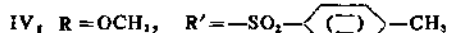
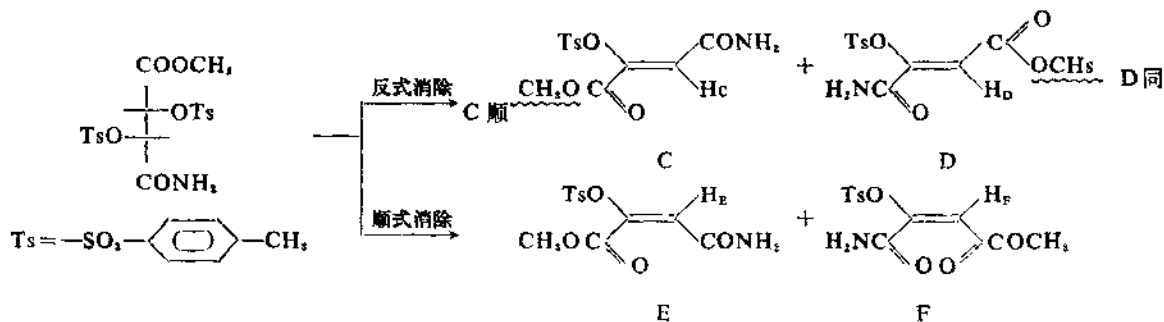
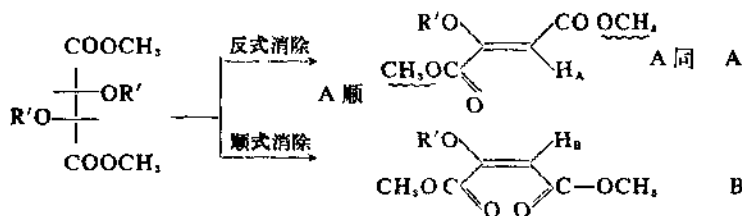
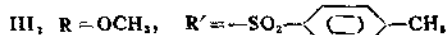
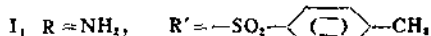
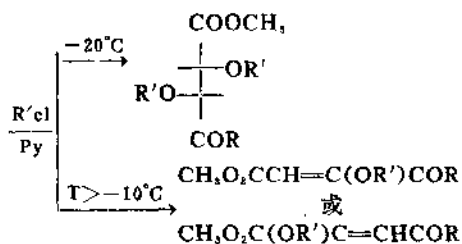
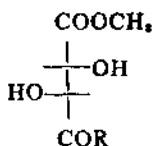


2,3-二磺酰基酒石酸酯和酰胺的消除反应*

北京医科大学抗肿瘤药物研究室 郭茂君 闵吉梅 张礼和

酒石酸及其衍生物的消除反应, 文献曾有报道⁽¹⁻³⁾。我们在应用酒石酸合成单环 β -内酰胺的过程中发现, 酒石酸的酯或酰胺在低温下(-20°C)与对甲苯磺酰氯(或甲磺酰氯)反应2小时, 反应物保持在 -20°C 加入2倍于反应体积的水, 分离沉淀, 可得正常磺酰酯产物I、III、V⁽⁴⁾, 但在处理过程中温度升高($-10^{\circ}\text{C} \sim -5^{\circ}\text{C}$), 则无正常酯化产物, 经萃取分离后, 分别得到化合物II、IV、VI。



化合物II、IV、VI使高锰酸钾溶液褪色。化合物I、III、V在室温下于吡啶或氨的甲醇溶液中搅拌, 分别生成化合物II、IV、VI。光谱分析结果表明生成的是消除产物。

2,3-O-二磺酰基-d-酒石酸二甲酯消除反应有两种可能产物A和B。2,3-O-二磺酰基-d-酒石酸甲酯酰胺消除反应则有四种可能产物C—F。而我们在实验中

均各自只得一种。

由于酒石酸酯和酰胺的这种消除产物未见文献报道, 为验证结构, 我们用内消旋酒石酸二甲酯和对甲苯磺酰氯进行类似反应, 结果得到两种产物, 对应于A和B两种结构。在 ^1H NMR中, 烯质子的化学位

* 中国科学院科学基金资助课题。本文参加1986年北京化学会年会。

HISTOCHEMICAL STUDY OF THE ALKALINE PHOSPHATASE, INORGANIC PYROPHOSPHATASE AND CALCIUM DEPENDENT ADENOSINE TRIPHOSPHATASE IN THE HUMAN ENAMEL ORGAN

Department of Oral Pathology School of Stomatology

Dong Wei-jia, Wu Qi-quang

It had been found that there were several kinds of enzymes associated with calcification in the enamel organ. In this study, the location of the alkaline phosphatase, inorganic pyrophosphatase and calcium dependent adenosine triphosphatase activity was histochemically demonstrated in the human enamel organ.

High activity of the alkaline phosphatase and inorganic pyrophosphatase in the stratum intermedium was found existing in the process of calcification, which suggested that these cells might play an important role in the matrix mineralization by destroying the inorganic pyrophosphate. In addition, the existence of specific calcium dependent adenosine triphosphatase activity in the ameloblasts supported the proposition that it was through the ameloblast body that the calcium entered the enamel matrix.

(上接第 352 页)

表 化 合 物 物 理 及 光 谱 数 据

化合物	m p (°C)	U V (nm)	NMR (CDCl ₃ , δ ppm)	元 素 分 析	
				理论值	实测值
I	173.0~174.0		2.43(S, 6H), 3.53(S, 3H), 5.53~5.50(d, d, 2H), 6.1~6.3(b, 2H, +D ₂ O消失), 7.2~7.8(8H)	C 48.41 H 4.46 N 2.97	C 48.30 H 4.45 N 3.02
III	161.0~162.5		2.40(S, 3H), 3.70(S, 3H) 5.40(S, 1H), 7.1~7.4(4H)	C 49.38 H 4.53	C 49.14 H 4.46
V*	132.5~133.5				
II	141.0~143.0	240.0	2.47(S, 3H), 3.70(S, 3H), 5.6~6.5(b, 2H, +D ₂ O 消失), 6.50(S, 1H), 7.1~7.9(4H)	C 48.16 H 4.35 N 4.68	C 47.66 H 4.31 N 4.67
IV	55.0~56.0	241.0	2.40(S, 3H), 3.80(S, 3H), 3.70(S, 3H), 6.60 (S, 1H), 7.1~7.7(4H)	C 49.68 H 3.46	C 49.71 H 4.49
VI	68.0~70.5	241.5	3.37(S, 3H), 3.70(S, 3H), 3.80(S, 3H), 6.65(S, 1H)	C 35.29 H 4.20	C 35.33 H 4.19

* 文献 4 m. p. 133~134°C.

移分别为 6.60 和 6.25。而理论上计算⁽⁴⁾可得:

$$\delta_{HA} = 6.60$$

$$\delta_{HB} = 6.28$$

从而确定了 A 和 B 的结构。与其对照, 化合物 IV、VI 烯质子的化学位移分别为 6.60 和 6.65, 且化合物 IV 的 NMR 与内消旋酒石酸二甲酯消除反应所得产物 A 一致。据此, 我们确定反应为完全反式消除, IV、VI 的结构为 A。II 的结构按完全反式消除可能为 C 或 D。从经验式⁽⁵⁾计算 C、D 分子中的烯质子化学位移为:

$$\delta_{HC} = 7.13$$

$$\delta_{HD} = 6.38$$

又根据结构中氨基的屏蔽效应, 一般认为

$$\delta OCH_3/C \text{ 顺} > \delta OCH_3/D \text{ 同}$$

在 A 和 B 的结构中, $\delta OCH_3/A \text{ 顺} = 3.83$, $\delta OCH_3/A \text{ 同} = 3.70$, 实验结果, 化合物 II 的烯质子化学位移为 6.50, 酯甲基为 3.70, 从而确定 II 的结构为 D。所有化合物的物理常数, 光谱数据见表。

参 考 文 献

1. Roberts JC. The preparation and stability of hydroxymaleic acid (oxaloacetic acid). J Chem Soc (London) 1952; (8):3315.
2. Hanessian S, et al. A mild and stereospecific conversion of vicinal diols into olefins. Tetrahedron Lett 1978; (8):737.
3. Seebach D, et al. Herstellung von hilfsstoffen für die asymmetrische synthese aus weinsäure. Addition von butyllithium an aldehyde in chiralem medium. Helv Chem Acta 1977; 60(2):301.
4. Sing LY, et al. Optical rotatory dispersion studies — 131. Demonstration of a conformational isotope effect in deuterium substituted cyclopentanones. Tetrahedron 1981; 37(Suppl. 1):181.
5. 赵天增编著. 核磁共振氢谱. 第 1 版. 北京. 北京大学出版社 1983:43.