



УДК 547.918+547.426.057

© 1993 г. Н. Г. Морозова, И. Г. Андропова, И. Д. Новичков,
В. В. Чупин, М. В. Аникин, Г. А. СеребренниковаСИНТЕЗ S-ГЛЮКОЗИЛДИГЛИЦЕРИДОВ С ПРОСТОЙ
И СЛОЖНОЙ ЭФИРНОЙ СВЯЗЬЮ

Московский институт тонкой химической технологии им. М. В. Ломоносова

Осуществлен синтез ряда β -тиоглюкозилдиглицеридов с различным набором гидрофобных компонентов в глицериновой части молекулы, предназначенных для проведения биологических и мембранологических исследований.

В последние годы возрос интерес к синтезу и изучению физико-химических свойств и биологического поведения гликозилдиглицеридов, структурных компонентов биологических мембран [1]. Обнаружено, что данные соединения проявляют противоопухолевую [2] и иммуноадьювантную [3] активности. Для биохимических и мембранологических исследований целесообразно применение гликозилдиглицеридов с повышенной гликолитической стабильностью в биологических средах. Замена O-гликозидной связи в природных гликозилдиглицеридах и их аналогах на S-гликозидную приводит к соединениям с повышенной кислотной стабильностью, не расщепляющимся гликозидазами [4].

В развитии синтетических исследований в области гликолипидов [5] нами получен ряд тиоглюкозилдиглицеридов с простой и сложной эфирной связью. С целью изучения биологического действия и мембранообразующих свойств данных S-гликозидов в сравнении с соответствующими O-гликозидами [5] синтезированы соединения с аналогичным набором гидрофобных компонентов в глицериновой части молекулы.

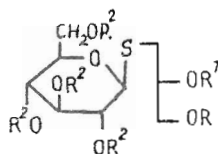
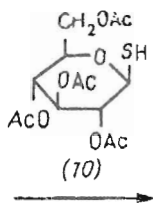
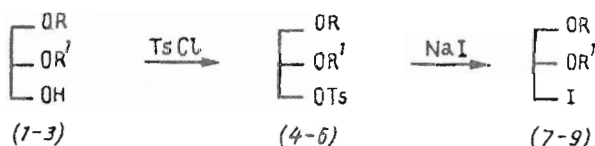
Ранее [6] β -тиогалактозилдиглицерид был получен путем S-алкилирования 2,3,4,6-тетра-O-ацетил- β -D-тиогалактозы: 1,2-диацил-3-дезоксид-3-иодглицерином в присутствии TEA. Однако продолжительность реакции составила 8 сут при выходе, не превышающем 70%, и аномальной чистоте продукта 87%.

Для отработки условий данного процесса при получении β -S-гликозилдиглицеридов нами было изучено влияние растворителя и органического основания на продолжительность и выход реакции, а также ее стереохимический результат.

В качестве растворителя были применены ацетон и THF, а основания — TEA, диизопропилэтиламин (DIEA) и 1,5-диазабицикло[5.4.0]ундец-5-ен (DBU).

Исходные *rac*-1,2-дирадил-3-дезоксид-3-иодглицерины (7)–(9) были получены из соответствующих *rac*-1,2-дирадилглицеринов (1)–(3) [5], через стадии тозилрования и замены тозилльной группы на иод.

Сокращения: DBU — 1,5-диазабицикло[5.4.0]ундец-5-ен, DIEA — диизопропилэтиламин, TEA — триэтиламин, THF — тетрагидрофуран, Gco — глицерин.



(11-13, 14-16)

(1,4,7,11,14): R - C₁₆H₃₃, R¹ - COC₁₅H₃₁

(2,5,8,12,15): R - COC₁₅H₃₁, R¹ - C₁₆H₃₃

(3,6,9,13,16): R - R¹ - C₁₆H₃₃

(11-13): R² - Ac

(14-16): R² - H

Взаимодействие иодидов (7—9) с 2,3,4,6-тетра-О-ацетил-β-D-тиоглюкозой (10) осуществлялось при эквимольном соотношении реагирующих веществ в токе инертного газа при комнатной температуре в присутствии указанных оснований и растворителей. В присутствии TEA и DIEA реакция проходила в течение 5—7 сут, причем в реакционной массе оставалось до 25—30% исходных соединений (табл. 1). При проведении реакции в присутствии DBU скорость ее резко возрастала и через 2 ч оставались лишь следы исходных соединений.

Общий выход тиоглюкозидов (11—13) колебался от 42 до 91% и зависел от типа основания. Максимальный выход (91%) достигнут при применении DBU. Замена ацетона на THF мало отражалась на выходах реакций, хотя в случае ацетона они были выше на 6—9%. Однако из этих растворителей предпочтителен THF, в среде которого реакция проходила с большей стереоспецифичностью.

Стереоселективность процесса оценивалась с помощью высокоэффективной жидкостной хроматографии реакционной массы. Как показали полученные данные по изучению соотношения α- и β-аномеров, основное влияние на стереохимию реакции оказывает тип применяемого основания. Наиболее высокое содержание β-аномера в тиоглюкозидах достигается при использовании DIEA. В случае DBU количество β-аномера несколько ниже (табл. 1). Однако, учитывая значительно более высокие выходы на стадии алкилирования в присутствии DBU, целесообразнее проводить реакцию в присутствии этого основания в среде THF.

Конфигурация аномерного центра соединений (11)—(13) была приписана согласно данным ¹H-ЯМР-спектроскопии (табл. 2). Сигналы аномерных протонов β-тиоглюкозидов наблюдались при δ 4,59—4,65 м. д. и константах спин-спинового взаимодействия 10 Гц (табл. 2). Для α-аномерного ряда химический сдвиг смещался в более слабое поле (5,67—5,7 м. д.) и КССВ составляла 5,5 Гц.

На заключительном этапе синтеза было проведено дезацетилирование углеводной составляющей в синтезированных β-тиоглюкозидах (11)—(13): для глицерогликолипида диалкильного типа (13) — действием метилата натрия, в случае аналогов смешанного типа (11), (12) — с помощью гидразиолиза [5]. Данные ¹H-ЯМР-спектров целевых продуктов приведены в «Экспериментальной части».

Результаты взаимодействия 2,3,4,6-тетра-О-ацетил-β-D-тиоглюкопиранозы (10) с гас-1,2-дирадил-3-дезоксиглицеринами: (7)—(9) в зависимости от использованных органических оснований и растворителей

Тиоглюкозид	Растворитель	Основание	Время реакции, сут	Общий выход, %	Соотношение аномеров, α : β (по ВЭЖХ)
(11)	Ацетон	TEA	3—5	52	25 : 75
	THF	»	3—5	46	6 : 94
	»	DIEA	7	52	3 : 97
	»	DBU	2 ч	81	11 : 89
(12)	Ацетон	TEA	3—5	55	30 : 70
	THF	»	3—5	46	11 : 89
	»	DIEA	6	60	17 : 83
	»	DBU	2 ч	81,4	25 : 75
(13)	Ацетон	TEA	5	55	25 : 75
	THF	DIEA	5	42	0 : 100
	»	DBU	2 ч	91	23 : 77

Экспериментальная часть

Спектры ^1H -ЯМР снимали в дейтерохлороформе или смеси дейтерохлороформа и дейтерометанола на импульсных ЯМР-спектрометрах Bruker M-250 и MSL-200 (ФРГ). Температуры плавления определены на приборе Voetius (ГДР). Углы оптического вращения снимали на фотоэлектрическом спектрополяриметре Perkin — Elmer 241 MC (Англия). ТСХ проводили на пластинках Silufol (ЧСФР) в системах растворителей: гексан — эфир, 6 : 1 (А), гексан — эфир, 1 : 1 (Б), гексан — эфир, 1 : 2 (В), гексан — эфир, 1 : 4 (Г), хлороформ — ацетон — метанол, 18 : 1 : 2 (Д); пятна обнаруживали прокаливанием. ВЭЖХ: аналитическое разделение осуществляли на приборе Kovo (ЧСФР) с использованием рефрактометрического детектора. Колонка (2×150 мм) Silasorb 600, 8 мкм (МНПП «Элсико», Москва). Подвижная фаза — гептан — этилацетат (82 : 18), расход 0,3 мл/мин. Препаративное разделение аномерных смесей тиоглюкозидов проводили в рециклическом режиме на хроматографе Knauer (ФРГ) на колонке (10×250 мм) Silasorb 600, 8 мкм, в той же системе, расход 10 мл/мин. При каждом разделении на колонку наносили 100—120 мг смеси аномеров в 1 мл подвижной фазы.

гас-1,2-Дирадил-3-тозилглицерина (4)—(6). К охлажденной до $0 \pm -2^\circ \text{C}$ смеси 7 ммоль тозилхлорида и 20 мл безводного пиридина добавляли 3,6 ммоль дизамещенного глицерина (1)—(3) [5]. Реакционную массу выдерживали 48 ч при $19-20^\circ \text{C}$, выливали в воду со льдом, отфильтровывали выпавший осадок, промывали водой до удаления пиридина, высушивали, кристаллизовали из эфира.

гас-1,2-Дигексадецил-3-тозилглицерин (6): выход 85%, масло, R_f 0,5 (Б). Найдено, %: С 72,47; Н 11,41; S 4,4. $\text{C}_{42}\text{H}_{78}\text{O}_5\text{S}$. Вычислено, %: С 72,50; Н 11,30; S 4,6.

гас-1-Гексадецил-2-пальмитоил-3-тозилглицерин (4): выход 96%, т. пл. $49-51^\circ \text{C}$, R_f 0,5 (Б). Найдено, %: С 71,18; Н 10,73; S 3,95. $\text{C}_{42}\text{H}_{76}\text{O}_6\text{S}$. Вычислено, %: С 71,14; Н 10,80; S 4,52.

гас-2-Гексадецил-1-пальмитоил-3-тозилглицерин (5): выход 85%, т. пл. $59-61^\circ \text{C}$, R_f 0,5 (Б). Найдено, %: С 71,10; Н 10,70; S 4,39. $\text{C}_{42}\text{H}_{76}\text{O}_6\text{S}$. Вычислено, %: С 71,14; Н 10,80; S 4,52.

гас-1,2-Дирадил-3-дезоксиглицерина (7)—(9). Раствор *гас-1,2-дирадил-3-тозилглицерина (4)—(6)* (2 ммоль) в 25 мл безводного метилэтилкетона кипятили с безводным иодидом натрия (10 ммоль) в темноте при перемешивании 10 ч. Охлажденную реакционную массу фильтровали, осадок промывали метилэтилкетонам, фильтрат упаривали, остаток тщательно обрабатывали эфиром. Эфирный экстракт промывали насыщенным раствором $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$,

высушивали Na_2SO_4 , упаривали в вакууме. Остаток хроматографировали на колонке с силикагелем L 40/100 мкм (Семарол, ЧСФР) в смеси гексан — эфир (9 : 1).

гас-1-Гексадецил-2-пальмитоил-3-дезоксиглицерин (7): выход 75%, т. пл. 51—53° С, R_f 0,83 (А). Найдено, %: С 64,13; Н 10,43; I 19,3. $\text{C}_{35}\text{H}_{69}\text{IO}_3$. Вычислено, %: С 63,23; Н 10,46; I 19,08.

гас-2-Гексадецил-1-пальмитоил-3-дезоксиглицерин (8): выход 71%, т. пл. 50,5—52,5° С, R_f 0,85 (А). Найдено, %: С 63,53; Н 10,59. $\text{C}_{35}\text{H}_{69}\text{IO}_3$. Вычислено, %: С 63,23; Н 10,46.

гас-1,2-Дигексадецил-3-дезоксиглицерин (9): выход 96%, т. пл. 32—33° С, R_f 0,83 (А). Найдено, %: С 64,97; Н 10,85. $\text{C}_{35}\text{H}_{71}\text{IO}_2$. Вычислено, %: С 64,59; Н 11,00.

2,3,4,6-Тетра-О-ацетил-1-тио-β-D-глюкопираноза (10) была получена по известному методу [7]. Выход 87%, т. пл. 114—115° С, $[\alpha]_D^{20} +6,0^\circ$ (с 1, CHCl_3). Данные [7]: т. пл. 115° С, $[\alpha]_D^{20} +5,8^\circ$ (с 2,2, CHCl_3), R_f 0,5 (Г).

Тиоглюкозиды (11)–(13). Общая методика: смесь 2,4 ммоль 2,3,4,6-тетра-О-ацетил-β-D-тиоглюкозы (10), 2,4 ммоль иодида (7)–(9) в 15 мл безводного растворителя перемешивали с 2,4 ммоль основания в атмосфере инертного газа при комнатной температуре. По окончании реакции (контроль по ТСХ) растворитель удаляли в вакууме, остаток растворяли в эфире (50 мл), промывали водой (2×15 мл), высушивали Na_2SO_4 , упаривали в вакууме. Вещество очищали на колонке с силикагелем L 40/100 мкм, элюируя смесью гексан — эфир, 2 : 1.

гас-1-Гексадецил-2-пальмитоил-3-(2,3,4,6-тетра-О-ацетил-D-глюкопиранозил)-3-тиоглицерин (11). β-аномер: выход 39% (ТЕА, ацетон), 43,4% (ТЕА, ТНФ), 50,4% (DIEA, ТНФ), 72% (DBU, ТНФ), т. пл. 55,5—59° С, $[\alpha]_D^{20} -19,0$ (с 2, CHCl_3), R_f 0,62 (В). Найдено, %: С 65,20; Н 9,75; S 3,51. $\text{C}_{49}\text{H}_{88}\text{O}_{12}\text{S}$. Вычислено, %: С 65,29; Н 9,84; S 3,56. ВЭЖХ: k' 2,94.

α-аномер: выход 13% (ТЕА, ацетон), 2,6% (ТЕА, ТНФ), 1,6% (DIEA, ТНФ), 9% (DBU, ТНФ), т. пл. 41,5—45° С, $[\alpha]_D^{20} +85,9^\circ$ (с 2, CHCl_3), R_f 0,69 (В). Найдено, %: С 65,14; Н 9,73; S 3,49. $\text{C}_{49}\text{H}_{88}\text{O}_{12}\text{S}$. Вычислено, %: С 65,29; Н 9,84; S 3,56. Спектр ^1H -ЯМР (δ, м. д.): 0,89 (6H, м, 2 CH_3), 1,28 (50H, уш. с., 25 CH_2), 1,52 (4H, м, OCH_2CH_2 , $\text{OCOCH}_2\text{CH}_2$), 2,00 (3H, с, COCH_3), 2,02 (3H, с, COCH_3), 2,04 и 2,05 (3H, 2с, COCH_3), 2,08 (3H, с, COCH_3), 2,29 и 2,31 (2H, 2т, J 7,5 Гц, COCH_2), 2,78 (2H, м, SCH_2), 3,44 (2H, м, CH_2OCH_2), 4,06 (1H, м, H^a-6 Glc), 4,30 (1H, м, H^b-6 Glc), 4,37 (1H, м, H-5 Glc), 5,04 (3H, м, CHOCOSCH_2 , H-3 или H-4 Glc), 5,33 (1H, м, H-3 или H-4 Glc), 5,67 и 5,70 (1H, 2д, J_{1,2} 5,5 Гц, H-1 Glc). ВЭЖХ: k' 1,90.

гас-2-Гексадецил-1-пальмитоил-3-(2,3,4,6-тетра-О-ацетил-D-глюкопиранозил)-3-тиоглицерин (12). β-аномер: выход 38,5% (ТЕА, ацетон), 40,9% (ТЕА, ТНФ), 49,7% (DIEA, ТНФ), 60,9% (DBU, ТНФ), т. пл. 54,5—56,5° С, $[\alpha]_D^{20} -47,6^\circ$ (с 1,67, CHCl_3), R_f 0,63 (В). Найдено, %: С 65,47; Н 9,48; S 3,53. $\text{C}_{49}\text{H}_{88}\text{O}_{12}\text{S}$. Вычислено, %: С 65,29; Н 9,84; S 3,56. ВЭЖХ: k' 3,34.

α-аномер: выход 6,5% (ТЕА, ацетон), 5,1% (ТЕА, ТНФ), 10,3% (DIEA, ТНФ), 20,5% (DBU, ТНФ), т. пл. 39,5—41,5° С, R_f 0,7 (В). Найдено, %: С 65,44; Н 9,84; S 3,68. $\text{C}_{49}\text{H}_{88}\text{O}_{12}\text{S}$. Вычислено, %: С 65,29; Н 9,84; S 3,56. Спектр ^1H -ЯМР (δ, м. д.): 5,7 (1H, д, H-1 Glc, J_{1,2} 5,5 Гц). ВЭЖХ: k' 2,17.

гас-1,2-Дигексадецил-3-(2,3,4,6-тетра-О-ацетил-D-глюкопиранозил)-3-тиоглицерин (13). β-аномер: 41,2% (ТЕА, ацетон), 42% (DIEA, ТНФ), 70% (DBU, ТНФ), т. пл. 51,5—54,5° С, $[\alpha]_D^{20} -27,25^\circ$ (с 2, CHCl_3), R_f 0,64 (В). Найдено, %: С 66,28; Н 10,11; S 3,59. $\text{C}_{49}\text{H}_{90}\text{O}_{11}\text{S}$. Вычислено, %: С 66,33; Н 10,21; S 3,61. ВЭЖХ: k' 2,15.

α-аномер: выход 13,8% (ТЕА, ацетон), 21% (DBU, ТНФ), т. пл. 36,5—39° С,

Атом углерода	(11)			(12)
	δ, м. д.	<i>m</i>	<i>J</i> , Гц	δ, м. д.
Glc				
1	4,59(0,5H)	д	10,0	4,59(1H)
	4,62(0,5H)	д	10,0	
2	4,97(0,5H)	дд	10,0	4,99(0,5H)
			9,0	
	5,01(0,5H)	дд	10,0	5,0(0,5H)
			9,5	
3	5,21(1H)	дд	9,0	5,2(1H)
			9,0	
4	5,09(0,5H)	дд	9,0	5,07(1H)
			9,0	
	5,10(0,5H)	дд	9,0	
			9,0	
5	3,70(0,5H)	ддд	9,0	3,67(0,5H)
			5,0	
			2,5	
	3,73(0,5H)	ддд	9,0	3,68(0,5H)
			5,0	
			2,5	
6	4,12(0,5H)	дд	12,5	4,10(1H)
			2,5	
	4,13(0,5H)	дд	12,5	4,22(1H)
			2,5	
	4,23(0,5H)	дд	12,5	
			5,0	
	4,26(0,5H)	дд	12,5	
			5,0	
Gro				
1	3,57(2H)	м		4,12—4,16(2H)
2	5,02(1H)	м		3,65(1H)
3	2,77(0,5H)	дд	14,5	2,71(0,5H)
			6,0	
	2,78(0,5H)	дд	14,5	2,74(0,5H)
			7,5	
	2,93(0,5H)	дд	14,5	2,87(0,5H)
			6,0	
	2,95(0,5H)	дд	14,5	2,90(0,5H)
			7,5	
Алифатические цепи				
1 при C-1Gro	3,4(2H)	м		2,30(2H)
при C-2Gro	2,30(1H)	т	7,5	3,50(1H)
	2,31(1H)	т	7,5	3,51(1H)
2	1,56(4H)	м		1,51(4H)
3—15	1,25(52H)	с		1,25(52H)
16	0,86(6H)	м		0,86(6H)

* *m* — мультиплетность.

$[\alpha]_D^{20} +82,6^\circ$ (с 2, CHCl₃), *R_f* 0,7 (В). Найдено, %: С 66,35; Н 10,05; S 3,51. С₄₉H₉₀O₁₁S. Вычислено, %: С 66,33; Н 10,21; S 3,61. Спектр ¹H-ЯМР (δ, м. д.): 0,88 (6H, м, 2CH₃), 1,27 (50H, уш. с, 25CH₂), 1,59 (4H, м, 2COCH₂), 2,0, 2,1, 2,6, 2,8 (12H, 4с, 4COCH₃), 2,80 (2H, м, SCH₂), 3,30—3,50 (7H, м, CH₂OCH₂R и CHOCCH₂R), 4,06 (1H, дд, *J* 12,5 и 2,0 Гц, H-6 Glc), 4,28 и 4,30 (1H, 2дд, *J* 12,5 и 1,5 Гц, H-6 Glc), 4,41 (1H, уш. м, H-5 Glc), 4,98—5,90 (2H, м, H-2, H-3 или H-4 Glc), 5,37 (1H, дд, *J* 10 и 10 Гц, H-3 или H-4 Glc), 5,68 и 5,70 (1H, 2д, 5,55 Гц, H-2 Glc). ВЭЖХ: *k'* 0,57.

β -тиогликозидов (11)—(13) (в дейтерохлороформе) *

		(13)		
<i>m</i>	<i>J</i> , Гц	δ , м. д.	<i>m</i>	<i>J</i> , Гц
д	10,0	4,61 (0,5H)	д	10,0
		4,65 (0,5H)	д	10,0
дд	10,0	4,99(1H)	дд	10,0
	9,5			9,5
дд	10,0			
	9,5			
дд	9,5	5,2(1H)	дд	9,5
	9,5			9,5
дд	9,5	5,07(1H)	дд	9,5
	9,5			9,5
ддд	9,5	3,67 (0,5H)	ддд	9,5
	5,0			2,5
	2,5			2,5
ддд	9,5	3,68 (0,5H)	ддд	9,5
	5,0			2,5
	2,5			2,5
м		4,11 (1H)	дд	12,5
				2,5
м		4,21 (0,5H)	дд	12,5
		4,24 (0,5H)	дд	12,5
				2,5
м		3,5(2H)	м	
м		3,56(1H)	м	
дд	13,5	2,72(0,5H)	дд	14,0
	5,5			6,0
дд	13,5	2,79(0,5H)	дд	12,5
	5,5			6,5
дд	14,0	2,83(0,5H)	дд	12,5
	7,0			7,5
дд	14,0	2,94(0,5H)	дд	14,0
	7,0			6,0
т	7,5	3,41(4H)	м	
т	7,0			
т	7,0			
к		1,51(4H)	м	
с		1,25(52H)	с	
м		0,87(6H)	м	

рас-1-Гексадецил-2-пальмитоил-3-(β -D-глюкопиранозил)-3-тиоглицерин (14).
 0,69 г (0,76 ммоль) соединения (11) в 20 мл метанола кипятили с 0,32 мл (6,6 ммоль) гидразингидрата. Через 45 мин добавили еще 0,12 мл (2,5 ммоль) гидразингидрата и кипятили еще 30 мин. Охлажденную реакционную массу нейтрализовали 85% муравьиной кислотой, выдерживали 15 ч при 0° С, отфильтровывали выпавший осадок, промывали его холодным метанолом, кристаллизовали из метанола. Выход 0,49 г (87,5%), т. пл. 130,5—132° С, $[\alpha]_D^{20}$ — 17,5° (с 1, СНCl₃ — СН₃ОН, 2 : 1), *R*_f 0,44 (Д). Найдено, %: С 66,83; Н 10,86; S 4,45. С₄₁Н₈₀О₈S. Вычислено, %: С 67,17; Н 11,00; S 4,37. Спектр ¹Н-ЯМР (δ , м. д.):

0,86 (6H, м, 2CH₃), 1,24 (50H, уш. с, 25CH₂), 1,54 (4H, м, COCH₂CH₂ и OCH₂CH₂), 2,29 и 2,30 (2H, т, J 7,5 Гц, COCH₂), 2,84 (2H, м, SCH₂), 3,13—3,86 (10H, м, CH₂OCH₂, H-2 — H-6 Glc), 4,35—4,37 (1H, 2д, J_{1,2} 9,5 Гц, H-1 Glc), 5,13 (1H, м, HCOCO).

гас-2-Гексадецил-1-пальмитоил-3-(β-D-глюкопиранозил)-3-тиоглицерин (15) получали из соединения (12) по вышеприведенной методике. Выход 82%, т. пл. 143—144,5° С, $[\alpha]_D^{20} -19^\circ$ (с 1, CHCl₃ — CH₃OH, 2 : 1), R_f 0,42 (Д). Найдено, %: С 66,93; Н 10,71; S 4,37. С₄₁H₈₀O₈S. Вычислено, %: С 67,17; Н 11,00; S 4,37. Спектр ¹H-ЯМР (δ, м. д.): 0,86 (6H, м, 2CH₃), 1,26 (50H, уш. с, 25CH₂), 1,56 (4H, м, COCH₂CH₂ и OCH₂CH₂), 2,32 (2H, т, J 7,5 Гц, COCH₂), 2,84 (2H, м, SCH₂), 3,15—3,90 (9H, м, CH₂OCH₂CH₂, H-2 — H-6 Glc), 4,11 (дд, J 6 и 10,5 Гц) и 4,13 (дд, J 6 и 10,5 Гц) (1H, H^aCOCO), 4,31 (1H, дд, J 6 и 10,5 Гц, H^bCOCO), 4,37 и 4,38 (1H, 2д, J_{1,2} 10,5 Гц, H-1 Glc).

гас-1,2-Дигексадецил-3-(β-D-глюкопиранозил)-3-тиоглицерин (16). Раствор 0,4 г (0,45 ммоль) соединения (13) в 5 мл смеси хлороформ — метанол (3 : 2) выдерживали 1 ч с 2 мл раствора метилата натрия в метаноле (0,1 г Na в 10 мл) при комнатной температуре. Реакционную массу нейтрализовали дауэксом 8wх50. Смолу отфильтровывали, промывали смесью хлороформ — метанол (3 : 2). Объединенные фильтраты упарили в вакууме, остаток кристаллизовали из метанола. Выход 0,23 г (72%), т. пл. 124,5—125° С, $[\alpha]_D^{20} -18^\circ$ (с 1, CHCl₃ — CH₃OH, 2 : 1), R_f 0,49 (Д). Найдено, %: С 68,24; Н 11,35; S 4,24. С₄₁H₈₂O₇S. Вычислено, %: С 68,47; Н 11,49; S 4,46. Спектр ¹H-ЯМР (δ, м. д.): 0,86 (6H, м, 2CH₃), 1,26 (52H, уш. с, 26CH₂), 1,55 (4H, м, 2OCH₂CH₂), 2,82 (2H, м, SCH₂), 3,15—3,89 (13H, м, CH₂OCH₂CH₂, CH₂OCH₂CH₂, H-2 — H-6 Glc), 4,38 (1H, д, J_{1,2} 8,5 Гц, H-1 Glc).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Ishizuka I., Yamakawa T. // *New Compr. Biochem.* 1985. V. 10. P. 101—197.
2. Weber N., Benning H. // *Chem. Phys. Lipids.* 1986. V. 41. № 2. P. 93—100.
3. Морозова Н. Г., Волкова Л. В., Евстигнеева Р. П., Мац А. Н. // *А. с. 833245 СССР / Б. И.* 1981. № 20.
4. Возный Я. В., Калиева Н. С., Галоян А. А., Мамян С. С. // *Биооргани. химия.* 1989. Т. 15. № 3. С. 405—409.
5. Морозова Н. Г., Кривошченко И. Н., Аникин М. В., Серебrenникова Г. А. // *Журн. орган. химии.* 1981. Т. 27. № 12. С. 2584—2588.
6. Морозова Н. Г., Битюкова И. И., Волкова Л. В., Евстигнеева Р. П. // *Биооргани. химия.* 1987. Т. 13. № 5. С. 654—659.
7. Cerny M., Vrkoč J., Staňek J. // *Coll. Czech. Chem. Commun.* 1959. V. 24. № 1. P. 64—69.

Поступила в редакцию
2.04.1992

N. G. Morozova, I. G. Andronova, I. D. Novitchkov,
V. V. Chupin, M. V. Anikin, G. A. Serebrennikova

SYNTHESIS OF S-GLUCOSYL DIGLYCERIDES CONTAINING ETHER AND ESTER BONDS

M. V. Leimonosov Moscow Institute of Fine Chemical Technology, Moscow

A number of β-thioglycosyl diglycerides with various hydrophobic residues have been synthesized for biological (e. g., membrane) studies.