



УДК 547.455.623/363.057

СИНТЕЗ АЛКИЛГЛЮКОЗИДОВ С СОПРЯЖЕННОЙ СИСТЕМОЙ
ДВОЙНЫХ СВЯЗЕЙ*Русанова Е. Е., Волкова Л. В., Евстигнеева Р. П.**Московский институт тонкой химической технологии им. М. В. Ломоносова*

Осуществлен стереонаправленный синтез (11,13-тетрадекадиен-1-ил)- β -D-глюкопиранозида и (11,13-пентадекадиен-1-ил)- β -D-глюкопиранозида, содержащих диеновую группу на конце алкадиеновой цепи. Синтезированные соединения можно рассматривать как модельные гликолипиды для получения и изучения липосом, стабильных вследствие полимеризации гидрофобных частей молекул и одновременно имеющих углеводный «маркер» для моделирования процессов клеточного узнавания.

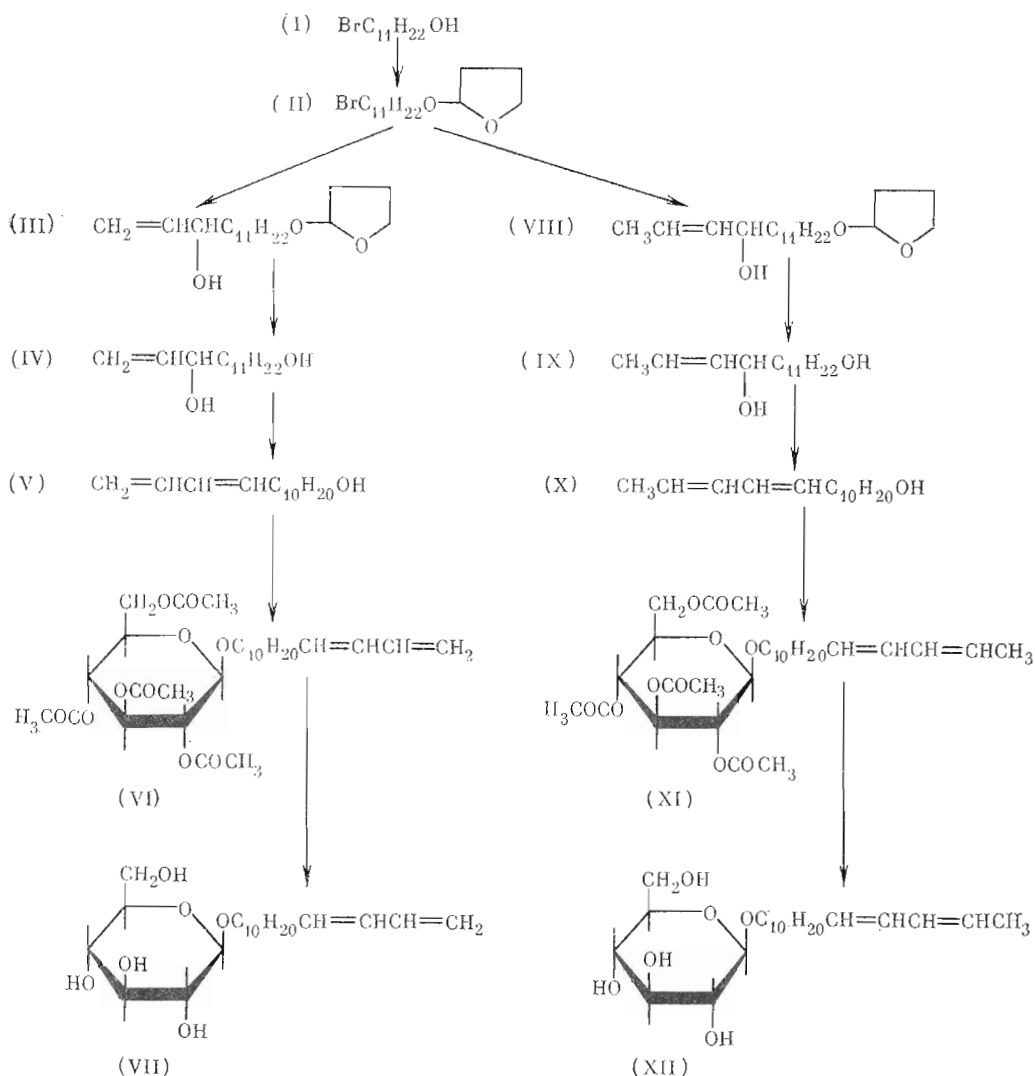
В последнее время ведутся работы по изучению функций гликолипидов, связанных с процессами клеточного распознавания и взаимодействия, в составе биомембраны. Одно из направлений этих исследований — изучение природных и синтетических гликолипидов в составе липосом. Эти исследования имеют также самостоятельное значение для осуществления направленного транспорта липосом как переносчиков лекарственных средств в организме.

В силу своих амфифильных свойств гликолипиды, как природные, так и синтетические, способны сами образовывать везикулы, которые, однако, не обладают высокой стабильностью [1]. Недавно предложен новый подход к созданию стабильных липосом — получение липосом из липидов, способных к полимеризации [2]. Перспективным подходом к созданию липосомных мембран является получение липосом, обладающих одновременно способностью к полимеризации и клеточному узнаванию [3]. С этой целью нами синтезированы модельные гликолипиды с сопряженной системой двойных связей — (11,13-тетрадекадиен-1-ил)- β -D-глюкопиранозид (VII) и (11,13-пентадекадиен-1-ил)- β -D-глюкопиранозид (XII).

Для получения алкилглюкозидов (VII) и (XII), содержащих диеновую группу на конце алкадиеновой цепи, нами проведен синтез (см. схему).

Исходным соединением для синтеза служил 11-бромундекан-1-ол (I), полученный из 11-бромундекановой кислоты восстановлением ее метилового эфира алюмогидридом лития, как описано в работе [4].

Для блокирования гидроксильной функции в 11-бромундекан-1-оле (I) мы использовали тетрагидрофуранильную защитную группу [5], вводимую в мягких условиях с помощью 2,3-дигидрофурана в присутствии каталитических количеств *n*-толуолсульфокислоты аналогично введению тетрагидропиранильной защиты [6]. Эта группа легко удаляется в мягких условиях (*n*-толуолсульфокислота в метаоле) и устойчива при проведении реакции Гриньяра. Реактив Гриньяра из 11-бром-1-(2-тетрагидрофуранилокси)ундекана (II) получали в сухом тетрагидрофуране с трехкратным избытком магниевой стружки. Чтобы избежать побочной реакции Вюрца, защищенный 11-бромундекан-1-ол (II) прибавляли с такой скоростью, чтобы температура реакционной массы не превышала 30–35° С. Образование реактива Гриньяра проходило за 2,5–3 ч. Альдегидный компонент — акролеин и кротоновый альдегид (по данным ПМР-спектра, *E*-изомер) — прибавляли к реактиву Гриньяра при охлаждении до –5–0° С. Выход соединений (III) и (VIII) составлял 84 и 82% соответственно. В качестве побочных продуктов идентифицированы 1-(2-тетрагидрофуранилокси)ундекан и 1,2,2-ди-(2-тетрагидрофуранилокси)докозан. При снятии тетрагидрофуранильной защиты в мягких условиях с хорошим выхо-



дом получены непредельные диолы (IV) и (IX). Дегидратацию соединений (IV) и (IX) проводили при кипячении в сухом бензоле с каталитическим количеством *n*-толуолсульфокислоты. В этих условиях, по данным ЯМР-спектроскопии, образуется смесь *E*, *Z*-изомеров соединений (V) (выход 65%) и (X) (выход 68%).

Конденсацию диеновых спиртов (V) и (X) с углеводным компонентом проводили по методу Кенигса — Кнорра [7] в сухом эфире в присутствии оксида серебра (I) и драйерита. Углеводный компонент — 2,3,4,6-тетра-*O*-ацетил- α -*D*-глюкопиранозилбромид получали обычным методом [8]. Реакция конденсации проходит стереонаправленно с образованием β -аномеров соединений (VI) и (XI) с выходом 44 и 48% соответственно. Снятие ацетильных защит по методу Земплена [9] привело с выходом 96 и 92% к алкилглюкозидам (VII) и (XII), содержащим сопряженную диеновую группу в конце углеводородной цепи.

Экспериментальная часть

ТСХ проводили на силуфоле UV-254 (Чехословакия) в системах растворителей гексан — эфир, 1:1 (А), бензол — эфир, 1:2 (Б), хлороформ — метанол, 10:1 (В), хлороформ — метанол, 5:1 (Г). Обнаружение при ТСХ осуществляли прокаливанием при 400°С; двойные связи проявлялись в концентрированном растворе марганцовокислого калия с серной кисло-

той (0,5% раствор) и при нагревании при 130–140° С пластинки, обработанной 5% раствором ванилина в абс. этаноле с добавлением конц. серной кислоты (0,2 мл на 100 мл раствора). Колоночную хроматографию осуществляли на силикагеле Silpearl (Чехословакия) и на нейтральной окиси алюминия II и IV степени активности по Брокману (Венгрия). ЯМР-спектры снимали на спектрометре Bruker WM-250 (ФРГ) с рабочей частотой на ^1H — 250 МГц, на ^{13}C — 62,9 МГц. Внутренний стандарт для ПМР-спектров — гексаметилдисилоксан; для ^{13}C -спектров в качестве внутреннего стандарта использовали сигнал растворителя. ИК-спектры снимали на спектрофотометре Perkin — Elmer, модель 254. Углы оптического вращения определяли на спектрополяриметре Perkin — Elmer, модель 241 МС. Температуры плавления определяли на приборе Boetius. Тетрагидрофуран и эфир дополнительно перед реакцией осушали перегонкой над алюмогидридом лития. 2,3-Дигидрофуран перегоняли над КОН. Магний активировали промыванием метаолом, сухим эфиром и затем сухим тетрагидрофураном. Оксид серебра (I) готовили по методу [10].

11-Бромундекан-1-ол (I) получали восстановлением метилового эфира 11-бромундекановой кислоты алюмогидридом лития в сухом эфире, как описано в работе [4]. Выход 93%, т. пл. 50–50,5° С (из гексана), R_f 0,26 (A) (лит. данные [11]: т. пл. 46° С). ИК-спектр (вазелиновое масло, $\nu_{\text{макс}}$, см^{-1}): 2930–2850, 1375, 720 (CH_2), 3450–3300, 1440 (OH), 1190 (C—O). Найдено, %: Br 31,60. $\text{C}_{11}\text{H}_{23}\text{BrO}$. Вычислено, %: Br 31,87.

11-Бром-1-(2-тетрагидрофуранилокси)ундекан (II). К раствору 40 г (39,8 ммоль) 11-бромундекан-1-ола (I) и 77 мг (0,4 ммоль) моногидрата *n*-толуолсульфокислоты в 50 мл сухого эфира прибавляли при 10–15° С раствор 4,8 мл (64,3 ммоль) свежеперегнанного 2,3-дигидрофурана в 10 мл сухого эфира. Реакционную массу перемешивали 3 ч при 19–20° С, затем добавляли 200 мл эфира и промывали (4×25 мл) водой (рН 7). Эфирный экстракт сушили сульфатом натрия. После удаления растворителя остаток хроматографировали на колонке с 200 г окиси алюминия II степени активности, элюируя вещество (II) гексаном. Выход 12,2 г (95%), n_D^{22} 1,4680, R_f 0,75 (A). ИК-спектр (в пленке, $\nu_{\text{макс}}$, см^{-1}): 2930–2850, 1375, 720 (CH_2), 1125, 1085 (C—O—C). Найдено, %: Br 24,51. $\text{C}_{15}\text{H}_{29}\text{BrO}_2$. Вычислено, %: Br 24,87.

14-(2-Тетрагидрофуранилокси)-1-тетрадецен-3-ол (III). К 1,12 г (46,7 мг-атом) магниевой стружки при перемешивании в токе аргона прибавляли по каплям раствор 5 г (15,6 ммоль) соединения (II) в 45 мл сухого тетрагидрофурана, поддерживая температуру реакционной массы 30–35° С. Затем, после образования реактива Гриньяра (определяли по снижению температуры реакционной массы, количество реактива определяли титрованием отобранных проб), реакционную массу охлаждали до –2÷–5° С и прибавляли раствор 1,0 мл (15,5 ммоль) свежеперегнанного акролеина в 15 мл сухого тетрагидрофурана. Реакционную смесь перемешивали 20 мин при 0° С и обрабатывали при этой же температуре 15 мл насыщенного раствора хлорида аммония. Вещество (III) экстрагировали (3×100 мл) эфиром, эфирный экстракт промывали (5×30 мл) водой (рН 7), сушили сульфатом натрия. Смесь разделяли колоночной хроматографией на 80 г окиси алюминия IV степени активности, элюируя смесью гексан — эфир, 17 : 3. Выход 3,9 г (84%), т. пл. 19,5–20,5° С (из гексана при 0° С), n_D^{22} 1,4579, R_f 0,41 (A), 0,68 (B), 0,75 (Г). ИК-спектр (в пленке, $\nu_{\text{макс}}$, см^{-1}): 2950–2850, 1375, 720 (CH_2), 3450–3300, 1400 (OH), 1200 (C—O), 1125, 1080 (C—O—C), 1660 (C=O). ПМР-спектр (δ , м. д., C^2HCl_3): 1,10–1,90 (м, 22H, CH_2), 3,10; 3,40; 3,55; 3,80 (м, 5H, CH_2O и CHO), 4,85 (с, 1H, OSНО), 5,30–5,52 (м, 3H, $\text{CH}_2=\text{CH}$). Найдено, %: C 72,28; H 11,51. $\text{C}_{18}\text{H}_{34}\text{O}_3$. Вычислено, %: C 72,43; H 11,48.

15-(2-Тетрагидрофуранилокси)-2-пентадецен-4-ол (VIII) получали аналогично соединению (III) путем конденсации реактива Гриньяра, полученного из 10 г (31,2 ммоль) соединения (II) с 2,5 мл (30,7 ммоль) (E)-кротонового альдегида. Выход 7,98 г (82%), т. пл. 18–19° С (из гексана при 0° С), n_D^{22} 1,4560, R_f 0,41 (A), 0,68 (B), 0,75 (Г). ИК-спектр (в плен-

ке, $\nu_{\text{макс}}$, см^{-1}): 2950–2850, 1375, 720 (CH_2), 3450–3300, 1410 (OH), 1190 ($\text{C}-\text{O}$), 1125, 1080 ($\text{C}-\text{O}-\text{C}$), 1660 ($\text{C}=\text{C}$). ПМР-спектр (δ , м. д., C^2HCl_3): 1,06–1,80 (м, 22H, CH_2), 1,36 (д, 3H, CH_3), 3,10; 3,36; 3,60; 3,75 (м, 5H, CH_2O и CHO), 4,82 (с, 1H, OSHO), 5,20–5,35 (м, 2H, $\text{CH}=\text{CH}$, J 15 Гц). Найдено, %: C 72,55; H 11,48. $\text{C}_{19}\text{H}_{36}\text{O}_3$. Вычислено, %: C 73,03; H 11,61.

13-Тетрадецен-1,12-диол (IV). Раствор 3 г (40,1 ммоль) соединения (III) и 0,1 г (0,5 ммоль) моногидрата *n*-толуолсульфокислоты в 30 мл метанола перемешивали 1 ч при 19–20° С. Затем реакционную массу обрабатывали бикарбонатом натрия до pH 7, фильтровали, упаривали растворитель. Остаток хроматографировали на 50 г силикагеля, элюируя вещество (IV) смесью гексан–эфир, 1:1. Выход 2,2 г (96%), т. пл. 49,5–50,5° С (из гексана), R_f 0,13 (А), 0,41 (Б), 0,51 (Г). ИК-спектр (вазелиновое масло, $\nu_{\text{макс}}$, см^{-1}): 2950–2850, 1350, 720 (CH_2), 3500–3300, 1420–1400 (OH), 1200 ($\text{C}-\text{O}$), 1650 ($\text{C}=\text{C}$). ПМР-спектр (δ , м. д., C^2HCl_3): 1,28 (м, 16H, CH_2), 1,64 (м, 4H, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$, HOCHCH_2), 3,68 (т, 2H, CH_2OH), 4,1 (кв, 1H, CHON), 5,11; 5,22; 5,9 (м, 3H, $\text{CH}_2=\overset{1}{\text{C}}\overset{2}{\text{H}}-\overset{3}{\text{C}}\text{H}$, $J_{1,2}$ 17 Гц, $J_{1',2}$ 10 Гц, $J_{2,3}$ 6,5 Гц). ^{13}C -ЯМР-спектр (δ , м. д., $\text{CH}_3\text{O}^2\text{H}$): 25,83; 26,32; 30,06; 33,01; 37,56 (CH_2), 62,44 (CH_2OH), 73,23 (CHON), 113,92 ($\text{CH}_2=$), 142,1 ($\text{CH}=\text{}$). Найдено, %: C 73,70; H 12,42. $\text{C}_{14}\text{H}_{28}\text{O}_2$. Вычислено, %: C 73,63; H 12,36.

13-Пентадецен-1,12-диол (IX) получен по методике, описанной для вещества (IV), из 5 г соединения (VIII) с выходом 3,7 г (95%), т. пл. 49,5–51,0° С (из гексана), R_f 0,13 (А), 0,41 (Б), 0,51 (Г). ИК-спектр (вазелиновое масло, $\nu_{\text{макс}}$, см^{-1}): 2950–2850, 1350, 720 (CH_2), 3500–3300, 1420–1400 (OH), 1240 ($\text{C}-\text{O}$), 1650 ($\text{C}=\text{C}$). ПМР-спектр (δ , м. д., C^2HCl_3): 1,10–1,29 (м, 16H, CH_2), 1,75 (м, 4H, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$, HOCHCH_2), 3,91 (т, 2H, CH_2OH), 4,24 (кв, 1H, CHON), 5,20–5,80 (м, 2H, $\overset{1}{\text{C}}\text{H}_2\text{CH}=\overset{2}{\text{C}}\text{HCH}=\overset{3}{\text{C}}\overset{4}{\text{H}}$, $J_{1,2}$ 6 Гц, $J_{2,3}$ 17 Гц, $J_{3,4}$ 6 Гц). ^{13}C -ЯМР-спектр (δ , м. д., $\text{CH}_3\text{O}^2\text{H}$): 17,23 (CH_3), 25,94; 26,32; 30,06; 33,04; 37,87 (CH_2), 62,48 (CH_2OH), 73,04 (CHON), 126,21 ($\text{CH}_3\text{CH}=\text{}$), 135,15 ($\text{CH}_3\text{CH}=\text{CH}$). Найдено, %: C 74,02; H 12,44. $\text{C}_{15}\text{H}_{30}\text{O}_2$. Вычислено, %: C 74,32; H 12,47.

11,13-Тетрадекадиен-1-ол (V). Раствор 2 г (8,8 ммоль) ненасыщенного диола (IV) в 100 мл сухого бензола кипятили 6 ч с 0,03 г (0,17 ммоль) безводной *n*-толуолсульфокислоты (обезвоживали при нагревании до 130° С). После очистки с помощью колоночной хроматографии на силикагеле в системе гексан–эфир, 17:3, получили 1,2 г (65%) соединения (V), n_D^{20} 1,3784, R_f 0,41 (А), 0,61 (Б), 0,67 (В). ИК-спектр (в пленке, $\nu_{\text{макс}}$, см^{-1}): 3000–2890, 1375, 700 (CH), 3450–3300, 1400 (OH), 1200 ($\text{C}-\text{O}$), 3050, 1625 ($\text{C}=\text{C}$). УФ-спектр (метанол; $\lambda_{\text{макс}}$, нм; ν): 227; $1,2 \cdot 10^4$. ПМР-спектр (δ , м. д., C^2HCl_3): 1,05–1,61 (м, 14H, CH_2), 1,76 (м, 2H, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$), 2,15 (м, 2H, $\text{CH}=\text{CHCH}_2$), 4,10 (т, 2H, CH_2OH), 5,35; 5,44; 5,90 (м, 5H, $\text{CH}_2=\text{CHCH}=\text{CH}$), смесь 11E- и 11Z-изомеров. ^{13}C -ЯМР-спектр (δ , м. д., $\text{CH}_3\text{O}^2\text{H}$): 26,02; 26,98; 30,19; 34,65; 34,76; 35,24 (CH_2), 62,48 (CH_2OH), 114,14 ($\text{CH}_2=$), 114,56 ($\text{CH}_2=$), 139,15; 141,07 141,99; 143,75; 144,87; 145,66 ($\text{CH}=\text{}$, смесь 11E- и 11Z-изомеров). Найдено, %: C 80,15; H 12,47. $\text{C}_{14}\text{H}_{28}\text{O}$. Вычислено, %: C 79,93; H 12,46.

11,13-Пентадекадиен-1-ол (X). Методика получения соединения (X) аналогична методике синтеза (V). Выход из 3 г ненасыщенного диола (IX) составил 1,9 г (68%), т. пл. 19,5–20,5° С (из гексана при –5° С), R_f 0,41 (А), 0,61 (Б), 0,67 (В). ИК-спектр (вазелиновое масло, $\nu_{\text{макс}}$, см^{-1}): 3000–2850, 1375, 700 (CH), 3400–3300, 1420 (OH), 1210 ($\text{C}-\text{O}$), 3030, 1625 ($\text{C}=\text{C}$). УФ-спектр (метанол; $\lambda_{\text{макс}}$, нм; ϵ): 229; $1,3 \cdot 10^4$. ПМР-спектр (δ , м. д., C^2HCl_3): 1,10–1,50 (м, 14H, CH_2), 1,76 (м, 2H, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$), 1,95; 2,26 (м, 5H, $\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}$, CH_3), 3,84 (т, 2H, CH_2OH), 5,8; 6,27; 6,49 (м, 4H, $\text{CH}=\text{CHCH}=\text{CH}$), смесь 11E- и 11Z-изомеров. ^{13}C -ЯМР-спектр (δ , м. д., $\text{CH}_3\text{O}^2\text{H}$): 18,29; 18,57 (CH_3), 26,24; 28,02; 29,61; 29,91; 32,89; 33,26 (CH_2), 62,75 (CH_2OH), 126,15; 127,79; 128,49; 129,20; 129,55; 131,01; 131,70; 132,49 ($\text{CH}=\text{}$, для смеси 11E, 13E- и 11Z, 13E-изо-

меров). Найдено, %: С 80,03; Н 12,54. $C_{15}H_{28}O$. Вычислено, %: С 80,29; Н 12,58.

(11,13-Тетрадекадиен-1-ил)-2,3,4,6-тетра-О-ацетил-β-D-глюкопиранозид (VI). Смесь 0,5 г (2,4 ммоль) 11,13-тетрадекадиен-1-ола (V), 0,6 г (2,6 ммоль) свежеприготовленного сухого оксида серебра (I), 3 г драйерита в 10 мл сухого эфира перемешивали 2 ч при 19–20° С. Затем прибавляли по каплям раствор 0,98 г (2,4 ммоль) 2,3,4,6-тетра-О-ацетил-α-D-глюкопиранозилбромид в 10 мл сухого эфира. Реакционную массу интенсивно перемешивали 20 ч при 19–20° С, фильтровали, осадок промывали 50 мл эфира. Эфир упаривали и смесь разделяли на колонке с 50 г силикагеля, элюируя соединение (VI) смесью хлороформ–метанол, 10:1. Выход 0,56 г (44%), т. пл. 24–25,5° С (из гексана), $[\alpha]_D^{20} -39^\circ$ (с 1, метанол), R_f 0,20 (A), 0,73 (B), 0,90 (B). ИК-спектр (вазелиновое масло, ν_{\max} , см⁻¹): 3000–2840 (СН), 1750, 1240 (С=О), 3030, 1625 (С=C). УФ-спектр (метанол; λ_{\max} , нм; ε): 227; $0,4 \cdot 10^4$. ПМР-спектр (δ, м. д., С²НCl₃): 1,25 (м, 14Н, СН₂ цепи), 1,53 (м, 2Н, СН₂СН₂О), 1,70 (м, 2Н, СН=СНСН₂), 1,95; 1,99; 2,01; 2,05 (с, 12Н, ООССН₃), 3,44; 3,84 (м, 2Н, ОСН₂СН₂), 3,75 (м, 1Н, Н-5, Glcp, $J_{H-5, H-6}$ 4,5 Гц, $J_{H-5, H-4}$ 9,5 Гц, $J_{H-5, H-6'}$ 2,5 Гц), 4,1; 4,23 (м, 2Н, Н-6, Н-6' в Glcp, $J_{H-6, H-6'}$ 12 Гц, $J_{H-6, H-5}$ 4,5 Гц, $J_{H-6', H-5}$ 2,5 Гц), 4,46 (д, 1Н, Н-1 в Glcp, $J_{H-1, H-2}$ 7,8 Гц), 4,95 (м, 1Н, Н-2 в Glcp, $J_{H-2, H-3}$ 9,5 Гц, $J_{H-1, H-2}$ 7,8 Гц), 5,05 (т, 1Н, Н-4 в Glcp, $J_{H-3, H-4} = J_{H-4, H-5}$ 9,5 Гц), 5,19 (т, 1Н, Н-3 в Glcp, $J_{H-2, H-3} = J_{H-3, H-4}$ 9,5 Гц), 5,6; 5,95; 6,30 (м, 5Н, СН₂=СНСН=СН, смесь изомеров). ¹³С-ЯМР-спектр (δ, м. д., С²НCl₃): 21,21 (ООССН₃), 26,47; 30,07; 33,16 (СН₂), 62,78 (СН₂О цепи), 70,80 (С-6 Glcp), 69,35; 72,16; 72,52; 73,64 (С-2, С-3, С-4, С-5 Glcp), 101,50 (С-1 Glcp), 114, 31 (СН₂=), 128,96; 129,47; 131,18; 131,46; 132,79; 133,11 (СН=, смесь E- и Z-изомеров), 169,80; 169,97; 170,84; 171,20 (СН₃СОО). Найдено, %: С 61,87; Н 8,01. $C_{28}H_{44}O_{10}$. Вычислено, %: С 62,20; Н 8,20.

(11,13-Пентадекадиен-1-ил)-2,3,4,6-тетра-О-ацетил-β-D-глюкопиранозид (XI) синтезирован аналогично соединению (VI). Выход из 0,5 г непердельного спирта (X) составил 0,6 г (48%), т. пл. 37–38° С (из гексана), $[\alpha]_D^{20} -21^\circ$ (с 1, метанол), R_f 0,20 (A), 0,73 (B), 0,90 (B). ИК-спектр (вазелиновое масло, ν_{\max} , см⁻¹): 3000–2840, 1390, 700 (СН), 1750, 1240 (С=О), 3030, 1625 (С=C). УФ-спектр (метанол; λ_{\max} , нм; ε): 229; $0,45 \cdot 10^4$. ПМР-спектр подобен ПМР-спектру соединения (VI). ¹³С-ЯМР-спектр (δ, м. д., С²НCl₃): 18,53; 18,81 (СН₃–СН=СН), 21,22 (ООССН₃), 26,58; 28,39; 31,77; 33,21 (СН₂), 62,95 (СН₂О), 70,83 (С-6 Glcp), 69,62; 72,38; 72,69; 73,44 (С-2, С-3, С-4, С-5 Glcp), 101,63 (С-1 Glcp), 127,17; 127,92; 129,28; 129,48; 130,47; 131,05; 132,55; 132,74 (СН=СНСН=СН, для смеси 11E, 13E- и 11Z, 13E-изомеров), 169,76; 169,95; 170,82; 171,14 (ООССН₃). Найдено, %: С 63,31; Н 8,60. $C_{29}H_{46}O_{10}$. Вычислено, %: С 62,79; Н 8,36.

(11,13-Тетрадекадиен-1-ил)-β-D-глюкопиранозид (VII). К раствору 0,5 г соединения (VI) в 5 мл сухого метанола прибавляли 1,5 мл 1,2% раствора метилата натрия в метаноле. Через 20 мин реакционную массу обрабатывали смолой КУ-2 (Н⁺) до нейтральной реакции. Смолу отфильтровывали, метанол упаривали. Выход 0,33 г (96%) соединения (VII), т. пл. 41–42,5° С (из этилацетата), $[\alpha]_D^{20} -34^\circ$ (с 1, метанол), R_f 0,27 (B), 0,50 (Г). ИК-спектр (вазелиновое масло, ν_{\max} , см⁻¹): 3000–2880, 1370, 720 (СН), 3400–3200, 1400 (ОН), 1115 (С–О–С), 3030, 1625 (С=C). УФ-спектр (метанол; λ_{\max} , нм; ε): 227; $0,6 \cdot 10^4$. Найдено, %: С 70,02; Н 10,57. $C_{20}H_{36}O_6$. Вычислено, %: С 70,55; Н 10,66.

(11,13-Пентадекадиен-1-ил)-β-D-глюкопиранозид (XII). Дезацетилирование соединения (XI) проводили так же, как и соединения (VI). Выход из 0,5 г составил 0,32 г (92%) глюкозида (XII), т. пл. 52,5–55° С (из этилацетата), $[\alpha]_D^{20} -32^\circ$ (с 1, метанол), R_f 0,27 (B), 0,50 (Г). ИК-спектр (вазелиновое масло, ν_{\max} , см⁻¹): 3000–2880, 1370, 720 (СН), 3400–3200, 1400 (ОН), 1115 (С–О–С), 3030, 1625 (С=C). УФ-спектр (метанол; λ_{\max} , нм; ε): 229; $1,0 \cdot 10^3$. Найдено, %: С 64,80; Н 9,87. $C_{21}H_{38}O_6$. Вычислено, %: С 65,25; Н 9,94.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Emmerling J.* Polym. Bull., 1982, v. 6, № 5-6, p. 305-308.
2. *Gros L., Ringsdorf H., Schupp H.* Angew. Chem., 1981, B. 93, № 2, S. 311-332.
3. *Bader H., Ringsdorf H., Skura J.* Angew. Chem., 1981, B. 93, № 1, S. 109-110.
4. *Русанова Е. Е., Себякин Ю. Л., Волкова Л. В., Евстигнеева Р. П.* Ж. орг. химии, 1984, т. 20, № 2, с. 279-282.
5. *Nomura H., Yoshioka Y., Minami I.* Chem. Pharm. Bull., 1979, v. 27, № 4, p. 899-906.
6. *Babler J. H., Invergo B. J.* J. Org. Chem., 1979, v. 44, № 21, p. 3723-3724.
7. *Reynolds D. D., Evans W. L.* J. Amer. Chem. Soc., 1938, v. 60, № 10, p. 2559-2561.
8. *Fischer E.* Ber., 1911, B. 44, № 11, S. 1898-1904.
9. *Zemplen G., Pacsu E.* Ber., 1929, B. 62, № 6, S. 1613-1614.
10. *Helferich B., Klein W.* Liebigs Ann. Chem., 1911, B. 450, S. 219-229.
11. *Duchamel L.* Ann. chim., 1963, v. 8, № 5-6, p. 315-346.

Поступила в редакцию
2.XII.1983

SYNTHESIS OF ALKYLGLUCOSIDES HAVING A SYSTEM OF CONJUGATED DOUBLE BONDS

RUSANOVA E. E., VOLKOVA L. V., EVSTIGNEEVA R. P.

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

Stereochemical synthesis of (11,13-tetradecadien-1-yl)- β -D-glucopyranoside and (11,13-pentadecadien-1-yl)- β -D-glucopyranoside was accomplished. The synthesized compounds can be considered as model glycolipids for preparation of liposomes that should possess an enhanced stability owing to polymerization of hydrophobic moieties of the molecule and contain a carbohydrate marker for modelling the cell recognition processes.