

ЛИТЕРАТУРА

[1] E. F. Bryant, J. Am. Pharm. Assoc. Sci., Ed. 39, 8, 480 (1950). [2] В. А. Бандюкова, С. Ф. Джумырко. ХПС, 2, 270 (1970)

Казахский ордена Трудового Красного Знамени
государственный университет им. С. М. Кирова

Поступило
25. XI 1974 г.

УДК 547.565+549.927.2

РЕАКЦИЯ АРОМАТИЧЕСКИХ ОКСИАЛЬДЕГИДОВ С МЕТАЛЛИЧЕСКИМ НАТРИЕМ В ЖИДКОМ АММИАКЕ. IV

В. М. Резников, В. Ф. Новицкий

В продуктах восстановительной деструкции лигнина сфагнового мха Na в жидком NH₃ мы с помощью бумажной и газо-жидкостной хроматографии идентифицировали ванилин и *n*-оксибензальдегид [1], позже тем же путем было доказано присутствие соответствующих им оксиспиртов.

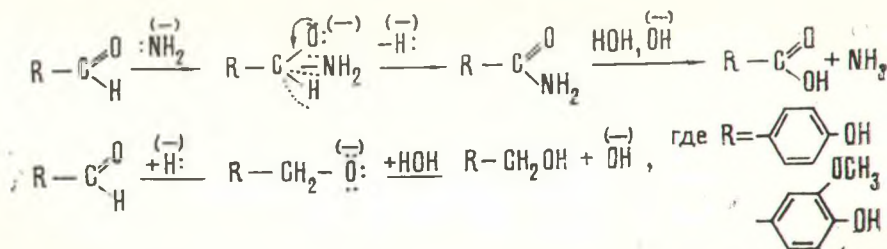
В литературе по восстановительному расщеплению лигнинов названные альдегиды среди фенольных продуктов разложения ранее никем не упоминалось. В то же время различные авторы неоднократно обнаруживали альдегиды среди продуктов гидролитической деструкции лигнина [2—6], однако происхождение их обычно не обсуждалось и оставалось неясным. Присутствие ароматических оксиальдегидов в продуктах восстановительной деструкции лигнина мха трудно было объяснить, так как если даже допустить, что они содержатся в лигнине в виде отдельных структурных фрагментов, связанных с макромолекулой простыми эфирными связями, то в условиях восстановительной деструкции Na в жидком NH₃ ароматические альдегиды должны были восстановиться в соответствующие оксиспирты.

Для того чтобы получить представление о поведении оксиальдегидов ряда C₆—C₁ в процессе указанной реакции мы обработали ванилин и *n*-оксибензальдегид Na в NH₃ согласно [7]. Хотя реакция продолжалась 7 суток, часть металлического натрия в обоих сосудах не прореагировала.

Для идентификации и количественного анализа продуктов восстановления было осуществлено их химическое разделение с последующей восходящей хроматографией в тонком слое Al₂O₃ (система — абс. метанол—бензол, 1,5 : 18; проявитель — пары йода). Качественный и количественный состав продуктов восстановления указанных альдегидов, а также выход продуктов восстановления оксиальдегидов Na в жидком NH₃ (в %) приведены ниже:

Альдегид	Исходный альдегид, г	Кислота	Спирт	Нпрореагировавший альдегид	Потери
Ванилин	1,71	31,0	26,9	20,5	21,6
<i>n</i> -Оксиальдегид	1,50	32,0	29,3	9,0	29,7

Обнаружение в них наряду с исходными альдегидами соответствующих им оксикислот и оксиспиртов (примерно в эквимолекулярных количествах) свидетельствует о том, что, вероятно, в жидком NH₃ восстановление ароматических оксиальдегидов происходит по реакции диспропорционирования, механизм которой по аналогии с реакцией Каниццаро можно представить следующей схемой:



До настоящего времени считалось, что реакция Каниццаро у оксиальдегидов не идет [8]. Однако в безводной среде и под влиянием такого сильного нуклеофила, как амид-ион ее течение, очевидно, становится возможным. Мы полагаем, что омыление амида с превращением в карбоновую кислоту происходит на стадии разложения металлоорганического соединения влажным эфиром и водой, однако это предположение требует подтверждения.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] В. М. Резников, В. Ф. Новицкий. ХПС, № 1 (1975). [2] A. Sakakibara, N. Nakajama, J. Japan. Wood Res. Soc., 7, 13 (1961). [3] E. Adler, J. Morton. Acta Chem. Scand., 15, 370 (1961). [4] В. М. Резников, Г. Д. Понуров. ЖПХ, 39, 381 (1966). [5] E. Adler, K. Lundquist, J. E. Mikshe. Advan. Chem. Ser., 59, 122 (1966). [6] K. V. Sarkanen, A. A. Ludwig. „Lignins“. Wiley Interscience, New York—London—Sydney—Toronto, 228 (1971). [7] А. Ф. Семечкина, Н. Н. Шорыгина. Изв. АН СССР, сер. хим. наук, 5, 884 (1964). [8] Органические реакции. Под ред. Р. Адамса, сб. 2, М., 116 (1950).

Белорусский технологический институт
им. С. М. Кирова
Институт физико-органической химии
АН БССР

Поступило
25. XI 1974 г.

УДК 577.17

ИЗУЧЕНИЕ СТРУКТУРЫ ЛАКТОСОМАТОТРОПНОГО ГОРМОНА

I. ВЫДЕЛЕНИЕ И ХАРАКТЕРИСТИКА ФРАГМЕНТОВ БРОМЦИАНОВОГО РАСЩЕПЛЕНИЯ

Н. Д. Гафурова, Л. В. Нагорная, Ф. Ю. Рышка

Из гипофизов крупного рогатого скота был выделен лактосоматотропный гормон (ЛСТГ), обладающий ростовой и лактогенной активностями. Было установлено значительное сходство аминокислотного состава и физико-химических свойств ЛСТГ и лактогенных гормонов быка (Б-ЛТГ) и овцы (О-ЛТГ) [1]. В связи с этим представляется интерес изучение первичной структуры ЛСТГ и сравнение ее с известной структурой О-ЛТГ [2].

Для получения пептидных фрагментов белок расщепляли бромцианом [3] по пептидным связям, образованным остатками метионина. Бромциановые фрагменты разделяли и очищали с помощью гельхроматографии на сефадексе G-25, осаждения в изоэлектрической точке и препаративного электрофореза на бумаге. Гомогенность фрагментов проверяли хроматоэлектрофорезом в тонком слое целлюлозы, а также определением N-концевых аминокислот. Аминокислотный состав определяли на автоматическом аминокислотном анализаторе. Предварительно каждый фрагмент проверяли на содержание триптофана реактивом Эрлиха, а затем во фрагментах, дающих положительную реакцию, определяли триптофан количественным методом [4, 5]. N-концевые аминокислоты определяли по методу Эдмана в модификации Шеквиста [6] с идентификацией фенилтиогидантонов аминокислот, а также по реакции с дансилхлоридом (ДНС—Cl) с последующей хроматографией ДНС-производных в тонком слое силикагеля [7, 8].

Мы получили следующие результаты. Две N-концевые аминокислоты фрагмента Б, содержащего в своем составе 4 остатка цистеина, соответствуют, вероятно, N-концевым аминокислотам двух фрагментов, соединенных дисульфидной связью. После окисления надмуравьиной кислотой с помощью гельхроматографии на сефадексе G-25 были выделены фрагменты Б-1 (67 аминокислот) и Б-2 (28 аминокислот), содержащие на N-концах изолейцин и аланин соответственно.

Имеющиеся данные позволяют сопоставить аминокислотный состав бромциановых фрагментов ЛСТГ с участками известной структуры О-ЛТГ. По изученным параметрам фрагменты ГД-2 (24 аминокислоты), Е-1 (12 аминокислот), Д-1 (23 аминокислоты) и Ж (2 аминокислоты) идентичны бромциановым фрагментам О-ЛТГ — участкам структуры 1—24, 25—36, 82—104, 130—131 соответственно. Фрагмент Е-2 характеризуется меньшим числом остатков фенилаланина по сравнению с участком 37—53. Фрагмент Г-1 отличается от участка 105—129, по-видимому, заменой валина на аланин. Во фрагменте Б (95 аминокислот) по сравнению с фрагментом СВ-Н₁ О-ЛТГ обнаружены отличия в содержании серина, глутаминовой кислоты, глицина, изолейцина, лейцина и гистидина.

Таким образом, из продуктов бромцианового расщепления ЛСТГ выделено 8 фрагментов, как и следовало ожидать из содержания метионина в молекуле ЛСТГ. Суммарный аминокислотный состав совпадает с аминокислотным составом нативного ЛСТГ. Результаты проведенного исследования подтверждают значительное сходство структур ЛСТГ и О-ЛТГ.