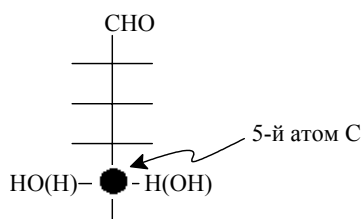


Задача 13 (А. А. Зайцев)

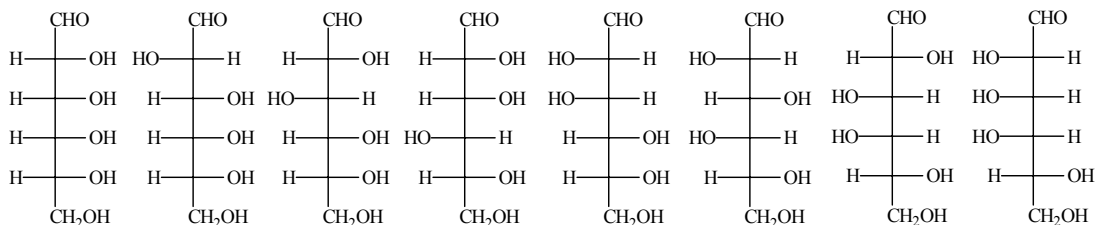
1. В молекуле любой альдогексозы содержится 4 асимметрических атома углерода, значит, всего существует $2^4 = 16$ альдогексоз.

2. Принадлежность к D- или L-ряду определяется конфигурацией асимметрического атома углерода, наиболее удаленного от наиболее окисленной группы (в случае глюкозы - 5-го атома углерода, при этом нумерация начинается от атома углерода альдегидной группы). Если на проекции Фишера по правую сторону от углеродной цепи находится OH-группа, то это – сахар D-ряда, если OH-группа располагается слева, то – L-ряда.

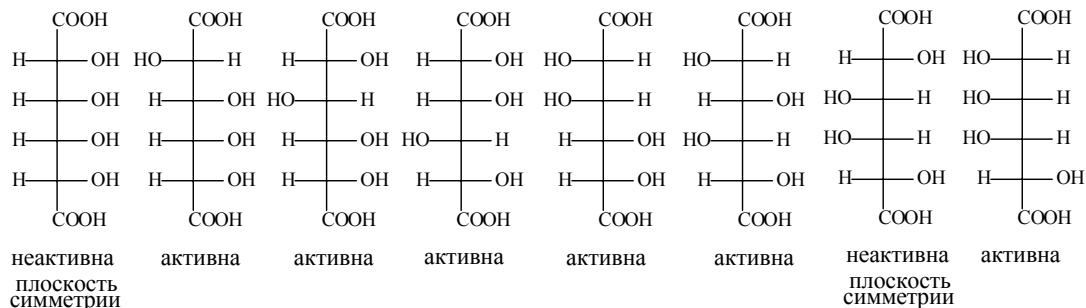


3. Для того чтобы установить конфигурации I-VIII проще всего нарисовать все альдогексозы D-ряда, их продукты окисления, продукты окисления альдопентоз и альдотетроз и составить аналогичную таблицу.

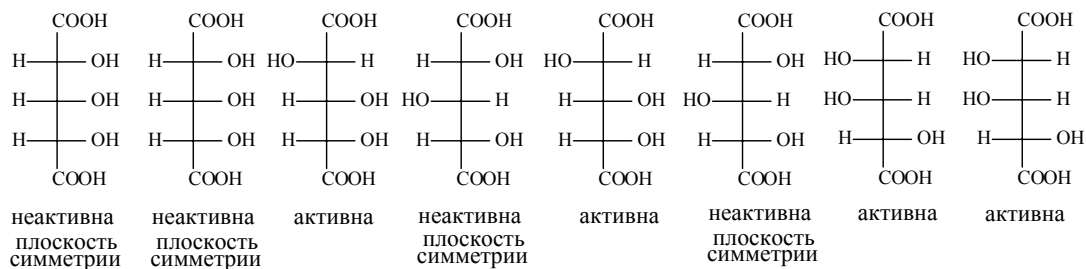
Альдогексозы (обозначим их I'-VIII'):



Сахарные кислоты:



Кислоты из альдопентоз:



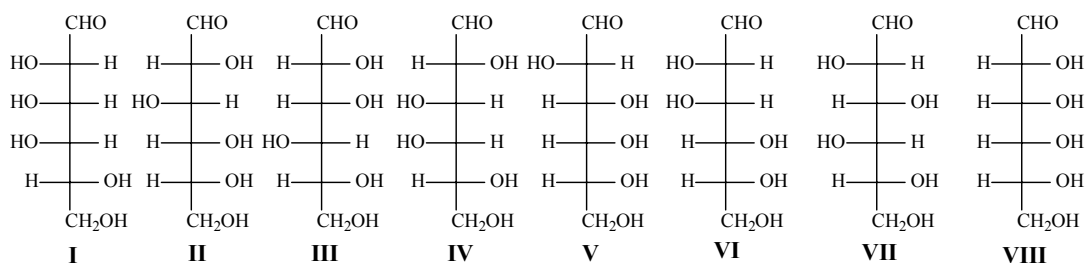
Очевидно, что только одна альдогексоза после восстановления и обратного окисления может образоваться только из тех сахаров, конфигурации углеродных атомов которых не меняются при повороте проекции Фишера на 180° , т.е. – V' и VI'.

Составим аналогичную табличку:

	I'	II'	III'	IV'	V'	VI'	VII'	VIII'
1	–	+	+	+	+	+	–	+
2	–(A')	–(A')	+(B')	–(C')	+(B')	–(C')	+(D')	+(D')
3	2	2	2	2	1	1	2	2

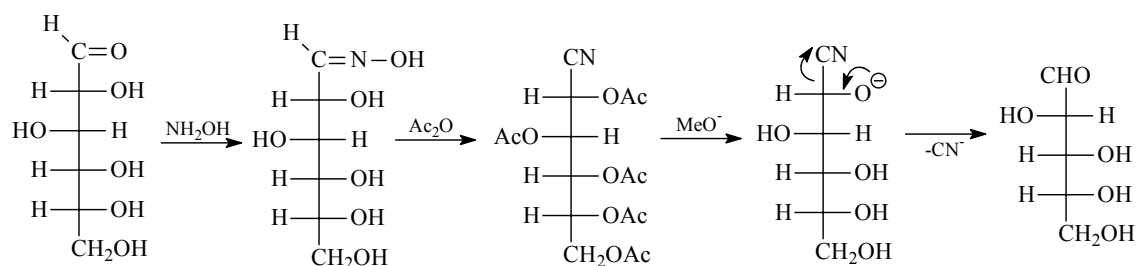
Сопоставляя таблицы, заключаем, что I = VIII', II = III', III = IV', IV = VII', V = II', VI = V', VII = VI', VIII = I'.

Итак:



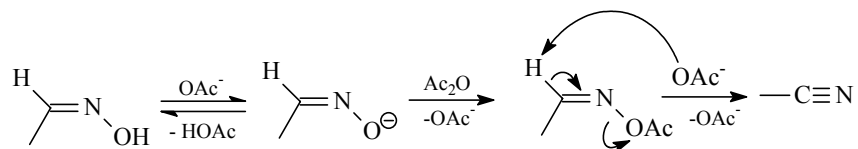
Конечно, Эмиль Фишер в своих работах по установлению конфигурации сахаров использовал не только эти реакции. Среди прочих можно отметить получение озаонов и удлинение цепи.

4.



При действии гидросиламина происходит образование оксима.

Под действием уксусного ангидрида происходит дегидратация оксима – отщепляется вода – получается нитрил, точнее циангидрин (и это главное!), параллельно ацилируются все спиртовые группы – получается эфир уксусной кислоты по всем атомам. Ацетат натрия выполняет роль основания.



При действии метилата натрия происходит гидролиз всех сложноэфирных групп и, самое главное, ращепление циангидрина до альдегида.

5. **VI** – манноза, **IV** – галактоза.

Если кто-то в своё время уже видел названия этих сахаров, то вспомнить их поможет шуточная фраза на английском языке, приведённая в качестве эпиграфа к задаче:

All Altruists Gladly Make Gum In Gallon Tanks – аллоза, альтроза, глюкоза, манноза, гулоза, идоза, галактоза, талоза.

В данном случае названия сахаров таковы: **I** – талоза, **II** – глюкоза, **III** – гулоза, **IV** – галактоза, **V** – альтроза, **VI** – манноза, **VII** – идоза, **VIII** – аллоза.