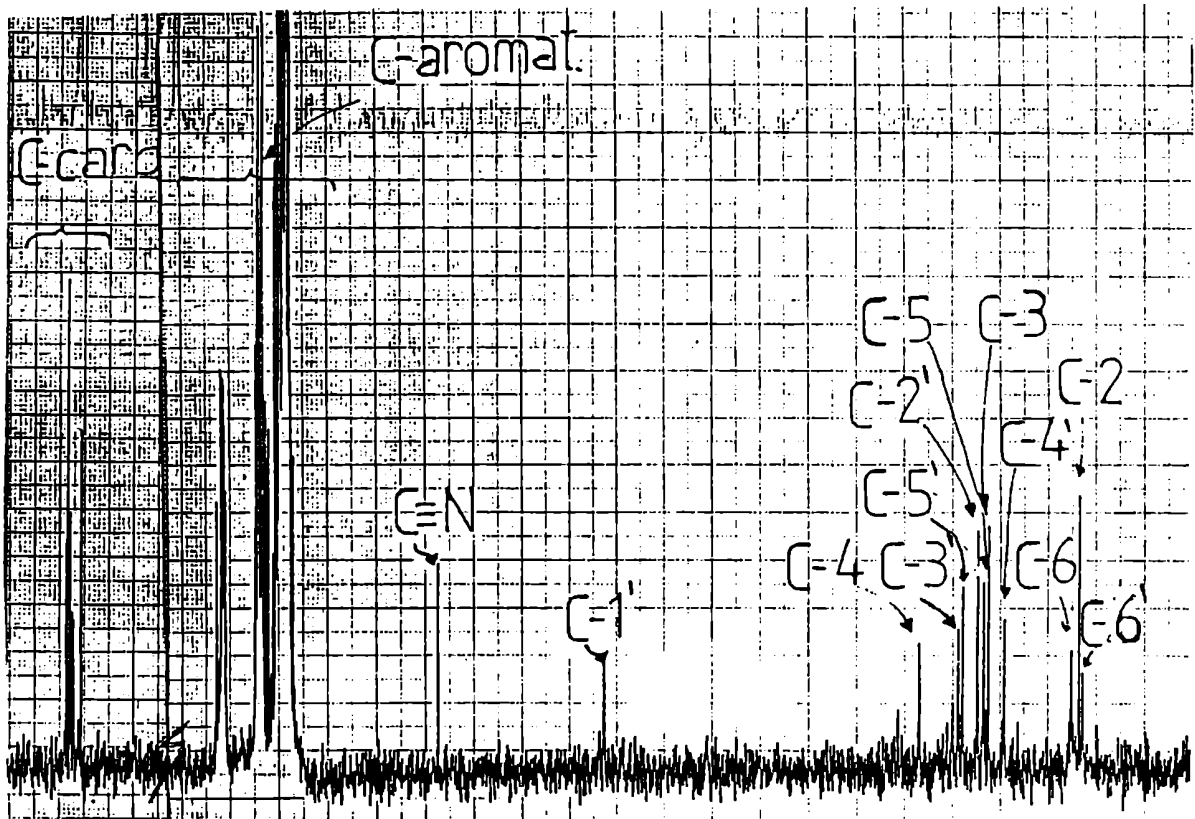
5-(1,2,3,4,tetrabenzofloxi-L-mano-pent-1-il)tetrazol (42)



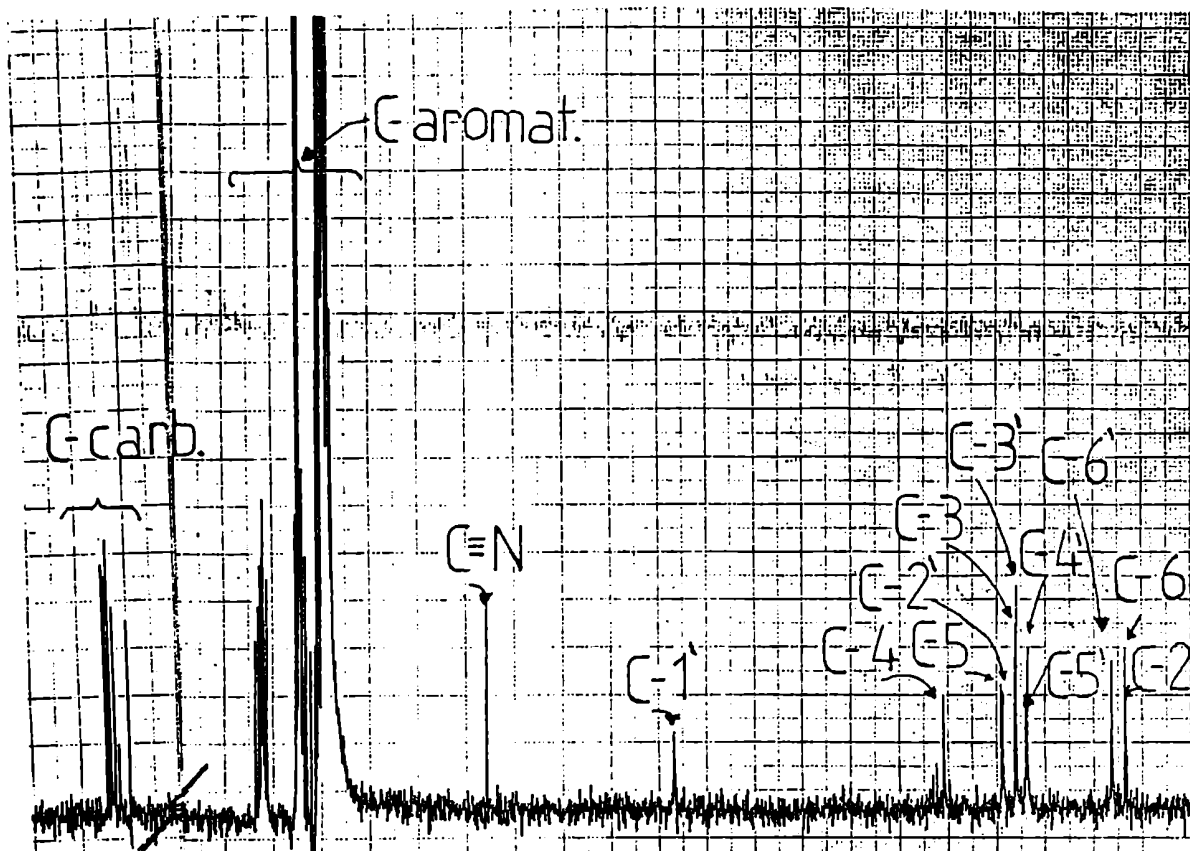
Octa-O-benzoyl-celobiononitrilo (43)
en CDCl₃



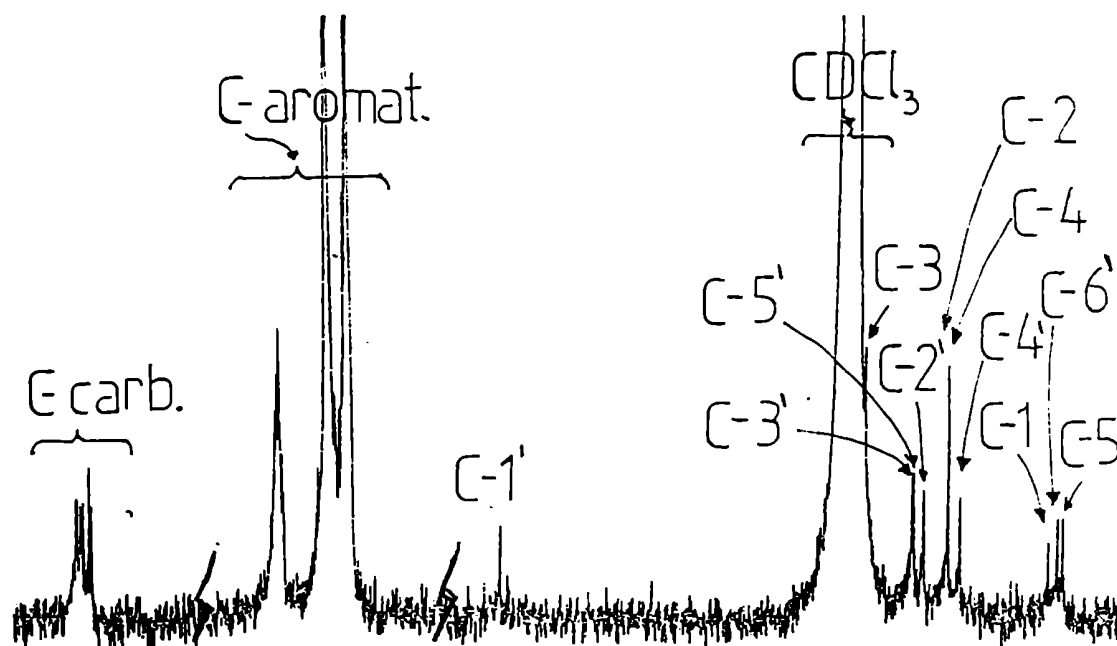
Octa-O-benzoyl-celobiononitrilo (44) en C₆D₆

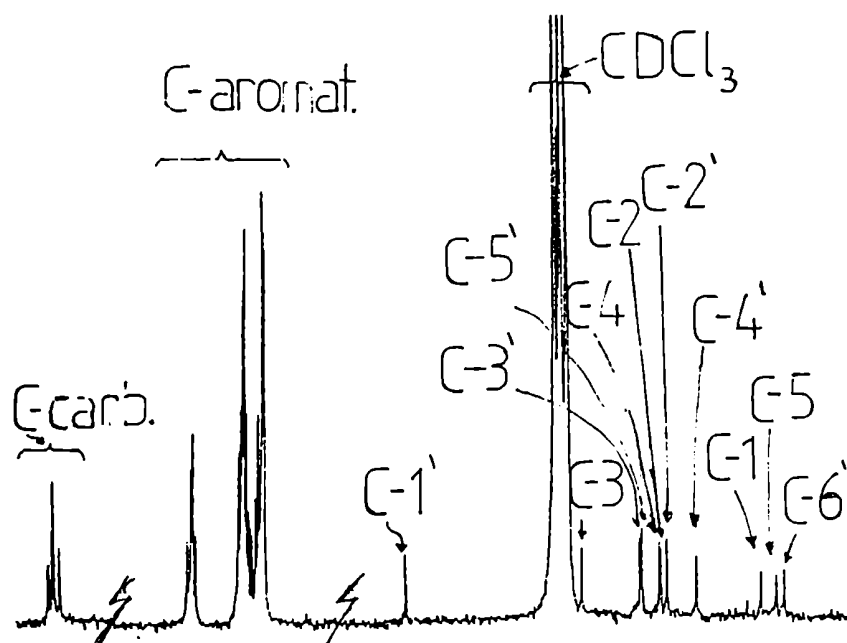


Octa-O-benzoyl-lactononitrilo (44)

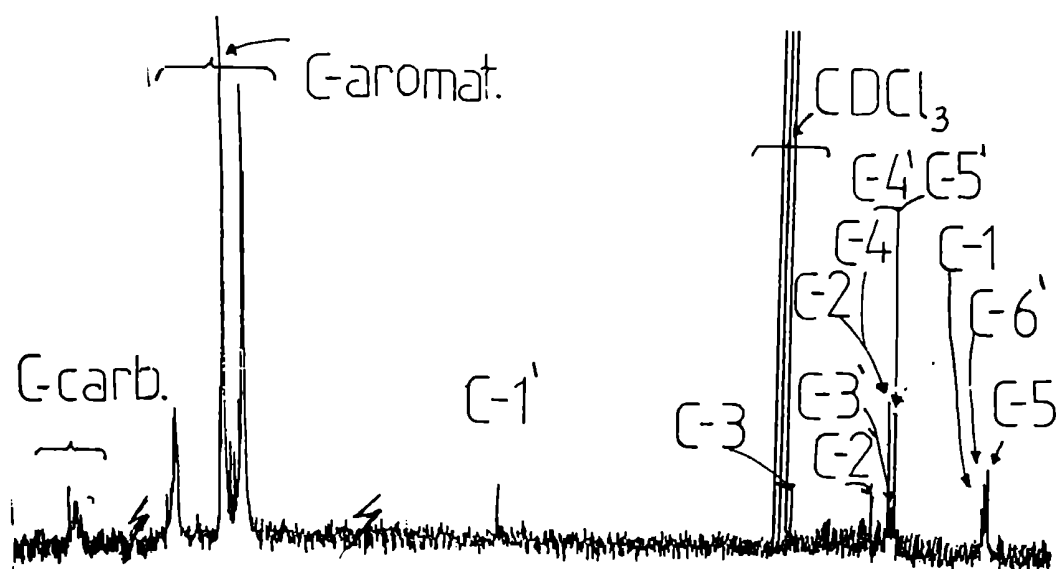


Octa-O-benzoyl-maltononitrilo (45)

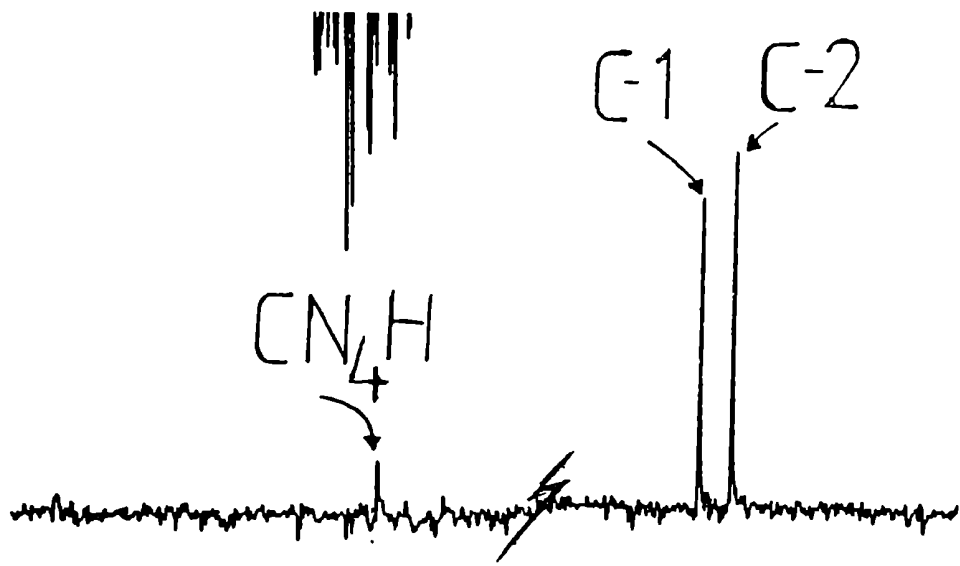
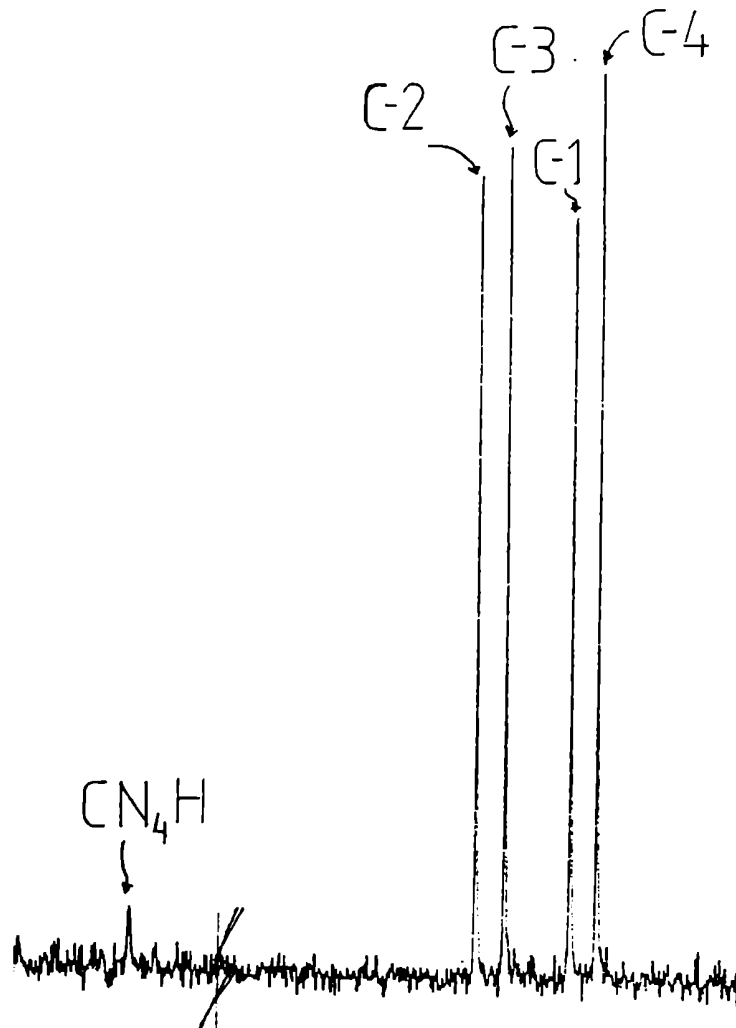
Octa-O-benzoyl-3-O- β -D-glucopiranosil-D-arabinitol (46)

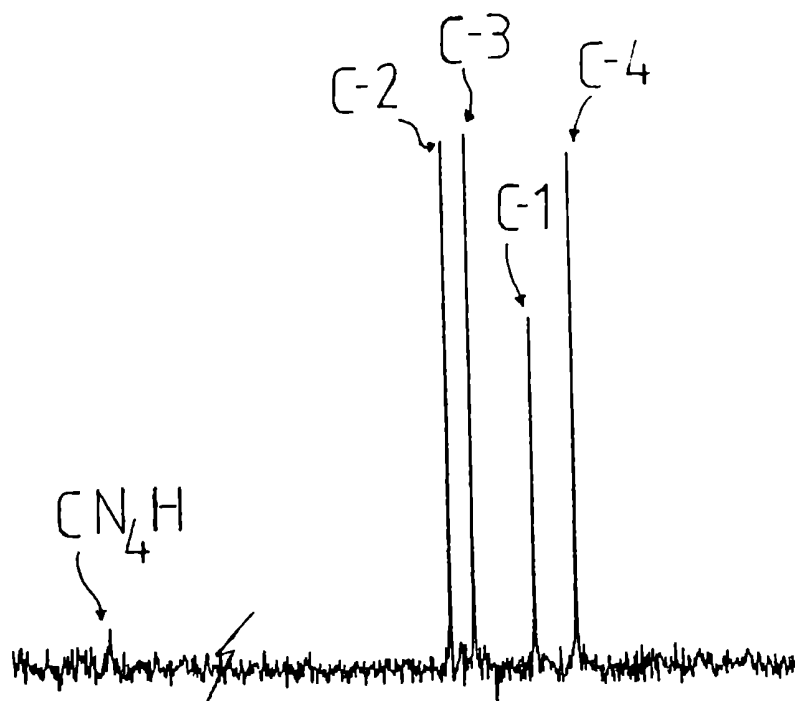
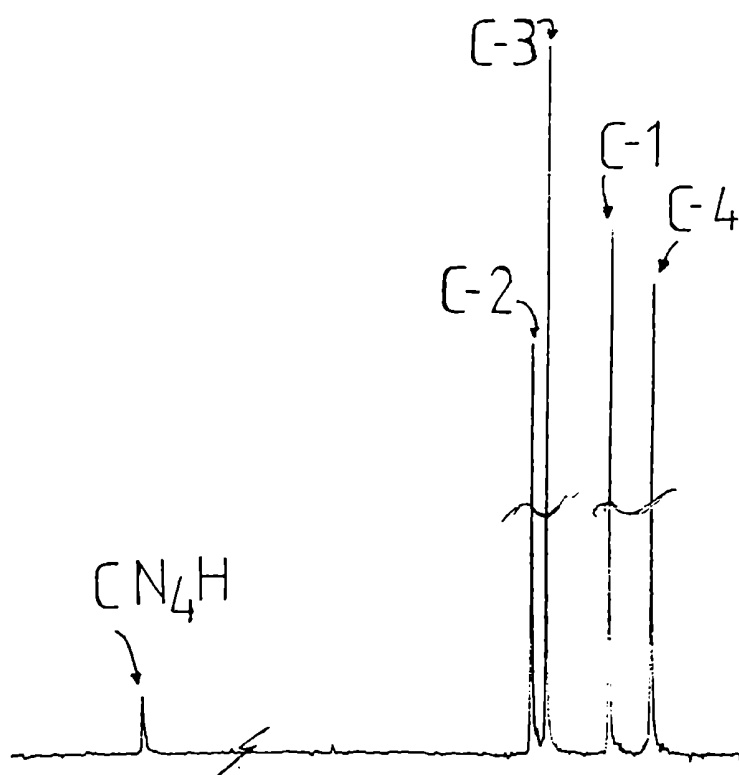


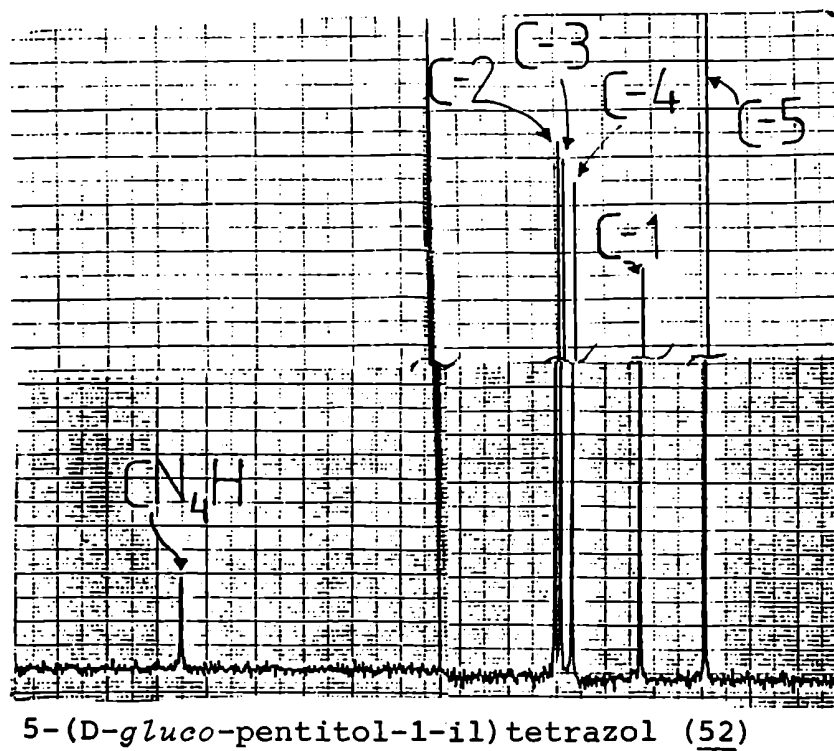
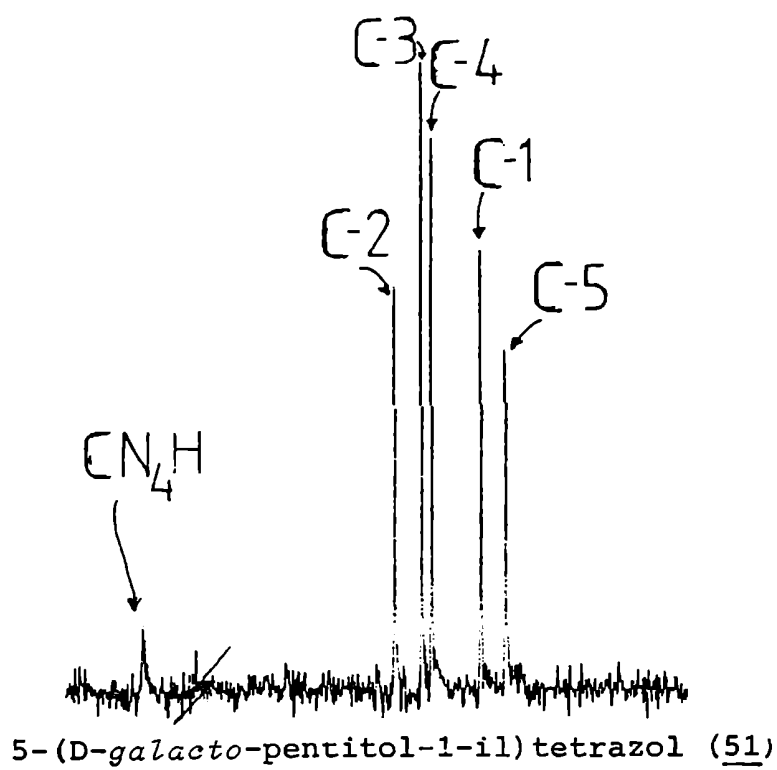
Octa-O-benzoyl-3-O-β-D-galactopiranosil-D-arabinitol (47)

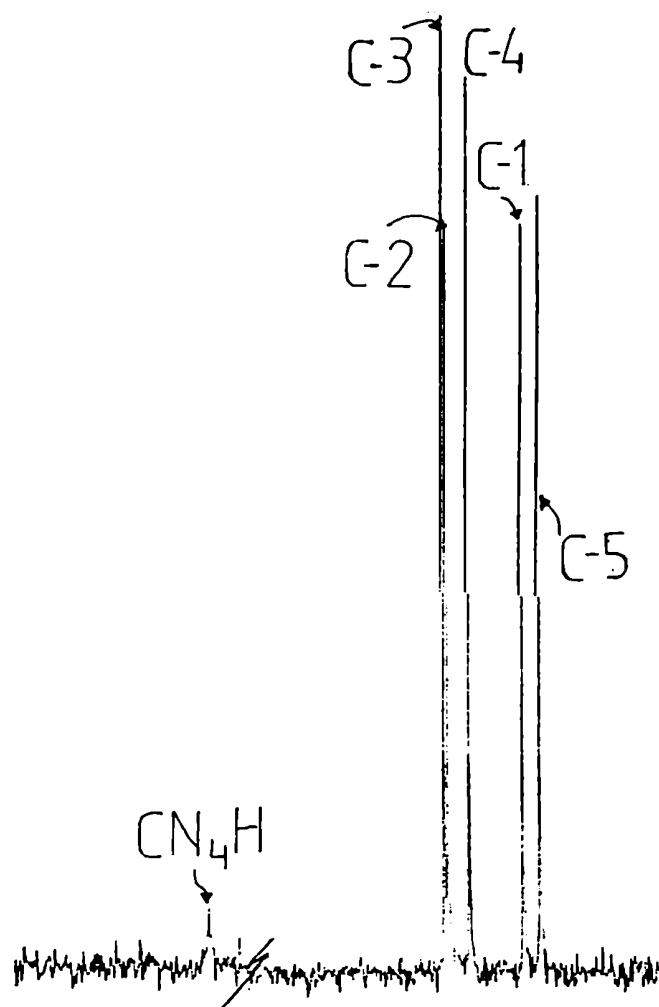


Octa-O-benzoyl-3-O-α-D-glucopiranosil-D-arabinitol (48)

5-[1(R,S),2-dihidroxi-etil]tetrazol (49)5-(L-arabino-tetritol-1-il)tetrazol (59)

5-(D-ribo-tetritol-1-yl)tetrazol (50)5-(D-xilo-tetritol-1-yl)tetrazol (60)





5-(D-*mano*-pentitol-1-yl)tetrazol (61)

Anales Asoc. Quím. Argentina, 70, 793-799 (1982).

SINTESIS DEL 5-{1(R,S),2-DIBENZOILOXI-ET-1-IL} TETRAZOL Y DEL
5-{1(R,S),2-DIHIDROXI-ET-1-IL} TETRAZOL.*

M. B. D'Accorso, B. M. Zuazo e I. M. E. Thiel.

Departamento de Química Orgánica. Facultad de Ciencias Exactas y Naturales.
Universidad de Buenos Aires. - Ciudad Universitaria. Pabellón 2. 1428 Buenos
Aires.

ABSTRACT.

The synthesis of 5-{1(R,S),2-dibenzoyloxy-et-1-il}tetrazole and 5-{1(R,S),2-dihydroxy-et-1-yl}tetrazole is described and some of their spectra are analyzed.

En trabajos anteriores describimos la síntesis de 5-(tetrahidroxi-but-1-il)tetrazoles y de 5-(pentahidroxi-pent-1-il)tetrazoles a partir de aldononitrilos acetilados y benzoilados¹. En este trabajo informamos sobre la síntesis del 5-{1(R,S),2-dihidroxi-et-1-il}tetrazol a partir del D,L-gliceraldehído.

Se utilizó el D,L-gliceraldehído cristalino, comercial. Su espectro de resonancia magnética nuclear de ¹³C confirma la estructura propuesta en la literatura², según la cual la forma cristalina corresponde al dímero con estructura hemiacetálica cíclica, que contiene un ciclo de seis miembros (I).

* Dedicado al Dr. P. Cattaneo, en ocasión de su 70º aniversario.

TABLA I.

Desplazamientos químicos de r.m.n. de ¹³ C (en ppm).				
2(R,S),3-dibenzofloxi- propionitrilo (II)	CMN 114.48	C-2	C-3	β-C-O
		62.39	59.88	165.35
		C-1	C-2	164.27
		65.74	64.15	165.96
5-(1(R,S),2-dibenzofloxi- eti-1-il)tetrazol (III)	C-heterocíc. 156.07			165.96
				165.59

bono con cadena lineal y no hay datos sobre derivados benzolados.

En el espectro del compuesto II se observa la señal del nitrilo (114.45 ppm) que coincide con los valores de literatura¹, y asignamos al C-2 el valor de 62.31 ppm y al C-3 el de 59.88 ppm.

En el compuesto III desaparece la señal del nitrilo, ya que este carbono ahora forma parte del sistema tetrazólico y aparece la señal a 156.07 ppm que coincide con los valores de literatura¹ para el carbono heterocíclico.

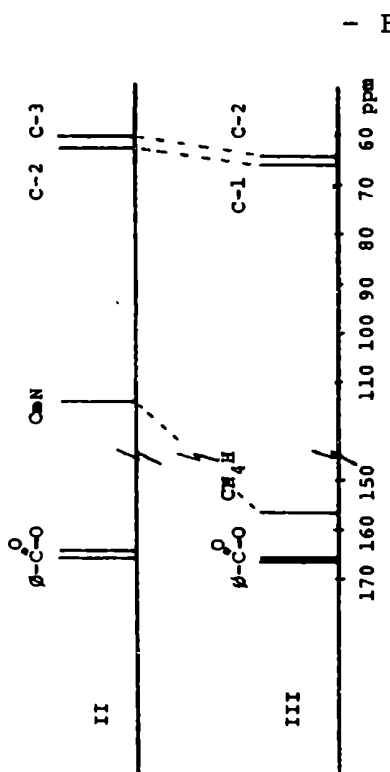
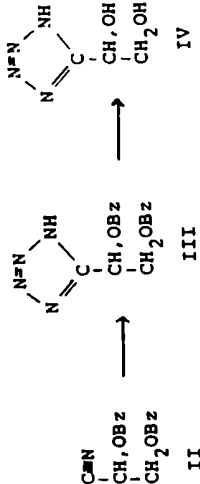


Fig. 1. Correlación de las señales de n.m.r de ¹³C de II y III entre 59 y 170 ppm.

Al disolver I en agua, para realizar su espectro, se produce la hidrólisis parcial al monómero y el equilibrio del mismo con la estructura enólica. Esto se observa bien en el espectro, en el cual predominan, a pesar de esto, las tres señales correspondientes al dímero I, las cuales son cinco veces más intensas que las otras señales significativas observadas. Estas se asignaron al carbono aldehídico presente en su forma hemiacetálica (90.62 ppm), al carbono del alcohol primario (62.83 ppm) y al C-2 involucrado en el enlace hemiacetálico (74.89 ppm). Los valores coinciden con los tabulados para estructuras similares.

A partir del D,L-gliceraldehído se sintetizó la oxima correspondiente y por benzolación de la misma se preparó el 2(R,S),3-dibenzofloxi-propionitrilo (II) cuyas constantes físicas coinciden con las dadas en literatura¹ para el compuesto preparado por otros caminos sintéticos.

La reacción de II con azida de amonio condujo al 5-(1(R,S),2-dibenzofloxi-eti-1-il)tetrazol (III) con 98% de rendimiento. La benzolación de III condujo al 5-(1(R,S),2-dihidroxi-eti-1-il)tetrazol (IV) con 96% de rendimiento.



Los espectros de r.m.n. de ¹³C de los compuestos II y III se encuentran en la TABLA I, y tienen especial interés, ya que existen escasos datos en literatura sobre derivados de hidratos de car-

En la Fig.I correlacionamos las señales de la cadena carbonada de II y de III, en las cuales se observa un fuerte corrimiento para la señal del "C-1" que pasa a formar parte del sistema heterocíclico, y un corrimiento mucho menor para los otros dos carbonos.

Los datos obtenidos de los espectros de r.m.n de ¹H se encuentran en la TABLA II.

TABLA II

Desplazamientos químicos (δ) y constantes de acoplamiento (Hz) de los espectros de resonancia magnética nuclear protónica.

	H-2	H-3a	H-3b	J _{2,3a}	J _{2,3b}	J _{3a,3b}
2(R,S),3-dibenzoflorizopropionitrilo (II)	5.97	4.81	4.77	5.87	4.22	11.98
	H-1	H-2a	H-2b	J _{1,2a}	J _{1,2b}	J _{2a,2b}
5-{1(R,S),2-dihidroxi-4-et-il}tetrazol (IV)	5.26	3.99	3.94	6.55	2.75	12.27
5-{1(R,S),2-dibenzoflorizopropionitrilo (III)	6.52	4.85		5.5		

* Valores obtenidos por resolución del sistema ABX.

Además de las señales de los grupos benzoflorizopropionitrilo, no considerados aquí, se observan en el espectro de II dos señales diferentes. Se trata de un sistema ABX, en el cual la parte del sistema AB se encuentra muy superpuesta y cuya resolución solo fue posible mediante los cálculos correspondientes, utilizando los valores para las señales dadas por la computadora. Los valores así obtenidos permiten determinar los desplazamientos químicos y las constantes de acoplamiento.

El espectro de III, realizado en las mismas condiciones que el de II, sólo permitió ver un doblete y un triplete. Para mejorar la resolución se efectuó el espectro también en benceno, pero se obtuvo un diagrama similar. Esto permite establecer que en este caso no se trata de un efecto de solvente, sino que el sistema se presenta como A₂X, en el cual las señales no están resueltas y las constantes de acoplamiento son iguales. Los dos protones del carbono primario se deben encontrar en un entorno químico similar, ya que no se diferencian y el sistema pasa de un ABX a un A₂X.

En el espectro de IV aparecen las señales muy superpuestas y la resolución por cálculos del mismo, utilizando los valores dados por la computadora, permiten obtener sus desplazamientos químicos y constantes de acoplamiento. Los desplazamientos químicos de los protones primarios coinciden casi, pero sus constantes de acoplamiento son diferentes. El sistema se presenta como AA'X donde la señal del protón X está formada por tres líneas.

AGRADECIMIENTOS.

Los autores agradecen al Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas, a la Universidad de Buenos Aires y a la Subsecretaría de Estado de Ciencia y Tecnología el apoyo financiero. Se agradece una beca (N. B. D.) al CONICET y los espectros de resonancia magnética nuclear y los microanálisis al UMYMFOR (CONICET - FCEN, UBA).

PARTE EXPERIMENTAL.

Los puntos de fusión no están corregidos. Los espectros de ¹H se midieron a 100 MHz con TMS como standard interno, los espectros de ¹³C se determinaron a 25.2 MHz con desacople total de protones, en un espectrómetro Varian XL-100-15 acoplado a una computadora 620L VFT, por el método de pulsos y utilizando transformadas de Fourier.

* En C₆D₆ se había obtenido buena resolución en el caso de algunos derivados benzoflorizopropionitrilo.

S[1(*R,S*), 2-*dihidroxi-et-il*]-tetrazol (IV).- El compuesto III (2.62 g) se disolvió en 50 ml de metanol y se agregó metóxido de sodio hasta pH 7.5. Se dejó 24 hs. a temp. ambiente, se neutralizó con Amberlite IR 120 (H⁺), se filtró, se evaporó y se recristalizó de metanol. Se obtuvo IV (0.98 g, 96%) en forma de prismas de p.f. 145-147°C.

Anal. calc. para C₃H₆N₄O₃: C: 27.69; H: 4.61; N: 43.07; encontrado: C: 27.73; H: 4.85; N: 43.35.

R.m.n. ¹H (D₂O): H-1* δ 5.26 (dd, 1H, J_{1,2a} 5.55 Hz, J_{1,2b} 2.75 Hz); H-2a* δ 3.99 (ddd, 1H, J_{2a,2b} 12.27 Hz); H-2b* δ 3.94 (ddd, 1H).

BIBLIOGRAFIA

1. J. O. Deferrari, A. M. Seldes, O. G. Marzola, I. M. E. Thiel; *Carbohydr. Res.*, **11**, 237 (1971); A. M. Seldes, I. M. E. Thiel y J. O. Deferrari; *Carbohydr. Res.*, **39**, 47 (1975); O. G. Marzola, I. M. E. Thiel y J. O. Deferrari; *Carbohydr. Res.*, **73**, 323 (1979).
2. A. Wohl y C. Neuberger; *Ber.*, **33**, 3095 (1900); G. Reeves; *J. Chem. Soc.*, 2477 (1927); H. O. L. Fischer, C. Taube y E. Baer; *Ber.*, **50**, 482 (1927).
3. E. Breitmair y V. Voelter; ¹³C N: M. R. *Spectroscopy*, Verlag Chemie, Weinheim, 1978, pág. 249, 250 y 262.
4. E. Dyer, O. A. Pickett jr., S. F. Graess y H. W. Worell jr.; *J. Amer. Chem. Soc.*, **78**, 3384 (1956).
5. E. Pretsch, T. Clerc, J. Seibl y W. Simon; *Strukturaufklärung organischer Verbindungen mit spektroskopischen Methoden*, Springer Verlag, Berlin, 1976 pág. C190.
6. F. J. Weigert y J. D. Roberts; *J. Amer. Chem. Soc.*, **90**, 3543 (1968).
7. D. W. Mathieson; *Nuclear Magnetic Resonance*; Academic Press, 1967 pág. 91.
8. I. M. E. Thiel; *An. Asoc. Quím. Argent.*, **20**, 369 (1982).
9. A. Wohl y C. Neuberger; *Ber.*, **33**, 3025 (1900).

Recibido: Junio 1982.

* Datos obtenidos por resolución del sistema ABX.

N. B. D'ACCURSO et alia.

D, L-Glicerinaldehído (I).- R.m.n. ¹³C (D₂O), en ppm: C-1: 90.62; C-2: 74.89; C-3: 62.83.

2(R,S), 3-dibenzosulfari-propionitrilo (II).- Se sintetizó la oxima del D,L-gliceraldehído según la técnica de Wohl y Neuberger⁹, partiendo de 7.7 g de D,L-gliceraldehído. La oxima obtenida en forma de jarabe se disolvió en 60 ml de piridina anh. y se benzolizó con 56 ml de cloruro de benzofilo, manteniendo la temperatura entre 80-100°C. Después de 5 hs. a temperatura ambiente se volcó sobre hielo, se filtró y se recristalizó de metanol. Se obtuvo II (15.6 g; 64%) en forma de agujas de p.f. 92-93° (Lit.⁴ 93-94°).

R.m.n. ¹H (Cl₃CD): H-aromáticos δ 7.29-8.20 (10 H); H-2* δ 5.97 (dd, 1 H, J_{2,3a} 5.87 Hz, J_{2,3b} 4.22 Hz); H-3a* δ 4.81 (ddd, 1 H, J_{3a,3b} 11.98 Hz); H-3b* δ 4.77 (ddd, 1 H).

R. m. n. ¹³C (Cl₃CD) en ppm: C=O benzofilo: 165.35 y 164.22; C-aromáticos: 134.14, 133.59, 129.97, 129.77, 128.58, 128.29, 127.54; CFN: 114.48; C-2: 62.31; C-3: 59.88.

S[1(*R,S*), 2-*dibenzosulfari-et-il*]-tetrazol (III).- El compuesto II (1.1 g) se disolvió en 30 ml de DMF y se calentó con azida de amonio (0.48 g) 2 hs. a 60°. Se evaporó a presión reducida. El jarabe residual se lavó con agua y se recristalizó de agua. Se obtuvo III (1.24 g, 98%) en forma de agujas de p.f. 120-121°C.

Anal. calc. para C₁₇H₁₄N₄O₄: C: 60.35; H: 4.14; N: 16.57; encontrado: C: 60.58; H: 4.74; N: 16.52.

R.m.n. ¹H (C₆D₆): H-aromáticos δ 6.90-8.20 (10 H); H-1 δ 6.52 (t, 1H, J_{1,2a} J_{1,2b} 5.5 Hz); H-2a, H-2b δ 4.85 (d, 2H).

R.m.n. ¹³C (Cl₃CD) en ppm: C=O benzofilo: 165.94 y 165.59; C-heterociclo: 156.07 C-aromáticos: 133.48, 133.14, 132.21, 129.77, 129.57 129.03, 128.53, 128.25, 127.29; C-2: 65.74; C-3: 64.15.

* Datos obtenidos por resolución del sistema ABX.

Carbohydrate Research, 117 (1983) 55-68
Elsevier Science Publishers B.V., Amsterdam - Printed in The Netherlands

MASS SPECTRA OF SOME BENZOYLATED, ACYCLIC-MONOSACCHARIDE DERIVATIVES

NORMA B. D'ACCORSO AND INGE M. E. THIEL *

Departamento de Química Orgánica, Facultad de Ciencias Exactas y Naturales, Universidad de Buenos Aires, Ciudad Universitaria, 1428 Buenos Aires (Argentina)

(Received January 6th, 1983; accepted for publication, January 28th, 1983)

ABSTRACT

Mass spectra of some benzoylated aldononitriles and 5-[poly(benzoyloxy)alkyl] tetrazoles are described, and their fragmentation patterns proposed.

INTRODUCTION

The mass spectra of acyclic monosaccharide derivatives have been reported for an important number of acetylated compounds having different structures¹⁻⁴.

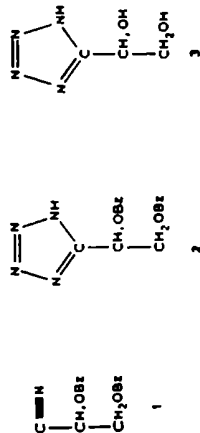
Spectra of acetylated aldononitriles and acetylated deoxyaldononitriles recorded by Szafraniek *et al.*⁵ by electron-impact m.s., and of peracetylated aldononitriles and of per-*O*-acetylated *O*-methylaldononitriles by chemical ionization by Li *et al.*⁶ have been discussed.

Dmitriev *et al.*⁷ reported g.l.c. separation, and identification by m.s., of acetates of partially methylated aldononitriles, and Seymour *et al.* used g.l.c. separation, and m.s. with chemical ionization⁸ and electron impact⁹, for the identification of acetylated aldononitriles, deoxyaldononitriles, and other derivatives.

We now report the electron-impact, mass spectra of benzoylated aldononitriles and of the corresponding 5-(poly-*O*-benzoylalditol-1-yl)tetrazoles. As these compounds have several benzoyl groups, the leading aspect of the spectrum is given by the aromatic nucleus. The base peak in most of the compounds corresponds to the ion $[C_6H_5CO]^+$, and, in the rest of them, it is due to fragmentation thereof. Successive losses of benzoic acid or benzoic anhydride are observed. On the other hand, it is possible to correlate the fragmentation of each group of related compounds.

The mass spectrum of 2,3-di-*O*-benzoyl-DL-glyceronitrile(1) shows the molecular ion with important relative abundance (m/z 295, 68.80%); also, the ($M^+ + 1$) and ($M^+ + 2$) peaks are observed, in agreement with natural, isotopic abundance of carbon and oxygen. The fragmentation pattern is presented in

*To whom correspondence should be addressed.



Scheme 1a. One of the primary fragments is formed by the loss of formaldehyde, with concomitant migration of the acyl group. This fragmentation was also observed for compounds 2 and 3, but it is not detectable for the compounds of higher molecular weight. A similar splitting of the last chain-carbon atom was also described for acetylated aldonitriles⁶. The fragmentation of hydrogen cyanide gives rise to an important peak, but the base peak, as for the other benzoates, is due to the ion $[C_6H_5CO]^+$. The important peaks observed are listed in Table I.

The mass spectrum of 5-[(*R,S*)-2-dibenzoyloxyethyl]tetrazole (2), synthesized from nitrile 1, showed the primary loss of hydrazoic acid, and good agreement with the fragmentation pattern proposed for compound 1 (see Scheme 1a). It also shows the particular fragmentation due to splitting of benzoate fragments, followed by elimination of nitrogenated fragments, as shown in Scheme 1b. In this

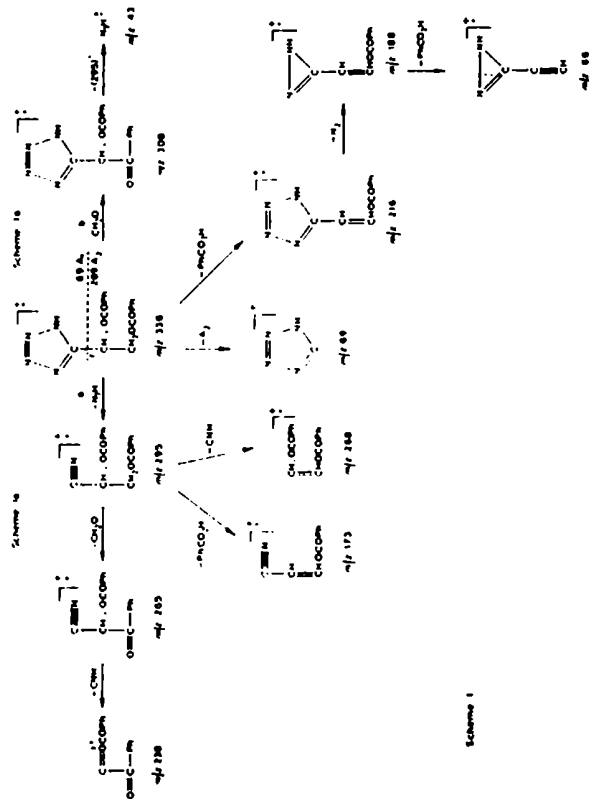


TABLE I

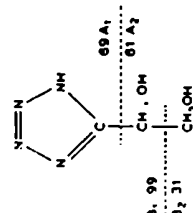
MAJOR FRAGMENTS RESULTING FROM ELECTRON-IMPACT IONIZATION OF 2,3-DI-O-BENZOYL-DL-GLYCERONITRILE^a (1) AND 5-[(*R,S*)-2-DIBENZOYLOXYETHYL]TETRAZOLE^b (2)

<i>m/z</i>	1		2	
	<i>Int.</i> (%) ^b	Assignment ^c	<i>Int.</i> (%) ^b	Assignment ^c
338	—	—	1.06	M^+
308	—	—	2.19	$M^+ - CH_2O$
297	1.67	$M^+ + 2$	—	—
296 ^d	13.14	$M^+ + 1$	0.38	$(M^+ + 1) - N_3H$
295 ^d	68.80	M^+	2.49	$M^+ - N_3H$
268	0.37	$M^+ - CNH - H$	—	—
267	2.41	$M^+ - CNH - H$	—	—
265 ^d	19.74	$M^+ - CH_2O$	1.10	$M^+ - N_3H - CH_2O$
238	0.75	$M^+ - CNH - CH_2O$	—	—
216	—	—	2.87	$M^+ - PhCO_2H$
174	4.43	$M^+ - PhCO_2$	—	—
173 ^d	0.42	$M^+ - PhCO_2H$	2.35	$M^+ - N_3H - PhCO_2H$
122	0.56	$PhCO_2H^+$	4.25	$PhCO_2H^+$
106	14.06	$C_6H_5CO^+$	48.64	$C_6H_5CO^+$
105	100	$PhCO^+$	100	$PhCO^+$
77	43.14	Ph^+	99.80	Ph^+
69	—	—	2.78	CN_3H^+
51	12.89	$C_2H_3^+$	52.02	$C_2H_3^+$
43	—	—	1.07	N_3H^+

^aFor the fragmentation pattern, see Scheme 1. ^bIntensity, expressed as percent of the base peak. ^cAssignments are assumed. ^dItalicized *m/z* values are chain fragments common to both compounds.

case, the molecular ion appears in low relative abundance. The base peak is due to the ion $[C_6H_5CO]^+$. The ions formed are listed in Table I and those common to compounds 1 and 2 are italicized.

In the mass spectrum of 5-[(*R,S*)-2-dihydroxyethyl]tetrazole (3), a similar fragmentation of the heterocyclic part and of the chain is observed (see Scheme 2). The molecular ion appears in low relative abundance, and the base peak is $M^+ - CH_2O$ (*m/z* 100), as shown in Table II. The primary fragments formed by fission of C-1-C-2 (*m/z* 99 and 31) and C-het-C-1 (*m/z* 69 and 61) appear in different relative abundances due to their different stabilities.



Scheme 2

Scheme 1

TABLE II
MAJOR FRAGMENTS RESULTING FROM ELECTRON-IMPACT IONIZATION OF 5-[(1*R*,5*S*,2-DIHYDROXYETHYL)TETRAZOLE] (3)

<i>m/z</i>	Int. (%) ^a	Assignment ^c
130	0.79	M ⁺ - H ₂ O
112	0.91	M ⁺ - CH ₂ O
100	100	M ⁺
99	9.91	B ₁ ⁺
71	29.44	B ₁ ⁺ - N ₂
70	2.12	M ⁺ - N ₂ - CH ₂ OH
69	1.51	A ₁ ⁺
61	29.18	A ₂ ⁺
60	2.84	M ⁺ - GN ₂ H ₂
57	91.15	M ⁺ - N ₂ H - CH ₂ O
56	8.34	B ₁ ⁺ - N ₂ H
55	5.62	M ⁺ - N ₂ H - CH ₂ OH
45	6.64	M ⁺ - N ₂ - CNH - CH ₂ O
44	7.71	B ₁ ⁺ - N ₂ - CNH
42	48.70	M ⁺ - 2N ₂ - CH ₂ OH
41	6.29	A ₁ ⁺ - N ₂
31	91.29	B ₂ ⁺

^aFor chain fragmentation, see Scheme 2. ^bIntensity, expressed as percent of the base peak. ^cAssignments are assumed.

The mass spectra of tetra-*O*-benzoyl-D-arabinonitrile (4) and tetra-*O*-benzoyl-D-xylo-nitrile (5) show similar fragmentation. The molecular ion is not observed, and the base peak is respectively due to the [C₆H₅CO]⁺ or [C₆H₅]⁺ ion. The primary fragment produced by fission of the C-2-C-3 bond gives rise to a cyclic ion of *m/z* 403, which probably loses benzoic acid or benzoic anhydride, to afford other cyclic ions (see Scheme 1) similar to those proposed for acetylated aldono-triles^{5,8}. Assignments for the ions observed are listed in Table III.

The mass spectra of 5-(tetra-*O*-benzoyl-D-arabino-tetritol-1-yl)tetrazole (6), and 5-(tetra-*O*-benzoyl-D-xylo-tetritol-1-yl)tetrazole (7) showed partial splitting of the heterocyclic moiety and good agreement with the nitrile fragmentation, as also observed in the case of compound 2. The particular fragments from the chain fis-

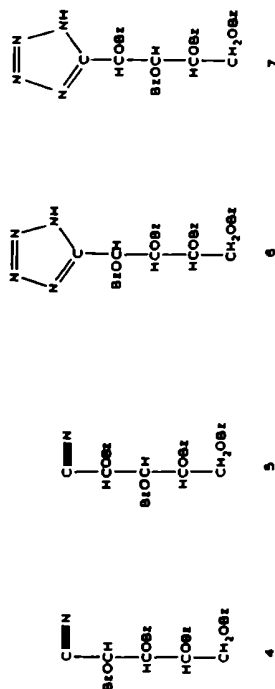
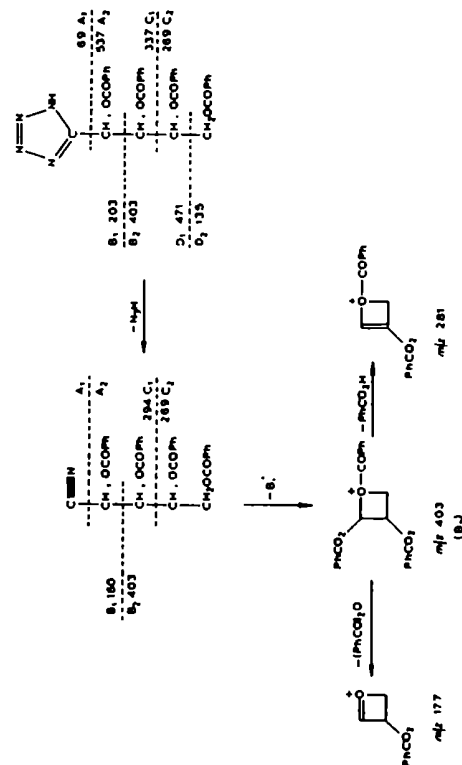


TABLE III

MAJOR FRAGMENTS RESULTING FROM ELECTRON-IMPACT IONIZATION OF TETRA-*O*-BENZOYL-D-ARABINONITRILE^a (4) AND OF TETRA-*O*-BENZOYL-D-XYLO-NITRILE^a (5)

<i>m/z</i>	4	5	Assignment ^c
441	2.09	3.26	M ⁺ - PhCO ₂ H
428	—	1.27	D ₁ ⁺
403	13.06	6.35	B ₁ ⁺
319	12.77	10.33	M ⁺ - 2PhCO ₂ H
294	—	2.63	C ₁ ⁺
281	—	39.86	B ₁ ⁺ - PhCO ₂ H
269	—	18.58	C ₂ ⁺
215	13.15	5.05	M ⁺ - PhCO ₂ H - (PhCO ₂) ₂ O
188	0.82	0.41	M ⁺ - CNH - PhCO ₂ H - (PhCO ₂) ₂ O
177	—	0.35	B ₂ ⁺ - (PhCO ₂) ₂ O
122	21.15	8.42	PhCO ₂ H ⁺
106	93.74	93.79	C ₃ H ₅ CO ⁺
105	100	99.37	PhCO ⁺
93	1.25	0.70	M ⁺ - 2PhCO ₂ H - (PhCO ₂) ₂ O
77	96.75	100	Ph ⁺
51	3.40	24.93	C ₆ H ₅ ⁺

^aFor the fragmentation pattern, see Scheme 3. ^bIntensity, expressed as percent of the base peak. ^cAssignments are assumed.



Scheme 3

sion, and successive losses of nitrogenated or benzoyl fragments, are shown in Table IV. The ions in common with the nitriles are italicized.

TABLE IV
MAJOR FRAGMENTS RESULTING FROM ELECTRON-IMPACT IONIZATION OF 5-(TETRA-O-BENZOYL-D-ARABINO-TETRITOL-1-YL)TETRAZOLE^a (6) AND 5-(TETRA-O-BENZOYL-D-XYLO-TETRITOL-1-YL)TETRAZOLE^b (7)

m/z	6	7	Assignment ^c
269 ^d	0.57	—	G ⁺ - (PhCO) ₂ O
177 ^d	0.67	0.79	B ₁ ⁺ - N ₂ - CNH
148	0.68	6.16	M ⁺ - N ₂ - 2PhCO ₂ H - (PhCO) ₂ O
136	—	1.47	D ₁ ⁺
135	—	1.92	D ₂ ⁺
127	—	0.74	M ⁺ - CNH - 2(PhCO) ₂ O
123	1.25	6.44	D ₁ ⁺ - PhCO ₂ H - (PhCO) ₂ O
122	17.12	41.78	PhCO ₂ H ⁺
121	1.88	65.76	D ₁ ⁺ - PhCO ₂ H - (PhCO) ₂ O - H ₂
111	—	1.10	M ⁺ - N ₂ H - 2(PhCO) ₂ O
109	—	1.32	M ⁺ - CNH - 2PhCO ₂ H - (PhCO) ₂ O
106	7.88	23.47	C ₄ H ₄ CO ⁺
105	100.	21.99	PhCO ⁺
100	—	3.00	M ⁺ - N ₂ - 2(PhCO) ₂ O - CN ⁺
99	—	1.36	M ⁺ - N ₂ - CNH - 2(PhCO) ₂ O
98	1.47	7.13	M ⁺ - 2N ₂ - 2(PhCO) ₂ O
94	0.40	1.79	D ₁ ⁺ - N ₂ - PhCO ₂ H - (PhCO) ₂ O
91	0.41	3.25	M ⁺ - CNH - 4PhCO ₂ H
87	0.54	2.49	A ₂ ⁺ - 2(PhCO) ₂ O
85	0.37	2.60	M ⁺ - 2(PhCO) ₂ O - CN ₂ H ⁺
83	1.02	8.37	M ⁺ - N ₂ H - CNH - 2(PhCO) ₂ O - H ₂
79	0.86	4.54	M ⁺ - 2N ₂ - 2PhCO ₂ H - (PhCO) ₂ O - H ₂
78	2.95	45.98	D ₁ ⁺ - CNH - 3PhCO ₂ H
77	40.53	52.24	Ph ⁺
76	2.19	20.97	D ₁ ⁺ - N ₂ - 3PhCO ₂ H
75	1.11	13.13	M ⁺ - N ₂ H - 3PhCO ₂ H - PhCO ₂ ⁺
74	2.19	20.07	M ⁺ - N ₂ H - 4PhCO ₂ H
70	0.44	3.55	M ⁺ - N ₂ H - 4PhCO ₂ H - H ⁺
69	0.35	3.72	CN ₂ H ₂ ⁺
66	3.57	4.31	A ₁ ⁺
65	0.42	8.59	M ⁺ - N ₂ H - CNH - 2PhCO ₂ H - (PhCO) ₂ O
56	—	8.17	G ⁺ - N ₂ - 2PhCO ₂ H
54	0.76	5.97	C ₁ ⁺ - N ₂ - CNH - (PhCO) ₂ O
53	—	7.89	C ₁ ⁺ - N ₂ - CNH - 2PhCO ₂ H
51	16.92	100.	B ₁ ⁺
50	7.37	33.89	C ₁ ⁺ - N ₂ - CNH - 2PhCO ₂ H
49	0.43	5.37	D ₁ ⁺ - N ₂ - CNH - 3PhCO ₂ H
43	1.57	33.42	D ₁ ⁺ - 2N ₂ - 3PhCO ₂ H

^aFor chain fragmentation, see Scheme 3. ^bIntensity, expressed as percent of the base peak. ^cAssignments are assumed. ^dItalicized m/z values are chain fragments in common with those of corresponding nitriles.



The fragmentation pattern proposed for penta-O-benzoyl-D-galactonitrile (8), penta-O-benzoyl-D-gluconitrile (9), and penta-O-benzoyl-D-mannonitrile (10) are shown in Scheme 4. The molecular ion was not detected. The base peak is due to the [C₆H₅CO]⁺ ion. Two different cyclic ions might be formed by primary fission of C-2-C-3 (m/z 537) and C-3-C-4 (m/z 403), respectively, and subsequent formation of other cyclic ions is proposed, in the same way as for the acetylated derivatives^{5,8}. The ions are listed in Table V.

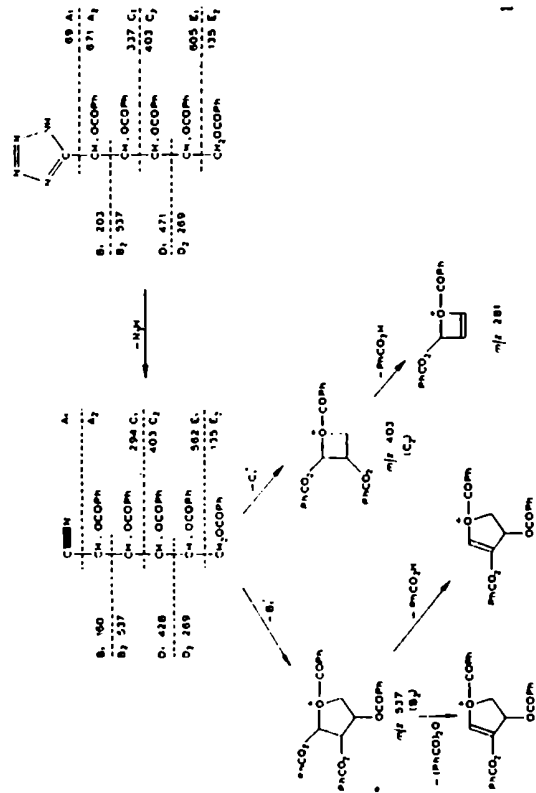


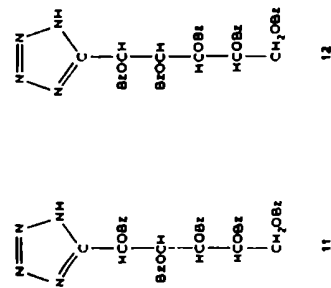
TABLE V

MAJOR FRAGMENTS RESULTING FROM ELECTRON-IMPACT IONIZATION OF PENTA-*O*-BENZOYL-D-GALACTONONITRILE^a (8), PENTA-*O*-BENZOYL-D-GLUCONONITRILE^a (9), PENTA-*O*-BENZOYL-D-MANNONONITRILE^a (10), 5-(PENTA-*O*-BENZOYL-D-*gluco*-PENTITOL-1-YL)TETRAZOLE^a (11), AND 5-(PENTA-*O*-BENZOYL-D-*manno*-PENTITOL-1-YL)TETRAZOLE^a (12)

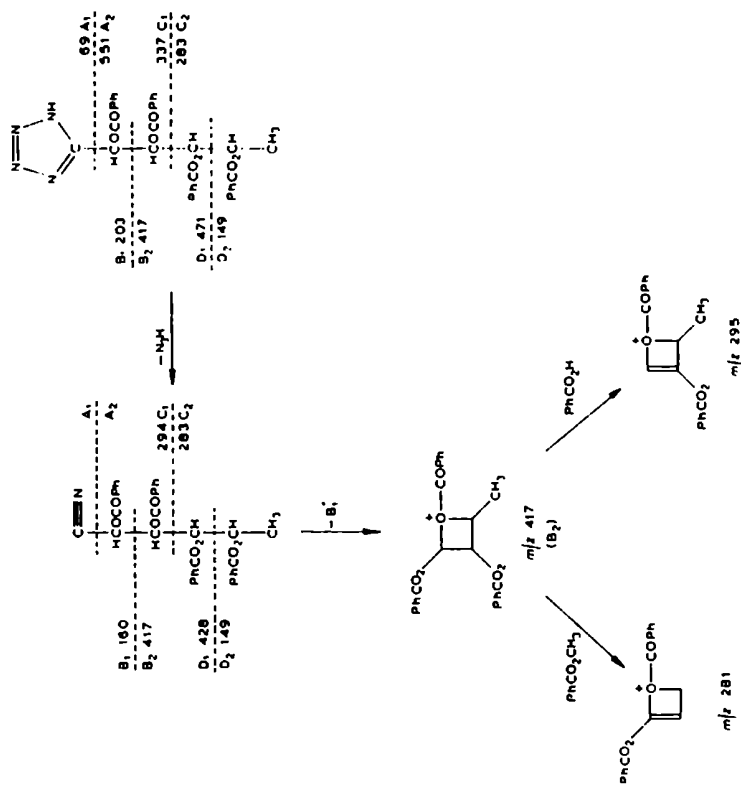
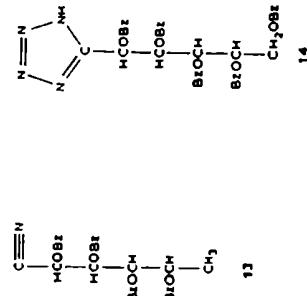
	8	9	10		11	12	
<i>m/z</i>	Int. (%) ^b	Int. (%) ^b	Int. (%) ^b	Assignments ^c	Int. (%) ^b	Int. (%) ^b	Assignments ^c
712	—	—	—	—	—	0.46	M ⁺ - N ₂
617	—	—	—	—	—	2.72	M ⁺ - PhCO ₂ H
591	—	—	—	—	—	3.07	M ⁺ - CNH - PhCO ₂ H
590	—	—	—	—	—	7.07	M ⁺ - N ₂ - PhCO ₂ H
576 ^d	—	0.50	—	M ⁺ - PhCO ₂ -	2.19	0.76	M ⁺ - N ₂ H - PhCO ₂ -
575 ^d	0.46	0.68	0.33	M ⁺ - PhCO ₂ H	4.46	1.08	M ⁺ - N ₂ H - PhCO ₂ H
563	—	—	—	—	1.89	1.55	M ⁺ - N ₂ - CNH - PhCO ₂ H
562 ^d	0.72	1.63	0.45	E ₁ ⁺	5.66	4.67	E ₁ ⁺ - N ₂ H
							M ⁺ - 2N ₂ - PhCO ₂ H
537 ^d	0.61	0.99	0.36	B ₂ ⁺	3.56	1.48	B ₂ ⁺
471 ^d	—	0.31	—	M ⁺ - (PhCO) ₂ O	0.47	0.39	M ⁺ - N ₂ H - (PhCO) ₂ O
455	—	—	—	—	3.88	1.70	E ₁ ⁺ - N ₂ - PhCO ₂ H
454	—	—	—	—	14.61	1.48	M ⁺ - N ₂ H - PhCO ₂ H - PhCO ₂ -
453 ^d	7.43	10.92	4.08	M ⁺ - 2PhCO ₂ H	44.91	4.46	M ⁺ - N ₂ H - 2PhCO ₂ H
441	—	—	—	—	—	6.07	M ⁺ - N ₂ - CNH - 2PhCO ₂ H
428 ^d	1.09	2.04	0.44	D ₁ ⁺	7.56	0.66	D ₁ ⁺ - N ₂ H
426	—	—	—	—	0.23	0.43	M ⁺ - N ₂ H - CNH - 2PhCO ₂ H
415 ^d	1.68	3.24	1.58	B ₂ ⁺ - PhCO ₂ H	13.57	1.01	B ₂ ⁺ - PhCO ₂ H
403 ^d	2.43	2.67	0.96	C ₂ ⁺	10.67	82.58	C ₂ ⁺
350 ^d	0.31	—	0.61	M ⁺ - (PhCO) ₂ O - PhCO ₂ -	6.37	0.35	M ⁺ - N ₂ H - (PhCO) ₂ O - PhCO ₂ -
349 ^d	1.52	1.25	0.36	M ⁺ - (PhCO) ₂ O - PhCO ₂ H	3.72	0.78	M ⁺ - N ₂ H - (PhCO) ₂ O - PhCO ₂ H
333	—	—	—	—	1.52	2.32	E ₁ ⁺ - N ₂ - 2PhCO ₂ H
331 ^d	4.66	5.46	3.14	M ⁺ - 3PhCO ₂ H	26.93	3.72	M ⁺ - N ₂ H - 3PhCO ₂ H
318	—	—	—	—	—	4.95	M ⁺ - 2N ₂ - 3PhCO ₂ H
311 ^d	0.71	0.70	0.42	B ₂ ⁺ - (PhCO) ₂ O	3.92	2.12	B ₂ ⁺ - (PhCO) ₂ O
294	—	—	—	—	1.16	1.59	C ₁ ⁺ - N ₂ H
281 ^d	2.04	2.53	1.40	C ₂ ⁺ - PhCO ₂ H	13.54	5.34	C ₂ ⁺ - PhCO ₂ H
270	—	—	—	—	9.59	2.13	M ⁺ - 2PhCO ₂ H - (PhCO) ₂ O
269 ^d	13.18	9.67	5.98	D ₂ ⁺	56.97	10.45	D ₂ ⁺
227 ^d	0.33	—	—	M ⁺ - 2PhCO ₂ H - (PhCO) ₂ O	2.25	1.09	M ⁺ - N ₂ H - 2PhCO ₂ H - (PhCO) ₂ O
225	—	—	—	—	0.43	2.57	M ⁺ - CNH - 4PhCO ₂ H
215	—	—	—	—	—	7.05	M ⁺ - N ₂ - CNH - 2PhCO ₂ H - (PhCO) ₂ O
214	—	—	—	—	—	20.74	M ⁺ - 2N ₂ - 2PhCO ₂ H - (PhCO) ₂ O
196	—	—	—	—	—	6.28	M ⁺ - 2N ₂ - 4PhCO ₂ H
181 ^d	0.40	—	—	M ⁺ - CNH - 4PhCO ₂ H - H ⁺	2.35	2.97	M ⁺ - N ₂ H - CNH - 4PhCO ₂ H - H ⁺
177	—	—	—	—	0.72	17.84	C ₂ ⁺ - (PhCO) ₂ O
160	—	—	—	—	—	30.02	B ₁ ⁺ - N ₂ H
135	—	—	—	—	—	0.50	D ₂ ⁺
123	—	—	—	—	1.90	43.30	M ⁺ - N ₂ H - PhCO ₂ H - 2(PhCO) ₂ O
122	3.04	0.53	1.57	PhCO ₂ H ⁺	24.74	99.83	PhCO ₂ H ⁺
121	—	—	—	—	0.38	10.92	PhCO ₂ ⁺
106	32.50	13.78	17.84	C ₆ H ₆ CO ⁺	99.81	99.83	C ₆ H ₆ CO ⁺
105	100.	100.	100.	PhCO ⁺	99.98	99.72	PhCO ⁺
104	—	—	—	—	6.21	16.60	M ⁺ - CNH - 4PhCO ₂ H - PhCO ₂ -
103	—	—	—	—	0.83	5.33	M ⁺ - CNH - 5PhCO ₂ H
94	—	—	—	—	0.80	20.81	M ⁺ - N ₂ - CNH - 2PhCO ₂ H - (PhCO) ₂ O - PhCO ₂ -
93	—	—	—	—	—	4.95	M ⁺ - N ₂ - CNH - 3PhCO ₂ H - (PhCO) ₂ O
78	—	—	—	—	17.89	84.61	M ⁺ - N ₂ H - CNH - 3PhCO ₂ H - (PhCO) ₂ O
77	43.87	21.59	22.50	Ph ⁺	100.	99.77	Ph ⁺
76	—	—	—	—	8.50	60.85	M ⁺ - N ₂ - 5PhCO ₂ H - CN-
75	—	—	—	—	2.33	32.42	M ⁺ - N ₂ - CNH - 5PhCO ₂ H
74	—	—	—	—	2.68	51.81	M ⁺ - 2N ₂ - 5PhCO ₂ H
73	—	—	—	—	0.79	10.53	M ⁺ - 2N ₂ - 5PhCO ₂ H - H ⁺
69	—	—	—	—	—	0.76	A ₁ ⁺
66	—	—	—	—	0.45	12.97	C ₁ ⁺ - CNH - 2PhCO ₂ H
65	—	—	—	—	0.92	21.72	C ₁ ⁺ - N ₂ - 2PhCO ₂ H
63	—	—	—	—	0.47	9.56	E ₁ ⁺ - N ₂ H - CNH - H ₂ - 2PhCO ₂ H - (PhCO) ₂ O
55	—	—	—	—	0.67	5.35	C ₂ ⁺ - PhCO ₂ H - (PhCO) ₂ O
51	6.10	2.37	2.93	C ₄ H ₃ ⁺	31.76	100.	C ₄ H ₃ ⁺
50	—	—	—	—	8.79	93.60	D ₁ ⁺ - N ₂ - 3PhCO ₂ H
49	—	—	—	—	0.48	13.15	D ₁ ⁺ - 2N ₂ - 3PhCO ₂ H
43	—	—	—	—	—	6.47	A ₂ ⁺ - 4PhCO ₂ H
							N ₃ H ⁺

^aFor chain fragmentation, see Scheme 4. ^bExpressed as percent of the base peak. ^cAssignments are assumed. ^dItalicized *m/z* values are chain fragments common to both types of compound.

The mass spectra of 5-(penta-*O*-benzoyl-D-gluco-pentitol-1-yl)tetrazole (11) and 5-(penta-*O*-benzoyl-D-manno-pentitol-1-yl)tetrazole (12) agree with those in Scheme 4. On the one hand, they lose hydrazoic acid and agree with the nitrile fragmentation, and on the other, they show their own splitting of the chain and successive losses of benzoyl fragments. The ions in common with the nitrile fragmentation are italicized and the most significant ions are listed in Table V.



The mass spectra of tetra-*O*-benzoyl-6-deoxy-L-mannonitrile (13) and 5-(1,2,3,4-tetra-*O*-benzoyl-L-manno-pentitol-1-yl)tetrazole (14) have a pattern relationship similar to those of the former groups of compounds, with the difference of the 5-C-methyl (6-deoxy) group in 13. Compound 14 gives rise to compound 13 by loss of hydrazoic acid, and from this ion, formation of a cyclic primary fragment (*m/z* 417) is proposed, as for the former groups of compounds. The further loss of methyl benzoate, or benzoic acid, probably again gives cyclic ions (see Scheme 5). The fragments are listed in Table VI, and the ions common to both compounds are italicized.



Even though all of the ions formed could be rationalized, only the more significant ones are listed in Tables I-VI. The mass spectra of these benzoylated aldonitriles permit proposal of a fragmentation pattern that could prove useful. The fragmentation of 5-[poly(benzoyloxy)alkyl]tetrazoles by loss of hydrazoic acid agrees on the one hand with the scheme for the structurally related aldonitriles, and, on the other, shows its own pattern.

EXPERIMENTAL

The compounds studied were prepared by the methods described in the literature: 2,3-di-*O*-benzoyl-DL-glycetonitrile¹⁰ (1), 5-[1(*R,S*),2-dibenzoyloxyethyl]tetrazole¹⁰ (2), 5-[1(*R,S*),2-dihydroxyethyl]tetrazole¹⁰ (3), tetra-*O*-benzoyl-D-arabinonitrile¹¹ (4), tetra-*O*-benzoyl-D-xylosonitrile¹² (5), 5-(tetra-*O*-benzoyl-D-arabino-tetritol-1-yl)tetrazole¹¹ (6), 5-(tetra-*O*-benzoyl-D-xylo-tetritol-1-

TABLE VI
MAJOR FRAGMENTS RESULTING FROM ELECTRON-IMPACT IONIZATION OF TETRA-*O*-BENZOYL-6-DEOXY- α -MANNONITRILE^a (13) AND 5-(1,2,3,4-*TE*-TRA-*O*-BENZOYL-1-*mu*nnno-PENTITOL-1-*YL*)TETRAZOLE^a (14)

13			14		
<i>m/z</i>	<i>Int. (%)</i> ^b	<i>Assignments</i> ^c	<i>Int. (%)</i> ^b	<i>Assignments</i> ^c	
620	—	—	0.34	<i>M</i> ⁺	
455 ^d	0.50	<i>M</i> ⁺ - PhCO ₂ H	0.84	<i>M</i> ⁺ - N ₃ H - PhCO ₂ H	
428	0.60	<i>D</i> ₁ ⁺	—	—	
417 ^d	1.01	<i>B</i> ₂ ⁺	1.23	<i>B</i> ₂ ⁺	
411	1.57	<i>M</i> ⁺ - PhCO ₂ H - CH ₃ CHO	—	—	
376	—	—	0.61	<i>M</i> ⁺ - 2PhCO ₂ H	
349	—	—	1.56	<i>D</i> ₁ ⁺ - PhCO ₂ H	
333	2.58	<i>M</i> ⁺ - 2PhCO ₂ H	—	—	
331 ^d	30.24	<i>M</i> ⁺ - 2PhCO ₂ H - H ₂	0.64	<i>M</i> ⁺ - N ₃ H - 2PhCO ₂ H - H ₂	
307	6.76	<i>M</i> ⁺ - 2PhCO ₂ H - CN [•]	—	—	
295 ^d	4.16	<i>B</i> ₂ ⁺ - PhCO ₂ H	0.36	<i>B</i> ₂ ⁺ - PhCO ₂ H	
283 ^d	1.95	<i>C</i> ₂ ⁺	1.96	<i>C</i> ₂ ⁺	
281	0.58	<i>B</i> ₂ ⁺ - PhCO ₂ CH ₃	—	—	
229	4.05	<i>M</i> ⁺ - PhCO ₂ H - (PhCO) ₂ O	—	—	
160	—	—	0.43	<i>B</i> ₁ ⁺ - N ₃ H	
123	—	—	5.00	<i>M</i> ⁺ - 2PhCO ₂ H - (PhCO) ₂ O - CNH	
122	7.58	PhCO ₂ H ⁺	7.22	PhCO ₂ H ⁺	
117	—	—	3.20	<i>M</i> ⁺ - N ₂ - 2PhCO ₂ H - (PhCO) ₂ O	
106	64.98	C ₆ H ₆ CO ⁺	9.63	<i>E</i> ₁ ⁺ - 4PhCO ₂ H	
105	100.	PhCO ⁺	100.	C ₆ H ₆ CO ⁺	
104	—	—	0.81	PhCO ⁺	
88	—	—	5.96	<i>M</i> ⁺ - N ₂ - 4PhCO ₂ H	
86	—	—	5.96	<i>M</i> ⁺ - N ₂ - 3PhCO ₂ H - PhCO ₂ CH ₃ - H ₂	
84	—	—	42.69	<i>M</i> ⁺ - N ₃ H - 4PhCO ₂ H - H ₂ - H [•]	
79	—	—	73.19	<i>C</i> ₁ ⁺ - CNH [•] - (PhCO) ₂ O	
78	—	—	4.25	<i>M</i> ⁺ - N ₃ H - CNH - 2(PhCO) ₂ O	
77	99.74	Ph ⁺	3.36	<i>D</i> ₁ ⁺ - CNH - 3PhCO ₂ H	
76	—	—	30.07	Ph ⁺	
70	—	—	1.75	<i>D</i> ₁ ⁺ - N ₂ - 3PhCO ₂ H	
51	10.83	C ₄ H ₃ ⁺	1.44	<i>M</i> ⁺ - N ₃ H - 3PhCO ₂ H - PhCO ₂ CH ₃	
50	—	—	9.26	CN ₄ H ₂ ⁺	
49	—	—	4.99	C ₄ H ₃ ⁺	
47	—	—	19.59	<i>C</i> ₁ ⁺ - N ₃ H - 2PhCO ₂ H	
43	—	—	43.27	<i>D</i> ₁ ⁺ - 2N ₂ - 3PhCO ₂ H	
			0.15	<i>E</i> ₁ ⁺ - N ₃ H - CNH - 4PhCO ₂ H	
				N ₃ H ⁺	

^aFor chain fragmentation, see Scheme 5. ^bExpressed as percent of the base peak. ^cAssignments are assumed. ^dItalicized *m/z* values are chain fragments common to both compounds.

N. B. D'ACORSO, I. M. E. THIEL

MASS SPECTRA OF MONOSACCHARIDE DERIVATIVES

yl)-tetrazole¹¹ (7), penta-*O*-benzoyl-D-galactononitrile¹³ (8), penta-*O*-benzoyl-D-glucononitrile¹³ (9), penta-*O*-benzoyl-D-mannononitrile¹³ (10), 5-(penta-*O*-benzoyl-D-glucopentitol-1-yl)tetrazole¹¹ (11), 5-(penta-*O*-benzoyl-D-mannopentitol-1-yl)tetrazole¹¹ (12), tetra-*O*-benzoyl-6-deoxy-L-mannononitrile¹³ (13), and 5-(1,2,3,4-tetra-*O*-benzoyl-L-mannopentitol-1-yl)tetrazole¹¹ (14).

The mass spectra were recorded with a Varian Mat CH7-A mass spectrometer, operated at 70 eV in the e.i. mode, coupled to a Varian Mat Data System 166 prepared for automatic subtraction, by the insertion technique (100–230°). The peak intensities, expressed as percentage of total ionization, are listed in Tables I–VI.

ACKNOWLEDGMENTS

We thank the Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas for a grant to N. B. D. and for partial financial support. We acknowledge support from SUBCYT, and are grateful to UMYMFOR (CONICET-F.C.E. y N.-U.B.A.) for the mass spectra.

REFERENCES

1 J. LÖNNGREN AND S. SVENSSON, *Adv. Carbohydr. Chem. Biochem.*, **29** (1974) 41–106.
2 A. M. SELDES, E. G. GROS, I. M. E. THIEL AND J. O. DEFERRARI, *Carbohydr. Res.*, **49** (1976) 49–56.
3 J. H. BANOUB, *Carbohydr. Res.*, **100** (1982) c17–c23.
4 J. H. BANOUB AND F. MICHON, *Carbohydr. Res.*, **100** (1982) c24–c26.
5 J. SZAFRANEK, C. D. PRAETENBERGER AND E. C. HORNING, *Carbohydr. Res.*, **38** (1974) 97–105.
6 B. W. LI, T. W. COCHRAN AND J. R. VERCELLOTTI, *Carbohydr. Res.*, **59** (1977) 567–570.
7 B. A. DMITRIEV, L. V. BACKINOWSKY, O. S. CHIZHOV, B. M. ZOLOTOREV AND N. K. KOCHETKOV, *Carbohydr. Res.*, **19** (1971) 432–435.
8 F. R. SEYMOUR, E. C. M. CHEN AND S. H. BISHOP, *Carbohydr. Res.*, **73** (1979) 19–45.
9 F. R. SEYMOUR, R. D. PLATTNER AND M. E. SLODKI, *Carbohydr. Res.*, **44** (1975) 181–198.
10 N. B. D'ACCORSO, B. N. ZUAZO AND I. M. E. THIEL, *An. Asoc. Quím. Argent.*, **70** (1982) 793–799.
11 O. G. MARZOA, I. M. E. THIEL AND J. O. DEFERRARI, *Carbohydr. Res.*, **73** (1979) 323–326.
12 J. O. DEFERRARI, M. A. ONDETTI AND V. DEULOFEU, *J. Org. Chem.*, **24** (1959) 183–186.
13 E. RESTELLIDE LABRIOLA AND V. DEULOFEU, *J. Org. Chem.*, **12** (1947) 726–730.

Carbohydrate Research, 124 (1983) 177-184
Elsevier Science Publishers B.V., Amsterdam - Printed in The Netherlands

PROTON AND C-13 NUCLEAR MAGNETIC RESONANCE SPECTRA OF SOME BENZOYLATED ALDOHEXOSES

NORMA B. D'ACCORSO, INGE M. F. THIEL*,

Departamento de Química Orgánica, Facultad de Ciencias Exactas y Naturales, Universidad de Buenos Aires, Ciudad Universitaria, 1428 Buenos Aires (Argentina)

AND MATTHIAS SCHÜLLER

Institut für Organische Chemie und Biochemie, Universität Hamburg, Martin Luther-King Platz 6, 2000 Hamburg 13 (West Germany)

(Received July 8th, 1983; accepted for publication, July 29th, 1983)

ABSTRACT

Chemical shifts and coupling constants of ^1H -n.m.r. spectra of the perbenzoates of α -D-glucopyranose (1), β -D-glucopyranose (2), α -D-galactopyranose (3), α -D-mannopyranose (4), β -D-mannopyranose (5), and α -D-galactofuranose (6) are reported. The ^{13}C -n.m.r. chemical shifts of compounds 1-3 and 6, and of penta-O-benzoyl- β -D-galactofuranose (7) are given. Mass spectra were used to differentiate the furanoses 6 and 7 from the pyranose 3.

INTRODUCTION

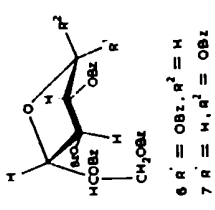
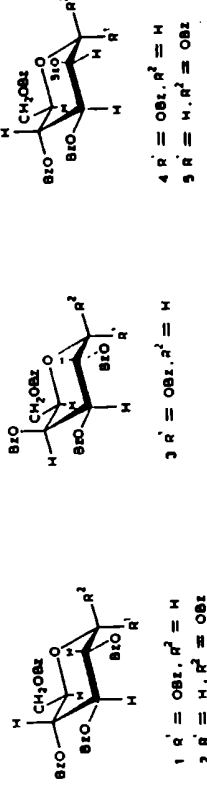
The ^1H -n.m.r. spectra of the tetrabenzoates of the aldopentopyranoses and some tri-O-benzoylaldopentopyranose derivatives were reported by Durette and Horton^{1,2}. They were recorded at 100 MHz, and allowed determination of the conformational equilibrium of these compounds in solution.

RESULTS AND DISCUSSION

Discussion of ^1H -n.m.r. spectra

The ^1H -n.m.r. spectra of some penta-O-benzoylaldohexopyranoses at 60 MHz gave very limited information³, and we have now repeated their recording at 400 MHz, where a complete, first-order analysis was possible. The assignments were confirmed by double-resonance experiments. The chemical shifts and coupling constants of the carbohydrate esters are respectively listed in Tables I and II.

*To whom correspondence should be addressed.



physical constants that agreed well with those given by Lederkremer and Deferri⁴ for "penta-O-benzoyl- β -D-galactopyranose". However, this product had a ¹H-n.m.r. spectrum which did not agree in any way with that expected for penta-O-benzoyl- β -D-galactopyranose. We had, as a reference, the nonreducing moiety of benzoyl- β -D-galactopyranose. We had, as a reference, the nonreducing moiety of 1,2,6,2',3',4',6'-hepta-O-benzoyl- β -lactose⁹ with its β -D-galactopyranosyl ring size and configuration. We observed different chemical shifts and coupling constants for the sterically more-hindered structure of the disaccharide than those observed in the spectrum of compound 6, and we assigned to 6 the α -D-galactofuranose conformation. The coupling constants agree with the *E*₁ conformation for this compound. Matsuhiro *et al.*¹⁰ observed similar coupling constants for methyl (methyl α -D-galactofuranosid)uronate and methyl (methyl 2,3,5-tri-O-acetyl- α -D-galactofuranosid)uronate. The ¹³C-n.m.r. spectrum of 6 confirmed our assumption that it had a furanose ring structure, and so did the mass spectrum.

Discussion of some ¹³C-n.m.r. spectra

In the literature, there are a few examples of ¹³C-n.m.r. spectra of fully benzoylesterified carbohydrate derivatives.¹¹ Here, we present the ¹³C-n.m.r. chemical shifts of some benzoylesterified aldohexoses, recorded at 100.63 MHz with wide-band proton-decoupling. The resonance signals of the primary carbon atom (-CH₂O-) for the pyranose derivatives 1-3 were readily assigned, as well as those for C-1. For the assignments of the secondary carbon atoms of the pyranose ring, a comparison with the chemical shifts of the corresponding acetates was employed.

Gagnaire *et al.*¹² made assignments for acetylated D-glucopyranose deriva-

TABLE I
¹H-N.M.R. CHEMICAL SHIFTS (δ) AND MULTIPLICITIES IN CDCl₃ SOLUTION OF SOME PENTA-O-BENZOYL-ALDOHEXOSES RECORDED AT 400 MHz

Compound	Chemical shift (δ) ^a		Aromatic protons					
	Sugar protons		H-4a					
	H-1	H-2	H-3	H-4	H-5	H-6a	H-6b	
1	6.86d	5.69ddd	6.33t	5.91t	4.63ddd	4.63dd	4.49dd	7.25-8.18
2	6.31d	5.86ddd	6.09t	5.83t	4.41ddd	4.67dd	4.52dd	7.22-8.04
3	6.98d	6.05ddd	6.15dd	6.21dd	4.65dd	4.44dd	4.52dd	7.25-8.22
6	6.86d	5.96ddd	6.30t	4.82dd	5.98ddd	4.84dd	4.78dd	7.09-8.00
4	6.65d	5.93ddd	6.09dd	6.31t	4.60ddd	4.71dd	4.51dd	7.26-8.26
5	6.47d	6.14ddd	5.84dd	6.20t	4.40ddd	4.77dd	4.57dd	7.25-8.18

^aMeasured from an internal reference of Me₄Si. Key: d, doublet; dd, double doublet; ddd, double doublet; and t, triplet.

TABLE II
VICINAL PROTON-PROTON COUPLING-CONSTANTS (Hz) OF COMPOUNDS 1-6

Compound	Coupling constants (Hz)				
	J _{1,2}	J _{2,3}	J _{3,4}	J _{4,5}	J _{5,6b}
1	3.8	10.2	9.9	9.9	5.4
2	8.3	9.7	9.8	9.9	4.9
3	3.6	10.6	3.2	1.0	6.5
6	4.8	7.4	7.2	4.8	6.7
4	2.0	3.2	10.2	10.1	2.6
5	1.0	3.2	10.0	9.9	4.2

From these results, the ⁴C₁ conformation was confirmed for compounds 1-5. Compound 3 showed a slight deformation of the ring, but the compound has essentially the ⁴C₁ conformation.

It was intended to prepare penta-O-benzoyl- β -D-galactopyranose as reported in the literature.⁴ Neither the ¹H- nor the ¹³C-n.m.r. spectrum of our compound 6 agreed with the pyranose structure. During the preparation, the free sugar is heated for 1 h in pyridine. Acree *et al.*⁵ had described the complex mutarotation of D-galactose in pyridine, and the increased formation of furanose structures with increasing temperature. Complex mutarotation for D-galactose in water⁶ had also been reported. The formation of two pairs of peracetylated anomers was described in 1916 by Hudson and Johnson⁷. Shallenberger and Acree^{5,8} described the formation of two pairs of per(trimethylsilyl)-D-galactoses.

We found that, under the conditions given in the literature⁴, a mixture is obtained that consists mainly of the two penta-O-benzoylfuranoses, as may be seen from the ¹³C-n.m.r. spectrum of the crude product. The purified compound 6 had

tives, with selective proton-decoupling of the ^{13}C -n.m.r. spectra. Lee *et al.*¹³ reported the ^{13}C -n.m.r. data for some acetylated derivatives of β -D-galactopyranosides and β -D-glucopyranosides, with selective ^1H -decoupling and $\text{Eu}(\text{fod})_3$ -induced shifts to ascertain the correct assignments.

The ^{13}C -n.m.r. spectrum of penta-*O*-benzoyl- α -D-glucopyranose (1) showed five resonance signals for the carbohydrate chain, in addition to those of the carbonyl groups (164.34–165.89 p.p.m.) and the aromatic carbon atoms (128.34–133.83 p.p.m.), and the CDCl_3 signals. One of the five signals had nearly double the intensity of the others, and so we considered that it was due to the overlap of two signals*.

The resonance signal at 90.14 p.p.m. was readily assigned to C-1. The signal for the primary C-6 atom was also well differentiated from those of the secondary carbon atoms and was at 62.60 p.p.m. (highest field).

The signal at 69.07 p.p.m. was assigned to C-4; it is the highest resonance signal for the secondary carbon atoms, and next to the signal of the primary C-6 atom. This agrees with the results reported for all the acetylated and free aldohexopyranoses described in the literature^{12–15}.

For the other secondary carbon atoms of the pyranose ring, a sequence similar to that given in the literature^{12,15} for the acetylated compounds was assigned. The resonance signal of double intensity at 70.57 p.p.m. was assigned to C-3 and C-5, as in the literature for penta-*O*-acetyl- α -D-glucopyranose, due to symmetry considerations¹⁵ and the results of selective irradiation¹². The assignments for the resonance signals of compound 1 are shown in Table III, and all of the signals show a shift to lower field relative to the corresponding acetates.

The ^{13}C -n.m.r. spectrum of penta-*O*-benzoyl- β -D-glucopyranose (2) shows the resonance signals of the carbohydrate chain, the carbonyl groups (164.55–166.04 p.p.m.) and the aromatic carbon atoms (128.29–133.73 p.p.m.), and the

TABLE III

^{13}C -N.M.R. CHEMICAL-SHIFT ASSIGNMENTS (IN P.P.M.) OF THE CARBOHYDRATE MOIETY OF PENTABENZOYLATED D-GLUCOPYRANOSIDES 1 AND 2

Compound	C-1	C-2	C-3	C-4	C-5	C-6
1	90.14 (0.99) ^a	70.60 (1.25) ^a	70.57 (0.62) ^a	69.07 (1.02) ^a	70.57 (0.62) ^a	62.60 (1.00) ^a
2	92.78 (0.98) ^a	71.00 (0.50) ^a	72.95 ^b	69.28 (1.13) ^a	73.28 ^b	62.80 (1.10) ^a
2-1	2.64	0.40	2.38 ^b	0.21	2.71 ^b	0.20

*Differences of chemical-shift values from those of the corresponding acetyl derivatives, as given in the literature¹². ^bInversion of assignments for C-3 and C-5 cannot be excluded. (0.15–0.20 or 0.48–0.53).

*Even though it is not possible to integrate ^{13}C -n.m.r. spectra, due to the n.o.e., such a big difference could be attributed to overlap of two resonance signals.

TABLE IV

^{13}C -N.M.R. CHEMICAL-SHIFT ASSIGNMENTS (IN P.P.M.) OF THE CARBOHYDRATE MOIETY OF PENTABENZOYLATED DERIVATIVES OF D-GALACTOSE, 3, 6, AND 7

Compound	C-1	C-2	C-3	C-4	C-5	C-6
3	90.65	67.72	68.54	68.54	69.48	61.86
6	94.25	76.20	74.06	79.67	70.49	63.07
7	99.77	81.02	77.31	84.17	70.33	63.45
	94.11(19)	75.82	73.88	79.54	70.35	63.06
	99.72(15)	80.98	77.34	84.33		63.56

*The reaction mixture of furanoses 6 and 7 obtained. The relative intensities of the C-1 resonance signals are given in parentheses.

CDCl_3 signals. The spectrum was analyzed in a similar way, and the assignments are listed in Table III. The values for C-3 and C-5 might have to be reversed.

Comparison of the spectra of 1 and 2 showed that, again, the chemical shift of the anomeric carbon atom is 2.64 p.p.m. higher for the β than for the α anomer.

The resonance signal assigned to C-4 showed minimum difference. It is farthest from the anomeric center, and C-6 is external to the ring and less influenced by the change at C-1, as also pointed out by Dorman and Roberts¹⁵ for the acetates. The differences are shown in Table III.

The ^{13}C -n.m.r. spectra of the α -D-galactopyranose derivatives given in the literature are those of the free sugar¹⁶ and of methyl α -D-galactopyranoside¹⁶, and we used them as references for the assignments for penta-*O*-benzoyl- α -D-galactopyranose (3). The spectrum showed the resonance signals for carbonyl (164.35–165.73 p.p.m.), the aromatic carbon atoms (128.28–133.77 p.p.m.), the solvent (CDCl_3), and five signals corresponding to the carbohydrate moiety, one of them having a double intensity. We assigned 90.65 p.p.m. to C-1, 61.86 p.p.m. to C-6, and the secondary pyranose carbon atoms by their relation to those of the free sugar. The assignments are given in Table IV.

*Structure determination of penta-*O*-benzoyl-D-galactofuranoses 6 and 7 by means of their ^{13}C -n.m.r. and mass spectra*

The ^{13}C -n.m.r. spectrum of penta-*O*-benzoyl- α -D-galactofuranose (6), was recorded at 25.20 and at 100.63 MHz with wide-band proton-decoupling. It showed six resonance signals for the carbohydrate chain, the carbonyl groups (164.87–165.88 p.p.m.), the aromatic carbon atoms (128.18–133.54 p.p.m.), and the CDCl_3 . In the spectrum, C-1 appeared at 94.25 p.p.m., C-6 at 63.07 p.p.m., and the rest of the signals were assigned as those of an α -furanose structure by comparison with the spectrum given by Ritchie *et al.*¹⁷ for methyl α -D-galactofuranoside. The chemical-shift assignments are listed in Table IV.

The signals in the spectrum of penta-*O*-benzoyl- β -D-galactofuranose (7) were similarly assigned. The carbonyl signals appeared at 164.23–165.77 p.p.m.

analysis, but gave: δ 6.81 (1 H, H-1), 6.16 (1 H, H-3), (J 9.5 and 5.0 Hz), 5.90–5.80 (2 H, H-2 + H-5), and 5.00–4.72 (3 H, H-4 + H-6a + H-6b). For the ^{13}C -n.m.r. spectrum, see Table IV. For m.s., see Scheme 1.

Anal. Calc. for $\text{C}_{41}\text{H}_{45}\text{O}_{11}$: C, 70.28; H, 4.57. Found: C, 70.22; H, 4.80.

ACKNOWLEDGMENTS

We thank the Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas (CONICET) for a Fellowship (N.B.D'A.); we acknowledge partial financial support from CONICET and SUBCYT. We thank UMYMFOR (CONICET-FCEyN UBA) for the microanalyses, the ^{13}C -n.m.r. spectra of compounds 3, 6, and 7 at 25.20 MHz, and the ^1H -n.m.r. spectrum of compound 7. We are indebted to the Institut für Organische Chemie und Biochemie, Universität Hamburg (West Germany) for the ^1H -n.m.r. spectra at 400 MHz and the ^{13}C -n.m.r. spectra at 100.63 MHz, and to Dr. J. Kavka, Laboratorio de Espectroscopía Aplicada, Universidad Nacional de San Luis, for the mass spectra of compounds 3, 6, and 7.

REFERENCES

1. P. L. DURETTE AND D. HORTON, *Carbohydr. Res.*, **18** (1971) 389–401; *J. Org. Chem.*, **36** (1971) 2658–2669.
2. P. L. DURETTE AND D. HORTON, *Carbohydr. Res.*, **18** (1971) 57–80; 289–301; 403–418.
3. J. O. DEFERRARI, I. M. E. THIEL, AND R. A. CADINAS, *Carbohydr. Res.*, **26** (1973) 244–246.
4. R. M. DE LEDEFREMER AND J. O. DEFERRARI, *J. Org. Chem.*, **27** (1962) 2561–2563.
5. T. E. ACREE, R. S. SHALLEMBERGER, AND L. R. MATICK, *Carbohydr. Res.*, **6** (1968) 498–502.
6. P. W. WERTZ, J. C. GARVER, AND L. ANDERSON, *J. Am. Chem. Soc.*, **103** (1981) 3916–3922.
7. C. S. HUDSON AND J. M. JOHNSON, *J. Am. Chem. Soc.*, **36** (1916) 1223–1228.
8. R. S. SHALLEMBERGER AND T. E. ACREE, *Carbohydr. Res.*, **1** (1966) 495–497.
9. I. M. E. THIEL, *An. Asoc. Quím. Argent.*, **70** (1982) 369–374.
10. B. MATSUHITO, A. B. ZANLUNGO, AND G. G. S. DUTTON, *Carbohydr. Res.*, **97** (1981) 11–18.
11. N. B. D'ACCORSO, B. N. ZUAZO, AND I. M. E. THIEL, *An. Asoc. Quím. Argent.*, **70** (1982) 793–799.
12. D. Y. GAGNAIRE, F. R. TARAVEL, AND M. R. VIGNON, *Carbohydr. Res.*, **51** (1976) 157–168.
13. E. LEE, J. O'CALLAGHAN, AND J. P. O'REILLY, *Carbohydr. Res.*, **105** (1982) 266–268.
14. E. BREITMAIER AND W. VOELTER, *^{13}C -NMR Spectroscopy, Methods and Application in Organic Chemistry*, 2nd edn., Verlag Chemie, Weinheim, 1978.
15. D. E. DORMAN AND J. D. ROBERTS, *J. Am. Chem. Soc.*, **93** (1971) 4463–4472.
16. P. A. J. GORIN AND M. MAZUREK, *Can. J. Chem.*, **53** (1975) 1212–1223.
17. R. G. S. RITCHIE, N. CYR, B. KORSCH, H. J. KOCH, AND A. S. PERLIN, *Can. J. Chem.*, **53** (1975) 1424–1433.
18. K. BIEMANN, D. C. DEJONGH, AND E. K. SCHNOLZ, *J. Am. Chem. Soc.*, **85** (1963) 1763–1771.
19. P. A. LEVENE AND G. M. MEYER, *J. Biol. Chem.*, **76** (1928) 513–519.
20. E. FISCHER AND K. FREUDENBERG, *Ber.*, **45** (1912) 2709–2726.
21. E. FISCHER AND R. OEFKER, *Ber.*, **46** (1913) 4029–4040.
22. R. K. NESS, H. G. FETTER, JR., AND C. S. HUDSON, *J. Am. Chem. Soc.*, **72** (1950) 2200–2205.
23. J. O. DEFERRARI AND V. DEULOFEU, *J. Org. Chem.*, **17** (1952) 1097–1101.

An. Asoc. Quím. Argent. 72 (3), 239-246 (1984)

¹H N.M.R. SPECTRA OF SOME BENZOYLATED DERIVATIVES OF 1 - 4 LINKED DISACCHARIDES.

I.M. VAZQUEZ, N.B. D'ACCORSO, I.M.E. THIEL*

Departamento de Química Orgánica, Facultad de Ciencias Exactas y Naturales,
Universidad de Buenos Aires, Ciudad Universitaria, Pabellón 2, 1428 Buenos Aires,
Argentina

and A. M. SCHÜLLER

Institut für Organische Chemie und Biochemie, Universität Hamburg, Martin-Luther-King-
Platz 6, 2000 Hamburg 13, West Germany

ABSTRACT.

¹H-N.m.r. spectra of octa - O - benzoyl - β - lactose (1), octa - O - benzoyl - β - cellobiose (2), octa - O - benzoyl - β - maltose (3), 1, 2, 6, 2', 3', 4', 6' - hepta - O - benzoyl - 3 - O - methyl - β - lactose (4) and 1, 2, 6, 2', 3', 4', 6' - hepta - O - benzoyl - 3 - O - methyl - β - cellobiose (5) are reported.

RESUMEN

Se presentan los espectros de ¹H-r.m.n. de la octa - O - benzoil - β - lactosa (1), la octa - O - benzoil - β - celobiosa (2), la octa - O - benzoil - β - maltosa (3), la 1, 2, 6, 2', 3', 4', 6' - hepta - O - benzoil - 3 - O - metil - β - lactosa (4) y la 1, 2, 6, 2', 3', 4', 6' - hepta - O - benzoil - 3 - O - metil - β - celobiosa (5).

The ¹H-n.m.r. spectra of some octa - O - benzoyl - disaccharides¹ at 60 MHz allowed only an interpretation restricted to the anomeric proton of the α -anomer. Similar difficulties were described by Takeo et alia² in the case of some benzoyl derivatives of gentiobiose.

The ¹H-n.m.r. spectra at 220 MHz of methyl 2, 6, 2', 3', 4', 6'-hexa - O - benzoyl - 3 - O - mesyl - β - lactoside and methyl hepta - O - benzoyl - β - D - galactopyranosyl - β - D - allopopyranoside in C₆D₆³, methyl 4', 6' - O - benziliden - 2, 3, 6, 2', 3' - penta - O - benzoyl - β - lactoside in CDCl₃⁴ and at 270 MHz of some hepta - O - benzoyl - β - disaccharides⁵, allowed the assignation of nearly all the signals.

* To whom correspondence should be addressed.

TABLE I
Chemical shift data (δ), multiplicities and coupling constants (Hz) of some octa - O - benzoyl - β - disaccharides.

Reducing moiety compound	H-1 <i>J</i> _{1,2}	H-2 <i>J</i> _{2,3}	H-3 <i>J</i> _{3,4}	H-4 <i>J</i> _{4,5}	H-5 <i>J</i> _{5,6b}	H-6a <i>J</i> _{5,6a}	H-6b <i>J</i> _{6a,6b}
1 δ (<i>J</i>)	6.14 d (8.0)	5.78 dd (9.5)	5.94 dd (9.0)	4.39 dd (10.0)	4.07 ddd (3.9)	4.59 dd (2.0)	4.52 dd (12.4)
2 δ (<i>J</i>)	6.12 d (8.2)	5.73 dd (9.5)	5.92 t (9.3)	4.38 t (9.4)	4.05 ddd (3.8)	4.61 dd (1.0)	4.49 dd (12.3)
3 δ (<i>J</i>)	6.27 d (7.6)	5.63 dd (8.6)	5.85 t (8.8)	4.66 t (9.2)	4.37 ddd (3.8)	4.90 dd (2.5)	4.78 dd (12.4)
Non reducing moiety compound	H-1' <i>J</i> _{1',2'}	H-2' <i>J</i> _{2',3'}	H-3' <i>J</i> _{3',4'}	H-4' <i>J</i> _{4',5'}	H-5' <i>J</i> _{5',6b}	H-6a <i>J</i> _{5',6a}	H-6'b <i>J</i> _{6a',6b'}
1 δ (<i>J</i>)	4.89 d (8.0)	5.72 dd (10.5)	5.38 dd (3.4)	5.75 t (1.0)	3.89 ddd (6.9)	3.78 dd (6.4)	3.71 dd (11.4)
2 δ (<i>J</i>)	4.96 d (7.8)	5.41 dd (9.8)	5.74 t (9.6)	5.39 t (9.6)	3.79 ddd (5.4)	4.05 dd (1.0)	3.81 dd (11.9)
3 δ (<i>J</i>)	5.78 d (4.0)	5.26 dd (10.2)	6.11 t (10.1)	5.67 t (9.9)	4.45 dt (3.5)	4.39 dd (3.2)	4.22 dd (12.4)

d: doublet, dd: double doublet; ddd: double double doublet; t: triplet; dt: double triplet.

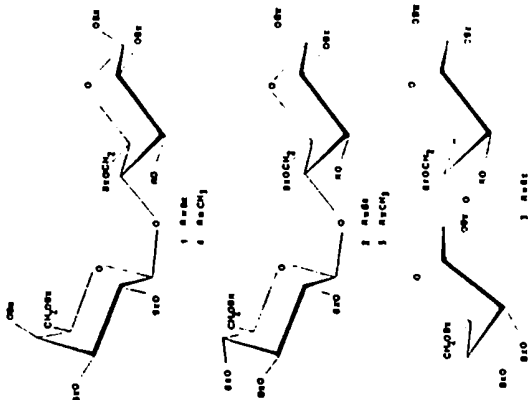
J.M. VAZQUEZ et al.

240

In this paper we describe the ¹H-n.m.r. spectra of octa - O - benzoyl - β - lactose (1), octa - O - benzoyl - β - cellobiose (2), octa - O - benzoyl - β - maltose (3), 1, 2, 6, 2', 3', 4', 6' - hepta - O - benzoyl - 3 - O - methyl - β - lactose (4) and 1, 2, 6, 2', 3', 4', 6' - hepta - O - benzoyl - 3 - O methyl - β - cellobiose (5) which were recorded in CDCl₃ at 400 MHz and for which complete assignment is possible by first order analysis.

The use of CDCl₃ as solvent was preferred to C₆D₆. In the latter solvent a shift of the H-3 signal in 1, 2, 6, 2', 3', 4', 6' - hepta - O - benzoyl - β - maltose into the region of the aromatic signals was reported.

The aromatic signals of compounds 1 - 5 appeared between δ 7.2 - 8.1. The signals of the carbohydrate moiety were measured from the expanded spectra, and in the case of complex signals from the corresponding Fourier derivative, and the assignments in each case were ascertained by double resonance experiments. The assignments of the chemical shifts and coupling constants are listed in Table I and II.



The expanded ¹H-n.m.r. spectrum of the carbohydrate moiety of octa - O - benzoyl - β - lactose (1) is shown in Fig. 1 and the chemical shift assignments and coupling constants are listed in Table I.

In the carbohydrate part of the spectrum of compound 1 appear two doublets at δ 6.14 and 4.89, attributed to H-1 and H-1', respectively. The coupling constants show in both cases a di-axial relationship.

The signals of H-5, H-6a and H-6b belong to an ABX system. The AB part of it, H-6a (δ 4.59), H-6b (δ 4.52) are double doublets showing the expected geminal coupling

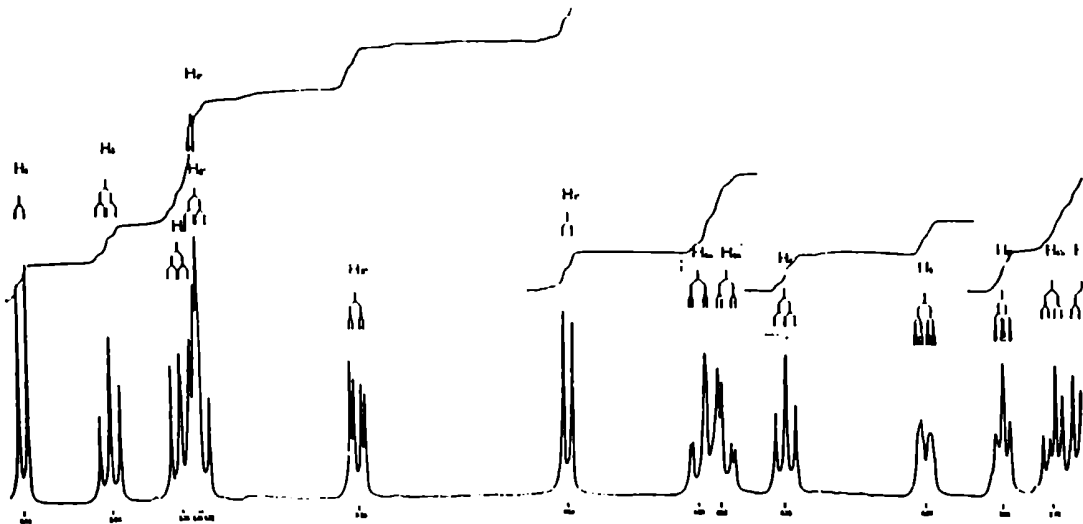
TABLE II
Chemical shift data (δ), multiplicity and coupling constants (Hz) of 1, 2, 6, 2', 3', 4', 6' -
hepta-O-benzoyl-3-O-methyl- β -lactose (4) and 1, 2, 6, 2', 3', 4', 6'-hepta-O-benzoyl-
3-O-methyl- β -cellobiose (5)

Reducing moiety compound	H-1 $J_{1,2}$	H-2 $J_{2,3}$	H-3 $J_{3,4}$	H-4 $J_{4,5}$	H-5 $J_{5,6b}$	H-6a $J_{5,6a}$	H-6b $J_{6a,6b}$	OCH ₃
4 δ (J)	6.02 d (7.7)	5.51 dd (8.1)	3.90 t (8.1)	4.20 dd (10.0)	3.95 ddd (4.0)	4.61 dd (2.1)	4.34 dd (12.4)	3.64 s
5 δ (J)	5.98 d (7.9)	5.48 dd (8.4)	3.82 t (8.3)	4.14 dd (9.9)	3.88 ddd (4.2)	4.56 dd (2.0)	4.33 dd (12.3)	3.54 s

Non reducing moiety compound	H-1' $J_{1',2'}$	H-2' $J_{2',3'}$	H-3' $J_{3',4'}$	H-4' $J_{4',5'}$	H-5' $J_{5',6'b}$	H-6'a $J_{5',6'a}$	H-6'b $J_{6'a,6'b}$
4 δ (J)	5.16 d (8.0)	5.85 dd (10.5)	5.58 dd (3.4)	5.99 dd (1.0)	4.28 ddd (7.4)	4.66 dd (6.1)	4.44 dd (11.4)
5 δ (J)	5.07 d (7.8)	5.59 dd (9.8)	5.87 t (9.9)	5.72 t (9.9)	4.08 ddd (4.4)	4.71 dd (3.3)	4.43 dd (12.2)

d: doublet; dd: double doublet; ddd: double double doublet; t: triplet; s: singlet.

J.M. VAZQUEZ et al.



¹H-NMR OF BENZOYLATED 1,4-DISACCHARIDES

4. R.S.Bhatt, L.Hough and A.C.Richardson, *Carbohydr. Res.*, **43**, 57 (1975).
5. I.M.E Thiel, *An. Asoc. Quím. Argent.*, **70**, 369 (1982).
6. I.M.Vázquez, I.M.E.Thiel and J.O.Deferrari, *Carbohydr. Res.*, **26**, 351 (1973).
7. J.O.Deferrari, I.M.E.Thiel and R.A.Cadenas, *Carbohydr. Res.*, **29**, 141 (1973).
8. J.O. Deferrari, I.M.E.Thiel and R.A. Cadenas, *J. Org. Chem.*, **30**, 3053 (1965).
9. I.M.E.Thiel J.O.Deferrari and R.A.Cadenas, *J. Org. Chem.*, **31**, 3704 (1966).
10. I.M.Vázquez, I.M.E.Thiel and J.O.Deferrari, *Carbohydr. Res.*, **47**, 241 (1976).

Received: June 1983.

Accepted: July 1983.

An. Asoc. Quím. Argent. 72 (6), 583 - 589 (1984)

¹H-N.M.R. SPECTRA AND CONFORMATION OF SOME PENTA-O-BENZOYLHEXONONITRILES AND SOME 5-(PENTA-O-BENZOYL-PENT-1-YL) TETRAZOLES

I.M. VAZQUEZ, N.B. D'ACCORSO and I.M.E. THIEL *

Departamento de Química Orgánica - Facultad de Ciencias Exactas y Naturales - Universidad de Buenos Aires - Ciudad Universitaria - Pabellón 2 - 1428 Buenos Aires - Argentina

and A.M. SCHÜLLER

Institut für Organische Chemie und Biochemie - Universität Hamburg
Martin Luther - King - Platz 6 - 2000 Hamburg 13 - West Germany

SUMMARY: *¹H-N.m.r. spectra of penta-O-benzoyl-hexononitriles and 5-(penta-O-benzoyl-pent-1-yl) tetrazoles with D-glucose, D-galactose and D-mannose configuration are described. Their probable conformation in solution is discussed.*

RESUMEN: *Se informan los desplazamientos químicos y las constantes de acoplamiento de resonancia magnética protónica de penta-O-benzoyl-hexononitrilos y de 5-(penta-O-benzoyl-pent-1-il) tetrazoles con configuración: D-glucose, D-galactose y D-mannose. Se discuten sus probables conformaciones en solución.*

The proton magnetic resonance spectra of acetylated derivatives, performed at 60 MHz, allowed in several cases good interpretation, but the spectra of some penta-O-benzoyl-hexopyranoses and octa-O-benzoyl-disaccharides allowed only a very partial interpretation, restricted to the anomeric proton of the α anomer (1).

Similar difficulties were described by Takeo et al. (2) in the case of some benzoyl derivatives of gentiobiose.

¹H-N.m.r. spectra performed at 100 MHz, allowed Durette and Horton to deduce the conformation of some tetra-O-benzoyl-aldopentopyranoses (3) and benzoylated aldopentopyranose derivatives (4) in solution.

The assignments of nearly all the signals were possible in the case of some benzoylated mono and disaccharides derivatives performed with equipment of higher resolution.

* To whom correspondence should be addressed.

tion, as in the case of some penta-O-benzoyl-hexopyranoses and furanoses (400 MHz) (5), methyl 2, 6, 2', 3', 4', 6', hexa-O-benzoyl-3-O-methyl-β-lactoside and methyl hepta-O-benzoyl-β-D-galactopyranosyl-β-D-allopyranoside (220 MHz) (6), methyl 4', 6'-O-benzyliden-2, 3, 6, 2', 3'-penta-O-benzoyl-β-lactoside (220 MHz) (7), of some 1, 2, 6, 2', 3', 4', 6'-hepta-O-benzoyl-β-disaccharides (270 MHz) (8) and of some 1, 2, 6, 2', 3', 4', 6'-hepta-O-benzoyl-3-O-methyl-β-disaccharides (400 MHz) (9).

Proton magnetic resonance (p.m.r.) spectroscopy has been extensively used for the investigation of the conformation of acyclic sugar derivatives and has been applied to a great number of acetylated derivatives.

The conformation of acetylated acyclic derivatives with L-arabino, D-xylo, D-glucio and D-galacto configuration in solution is discussed by Lee and Scanlon (10).

They might have a fully extended planar zig-zag chain or show some rotation around one or more C-C linkages which introduces a bent or sickle conformation in which 1-3 interactions are avoided and which can be named as proposed by Horton et al. (11).

In general it seems that these 1-3 parallel interactions are stronger in acetates than in benzoates, as it could be shown by Paulsen et al. (12) by X-ray data of both types of pentapyranosyl derivatives.

In the acyclic derivatives the rotation is less limited and they should distribute in solution more freely than the cyclic compounds.

In literature the preferred conformation, in solution for tetra-O-acetyl-pentono-nitriles (13), penta-O-acetyl-hexononitriles (14, 15) and 5-(penta-O-acetyl-pent-1-yl) tetrazoles (15) are discussed on the base of their coupling constants.

Lee and Scanlon (10) calculated the coupling constants for acetylated derivatives, using Pauling's electronegativity values, and found for J_{H,H} 9.2 Hz (φ 180°) and 4.2 Hz (φ 60°). Stevens and Lemieux (16) found for trans diaxial vicinal protons, in acetylated pyranoses, 5-8 Hz and for those with gauche relationship 2-3 Hz.

Cohen et al. (17) calculated the values in the 1,4-dioxansystem as 9.4 Hz (φ 180°) and 2.7 Hz (φ 60°).

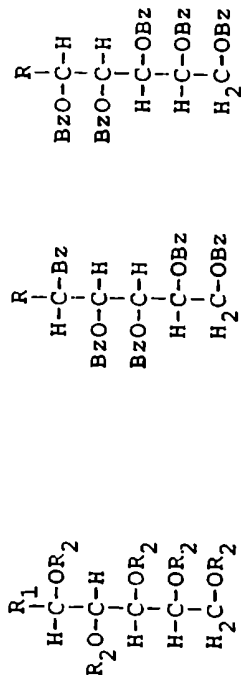
The data taken from pyranose derivatives described in literature, for protons on carbons with similar environments, and bearing benzoyloxy substituents, gave coupling constants of 7.4-10.7 Hz for trans diaxial vicinal protons (φ 180°) and 3.0-4.4 Hz for vicinal gauche protons (φ 60°). These values agree with those taken from the Karplus curve (18) and can be used to assign the conformation of benzoylated derivatives.

The conformation of some benzoylated acyclic monosaccharide derivatives were described by D'Accorso et al. (19) for 2(R,S), 3-di-O-benzoyl-propiononitrile and 5[1(R,S), 2-di-O-benzoyl-ethyl-1-yl] tetrazole at 100 Hz and by Galán et al. (20) for 1-benzoyl-4, 5, 6, 7-tetrahydro-6, 6-dimethyl-2-(penta-O-benzoyl-D-galacto-pentitol-1-yl)-indol-4-one at 90 MHz.

RESULTS AND DISCUSSION: In this work we report the chemical shift assignments and coupling constants of the ¹H-n.m.r. spectra of penta-O-benzoyl-D-glucuronitrile (1), penta-O-benzoyl-D-galactonitrile (2), penta-O-benzoyl-D-riannonitrile (3), 5-(penta-O-benzoyl-D-glucio-pentitol-1-yl) tetrazole (4), 5-(penta-O-benzoyl-D-galacto-pentitol-1-yl) tetrazole (5), 5-(penta-O-benzoyl-D-

manno-pentitol-1-yl) tetrazole (6) and 5-(D-glucio-pentitol-1-yl) tetrazole (7).

FIGURE 1



1: R₁ = CN R₂ = Bz 2: R = CN 3: R = CN
 4: R₁ = CN₄H R₂ = Bz 5: R = CN₄H 6: R = CN₄H
 7: R₁ = CN₄H R₂ = H

The first order chemical shift assignments and coupling constants determined at 270 MHz or 400 MHz respectively, are listed in Tables I and II. These assignments were ascertained in all the cases by double resonance experiments.

TABLE I: Chemical shift data (δ), multiplicities and coupling constants (Hz) of penta-O-benzoyl-hexononitriles

Compounds	H-2	H-3	H-4	H-5	H-6a	H-6b	Aromatic protons
1 ^a	6.06 d J _{2,3} 6.6	6.29 d J _{3,4} 2.6	6.64 dd J _{4,5} 7.8	6.05 ddd J _{5,6a} 5.2	4.88 dd J _{5,6a} 3.4	4.41 dd J _{6a,6b} 12.4	6.8-8.3
2 ^b	5.94 d J _{2,3} 3.8	6.35 dd J _{3,4} 8.1	6.39 dd J _{4,5} 2.8	6.21 ddd J _{5,6b} 6.8	4.59 dd J _{5,6a} 5.0	4.45 dd J _{6a,6b} 11.8	6.8-8.2
3 ^b	5.94 d J _{2,3} 4.2	6.43 dd J _{3,4} 2.6	6.41 dd J _{4,5} 8.2	6.02 ddd J _{5,6b} 4.6	4.90 dd J _{5,6a} 3.0	4.32 dd J _{6a,6b} 12.4	6.8-8.3

^a Performed in Cl₃CD at 400 MHz. ^b Performed in C₆D₆ at 270 MHz. d: doublet; dd: doublet; ddd: doublet; ddd: doublet.

TABLE II: Chemical shift (δ), multiplicities and coupling constants (Hz) of some 5-(penta-O-benzoyl-pent-1-yl) tetrazoles (4, 5 and 6) and 5-(D-gluco-pentitol-1-yl) tetrazole (7)

Compounds	H-1	H-2	H-3	H-4	H-5a	H-5b	Aromatic protons
4 ^a	6.73 d	6.78 dd	6.01 dd	5.87 ddd	4.79 dd	4.50 dd	7.2-8.3
	$J_{1,2}$ 8.6	$J_{2,3}$ 2.0	$J_{3,4}$ 7.8	$J_{4,5b}$ 5.4	$J_{4,5a}$ 3.0	$J_{5a,5b}$ 12.4	
5 ^b	6.85 d	6.36 dd	6.20 dd	5.96 ddd	4.63 dd	4.55 dd	7.2-8.0
	$J_{1,2}$ 4.1	$J_{2,3}$ 8.0	$J_{3,4}$ 2.6	$J_{4,5b}$ 6.8	$J_{4,5a}$ 5.0	$J_{5a,5b}$ 11.7	
6 ^c	6.84 d	6.44 dd	6.25 dd	5.83 ddd	4.87 dd	4.54 dd	7.2-8.0
	$J_{1,2}$ 6.1	$J_{2,3}$ 2.8	$J_{3,4}$ 7.2	$J_{4,5}$ 5.3	$J_{4,5a}$ 3.2	$J_{5a,5b}$ 12.4	
7 ^d	5.18 d	4.03 dd	3.34 dd	3.54 ddd	3.62 dd	3.42 dd	-
	$J_{1,2}$ 5.8	$J_{2,3}$ 2.4	$J_{3,4}$ 8.4	$J_{4,5b}$ 6.0	$J_{4,5a}$ 3.2	$J_{5a,5b}$ 11.5	

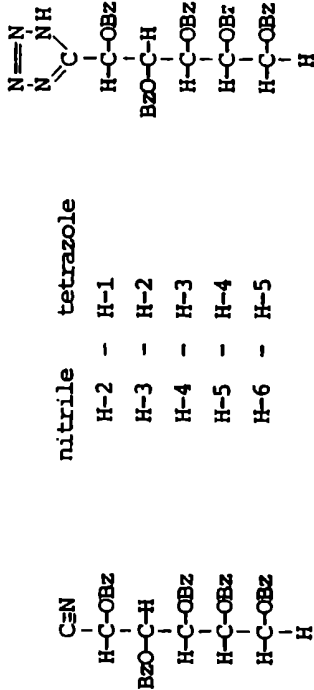
^a Performed in Cl₃CD at 400 MHz. ^b Performed in C₆D₆ at 270 MHz. ^c Performed in Cl₃CD at 270 MHz. ^d Performed in D₂O at 400 MHz. d: doublet; dd: doublet; ddd: doublet; ddd: doublet.

The spectra were performed in Cl₃CD or C₆D₆. Compound 2 showed in Cl₃CD a complex superposition of the signals of H-2 with H-5, and H-3 with H-4. Using C₆D₆ as solvent this superposition was not observed.

From these results a probable conformation was proposed which agree with the conformation proposed for the similar acetylated derivatives (14, 15).

Considering the equivalence between the protons of both types of derivatives as show in Figure 2 it is possible to correlate the conformation of the chain of both types of compounds.

FIGURE 2

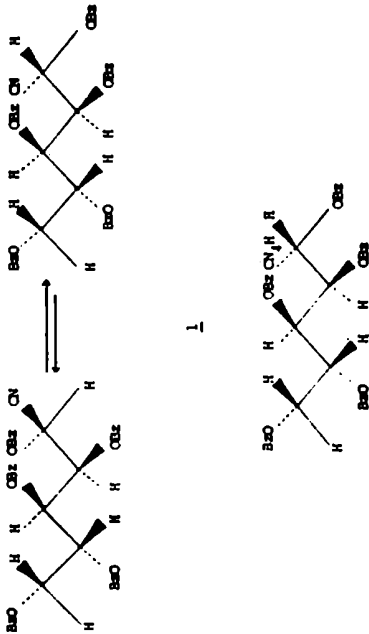


The acyclic acetylated carbohydrate derivatives show in solution the preponderance of the conformation with highest stability, and planar, linear, zig-zag arrangement are proposed for them. The deviation from this conformation can be explained by rotation of some of the C-C bonds, to avoid 1-3 parallel interaction of sterically bulky groups or electrically interacting groups (14, 15). The deviation from the planar distribution of the small nitrile group is sterically not unfavorable in the acetylated derivatives.

The values taken from literature for vicinal protons in benzoylated cyclic compounds gave coupling constants of 7.4-10.7 Hz for vicinal trans diaxial protons and 3.0-4.4 Hz for vicinal gauche protons.

The analysis of the coupling constants for compounds 1 and 4 with D-glucose configuration gave $J_{2,3}$ 6.6 Hz (1) and $J_{1,2}$ 8.6 Hz (4). This coupling constant shows that in compound 4 the relation between H-1-H-2 is anti; which is due to a G₁ rotamer* to avoid 1-3 interactions of bulky groups (Figure 3). In compound 1, a G₂ rotamer is proposed, but the coupling constant indicates an equilibrium between the two represented rotameric structures, as shown in Figure 3.

FIGURE 3

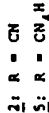
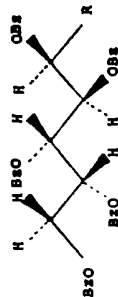


In compound 7, which has also D-glucose configuration, the 1-3 interaction is due to two hydroxyl groups, in the planar extended zig-zag conformation. The observed rotation is less important than in compounds 1 and 4, and $J_{1,2}$ is 5.8 Hz, which is intermediate between anti and gauche.

The same analysis for compounds 2 and 5 with D-galacto configuration shows a planar zig-zag extended arrangement of the carbon chain and is represented in Figure 4

* For this nomenclature see. ref. 11.

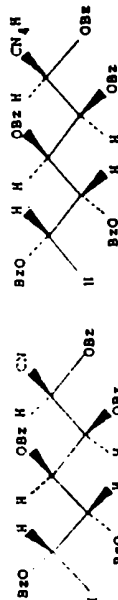
FIGURE 4



For compounds 3 and 6 with D - manno configuration a deformation of the planar, extended zig - zag arrangement is deduced from the coupling constants. The expected value for vicinal protons of 7.4 - 10.7 Hz was not observed. In compound 3, J_{1,2} 4.2 Hz is observed, which corresponds to a gauche relationship and indicates a deviation from the expected planar zig - zag arrangement. In compound 6, J_{1,2} 6.1 Hz indicates a deviation from the and relationship but it does not arrive to gauche.

The rotations proposed could be G⁺ or G⁻, as both introduce unfavourable 1 - 3 interactions. In compound 3 the G⁺ rotation gives rise to an interaction of two benzyloxy groups, which is less favourable than G⁻ rotation, which shows the 1 - 3 interaction of the small nitrile group with one benzyloxy group. We proposed G₂ for compound 3, and respectively G₁ for compound 6, as it is represented in Figure 5.

FIGURE 5



The deviation from the zig - zag planar distribution of the carbohydrate chain is easy to deduce from the coupling constants, and this information is very useful: for the interpretation of the ¹³C - n.m.r. spectra of these linear compounds.

EXPERIMENTAL PART: The substances analyzed in this work were prepared according to literature: penta - O - benzoyl - D - glucononitrile (21) (1), penta - O - benzoyl - D - galactononitrile (21) (2), penta - O - benzoyl - D - mannnonitrile (21) (3), 5 - (penta - O - benzoyl - D - gluco - 1 - yl) tetrazole (22) (4), 5 - (penta - O - benzoyl - D - galact - 1 - yl) tetrazole (23) (5), 5 - (penta - O - benzoyl - D - manno - pentitol -

1 - yl) tetrazole (22) (6) and 5 - (D - gluco - pentitol - 1 - yl) tetrazole (22) (7).

The ¹H - n.m.r. spectra were recorded at 270 MHz with a Bruker WH 270 spectrometer or at 400 MHz with a Bruker WM 400 in C₆D₆ or Cl₃CD and TMS as internal standard. First order coupling constants were measured from expanded spectra (1 cm = 2Hz).

ACKNOWLEDGMENTS: We thank the Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas (CONICET) for a fellowship (to N.B. D'Accorso); we acknowledge partial financial support from CONICET and Universidad de Buenos Aires.

We are in debt to the Institut für Organische Chemie und Biochemie - Universität Hamburg - West Germany for the ¹H - n.m.r. spectra and to Dr. O. Marzosa for samples of compounds 4, 5, 6 and 7.

REFERENCES

1. J.O. Deferrari, I.M.E. Thiel and R.A. Cadenas, *Carbohydr. Res.*, **26**, 244 (1973).
2. K. Takeo, *Carbohydr. Res.*, **59**, 584 (1977).
3. P.L. Durette and D. Horton, *J. Org. Chem.*, **36**, 2658 (1971).
4. P.L. Durette and D. Horton, *Carbohydr. Res.*, **18**, 57, 289, 389, 403 (1971).
5. N.B. D'Accorso, I.M.E. Thiel and A.M. Schüller, *Carbohydr. Res.*, **124**, 177 (1983).
6. R.S. Bhatt, L. Hough and A.C. Richardson, *Carbohydr. Res.*, **51**, 272 (1976).
7. R.S. Bhatt, L. Hough and A.C. Richardson, *Carbohydr. Res.*, **43**, 57 (1975).
8. I.M.E. Thiel, *An. Asoc. Quím. Argent.*, **70**, 369 (1982).
9. I.M. Vázquez, N.B. D'Accorso, I.M.E. Thiel and A.M. Schüller, *An. Asoc. Quím. Argent.*, **72**, 239 (1984).
10. J.B. Lee and B.F. Scanlon, *Tetrahedron*, **25**, 3413 (1969).
11. D. Horton and J.D. Wender, *J. Org. Chem.*, **39**, 1859 (1974).
12. H. Paulsen, P. Lüger and F.R. Heiker, *ACS Symposium Series*, **87**, 63 (1979) [W.H. Szarek and D. Horton (Ed)].
13. W.W. Binkley, D.R. Diehl and R.W. Binkley, *Carbohydr. Res.*, **18**, 459 (1971).
14. L.M. Sweeting, B. Coxon and R. Varma, *Carbohydr. Res.*, **72**, 43 (1979).
15. A.M. Seides, E.G. Gros, I.M.E. Thiel and J.O. Deferrari, *Carbohydr. Res.*, **39**, 11 (1975).
16. R.U. Lemieux and J.D. Stevens, *Can. J. Chem.*, **43**, 2059 (1965).
17. A.D. Cohen, N. Sheppard and J.J. Turner, *Proc. Chem. Soc.*, **118** (1958).
18. Rodd's, *Chemistry of Carbon Compounds*, Vol I Part F, 148, 2o Edition, S. Coffey (Ed.), Elsevier Publishing Company (1967).
19. N.B. D'Accorso, B.N. Zuazo and I.M.E. Thiel, *An. Asoc. Quím. Argent.*, **70**, 793 (1982).
20. E.R. Galán, J.A.G. Pérez and M.A. Arévalo Arévalo, *Carbohydr. Res.*, **116**, 255 (1983).
21. E. Restell de Labriola and V. Deulofeu, *J. Org. Chem.*, **12**, 726 (1947).
22. O.G. Marzosa, I.M.E. Thiel and J.O. Deferrari, *Carbohydr. Res.*, **73**, 323 (1979).
23. J.O. Deferrari, A.M. Seides, O.G. Marzosa and I.M.E. Thiel, *Carbohydr. Res.*, **17**, 237 (1971).

Received: April 1984

Accepted: September 1984

Carbohydrate Research, 129 (1984) 43-53
Elsevier Science Publishers B.V., Amsterdam - Printed in The Netherlands

MASS SPECTRA OF SOME PER-*O*-BENZOYLATED ALDOPYRANOSES AND ALDOFURANOSES

NORMA B. D'ACCORDO AND INGE M. E. THIEL *

Departamento de Química Orgánica, Facultad de Ciencias Exactas y Naturales, Universidad de Buenos Aires, Ciudad Universitaria, 1428 Buenos Aires (Argentina)

(Received December 16th, 1983; accepted for publication, January 11th, 1984)

ABSTRACT

Mass spectra by electron impact-ionization of penta-*O*-benzoyl derivatives of α -D-glucopyranose, β -D-glucopyranose, α -D-glucofuranose, α -D-galactopyranose, α -D-galactofuranose, β -D-galactofuranose, α -D-mannopyranose, and β -D-mannopyranose, and of tetra-*O*-benzoyl derivatives of α -D-xylopyranose, α -D-lyxopyranose, β -D-ribopyranose, and β -L-arabinopyranose are reported. Their fragmentation pattern is proposed and the fragments useful for diagnostic purposes are presented.

INTRODUCTION

Mass spectra of cyclic and acyclic monosaccharide derivatives have frequently been reported for acetylated derivatives, but benzoylated compounds have seldom been used for diagnostic purposes.

In an earlier paper, we reported the mass spectra of some benzoylated acyclic monosaccharide derivatives¹, and we now give the fragmentation scheme for some cyclic derivatives.

In the literature, there are several publications on the mass spectra of per-*O*-acetylated hexopyranoses²⁻⁴ and hexofuranoses^{1,4} and their characteristic fragmentation, which are useful for the differentiation of both types of cyclic derivative.

RESULTS AND DISCUSSION

The electron-impact, mass spectra of some per-*O*-benzoylated derivatives of cyclic aldohexoses and aldopentoses are reported, their fragmentation pattern is proposed, and the mass peaks that can be used for diagnostic purposes are presented.

In a previous paper, we used the characteristic fragments to ascertain the re-

*To whom correspondence should be addressed.

TABLE I

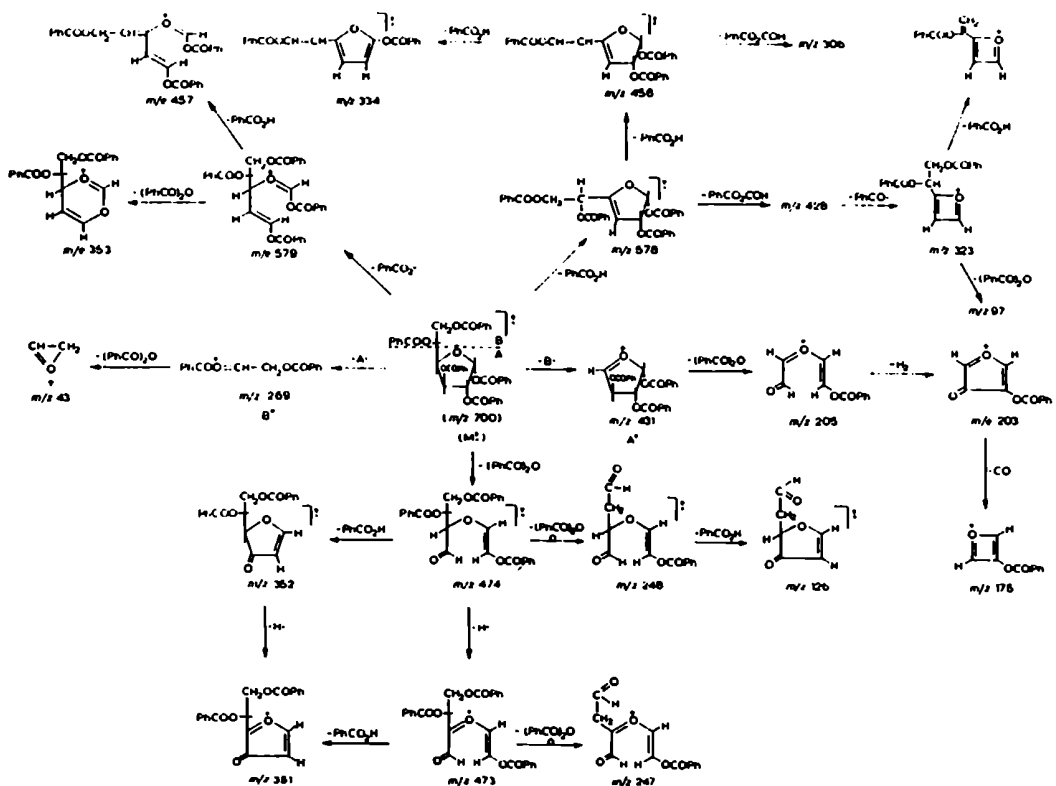
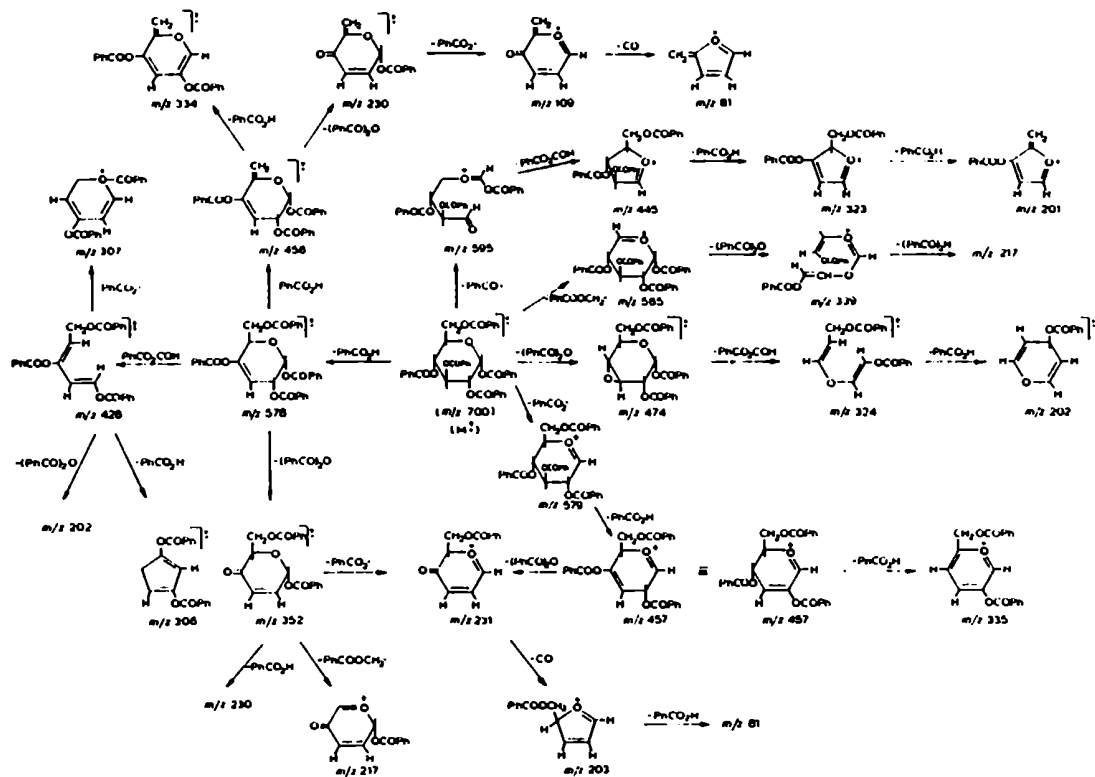
MAJOR FRAGMENTS RESULTING FROM ELECTRON IMPACT IONIZATION OF PENTA-*O*-BENZOYL- α -D-GLUCOPYRANOSE (1), PENTA-*O*-BENZOYL- β -D-GLUCOPYRANOSE (2), PENTA-*O*-BENZOYL- α -D-GLUCOFURANOSE (3), PENTA-*O*-BENZOYL- α -D-GALACTOPYRANOSE (4), PENTA-*O*-BENZOYL- α -D-GALACTOFURANOSE (5), PENTA-*O*-BENZOYL- β -D-GALACTOFURANOSE (6), PENTA-*O*-BENZOYL- α -D-MANNOPYRANOSE (7), AND PENTA-*O*-BENZOYL- β -D-MANNOPYRANOSE (8)^{a,b}

m/z	1	2	4	7	8	3	5	6	Assignments ^c
	Int. (%)	Int. (%)	Int. (%)	Int. (%)	Int. (%)	Int. (%)	Int. (%)	Int. (%)	
595	1.4	1.7	—	—	1.0	0.9	—	—	M ⁺ - PhCO ₂ ·
579	2.9	3.6	0.2	1.1	1.4	3.7	0.4	0.8	M ⁺ - PhCO ₂ ·
578	—	0.4	0.2	—	0.8	0.8	—	—	M ⁺ - PhCO ₂ H
565	0.5	0.8	—	—	0.4	—	—	—	M ⁺ - PhCO ₂ CH ₂ ·
474	2.4	2.3	0.1	0.5	2.1	—	0.2	0.3	M ⁺ - (PhCO) ₂ O
473	—	—	—	—	—	0.6	0.6	1.0	M ⁺ - (PhCO) ₂ O - H·
457	1.2	0.6	—	0.4	0.3	0.7	—	—	M ⁺ - PhCO ₂ H - PhCO ₂ ·
456	3.9	1.5	0.2	1.3	0.9	2.0	0.4	0.1	M ⁺ - 2PhCO ₂ H
432	—	—	—	—	—	1.9	0.7	0.8	M ⁺ - PhCO ₂ C ₂ H ₂ CO ₂ Ph
431	0.9 ^d	0.8 ^d	—	—	0.4 ^d	6.8	2.4	2.5	A ⁺
430	3.4	4.0	0.4	0.8	2.4	—	—	—	M ⁺ - PhCO ₂ C ₂ H ₂ CO ₂ Ph - H ₂
429	20.6	21.9	1.6	4.1	13.3	—	—	—	M ⁺ - PhCO ₂ COH - PhCO ₂ ·
428	62.8	70.1	4.0	13.2	45.0	0.8	—	0.1	M ⁺ - PhCO ₂ H - PhCO ₂ COH
369	1.4	1.2	0.4	0.4	0.8	1.3	0.2	0.1	M ⁺ - (PhCO) ₂ O - PhCO·
353	0.8	1.0	—	—	—	3.9	0.6	0.5	M ⁺ - (PhCO) ₂ O - PhCO ₂ ·
352	1.8	2.9	0.2	0.5	0.6	16.3	2.4	1.5	M ⁺ - (PhCO) ₂ O - PhCO ₂ H
339	1.2	2.8	—	0.5	0.9	2.9	0.5	0.3	M ⁺ - (PhCO) ₂ O - PhCO ₂ CH ₂ ·
335	11.9	11.4	0.7	4.0	3.2	8.7	1.7	2.3	M ⁺ - 2PhCO ₂ H - PhCO ₂ ·
334	18.0	21.6	0.9	7.2	5.1	—	5.8	6.8	M ⁺ - 3PhCO ₂ H
332	5.9	7.3	0.7	1.4	3.6	—	0.4	0.3	M ⁺ - 3PhCO ₂ H - H ₂
331	26.3	32.5	3.1	6.0	16.4	1.3	1.1	1.0	(PhCO) ₃ O ⁺
324	8.1	9.9	1.3	7.2	5.1	0.7	0.1	0.1	M ⁺ - (PhCO) ₂ O - PhCO ₂ COH
323	39.9	51.4	6.3	11.7	26.1	0.7	0.2	0.1	M ⁺ - PhCO ₂ H - PhCO ₂ COH - PhCO·
321	14.1	18.1	0.8	4.9	3.9	—	—	—	M ⁺ - 2PhCO ₂ H - PhCO ₂ CH ₂ ·
307	1.7	1.9	0.5	0.7	1.2	—	—	—	M ⁺ - PhCO ₂ H - PhCO ₂ COH - PhCO ₂ ·
306	8.6	10.5	1.8	3.0	5.4	0.4	—	0.3	M ⁺ - 2PhCO ₂ H - PhCO ₂ COH
282	3.4	—	—	—	—	0.9	0.2	0.1	M ⁺ - 2PhCO ₂ H - PhCO ₂ COH - H·
281	16.6	20.6	2.2	3.9	8.6	—	—	—	(PhCO ₂) ₂ C ₂ H ₂ ⁺
	—	—	—	—	—	2.3	0.7	0.5	A ⁺ - PhCO ₂ COH
272	—	—	—	—	—	8.6	3.0	2.0	C ₁₅ H ₁₂ O ₃ ⁺
270	—	—	—	—	—	1.5	0.5	0.5	PhCO ₂ C ₂ H ₄ CO ₂ Ph ⁺
269	1.0 ^d	0.9 ^d	—	0.4 ^d	0.4 ^d	8.6	3.0	2.0	B ⁺
248	0.6	1.0	—	—	0.4	0.5	0.2	0.5	M ⁺ - 2(PhCO) ₂ O
247	—	—	—	—	—	2.6	0.9	0.5	M ⁺ - 2(PhCO) ₂ O - H·
231	6.7	9.4	0.7	2.6	1.5	7.2	1.7	1.3	M ⁺ - PhCO ₂ H - (PhCO) ₂ O - PhCO ₂ ·
230	10.0	12.4	0.7	4.9	3.7	47.8	10.3	6.8	M ⁺ - 2PhCO ₂ H - (PhCO) ₂ O
227	1.2	2.1	0.4	0.4 ^d	0.8	4.4	1.2	0.6	(PhCO) ₂ OH ⁺
217	0.5	1.6	—	—	0.4	4.4	0.2	0.3	M ⁺ - PhCO ₂ H - (PhCO) ₂ O - PhCO ₂ CH ₂ ·
205	—	—	—	—	—	0.7	0.2	0.1	A ⁺ - (PhCO) ₂ O
203	1.7	3.6	0.5	0.9	1.1	0.8	0.2	—	M ⁺ - (PhCO) ₂ O - PhCO ₂ COH - PhCO ₂ ·
202	10.9	25.9	2.0	3.6	7.1	2.3	0.6	0.5	M ⁺ - (PhCO) ₂ O - PhCO ₂ COH - PhCO ₂ H
201	6.7	17.1	1.6	3.4	4.3	1.9	0.5	0.3	M ⁺ - 2PhCO ₂ H - PhCO ₂ COH - PhCO ₂ ·
188	0.6	1.1	—	—	—	1.9	0.7	0.6	M ⁺ - 3PhCO ₂ H - PhCO ₂ C ₂ H ₂
181	0.6	8.9	0.3	0.2	0.4	0.6	0.4	0.2	M ⁺ - (PhCO) ₂ O - PhCO ₂ H - PhCO ₂ COH - PhCO ₂ ·
177	1.2	3.5	0.4	0.5	0.8	0.7	0.2	0.3	M ⁺ - (PhCO) ₂ O - PhCO ₂ COH - C ₂ H ₂ - PhCO ₂ ·
175	0.5	1.8	0.2	0.3	0.4	0.5	0.2	0.3	M ⁺ - (PhCO) ₂ O - PhCO ₂ COH - CO - PhCO ₂ ·
126	0.6	1.6	0.3	—	0.5	1.3	0.5	0.3	M ⁺ - 2(PhCO) ₂ O - PhCO ₂ H
122	1.8	71.0	0.5	1.8	1.5	10.0	0.7	3.3	PhCO ₂ H ⁺
109	1.6	3.7	0.5	0.7	0.5	1.0	0.9	0.5	M ⁺ - 2PhCO ₂ H - (PhCO) ₂ O - PhCO ₂ ·
107	3.6	10.0	0.9	1.6	2.8	2.8	1.0	0.9	M ⁺ - 3PhCO ₂ H - (PhCO) ₂ O - H·
106	64.7	99.9	11.9	26.1	50.1	52.6	13.6	11.3	C ₆ H ₆ CO ⁺
105	100	100	100	100	100	100	100	100	C ₆ H ₅ CO ⁺
97	1.0	2.6	0.6	0.4	0.6	1.2	1.5	0.8	M ⁺ - PhCO ₂ H - (PhCO) ₂ O - PhCO ₂ COH - PhCO·
81	0.7	3.3	0.7	0.5	0.7	0.8	1.6	0.5	M ⁺ - 2PhCO ₂ H - (PhCO) ₂ O - CO - PhCO ₂ ·
78	1.7	12.2	1.0	1.7	2.5	3.4	1.1	1.0	C ₆ H ₆ ⁺
77	15.5	89.9	11.9	18.1	30.6	39.1	13.9	14.2	C ₆ H ₅ ⁺
69	7.4	0.4	0.4	—	—	—	1.8	0.7	M ⁺ - 2PhCO ₂ H - (PhCO) ₂ O - PhCO ₂ COH - CO - PhCO·
57	—	—	0.8 ^d	0.9 ^d	—	2.0	2.8	1.3	A ⁺ - PhCO ₂ H - (PhCO) ₂ O - C ₂ H ₂
55	—	—	—	—	—	0.4	1.5	0.6	A ⁺ - PhCO ₂ H - (PhCO) ₂ O - CO
52	—	4.4	—	—	0.3	3.2	0.1	0.3	C ₂ H ₂ ⁺
51	2.2	28.5	1.4	2.7	2.5	5.8	1.6	1.8	C ₄ H ₃ ⁺
44	0.6	3.2	0.4	0.6	—	1.9	0.9	0.5	PhCO ₂ C ₂ H ₄ CO ₂ Ph ⁺ - (PhCO) ₂ O
43	—	—	1.4 ^d	0.5 ^d	—	1.2	10.5	2.0	B ⁺ - (PhCO) ₂ O

^aExpressed as percent of the base peak. ^bFor the fragmentation pattern, see Schemes 4 and 5. ^cAssignments are assumed. ^dRearrangements in the spectrometer cannot be excluded.

N. B. D'ACCORSO, I. M. E. THIEL

MASS SPECTRA OF BENZOYLATED ALDOSES



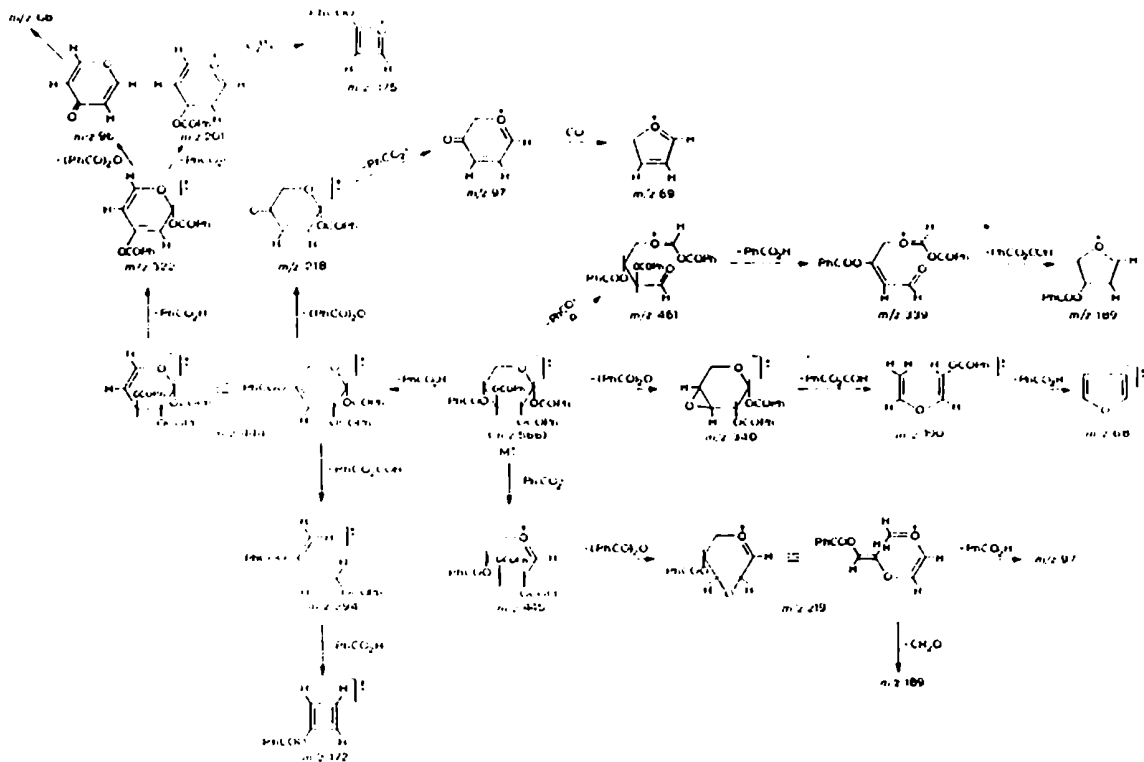


TABLE II

MAJOR FRAGMENTS OF ELECTRON-IMPACT IONIZATION OF TETRA-O-BENZOYL-α-D-XYLOPYRANOSE (9), TETRA-O-BENZOYL-α-D-LYXOPYRANOSE (10), TETRA-O-BENZOYL-β-D-RIBOPYRANOSE (11), AND TETRA-O-BENZOYL-β-L-ARABINOPYRANOSE (12)^{a,b}

m/z	9		10		11		12		Assignment ^c
	Int. (%)	Int. (%)	Int. (%)	Int. (%)	Int. (%)	Int. (%)	Int. (%)	Int. (%)	
461	0.8	0.9	—	—	—	—	—	—	M ⁺ - PhCO ₂
460	2.6	—	—	—	—	—	—	—	M ⁺ - PhCOH
445	1.1	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	M ⁺ - PhCO ₂
444	4.1	1.8	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	M ⁺ - PhCO ₂ H
340	4.7	3.0	1.0	2.9	1.0	2.9	1.0	2.9	M ⁺ - (PhCO ₂) ₂ O
339	22.5	14.6	4.9	13.5	4.9	13.5	4.9	13.5	M ⁺ - PhCO ₂ H - PhCO ₂ H or M ⁺ - (PhCO ₂) ₂ O - H ⁺
332	4.0	1.6	0.6	1.2	0.6	1.2	0.6	1.2	(PhCO ₂) ₂ CHPh ⁺
331	17.7	7.0	2.6	5.6	2.6	5.6	2.6	5.6	(PhCO ₂) ₂ O ⁺
323	2.4	0.8	—	—	—	—	—	—	M ⁺ - PhCO ₂ H - PhCO ₂
322	2.0	0.8	—	—	—	—	—	—	M ⁺ - 2PhCO ₂ H
296	4.1	2.1	0.7	1.8	0.7	1.8	0.7	1.8	M ⁺ - 2PhCO ₂ H - C ₂ H ₂
295	30.4	15.7	4.9	13.9	4.9	13.9	4.9	13.9	M ⁺ - PhCO ₂ COH - PhCO ₂
294	96.0	73.9	24.1	66.1	24.1	66.1	24.1	66.1	M ⁺ - PhCO ₂ COH - PhCO ₂ H
281	3.7	1.4	0.5	1.2	0.5	1.2	0.5	1.2	M ⁺ - PhCO ₂ COH - CH ₂ O - PhCO ₂
254	2.2	0.4	—	—	—	—	—	—	M ⁺ - (PhCO ₂) ₂ C ₂ H ₂ - CO ₂
238	0.8	1.0	—	—	—	—	—	—	M ⁺ - 2PhCO ₂ H - CH ₂ O - C ₂ H ₂ - CO
227	0.3	—	—	—	—	—	—	—	(PhCO ₂) ₂ OH ⁺
219	0.8	0.6	—	—	—	—	—	—	M ⁺ - (PhCO ₂) ₂ O - PhCO ₂
218	2.9	2.5	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	M ⁺ - (PhCO ₂) ₂ O - PhCO ₂ H
202	2.7	0.7	0.4	1.1	0.4	1.1	0.4	1.1	M ⁺ - (PhCO ₂) ₂ O - PhCOH - CH ₂ O - H ₂
201	10.6	2.6	1.9	4.8	1.9	4.8	1.9	4.8	M ⁺ - 2PhCO ₂ H - PhCO ₂
190	0.4	0.3	—	—	—	—	—	—	M ⁺ - (PhCO ₂) ₂ O - PhCO ₂ COH
189	1.2	1.4	—	—	—	—	—	—	M ⁺ - (PhCO ₂) ₂ O - CH ₂ O - PhCO ₂
175	2.3	1.8	0.4	1.6	0.4	1.6	0.4	1.6	M ⁺ - 2PhCO ₂ H - C ₂ H ₂ - PhCO ₂
172	0.8	0.9	—	—	—	—	—	—	M ⁺ - 2PhCO ₂ H - PhCO ₂ COH
122	2.5	23.0	0.5	0.8	0.5	0.8	0.5	0.8	PhCO ₂ H ⁺
106	94.2	43.1	20.9	43.5	20.9	43.5	20.9	43.5	C ₆ H ₅ CO ⁺
105	97.2	100	100	100	100	100	100	100	C ₆ H ₅ CO ⁺
97	2.0	0.4	—	—	—	—	—	—	M ⁺ - PhCO ₂ H - (PhCO ₂) ₂ O - PhCO ₂
96	1.0	—	—	—	—	—	—	—	M ⁺ - 2PhCO ₂ H - (PhCO ₂) ₂ O
81	2.7	0.4	0.4	0.5	0.4	0.5	0.4	0.5	M ⁺ - (PhCO ₂) ₂ O - PhCO ₂ H - CH ₂ O - PhCOH - H ⁺
78	18.5	2.8	1.4	2.7	1.4	2.7	1.4	2.7	C ₆ H ₅ ⁺
77	100	30.5	19.6	34.4	19.6	34.4	19.6	34.4	C ₆ H ₅ ⁺
69	2.2	—	—	—	—	—	—	—	M ⁺ - PhCO ₂ H - (PhCO ₂) ₂ O - CO - PhCO ₂
68	1.4	0.3	—	—	—	—	—	—	M ⁺ - (PhCO ₂) ₂ O - 2PhCO ₂ H - CO
51	27.9	6.3	1.5	2.2	1.5	2.2	1.5	2.2	C ₆ H ₅ ⁺
50	4.8	1.4	—	—	—	—	—	—	M ⁺ - 3PhCO ₂ H - PhCO ₂ COH

^aExpressed as percent of the base peak. ^bFor the fragmentation pattern, see Scheme 6. ^cAssignments are assumed.

posed in Scheme 6 is exemplified for tetra-O-benzoyl-α-D-xylopyranose (9). The same scheme is applicable to the other tetra-O-benzoylpyranoses having the α-D-lyxo (10), β-D-ribo (11), and β-L-arabino (12) configurations. The molecular ion is not observed, and the base peak is m/z 105 [C₆H₅CO]⁺ or m/z 77 [C₆H₅]⁺. The fragmentation of these compounds is similar to those observed for the

TABLE III

CHARACTERISTIC FRAGMENTS OF ELECTRON-IMPACT IONIZATION OF PER-O-BENZOYLATED ALDO-HEXOPYRANOSES, ALDOHEXOFURANOSES, AND ALDOPENTOPYRANOSES. USEFUL FOR THEIR IDENTIFICATION

Per-O-benzoylated compounds	m/z				
Aldohexopyranose	565	—	—	429	428
Aldohexofuranose	—	—	431	—	*
Aldopentopyranose	—	444	—	—	295

*Present in relatively low abundance.

hexopyranoses, and the fragments m/z 339 and 294 appear in the region of higher relative abundance. The significant ions are assigned and listed in Table II.

From comparison of the fragments from penta-O-benzoyl-aldohexopyranoses and -aldohexofuranoses, the ions of diagnostic value can be selected, as seen from Table I. Even so, in the mass spectrometer, there might be a rearrangement of the cyclic structures, but these fragments should appear with very low abundance, compared to the other ions present, and so we can propose the fragments that can be used to differentiate the two types of structure; these are listed in Table III.

The ions of m/z 429 and 428 are present in much higher relative abundance for the hexopyranoses, due to the possible stabilization of these ions by resonance.

Interpretation of the mass spectra of per-O-benzoylated derivatives of cyclic hexoses and pentoses has been shown to be useful, as characteristic splitting fragments could be found for each group of compounds; these are shown in Table III. Their use could also be convenient for interpretation of the mass spectra of benzoylated disaccharides or more-complex structures.

EXPERIMENTAL

The compounds studied were prepared by methods described in the literature: penta-O-benzoyl-α-D-glucopyranose⁶ (1), penta-O-benzoyl-β-D-glucopyranose⁷ (2), penta-O-benzoyl-α-D-glucofuranose⁸ (3), penta-O-benzoyl-α-D-galactopyranose⁹ (4), penta-O-benzoyl-α-D-galactofuranose⁵ (5), penta-O-benzoyl-β-D-galactofuranose⁹ (6), penta-O-benzoyl-α-D-mannopyranose⁶ (7), penta-O-benzoyl-β-D-mannopyranose¹⁰ (8), tetra-O-benzoyl-α-D-xylopyranose¹¹ (9), tetra-O-benzoyl-α-D-lyxopyranose¹² (10), tetra-O-benzoyl-β-D-ribose¹³ (11), and tetra-O-benzoyl-β-L-arabinopyranose¹⁴ (12).

The mass spectra of compounds 1–3 and 7–12 were recorded with a Varian Mat CH7-A mass spectrometer, operated at 70 eV in the e.i. mode, coupled to a Varian Mat Data System 166 prepared for automatic subtraction, by the insertion

technique (100–230°), and those of compounds 4–6 were recorded with a Varian Mat-112-S mass spectrometer operated in the same way. The intensities, expressed as percentage of total ionization, are listed in Tables I and II.

ACKNOWLEDGMENTS

We thank the Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas (CONICET) for a Fellowship (N.B.D'A). We acknowledge partial financial support from the Universidad de Buenos Aires and CONICET. We thank UMYM-FOR (CONICET-FCEyN-UBA) for the mass spectra of compounds 1–3 and 7–12, and Dr. J. Kavka, Laboratorio de Espectroscopia Aplicada – Universidad Nacional de San Luis, for those of compounds 4–6. We are indebted to Dr. J. O. Deferrari for samples of compounds 10 and 11.

REFERENCES

1 N. B. D'ACCORSO AND I. M. E. THIEL, *Carbohydr. Res.*, **117** (1983) 55–68.
2 K. HEYNS AND D. MÜLLER, *Tetrahedron Lett.*, (1966) 6061–6067.
3 K. BIEMANN, D. C. DEJONGH AND H. K. SCHNOES, *J. Am. Chem. Soc.*, **85** (1963) 1763–1770.
4 K. BIEMANN, H. K. SCHNOES AND J. A. MCCLOSKEY, *Chem. Ind. (London)*, (1963) 448–449.
5 N. B. D'ACCORSO, I. M. E. THIEL AND M. SCHÜLLER, *Carbohydr. Res.*, **124** (1983) 177–184.
6 P. A. LEVENE AND G. M. MEYER, *J. Biol. Chem.*, **76** (1928) 513–519.
7 E. FISCHER AND K. FREUDENBERG, *Ber.*, **45** (1912) 2709–2726.
8 H. H. SCHULBACH AND W. HUNTENBURG, *Ber.*, **60** (1927) 1487–1488.
9 J. O. DEFERRARI AND V. DEULOFEU, *J. Org. Chem.*, **17** (1952) 1097–1101.
10 R. K. NESS, H. G. FLETCHER, JR., AND C. S. HUDSON, *J. Am. Chem. Soc.*, **72** (1950) 2200–2205.
11 H. G. FLETCHER, JR., AND C. S. HUDSON, *J. Am. Chem. Soc.*, **69** (1947) 921–924.
12 H. G. FLETCHER, JR., R. K. NESS, AND C. S. HUDSON, *J. Am. Chem. Soc.*, **73** (1951) 3698–3699.
13 R. W. JEANLOZ, H. G. FLETCHER, JR., AND C. S. HUDSON, *J. Am. Chem. Soc.*, **70** (1948) 4052–4054.
14 H. G. FLETCHER, JR., AND C. S. HUDSON, *J. Am. Chem. Soc.*, **69** (1947) 1145–1147.

Rev. Latinoamericana de Química, 17/1,2, 39-41 (1986).

¹H-N.M.R. SPECTRA AND CONFORMATION OF SOME BENZOYL ALDITOLS

*Norma B. D'Accorso and Inge M.E. Thiel **

Departamento de Química Orgánica.

Facultad de Ciencias Exactas y Naturales.

Universidad de Buenos Aires. Ciudad Universitaria.

Pabellón II, 3º. 1428 Buenos Aires, Argentina.

ABSTRACT: The ¹H-n.m.r. spectra of 1,2-di-O-benzoyl-ethanediol, 1,2(R,S)-di-O-benzoyl-propanediol, tri-O-benzoyl-glycerol, two tetra-O-benzoyl-tetritols, three penta-O-benzoyl-pentitols, three hexa-O-benzoyl-hexitols and penta-O-benzoyl-6-deoxy-L-mannitol are described. Their probable conformation in solution is discussed.

* To whom correspondence should be addressed.

INTRODUCTION

The ^1H -n.m.r. spectra of some cyclic benzoylated monosaccharides¹⁻³ and disaccharide derivatives⁴⁻⁸ have been reported, but there are few papers on benzoylated acyclic derivatives^{9,10}.

We are interested in a general method for ^{13}C n.m.r. signal assignments and had observed that we could make good predictions if we knew the correct conformation of the compounds in solution. Therefore we prepared the perbenzoylated alditols and performed their ^1H -n.m.r. spectra, to determine their conformation in solution and to use this values for a correct ^{13}C -n.m.r. signal assignment.

Publication on the conformation of free alditols¹¹ and acetylated alditols^{12,13} were found in literature, and we found in general a good agreement with the conformation of the corresponding benzoylated compounds.

RESULTS AND DISCUSSION

Here we report the chemical shift assignments, and coupling constants of the ^1H -n.m.r. spectra of 1,2-di-O-benzoyl-ethanediol (1), 1,2(R,S)-di-O-benzoyl-propanediol (2), tri-O-benzoyl-glycerol (3), tetra-O-benzoyl-D-erythritol (4), tetra-O-benzoyl-D,L-threitol (5), penta-O-benzoyl-L-arabinitol (6), penta-O-benzoyl-D-ribitol (7), penta-O-benzoyl-D-xylitol (8), hexa-O-benzoyl-D-galactitol (9), hexa-O-benzoyl-D-glucitol (10), hexa-O-benzoyl-D-mannitol (11), and penta-O-benzoyl-6-deoxy-L-mannitol (12), (Fig. 1).

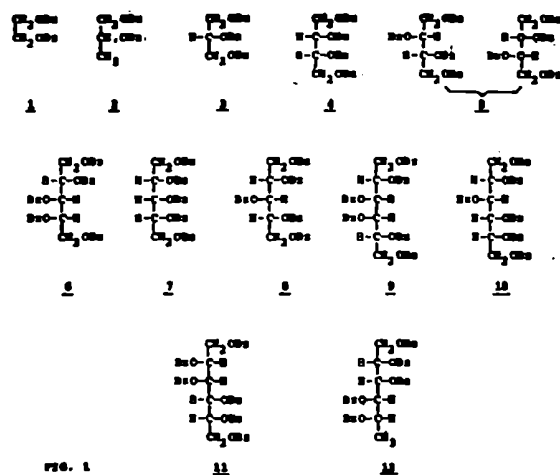


FIG. 1
The assignments and coupling constants of compounds 1-12, were determined by a first order analysis and are listed in Table I and Table II.

The assignments and coupling constants of compound 1-12, were determined by a first order analysis and are listed in Table I and Table II.

Table I
Coupling constants (Hz) of some benzoylated alditols, determined by 1st order analysis

Compound	H-1,2	H-2,3	H-3,4	H-4,5	H-5,6	H-6,7	H-7,8	H-8,9	H-9,10	H-10,11	Average (Hz)
1	6.50	6.50	6.50	6.50	6.50	6.50	6.50	6.50	6.50	6.50	6.50
2	6.50	6.50	6.50	6.50	6.50	6.50	6.50	6.50	6.50	6.50	6.50
3	6.50	6.50	6.50	6.50	6.50	6.50	6.50	6.50	6.50	6.50	6.50
4	6.50	6.50	6.50	6.50	6.50	6.50	6.50	6.50	6.50	6.50	6.50
5	6.50	6.50	6.50	6.50	6.50	6.50	6.50	6.50	6.50	6.50	6.50
6	6.50	6.50	6.50	6.50	6.50	6.50	6.50	6.50	6.50	6.50	6.50
7	6.50	6.50	6.50	6.50	6.50	6.50	6.50	6.50	6.50	6.50	6.50
8	6.50	6.50	6.50	6.50	6.50	6.50	6.50	6.50	6.50	6.50	6.50
9	6.50	6.50	6.50	6.50	6.50	6.50	6.50	6.50	6.50	6.50	6.50
10	6.50	6.50	6.50	6.50	6.50	6.50	6.50	6.50	6.50	6.50	6.50
11	6.50	6.50	6.50	6.50	6.50	6.50	6.50	6.50	6.50	6.50	6.50
12	6.50	6.50	6.50	6.50	6.50	6.50	6.50	6.50	6.50	6.50	6.50

Table II
Coupling constants (Hz) of some benzoylated alditols, determined by 1st order analysis

Compound	H-1,2	H-2,3	H-3,4	H-4,5	H-5,6	H-6,7	H-7,8	H-8,9	H-9,10	H-10,11	Average (Hz)
1	6.50	6.50	6.50	6.50	6.50	6.50	6.50	6.50	6.50	6.50	6.50
2	6.50	6.50	6.50	6.50	6.50	6.50	6.50	6.50	6.50	6.50	6.50
3	6.50	6.50	6.50	6.50	6.50	6.50	6.50	6.50	6.50	6.50	6.50
4	6.50	6.50	6.50	6.50	6.50	6.50	6.50	6.50	6.50	6.50	6.50
5	6.50	6.50	6.50	6.50	6.50	6.50	6.50	6.50	6.50	6.50	6.50
6	6.50	6.50	6.50	6.50	6.50	6.50	6.50	6.50	6.50	6.50	6.50
7	6.50	6.50	6.50	6.50	6.50	6.50	6.50	6.50	6.50	6.50	6.50
8	6.50	6.50	6.50	6.50	6.50	6.50	6.50	6.50	6.50	6.50	6.50
9	6.50	6.50	6.50	6.50	6.50	6.50	6.50	6.50	6.50	6.50	6.50
10	6.50	6.50	6.50	6.50	6.50	6.50	6.50	6.50	6.50	6.50	6.50
11	6.50	6.50	6.50	6.50	6.50	6.50	6.50	6.50	6.50	6.50	6.50
12	6.50	6.50	6.50	6.50	6.50	6.50	6.50	6.50	6.50	6.50	6.50

For cyclic benzoylated derivatives we reported the average value for anti and for gauche protons¹⁰. We expected for trans diaxial vicinal protons (ϕ 180°) coupling constants of 7.4-10.7 Hz and for vicinal gauche protons (ϕ 60°) of 3.0-4.4 Hz. In acyclic benzoylated derivatives, frequently we find intermediate values which can be attributed to a contribution of different rotamers (Fig. 2).

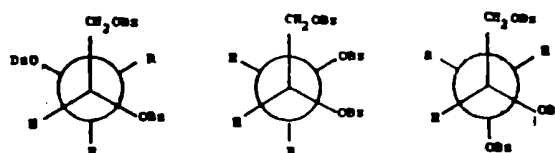


FIG. 2
 $J_{23} = X_I(J_{23}) \text{ gauche} + X_{II}(J_{23}) \text{ gauche} + X_{III}(J_{23}) \text{ anti}$.

In rotamer I strong 1-3 interactions are present.
In rotamer II the four bulky groups are sterically crowded.
In rotamer III a perfect anti relation is observed for H-2—H-3, without the inconveniences observed in I and II.

We name the rotamer produced by a 120° rotation G and assign the corresponding values as G^- or G^+ as reported in literature^{12,14}. In the cases in which we get an intermediate value it can be attributed to the contribution of two rotamers and can not be named easily.

In tetra-O-benzoyl-D-erythritol (4), J_{23} should show a trans diaxial relationship between H-2 and H-3. The measured value of J_{23} 6.6 Hz indicates a slight deviation from this conformation. It does not allow to postulate a 120° rotation which would give rise to a gauche relationship. The same value J_{23} 6.5 Hz is observed in the case of the corresponding acetate¹⁷.

TABLE I.

Chemical shifts (δ) of some benzoylated alditols, performed in CDCl_3 .

Alditol	H-1	H-1'	H-2	H-3	H-3'	H-4	H-4'	H-5	H-5'	H-6	H-6'	Aromatic protons
1 ^a	4.65											7.25-8.19
2 ^b	4.54	4.46	5.56	1.46								7.46-8.15
3 ^a	4.77	4.68	5.83	4.77	4.68							7.25-8.08
4 ^b	4.89	4.64	5.97	5.97		4.89	4.64					7.22-8.06
5 ^c	4.8	4.8	6.0	6.0		4.8	4.8					7.2 -8.2
6 ^a	4.78	4.62	6.02	6.19		5.92		4.90	4.59			7.22-8.18
7 ^a	4.96	4.64	6.02	6.20		6.02		4.96	4.64			7.24-8.14
8 ^a	4.80	4.64	5.99	6.26		5.99		4.80	4.64			7.24-8.16
9 ^b	4.65	4.51	5.99	6.12		6.12		5.99		4.65	4.51	7.23-8.07
10 ^b	4.83	4.48	5.82	6.27		6.25		5.81		4.83	4.75	7.19-8.07
11 ^b	4.95	4.57	5.91	6.28		6.28		5.91		4.95	4.57	7.21-8.15
12 ^b	4.90	4.49	5.82	5.96		6.20		5.55		1.51		7.29-8.07

TMS as internal standard, a. 100 MHz; b. 200 MHz; c. 80 MHz.

TABLE II.

Coupling constants (in Hz) of some benzoylated alditols, performed in CDCl_3 .

Alditol	$J_{1,1'}$	$J_{1,2}$	$J_{1',2}$	$J_{2,3}$	$J_{2,3'}$	$J_{3,3'}$	$J_{3,4}$	$J_{3,4'}$	$J_{4,4'}$	$J_{4',5}$	$J_{5,5'}$	$J_{5,6}$	$J_{5,6'}$	$J_{6,6'}$
2	11.5	4.8	6.1	6.4										
3	12.0	4.6	5.8	4.6	5.8	12.0								
4	12.2	2.7	5.4	6.6			2.7	5.4	12.2					
6	11.6	4.8	6.5	3.3			7.1			3.3	5.5	11.6		
7	12.2	3.3	5.8	5.5			5.5			3.3	5.8	12.2		
8	11.9	4.3	5.3	5.2			5.5			4.3	5.3	11.9		
9	11.5	4.6	7.1	1.1			6.2			1.1		4.6	7.1	11.9
10	12.4	3.4	5.1	7.1			2.8			9.8		3.4	3.9	12.3
11	12.3	3.3	5.4	6.6			3.1			6.6		3.3	6.4	12.3
12	12.3	3.4	6.0	6.0			3.8			6.1		6.4		

The coupling constants determined for compound (6), penta-O-benzoyl-L-arabinitol shows the expected linear zig-zag conformation. The same conformation was reported for the acetylated compound¹².

The analysis of molecular models of the symmetric compounds penta-O-benzoyl-D-ribitol (7), and penta-O-benzoyl-D-xylitol (8) show strong 1-3 interaction of the benzoyl groups on C-2 and C-4. To avoid them, two partial rotations are postulated on C₂₋₃ and C₃₋₄. They give rise to coupling constants of 5.5 Hz respectively 5.2 Hz which are values between anti and gauche and can be explained by the main contribution of two rotamers.

In hexa-O-benzoyl-D-galactitol (9) a deviation from the expected anti relation is observed ($J_{3,4}$ 6.2 Hz). In the corresponding acetate this coupling constant is of 10.0 Hz¹², which gives a perfect anti coupling. This difference can only be attributed to the presence of the bulky benzoyloxy groups which give rise to a different rotamer contribution.

The analysis of the coupling constants of hexa-O-benzoyl-D-glucitol (10), give $J_{2,3}$ 7.1 Hz. This coupling constant shows that in compound 10 the relation between H-2—H-3 is anti; which is due to a G₂ rotamer, to avoid 1-3 interaction of bulky groups on C-2 and C-4.

In hexa-O-benzoyl-D-mannitol (11) no 1-3 interactions can be seen from molecular models in the extended planar zig-zag conformation. This agrees with the values given in literature for the acetate¹² but is not true for compound 11.

Here we observe a rotameric contribution ($J_{2,3}$ 6.6 Hz) but not as complete rotation as describe for the penta-O-benzoyl-D-mannonitrile¹⁰, which has a rotation G₂ to a gauche relationship.

In the acetylated D-mannonitrile¹⁵ the value for $J_{2,3}$ is 10 Hz, which gives an anti relationship; in the acetylated mannitol $J_{2,3}$ is 9 Hz (anti)¹².

In the penta-O-benzoyl-mannonitrile¹⁰ $J_{2,3}$ is 4.2 Hz which is gauche relation. Two rotamers are possible, one with an 1-3 interaction of the nitrile group with a benzoyloxy group on C-4 or the interaction of the benzoyl groups of C-2 and C-4. We preferred the first, as it presented less steric

interactions.

In the tetrazole derivative (5-[penta-O-benzoyl-D-manno-pentitol-1-yl]-tetrazole) the interaction of the corresponding protons gives a coupling constant of 6.1 Hz. Here we have a bulkier group than in the acetylated nitrile and the coupling constant shows a possible participation of two rotamers.

In compound 11, the interaction is given by an even bulkier group, CH₂OBz, and the coupling constant is of 6.6 Hz.

In penta-O-benzoyl-6-deoxy-L-mannitol (12) a very similar feature is observed as in compound 11 and a main contribution of two rotamers on C₂-C₃ is proposed.

From these results we see that it is not always possible to propose the same conformation for acetylated and benzoylated derivatives of the same acyclic structure. The electronic and steric interaction give changes which are unexpected from the analyses of molecular models. This is specially visible in compounds 11 and 12 in which no 1-3 interactions can be seen, but a rotation or rotamer contribution is deduced from the observed coupling constants.

The correct assignment of ¹³C-n.m.r. signals can only be performed correlating the signals of substances with the same conformation. Rotation or inversion give appreciable differences and may give erroneous assignments.

The conformation of the free alditols or acetylated acyclic derivatives are not in all the case the same as in the related benzoylated derivatives and this should be considered when the assignments of ¹³C-n.m.r. signals are made without the knowledge of the conformation of the compounds.

EXPERIMENTAL

The substances were prepared as stated in literature: 1,2-di-O-benzoyl-ethanediol (1)¹⁶, tri-O-benzoyl-glycerol (3)¹⁷, tetra-O-benzoyl-D-erythritol (4)¹⁸, tetra-O-benzoyl-D, L-threitol (5)¹⁹, penta-O-benzoyl-D-ribitol (7)²⁰, penta-O-benzoyl-D-xylitol (8)²¹, hexa-O-benzoyl-D-galactitol (9)²², hexa-O-benzoyl-D-glucitol (10)²³, hexa-O-benzoyl-D-mannitol (11)²⁴. Compounds 2, 6 and 12 were prepared by benzoylation of the corresponding polyalcohol with benzoyl chloride and pyridine.

ACKNOWLEDGMENTS

We thank the Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas (CONICET) for a fellowship (to N.B. D'Accorso) and partial financial support. We are indebted for the spectra of compound 1, 3, 6-8 to EMMILIO R. C. L. y N.-UBA-CONICET); of compounds 9-12 to Dr. Steven Silver - Texas A&M University - USA; of compounds 2 and 4 to Mrs. P. Givisselsky - Dr. R. Bitman - New York City University - USA and of compound 5 to Dr. González Sierra (QUIOS).

REFERENCES

1. N.B. D'Accorso, I.M.E. Thiel and A.M. Schöller, *Carbohydr. Res.* **124**, 177 (1983).
2. P.F. Dierckx and D. Horton, *J. Org. Chem.*, **36**, 2658 (1971).
3. P.F. Dierckx and D. Horton, *Carbohydr. Res.*, **18**, 57, 289, 303 (1971).
4. K. Takeo, *Carbohydr. Res.*, **59**, 383 (1977).
5. R.S. Bhatt, L. Hough and A.C. Richardson, *Carbohydr. Res.*, **51**, 272 (1976).
6. R.S. Bhatt, L. Hough and A.C. Richardson, *Carbohydr. Res.*, **43**, 57 (1975).
7. I.M.E. Thiel, *An. Asoc. Quim. Argent.*, **70**, 369 (1982).
8. I.M. Vazquez, N.B. D'Accorso, I.M.E. Thiel and A.M. Schöller, *An. Asoc. Quim. Argent.*, **72**, 239 (1984).
9. N.B. D'Accorso, B.N. Zúñiga and I.M.E. Thiel, *An. Asoc. Quim. Argent.*, **70**, 793 (1982).
10. I.M. Vazquez, N.B. D'Accorso, I.M.E. Thiel and A.M. Schöller, *An. Asoc. Quim. Argent.*, **72**, 583 (1984).
11. J.A. Mills, *Aust. J. Chem.*, **24**, 1433 (1974).
12. S.Y. Angyal, R. Le Fur and D. Gagnaire, *Carbohydr. Res.*, **23**, 121 (1972).
13. S.Y. Angyal and R. Le Fur, *Carbohydr. Res.*, **84**, 201 (1980).
14. D. Horton and J.D. Wands, *J. Org. Chem.*, **39**, 1859 (1974).
15. A.M. Seldes, E.G. Gros, I.M.E. Thiel and J.O. Delecrini, *Carbohydr. Res.*, **39**, 11 (1975).
16. J. Houben and W. Fischer, *Ber.*, **64B**, 240 (1931).
17. Guisli Yoshimatsu, *Acta Sch. Med. Univ. Imp. Kyoto*, **11**, 599 (1929); *Chem. Abstr.*, **23**, 3938 (1929).
18. C. Prevost and R. Lutz, *Compt. Rend.*, **198**, 2264 (1934); H. Ohue and G.A. Melkowitz, *Ber.*, **74B**, 291 (1941).
19. P.W. Kent, K.R. Woodward and V.A. Welch, *J. Chem. Soc.*, 2493 (1964).
20. R.K. Ness, H.W. Diehl and H.G. Fletcher Jr., *J. Am. Chem. Soc.*, **76**, 763 (1953).
21. H.G. Fletcher Jr., *J. Am. Chem. Soc.*, **75**, 2624 (1953).
22. J. Wiemann and J. Gaudin, *Bull. Soc. Chim. France*, 433 (1958).
23. Y. Asahina and H. Shinozaki, *J. Pharm. Soc. Japan*, **50**, 1 (1930).
24. T.S. Patterson and A.R. Todd, *J. Chem. Soc.*, 2876 (1929).

Note

¹³C-N.m.r. spectra of some benzoylated derivatives of cellobiose, lactose, and maltose

NORMA B. D'ACCORSO, ISABEL M. VAZQUEZ, AND INGE M. E. TIBEL

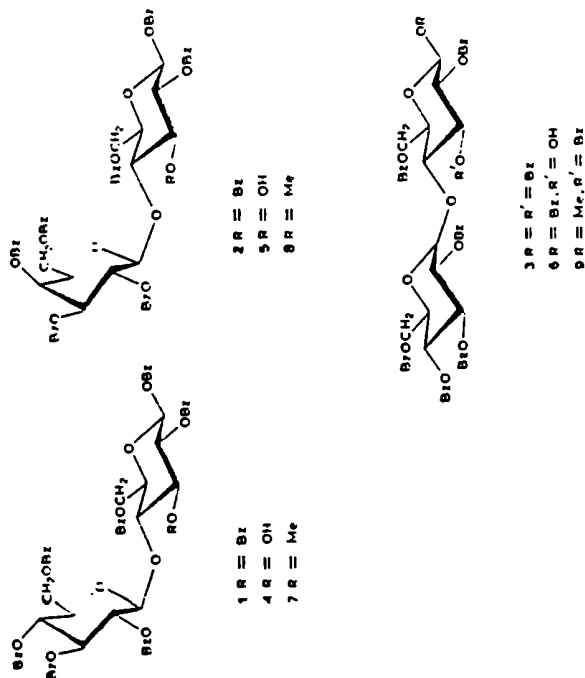
Departamento de Química Orgánica, Facultad de Ciencias Exactas y Naturales, Universidad de Buenos Aires, Ciudad Universitaria, (1428) Buenos Aires (Argentina)

(Received September 16th, 1985; accepted for publication in revised form, January 26th, 1986)

Recently, the ¹³C-n.m.r. spectra of monosaccharides and disaccharides and their acetylated derivatives have been reviewed^{1,2}, but there are few references in the literature on benzoylated derivatives³⁻⁶. Petráková and Schram^{6,7} reported a good correlation between the α and β effect for acetylated and methylated xylopyranosides, but stated that it was not possible to get adequate correlations for xylopyranose benzoates, as the conformation of all compared compounds was not the same.

We herein report the ¹³C-n.m.r. data for nine benzoylated derivatives of disaccharides; namely, octa-*O*-benzoyl- β -cellobiose (**1**), octa-*O*-benzoyl- β -lactose (**4**), octa-*O*-benzoyl- β -maltose (**7**), 1,2,6,2',3',4',6'-hepta-*O*-benzoyl- β -cellobiose (**2**), 1,2,6,2',3',4',6'-hepta-*O*-benzoyl- β -lactose (**5**), 1,2,6,2',3',4',6'-hepta-*O*-benzoyl- β -maltose (**8**), 1,2,6,2',3',4',6'-hepta-*O*-benzoyl-3-*O*-methyl- β -cellobiose (**3**), 1,2,6,2',3',4',6'-hepta-*O*-benzoyl-3-*O*-methyl- β -lactose (**6**), and methyl hepta-*O*-benzoyl- β -maltoside (**9**), and correlate these data with the conformation of the compounds in solution, as determined by ¹H-n.m.r. spectroscopy. They showed a ⁴C₁(D) conformation for both parts of the disaccharide molecules, with a slight deformation in the nonreducing β -D-galactopyranosyl group of lactose^{8,9}.

The ¹³C-n.m.r. signals of the octa-*O*-benzoyl- β -disaccharides **1**, **4**, and **7**, were assigned by correlation with the signals of the structurally related hexopyranosyl derivatives⁴, penta-*O*-benzoyl- α - and - β -D-glucopyranose⁴, and of structurally related acylated compounds^{5,10,11}. The signals of octa-*O*-benzoyl- β -cellobiose (**1**) were assigned by correlation with the spectrum of 1,2,3,4,6-penta-*O*-benzoyl- β -D-glucopyranose as shown in Fig. 1. The signals for the reducing residue of the disaccharide showed a good coincidence, except for the chemical shift of C-4, which participates in the glycosidic linkage, and whose signal showed a downfield shift of 6.72 p.p.m. Similar influences were reported by Gagnaire *et al.*¹⁰ for acetylate disaccharides. The signals for the nonreducing group of the molecule



agreed well, except for C-1', which participates in the glycosidic linkage. Haverkamp *et al.*¹² also reported that the skeleton carbon atoms distant from the glycosidic linkage showed in permethylated disaccharides almost identical behavior.

The signals of octa-*O*-benzoyl- β -lactose (4) were assigned by correlation with 1,2,3,4,6-penta-*O*-benzoyl- β -D-glucopyranose⁴, and the expected difference of the chemical shift for C-4, due to the glycosidic linkage, was observed. The assignment of the signals for the nonreducing group was corroborated by comparison of our results with those of Kováč *et al.*⁵ for methyl 2,3,4-*O*-benzoyl-6-*O*-(2,3,4,6-tetra-*O*-benzoyl- β -D-galactopyranosyl)- β -D-galactopyranoside.

The signals for octa-*O*-benzoyl- β -maltose (7) were assigned by correlation with the signals of 1,2,3,4,6-penta-*O*-benzoyl- α - and - β -D-glucopyranose⁴, with the expected shifts for C-4 and -1'. The signals for the other compounds 2, 3, 5, 6, 8, and 9 were assigned by correlation with those of the corresponding octa-*O*-benzoyl derivatives. All the assignments are listed in Table I.

The comparative analysis of pairs of these compounds allowed a good general correlation, with expected important differences for the chain carbon atoms due to the change of substituents such as hydroxyl, methyl, and benzoyl. The correlation of the signals for the octabenzoylates of β -cellobiose (1) and β -lactose (4) (a, Table II) showed a coincidence of <0.4 p.p.m. for the reducing residues and

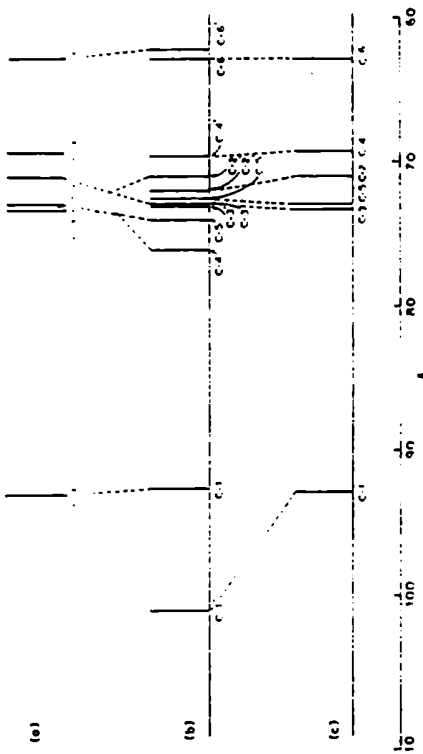


Fig. 1. Comparison of the spectra of α -*O*-benzoyl- β -cellobiose (1, b), 1,2,3,4,6-penta-*O*-benzoyl- β -D-glucopyranose (a and c).

expected differences for the inversion at C-4' due to the D-*galacto* configuration, and important differences for C-2' and -6'. The deviation of the nonreducing group of 4 from the ${}^{1}C_1(1)$ conformation has to be taken in consideration.

In the correlation of the signals of 1 and 7 (b, Table II) the change due to the glycosidic linkage at C-4 was obtained. The influence on the neighbouring C-3 and -5 is not symmetric, as expected by the different substitutions. For the nonreducing group, the greatest differences were as expected for C-1', -3', and -5', and as reported for the acetylated derivatives¹⁰.

The comparison of the octa-*O*-benzoyl and hepta-*O*-benzoyl derivatives of β -cellobiose (1 and 2) (c, Table II) shows an important difference of -9.23 p.p.m. for the signal assigned to C-3, where the benzoyloxy group was exchanged for an hydroxyl group. Important differences in the signals for vicinal carbon atoms could be verified, even when they were not of the same magnitude.

The difference of -1.06 p.p.m. for the signal assigned to C-1' can be explained by the interaction with the free hydroxyl group, which affects directly the chemical shift. This suggestion is supported by the correlation with the signals of the 3-*O*-methyl derivative 3 (f, Table II), which showed only a small difference for C-1', but a large one for the signal of C-3. A similar observation was made for correlation of the signals of the β -lactose derivatives 4 with those of 5 and 6 (d, f, Table II). The differences observed with the signal for C-6' are due to different rotamers as seen from the coupling constants in the ${}^{1}H$ -n.m.r. spectra.

The correlation of the signals for the maltose derivatives 7 and 8 (c, Table II) showed that the change from a 3-benzoyloxy to an hydroxyl group only gave a difference of -2.19 p.p.m. for C-3 and a small change for C-1' (-0.44 p.p.m.).

210 NOTE

TABLE I
13C-N.M.R. CHEMICAL SHIFTS (δ) FOR COMPOUNDS 1-9*

Atom	Compound											
	1	2	3	4	5	6	7	8	9			
C-1	92.58	92.37	92.40	92.69	92.37	92.40	92.29	92.20	101.56			
C-2	71.02	71.62	72.30	70.90	71.54	71.29	71.29	73.54	72.37			
C-3	72.85	82.08	82.81	72.96	82.06	82.97	74.91	77.40	75.09			
C-4	76.00	73.23	77.80	75.60	73.03	77.46	71.07	75.67	73.42			
C-5	73.95	71.58	71.58	71.97	73.61	71.80	71.71	71.71	71.77			
C-6	62.21	62.12	62.32	62.19	62.92	62.32	63.29	63.23	63.62			
C-1'	101.03	102.09	101.37	101.10	102.32	101.51	96.46	96.90	96.37			
C-2'	72.02	71.88	72.06	69.99	69.53	70.28	71.08	71.42	71.00			
C-3'	72.92	72.98	72.98	71.83	72.63	71.73	70.02	70.02	70.02			
C-4'	69.60	69.22	69.61	67.65	68.12	68.10	69.24	68.90	69.24			
C-5'	72.55	72.55	72.42	71.56	71.89	71.51	69.29	69.13	69.33			
C-6'	62.78	63.16	62.81	61.14	62.16	61.76	62.57	62.72	62.69			
OC(1)			60.60			60.38			56.84			

*Signals for aromatic groups appeared between δ 126.03 and 133.69 and for carbonyl group between 164.40 and 166.19.

For the β-linked compounds, this value is of the order -1 p.p.m. as shown in Table II (e and d). In this case, there are two variations, the glycoside linkage and the possible interaction of the hydroxyl group with the environment of C-1'.

The small difference for the signal of C-3 was ascertained by repeating the recording of the spectrum with other instruments under different experimental conditions. Lee *et al.*¹¹ reported for benzyl hepta-O-acetyl-β-maltoside and benzyl 2,6,2',3',4',6'-hexa-O-acetyl-β-maltoside, a 13C-n.m.r. chemical shift differences of -7.4 p.p.m. for C-3. No detailed 1H-n.m.r. data were given to ascertain the conformation.

An important difference for the signal of C-3 was observed (f, Table II) when we correlated the signals for compounds 1 and 3, and 4 and 6. The change from a benzyloxy to a methoxy substituent at C-3 showed a strong influence on the signal of C-3 of -9.96 or -10.01 p.p.m., and slighter influences on the signals of the vicinal carbon atoms, but of different magnitude and sign. This can be attributed to the presence of different substituents at C-2 and -4. Vignon and Vottero¹⁴ observed that the exchange of an acetoxy by a methoxy group for the acetates of β-D-glucopyranose causes a difference of -8.5 p.p.m. (C-3) and the same difference (0.9 p.p.m.) for the signals of the vicinal groups (C-2 and -4).

The correlation of the signals of the heptabenzoylates of β-cellulose (2) and β-lactose (5) (g, Table II) showed a good coincidence for the reducing residues as they have the same conformation and glycoside linkage. For the nonreducing group, the differences observed were similar to those for the octabenzoylates (a, Table II). The configurational change at C-4' showed its influence on the signal of C-2' and -6', but there is also a slight deformation of the 1C1(D) conformation in

TABLE II
CORRELATION BETWEEN RELATED COMPOUNDS

Correlation	Atom											
	C-1	C-2	C-3	C-4	C-5	C-6	C-1'	C-2'	C-3'	C-4'	C-5'	C-6'
(a) Δ1-4	-0.11	0.12	-0.11	0.40	-0.02	0.02	-0.08	2.03	1.09	1.95	0.99	1.64
(b) Δ1-7	0.29	-0.27	-2.06	2.96	0.22	-1.06	4.57	0.94	2.90	0.36	3.26	0.21
(c) Δ1-2	0.21	-0.60	-9.23	2.78	0.37	0.09	-1.06	0.14	-0.06	0.38	0	-0.38
(d) Δ4-5	0.32	-0.64	-9.10	2.57	0.36	-0.73	-1.22	0.46	-0.80	-0.47	-0.33	-1.02
(e) Δ7-8	0.09	-2.25	-2.49	-2.65	0.02	0.06	-0.44	-0.34	0	0.34	0.16	-0.15
(f) Δ1-3	0.18	-1.28	-9.96	-1.80	0.37	-0.11	-0.34	-0.04	-0.06	-0.01	0.13	-0.03
(g) Δ4-6	0.29	-1.15	-10.01	-1.86	0.47	-0.13	-0.41	-0.29	0.10	-0.45	0.05	-0.62
(h) Δ2-5	0	0.08	0.02	0.20	-0.03	-0.80	-0.23	2.35	0.35	1.10	0.66	1.00
(i) Δ2-8	0.17	-1.92	4.66	-2.44	-0.13	-1.11	5.19	0.46	2.96	0.32	3.42	0.44
(j) Δ3-6	0	0.25	-0.16	0.34	0.08	0	-0.14	1.78	1.25	1.51	0.91	1.05
(k) Δ7-9	-9.27	-1.08	-0.18	-0.40	0.04	-0.33	0.09	0.08	0	0	0.04	0.12

110N

compound 5, as seen in the ¹H-n.m.r. spectrum⁶. The correlations of the signals of the heptabenzoates of cellobiose (2) and maltose (8) (h, Table II) showed magnitudes similar to those observed for the signals of the corresponding octabenzoates 1 and 7 (b, Table II).

The correlation of the signals of 3-O-methylheptabenzoates 3 and 6 (i, Table II) showed a good coincidence for the reducing residue and changes for the nonreducing group at C-4', and at C-2' and -6', respectively, owing to the configurational inversion as stated earlier in Table II (a and g). The comparison of the signals of octa-O-benzoyl-β-maltose (7) with those of methyl hepta-O-benzoyl-β-maltoside (9) (j, Table II) showed the influence of the different group at C-1 (-9.27 p.p.m.) and at C-2 (-1.08 p.p.m.), but slight differences for the rest of the molecule. In principle, it can be stated that the inversion of configuration at C-1 from α- to β-, or at C-4 from a D-glucro to a D-galacto configuration results in important changes for the signals of those carbon atoms and the respective carbon atoms in 3-position.

The effect on the ¹³C-n.m.r. spectra of the replacement of an hydroxyl by an acetyloxy group was investigated by Terui *et al.*¹⁵ for model compounds. They analyzed the influence of the displacement on the signals of the carbon atom where the change took place, and on the signals of the carbon atom in positions 2, 3, and 4. Most of these signals showed a shift to higher field for the carbon atom in position 1, but to lower field for the signals of the carbon atoms in positions 2 and 4. In the present study, several vicinal O-benzoyl groups are present and the influence of the benzoyl groups has to be considered, as well as the participation of the benzoyl groups in positions 2, 3, and 4. These different effects result, in general, in a shift to a higher field than that of the free hydroxyl derivative.

From the results presented herein, it is possible to assign the ¹³C-n.m.r. spectra of other benzoylated derivatives, if they have the same conformation (as seen by their ¹H-n.m.r. spectra), or to predict conformational changes, inversion in configuration, or changes of substituting groups.

EXPERIMENTAL

The compounds investigated were prepared as described in the literature. The spectra were recorded for solutions in (11)chloroform with Me₄Si as internal standard (conditions in parentheses). The signals were assigned by correlation with those of the monosaccharide derivatives: octa-O-benzoyl β-cellobiose¹⁶ (1; 100.1 MHz); octa-O-benzoyl β-lactose¹⁷ (4; 100.1 MHz); octa-O-benzoyl β-maltose¹⁸ (7; 100.1 MHz); 1,2,6,2',3',4',6'-hepta-O-benzoyl β-cellobiose¹⁹ (2; 25.02 MHz); 1,2,6,2',3',4',6'-hepta-O-benzoyl-β-lactose²⁰ (5; 25.02 MHz); 1,2,6,2',3',4',6'-hepta-O-benzoyl-β-maltose²¹ (8; 20 MHz); 1,2,6,2',3',4',6'-hepta-O-benzoyl-3-O-methyl-β-cellobiose¹⁹ (3; 100.1 MHz); 1,2,6,2',3',4',6'-hepta-O-benzoyl-3-O-methyl-β-lactose²⁰ (6; 100.1 MHz); and methyl hepta-O-benzoyl-β-maltoside²¹ (9; 100.1 MHz).

ACKNOWLEDGMENTS

The authors thank the Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas (CONICET) for a fellowship (N.B.D'A.) and CONICET and SUBCYT for partial financial support. They also thank UMYMFOR (CONICET-UNCyN, UBA) for recording the spectra of compounds 2, 5, and 8, Dr. M. González Sierra from IQUIOS for recording the spectrum of compound 8, and Dipl. Chem. A. M. Schüller (Institut für Organische Chemie und Biochemie, Universität Hamburg, West Germany) for recording the spectra of compounds 1, 3, 4, 6, 7, and 9.

REFERENCES

1 K. BICK AND C. PEDERSEN, *Adv. Carbohydr. Chem. Biochem.*, **41** (1983) 27-66.
2 K. BICK AND C. PEDERSEN, *Adv. Carbohydr. Chem. Biochem.*, **42** (1984) 193-225.
3 K. BICK AND C. PEDERSEN, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2*, (1974) 293-297.
4 N. B. D'ACCORSO, I. M. E. TUEL, AND M. SCHÜLLER, *Carbohydr. Res.*, **124** (1983) 177-184.
5 P. KOVÁČ, E. A. SOKOLOVSKÁ, AND C. P. J. GILHEMANS, *Carbohydr. Res.*, **128** (1984) 101-109.
6 E. PRÁKOVÁ AND J. SEIBRAM, *Collect. Czech. Chem. Commun.*, **48** (1983) 877-888.
7 E. PRÁKOVÁ AND J. SEIBRAM, *Carbohydr. Res.*, **117** (1983) 285-290.
8 I. M. E. TUEL, *Ann. Assoc. Quím. Argent.*, **70** (1980) 369-374.
9 I. M. E. TUEL, N. B. D'ACCORSO, I. M. E. TUEL, AND A. M. SCHÜLLER, *Ann. Assoc. Quím. Argent.*, **72** (1984) 239-246.
10 D. Y. GAGNARD, F. R. JARAVI, AND M. R. VIGOR, *Carbohydr. Res.*, **51** (1976) 157-168.
11 D. E. DORMAN AND I. D. ROBERTS, *J. Am. Chem. Soc.*, **93** (1971) 4463-4472.
12 J. HAYEK AND M. L. A. DE BR, AND J. E. G. VINCIGUERRA, *Carbohydr. Res.*, **37** (1974) 111-125.
13 E. E. JEFF AND J. O. WOOD, *Carbohydr. Res.*, **75** (1979) 317-321.
14 M. R. VIGOR AND P. J. A. VESTER, *Tetrahedron Lett.*, (1976) 2415-2418.
15 Y. TERUI, K. TANI, AND N. ISHII, *Tetrahedron Lett.*, (1976) 621-622.
16 J. O. DUTERRAIT, I. M. E. TUEL, AND R. A. CADINAS, *J. Org. Chem.*, **30** (1965) 3053-3055.
17 I. M. E. TUEL, J. O. DUTERRAIT, AND R. A. CADINAS, *J. Org. Chem.*, **31** (1966) 3701-3707.
18 J. O. DUTERRAIT, I. M. E. TUEL, AND R. A. CADINAS, *Carbohydr. Res.*, **29** (1973) 141-146.
19 I. M. VAZQUEZ, I. M. E. TUEL, AND J. O. DUTERRAIT, *Carbohydr. Res.*, **47** (1976) 241-244.
20 I. M. VAZQUEZ, I. M. E. TUEL, AND J. O. DUTERRAIT, *Carbohydr. Res.*, **56** (1973) 351-356.
21 I. M. E. TUEL, J. O. DUTERRAIT, AND R. A. CADINAS, *Ann. Chem.*, **723** (1969) 192-197.