



УДК 547.917'.426.2.057

СИНТЕЗ 1,2-ДИ-О-ПАЛЬМИТОИЛ-О-
И S-β-D-ГАЛАКТОЗИЛГЛИЦЕРИНОВМорозова Н. Г., Витюкова И. И., Волковой Л. В.,
Евстигнеева Р. П.

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

Описывается препаративный синтез 1,2-ди-О-пальмитоил-3-О-(β-D-галактопиранозил)-*rac*-глицерина, в основу которого положено гликозилирование 1,2-ди-О-пальмитоил-*rac*-глицерина в присутствии солей ртути (II), протекающее с выходом 73%. Рассматривается возможность гликозилирования 1,2-ди-О-пальмитоил-*rac*-глицерина трихлорацетимидатом D-галактозы.

Осуществлен синтез тиоаналога галактозилдиглицерида – 1,2-ди-О-пальмитоил-3-S-(1-тио-β-D-галактопиранозил)-*rac*-глицерина алкилированием перацетата β-D-тиогалактозы 1,2-ди-О-пальмитоил-3-иод-3-дезоксид-*rac*-глицерином в присутствии триэтиламина.

Галактозилдиглицериды являются характерными представителями углеводовосодержащих липидов. В наибольших количествах они встречаются в растениях, где принимают участие в работе фотосинтетического аппарата: адсорбируясь на хлорофилл-белковом комплексе, эти соединения могут участвовать в переносе углеводов через мембраны в процессе фотосинтеза. Галактозилдиглицериды животных в основном локализованы в тканях центральной нервной системы. К настоящему времени установлено, что их уровень меняется в период активной миелинизации [1].

Индивидуальные синтетические образцы природных галактозилдиглицеридов, а также их структурные аналоги являются традиционным инструментом при изучении биологических мембран, в биохимических и медико-биологических исследованиях. Синтез тиоаналогов галактозилдиглицеридов представляет также интерес для изучения ферментативной активности галактозидаз в разнообразных реакциях углеводного обмена в живой клетке.

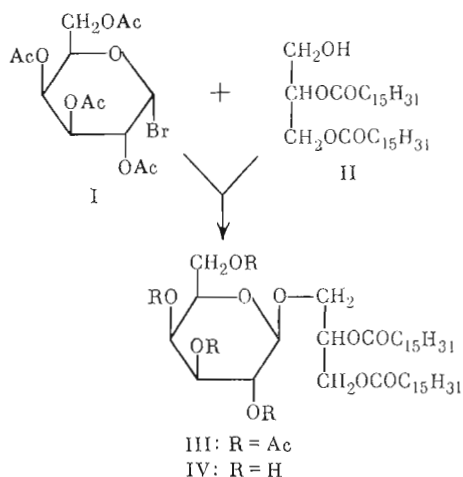
Растущие потребности в синтетических образцах галактолипидов требуют совершенствования существующих способов их получения.

Известны два подхода к синтезу β-D-галактозилдиглицеридов: полусинтетический, состоящий в модификации гидрофобной части природных галактолипидов [2], и синтетический, базирующийся на богатом арсенале существующих методов гликозилирования [3, 4]. В реакцию гликозилирования вводили различные производные глицерина и полученные замещенные β-галактозилглицерины далее через ряд стадий переводили в целевой продукт. Наиболее перспективен в препаративном отношении, на наш взгляд, способ получения галактозилдиглицеридов, основанный на гликозилировании диацилглицерина. Основное его преимущество состоит в простоте завершающего этапа структурной трансформации, заключающегося лишь в дезацетилировании углеводного компонента.

В настоящей работе мы сообщаем о препаративном синтезе 1,2-ди-О-пальмитоил-3-О-(β-D-галактопиранозил)-*rac*-глицерина (IV), который основан на гликозилировании 1,2-ди-О-пальмитоил-*rac*-глицерина (II) в условиях реакции Гельфериха (схема 1).

Конденсация 2,3,4,6-тетра-О-ацетил-α-D-галактопиранозил-бромидом (I) [5] и 1,2-ди-О-пальмитоил-*rac*-глицерина (II) [6] в присутствии солей ртути Hg(CN)₂ и HgBr₂ изучалась нами при варьировании растворителей, температурного режима и соотношения реагирующих веществ. Выбор растворителя определялся растворимостью диглицерида (II). Гликозили-

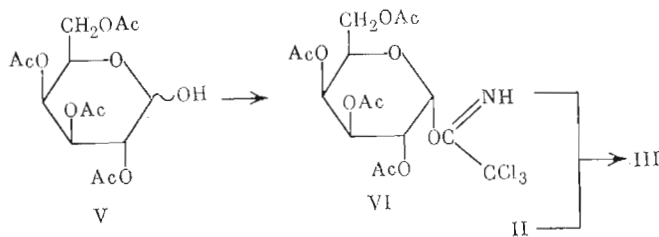
Схема 1



рование в среде хлористого метилена протекало 2–3 сут с 50% выходом. Замена хлористого метилена на смесь бензол – нитрометан (1:1) сократила время реакции до 1–2 сут. Повышение температуры и избыток тетраацетилгалактозилбромида (I) способствовали более полному превращению исходных соединений в продукт реакции (III). Наилучшие результаты были достигнуты при проведении реакции в смеси бензол – нитрометан (1:1), температуре 40–45° С и 3-кратном избытке гликозилирующего агента (I). Наряду с целевым продуктом (III), полученным за 2 ч с выходом 73%, реакционная масса содержала, согласно данным ТСХ, ¹H- и ¹³C-ЯМР-спектров, небольшую примесь (7%) α-аномера, которую удаляли с помощью колоночной хроматографии на силикагеле.

В поисках более эффективных методов гликозилирования 1,2-ди-О-пальмитоил-гас-глицерина нами исследовалось взаимодействие диглицерида (II) с трихлорацетимидатом D-галактозы (VI) (схема 2). «Трихлорацетимидатный метод» хорошо зарекомендовал себя при синтезе гликозидов как простого, так и более сложного строения [7].

Схема 2



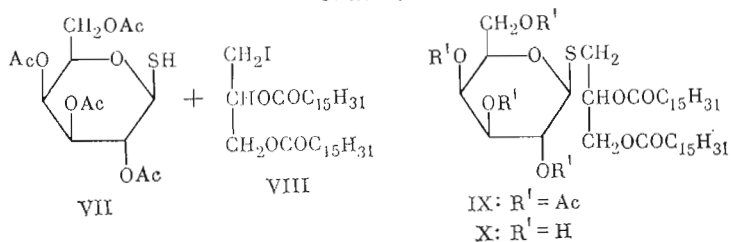
Гликозилирование диглицерида (II) эквимольным количеством О-(2,3,4,6-тетра-О-ацетил-α-D-галактопиранозил)трихлорацетимидата (VI), полученным по методу [8] из тетраацетата D-галактозы (V) [9], проводилось нами в хлористом метилене при 19–20° С в присутствии эфирата трехфтористого бора. Методом ТСХ установлено, что в зависимости от продолжительности реакции происходила частичная изомеризация 1,2-ди-О-пальмитоил-гас-глицерина (II) в 1,3-изомер. Однако в условиях реакции пространственно более затрудненная вторичная гидроксильная группа не затрагивалась, и, по данным ТСХ, β-галактозид (III) был единственным продуктом гликозилирования. Выход его составил 25%. Аномерная чистота и β-конфигурация выделенного колоночной хроматографией тетраацетата (III) (схемы 1, 2) подтверждались данными ДОВ, ¹H- и ¹³C-ЯМР-спектроскопии. Несмотря на невысокий выход целевого продукта, достоинством рассмотренного подхода является использование эквимольных количеств реагентов и относительно непродолжительное время реакции гликозилирования.

Дезацетилирование тетраацетата β -галактозилдиглицерида (VII) было осуществлено известным методом — действием гидразингидрата в кипящем метаноле [10]. От примеси продуктов неполного дезацетилирования и частичного омыления остатков пальмитиновой кислоты освобождались колоночной хроматографией на силикагеле.

Пока не разработано достаточно общего метода синтеза тиогликозидов, в каждом отдельном случае способ получения диктуется природой агликона. Как правило (см., например, [11]), для синтеза сложных тиогликозидов, приближающихся по своей структуре к природным О-аналогам, применяется реакция нуклеофильного замещения производных 1-тиоальдоз галогеналкилами в присутствии оснований.

Нами осуществлен синтез тиоаналога галактозилдиглицерида — 1,2-ди-О-пальмитоил-3-S-(1-тио- β -D-галактопиранозил)-*rac*-глицерина (X) по схеме 3.

Схема 3



2,3,4,6-Тетра-О-ацетил-1-тио- β -D-галактопиранозу (VII) получали известным методом — разложением 2,3,4,6-тетра-О-ацетил- β -D-галактопиранозилизотиуронийбромида в присутствии метабисульфита натрия [12]. При этом физико-химические характеристики выделенной колоночной хроматографией тиогалактозы (VII) отличались от описанных авторами работы [12]. ^1H -ЯМР-спектр хроматографически однородного соединения (VII) подтверждает его структуру и аномерную чистоту.

1,2-Ди-О-пальмитоил-3-иод-3-дезоксиглицерин (VIII) синтезировали из 3-иод-3-дезоксиглицерина, который был получен по описанной схеме [13].

Реакция тетраацетата β -D-тиогалактозы (VII) и иоддиглицерида (VIII) проходила в течение длительного времени (контроль ТСХ по исчезновению соединения (VII)) в присутствии триэтиламина при 19–20° С. Кроме β -аномера образовалось небольшое количество α -аномера. По-видимому, в условиях алкилирования (8 сут) происходила частичная аномеризация исходной тиогалактозы (VII).

Алкилирование тиогалактозы (VII) проводилось нами в двух растворителях — ацетоне и тетрагидрофуране. По данным ^1H -ЯМР-спектров выделенных смесей тиогалактозидов (IX), соотношение β : α составило 6,7:1 и 14,5:1 соответственно. Смесь аномеров (IX) разделяли колоночной хроматографией на Silpearl.

Дезацетилирование β -аномера (IX) осуществляли гидразиолизом в метаноле. Строение выделенного колоночной хроматографией гликолипида (X) подтверждалось ^{13}C -ЯМР-спектром.

Экспериментальная часть

Спектры ЯМР снимали в дейтерохлороформе на импульсном ЯМР-спектрометре Bruker WM-250 (ФРГ) с рабочей частотой на ^1H — 250 МГц, на ^{13}C — 62,9 МГц. Внутренний стандарт для ^1H -ЯМР-спектров — гексаметилдисилоксан, для ^{13}C -ЯМР-спектров в качестве внутреннего стандарта использовали сигналы растворителя. Температуры плавления определены на приборе Voetius (ГДР). Углы оптического вращения измерены на фотоэлектрическом спектрополяриметре Perkin — Elmer, модель 241 MC (Англия). ТСХ проводили на пластинках Silufol (ЧССР) в системах растворителей гексан — эфир, 1:4 (А), гексан — эфир, 1:1 (Б), бензол — этилацетат, 1:1 (В), хлороформ — ацетон — метанол, 18:2:1 (Г). Проявляли при ~350° С.

В работе использовали трихлорацетонитрил (Fluka) без дополнительной перегонки, цианид ртути (Merck), бромид ртути (Aldrich), эфират трехфтористого бора:

(СССР) перед употреблением перегоняли над натрием, метабисульфит натрия (СССР), гидрид натрия (60% суспензия в минеральном масле) фирмы Aldrich перед употреблением промывали сухим гексаном, гидразингидрат (СССР) — без дополнительной перегонки.

2,3,4,6-Тетра-О-ацетил- α,β -D-галактопиранозу (V) получали по методу [9] с выходом 42%, смесь аномеров, R_f 0,39 (α -аномер), R_f 0,28 (β -аномер) (B). Найдено, %: C 48,35; H 5,79. $C_{14}H_{20}O_{10}$. Вычислено, %: C 48,28; H 5,79.

O-(2, 3, 4, 6-Тетра-О-ацетил- α -D-галактопиранозил)трихлорацетимидат (VI). К раствору 1,80 г (5,17 ммоль) соединения (V) и 2,25 мл (22,35 ммоль) трихлорацетонитрила в 20 мл безводного хлористого метилена при 19–20° C добавили на кончике шпателя прокаленные измельченные молекулярные сита 4 Å и затем 0,23 г (9,58 ммоль) гидрида натрия. Через 20 мин реакционную массу профильтровывали через слой целита. После удаления растворителя в вакууме остаток хроматографировали на колонке с силикагелем L 40/100 мкм. Вещество элюировали смесью петролейный эфир — эфир, 4:3. Выход 0,90 г (35,6%), т.пл. 119–121° C (из смеси эфир — гексан), $[\alpha]_D^{20} +138,5^\circ$ (с 1, хлороформ), R_f 0,26 (B), 0,65 (B). Найдено, %: C 39,20; H 4,23; Cl 21,35. $C_{16}H_{20}Cl_3O_{10}$. Вычислено, %: C 39,00; H 4,09; Cl 21,59. ИК-спектр (в вазелиновом масле, ν , cm^{-1}): 3300 (N—H), 1745 (C=O), 1675 (C=NH). Спектр 1H -ЯМР (δ , м.д.): 8,68 (с, NH), 6,60 (д, $J_{1,2}$ 3,1 Гц, H-1), 5,59–5,56; 5,46–5,30; 4,50–4,40; 4,23–4,04 (4 м, 6H, H-2, H-3, H-4, H-5, H-6, H-6'), 2,18; 2,04; 2,03 (3с, 12H, COCH₃).

Гликозилирование 1,2-ди-О-пальмитоил-гас-глицерина (II). а) *2,3,4,6-Тетра-О-ацетил- α -D-галактопиранозилбромидом (I)*. К раствору 0,5 г (0,88 ммоль) диглицерида (II) в 45 мл смеси безводных бензол — нитрометан (1:1) при перемешивании и 40–45° C добавили 1,38 г прокаленного драйерита. Через 30 мин в реакционную массу внесли 0,64 г (1,75 ммоль) HgBr₂, 0,45 г (1,75 ммоль) Hg(CN)₂ и в течение 10 мин добавляли по каплям раствор 1,08 г (2,63 ммоль) тетраацетилгалактопиранозилбромида (I) в 10 мл смеси бензол — нитрометан (1:1). Через 2 ч реакционную массу отфильтровали, осадок промыли хлороформом, фильтрат упарили в вакууме. Остаток растворили в 30 мл хлороформа, обработали 20% водным раствором KI (3×5 мл), промыли водой, сушили сульфатом натрия. После удаления растворителя остаток хроматографировали на колонке с силикагелем L 40/100 мкм. Вещество (III) элюировали смесью петролейный эфир — эфир, 3:2. Выход 0,59 г (73,20%) (в пересчете на диглицерид (II)), т.пл. 36–37° C (из метапола), $[\alpha]_D^{20} -3,4^\circ$ (с 1, хлороформ), R_f 0,71 (A). Найдено, %: C 65,39; H 9,61. $C_{49}H_{86}O_{14}$. Вычислено, %: C 65,45; H 9,64. Спектр 1H -ЯМР (δ , м.д.): 5,24–4,98 (м, 3H, H-2, H-3, H-4), 4,51 (д, 0,5H, $J_{1,2}$ 8,0 Гц, H-1), 4,49 (д, 0,5H, $J_{1,2}$ 8,0 Гц, H-1), 4,40–3,66 (м, 8H, H-5, H-6, H-6', СН, СН₂, глицерин), 2,40–2,30 (м, 4H, COCH₃), 2,20; 2,18; 2,08; 2,02 (4 с, 12H, COCH₃), 1,58–1,16 (м, 52H, СН₂, пальмитоил), 0,97–0,80 (м, 6H, СН₃, пальмитоил). Спектр ^{13}C -ЯМР (δ , м.д.): 174,0; 173,8; 173,6; 173,4 (C=O, пальмитоил), 170,2; 170,1; 169,9; 169,8 (C=O, ацетил), 102,9; 101,9 (C-1), 73,8; 72,9; 72,7; 71,6; 71,5; 70,8; 70,0; 69,8; 63,2; 63,0; 61,0; 60,9 (C-2, C-3, C-4, C-5, C-6, СН, СН₂, глицерин), 35,2; 35,1; 33,0; 30,1; 30,0; 29,9; 25,6; 23,1; 21,2; 14,8 (СН₂, СН₃, пальмитоил, ацетил). По лит. данным [14], т.пл. 36–37° C.

б) *O-(2,3,4,6-Тетра-О-ацетил- α -D-галактопиранозил)трихлорацетимидатом (VI)*. К раствору 0,400 г (0,8 ммоль) трихлорацетимидата (VI) и 0,546 г (0,8 ммоль) диглицерида (II) (т.пл. 64–65° C) [6] в 12 мл безводного хлористого метилена при 19–20° C и перемешивании добавили на кончике шпателя молекулярные сита 4 Å, 0,8 мл 0,1 М раствора эфирата трехфтористого бора в хлористом метилене. Реакционную массу перемешивали 4,5 ч (контроль ТСХ (A, B)), добавили бикарбоната натрия до pH 7 и перемешивали еще 10 мин. Реакционную массу разбавили 50 мл хлористого метилена, промыли водой (2×10 мл). Водные растворы экстрагировали хлористым метилом (2×5 мл). Объединенный органический экстракт сушили сульфатом натрия. После удаления растворителя

остаток хроматографировали на колонке с силикагелем L 40/100 мкм. Вещество (III) элюировали смесью петролейный эфир — эфир, 3 : 2. Выход 0,149 г (25,0%), т. пл. 37–38° С (из метанола), $[\alpha]_D^{20} -3,5^\circ$ (с 1, хлороформ), R_f 0,71 (А). Найдено, %: С 65,42; Н 9,65. $C_{49}H_{86}O_{14}$. Вычислено, %: С 65,45; Н 9,64. Спектр 1H -ЯМР идентичен 1H -ЯМР-спектру соединения (III), полученному по методу (а).

1,2-Ди-О-пальмитоил-3-О-(β-D-галактопиранозил)-гас-глицерин (IV). 0,17 г (0,185 ммоль) тетраацетата (III) кипятили 1 ч с 0,08 мл гидрази-гидрата в 9,5 мл метанола. Охлажденную реакционную массу нейтрализовали 85% муравьиной кислотой, выдерживали при 0° С в течение 1 сут. Выпавший осадок перекристаллизовывали из 5 мл метанола. Выход 0,06 г (45,6%), т. пл. 154,5–156° С (смокает при 68° С), $[\alpha]_D^{20} -5,6^\circ$ (с 1, хлороформ), R_f 0,41 (Г). Найдено, %: С 67,06; Н 10,90. $C_{41}H_{78}O_{10}$. Вычислено, %: С 67,35; Н 10,75. Спектр ^{13}C -ЯМР (δ, м. д.): 173,9; 173,8; 173,5; 173,4 (С=О, пальмитоил), 104,0; 103,8 (С-1), 74,5; 74,4; 73,4; 71,2; 71,1; 70,1; 69,0; 68,1; 62,9; 62,8; 61,6 (С-2, С-3, С-4, С-5, С-6, СН, СН₂, глицерин), 34,3; 34,2; 31,9; 29,8; 29,6; 29,4; 29,2; 24,9; 22,7 (СН₂, пальмитоил), 14,1 (СН₃, пальмитоил). По лит. данным [14], т. пл. 54,5° С.

2,3,4,6-Тетра-О-ацетил-1-тио-β-D-галактопираноза (VII). При перемешивании (85° С) к раствору 1,15 г (6,49 ммоль) метабисульфита натрия в 4,6 мл воды добавили 2,80 г (5,75 ммоль) 2,3,4,6-тетра-О-ацетил-β-D-галактопиранозилизотиуронийбромида и 5,8 мл четыреххлористого углерода. Реакционную смесь при этой температуре перемешивали 10 мин, охлаждали до 0° С. Экстрагировали 20 мл хлористого метилена. Экстракт промывали водой, сушили сульфатом натрия. После удаления растворителя в вакууме остаток хроматографировали на колонке с силикагелем. Вещество (VII) элюировали смесью петролейный эфир — эфир, 2 : 3. Выход 1,64 г (78,5%), т. пл. 88–88,5° С (изопропанол), $[\alpha]_D^{20} +28,3^\circ$ (с 3,42, хлороформ), R_f 0,42 (А). По данным работы [12], т. пл. 83° С, $[\alpha]_D^{20} +11,3^\circ$ (с 3,5, хлороформ). Найдено, %: С 46,07; Н 5,60; S 8,67. $C_{14}H_{20}O_9S$. Вычислено, %: С 46,15; Н 5,53; S 8,80. Спектр 1H -ЯМР (δ, м. д.): 4,52 (т, $J_{1,2}$ 9,75 Гц, Н-1), 5,17 (т, $J_{2,3}$ 9,75 Гц, Н-2), 5,0 (дд, $J_{3,4}$ 3,5 Гц, Н-3), 3,94 (м, $J_{5,6}$ 1,25 Гц, Н-5), 4,13 (д, Н-6), 4,1 (с, Н-6'), 2,36 (д, $J_{HS,1}$ 9,75 Гц, СН), 5,42 (дд, $J_{4,5}$ 1,25 Гц, Н-4).

1,2-Ди-О-пальмитоил-3-иод-β-D-дезоксигас-глицерин (VIII) получен исходя из изопропилиден-гас-глицерина [13, 15]. Выход соединения (VIII) составил 98%, т. пл. 44,5–45,5° С (эфир — метанол), R_f 0,95 (А). По данным работы [15], т. пл. 46,5–47° С.

1,2-Ди-О-пальмитоил-3-β-D-1-тио-2,3,4,6-тетра-О-ацетил-β-D-галактопиранозил)-гас-глицерин (IX). А. Раствор 0,50 г (1,37 ммоль) тиагалактозы (VII), 1,03 г (1,51 ммоль) иоддиглицерида (VIII) и 0,29 мл (2,08 ммоль) триэтиламина в 8 мл безводного ацетона выдерживали 8 сут в атмосфере аргона при 19–20° С. Ацетон удаляли в вакууме, остаток растворяли в 75 мл эфира, промывали водой, сушили сульфатом натрия. После удаления эфира в вакууме остаток наносили на колонку с силикагелем, промывали смесью петролейный эфир — эфир, 10 : 1 (элюируется не вступивший в реакцию иоддиглицерид (VIII) — 0,20 г), постепенно повышая полярность. Вещество (IX) элюировали смесью петролейный эфир — эфир, 2 : 1. Выход 0,89 г (70,7%), смесь аномеров (IX). Найдено, %: С 64,15; Н 9,35; S 3,25. $C_{49}H_{86}O_{13}S$. Вычислено, %: С 64,30; Н 9,47; S 3,50. По данным 1H -ЯМР, соотношение β : α 6,7 : 1. Смесь аномеров разделяли колоночной хроматографией на Silpearl, элюировали смесью петролейный эфир — эфир (3,5 : 5). α-Аномер (IX): т. пл. 32–33° С (метанол), $[\alpha]_D^{20} +99,17^\circ$ (с 1,21, хлороформ), R_f 0,78 (А). Спектр 1H -ЯМР (δ, м. д.): 5,80 (т, $J_{1,2}$ 5,5 Гц, Н-1), 2,9–2,66 (м, 2Н, СН₂). Спектр ^{13}C -ЯМР (δ, м. д.): 173,16; 172,69 (С=О, пальмитоил), 170,23; 169,99; 169,69 (С=О, ацетил), 82,98; 82,68 (С-1), 75,96; 70,78; 69,72; 67,99; 67,84; 67,49; 67,02; 66,84; 63,57; 63,52 (С-2, С-3, С-4, С-5, С¹, С², С³, глицерил), 61,71 (С-6), 34,21; 34,09; 31,92; 30,11; 29,68; 29,49; 29,31; 29,15; 24,90; 22,67; 20,68 (СН₂, ацетил, пальмитоил), 20,56 (СН₃, ацетил), 14,07 (СН₃, пальмитоил), β-ано-

мер (IX): т.пл. 54°С (метанол), $[\alpha]_D^{20} -11,2^\circ$ (с 1,25, хлороформ), R_f 0,71 (А). Найдено, %: С 64,17; Н 9,35; S 3,42. $C_{19}H_{36}O_{13}S$. Вычислено, %: С 64,30; Н 9,47; S 3,50. Спектр 1H -ЯМР (δ , м. д.): 4,56 (дд, $J_{1,2}$ 10 Гц, Н-1), 2,66–3,10 (м, 2Н, CH_2). Б. Реакцию 0,5 г соединения (VII) и 1,03 г соединения (VIII) в присутствии 0,29 мл триэтиламина в 8 мл безводного тетрагидрофурана проводили как описано выше. Масса возвращенного соединения (VIII)–0,44 г. Выход 0,73 г (57,9%) смеси аномеров (IX). По данным 1H -ЯМР-спектра, соотношение β : α 14,5:1. Физико-химические характеристики выделенных колоночной хроматографией на Silpearl β - и α -аномеров (IX) совпали с описанными выше.

1,2-Ди-О-пальмитоил-3-*S*-(1-тио- β -D-галактопиранозил)-глицерин (X). 0,43 г (0,47 ммоль) тетраацетата β -D-тиогалактозида (IX) дезацетилировали кипячением с 0,184 мл гидразингидрата в 21,8 мл метанола в токе аргона в течение 1,5 ч. Реакционную массу охлаждали, нейтрализовали 85% муравьиной кислотой, охлаждали 40 мин до 0°С. Выпавший осадок хроматографировали на колонке с силикагелем. Вещество (X) элюировали смесью хлороформ–метанол, 50:1. Выход 0,09 г (25,7%), т.пл. 156–157°С (метанол), $[\alpha]_D^{20} +12,73^\circ$ (с 1,1, хлороформ), R_f 0,32 (Г). Найдено, %: С 66,17; Н 10,38; S 4,50. $C_{41}H_{78}O_9S$. Вычислено, %: С 65,91; Н 10,52; S 4,29. Спектр ^{13}C -ЯМР (δ , м. д.): 173,90; 173,69 (С=О, пальмитоил), 86,50; 85,70 (С-1), 78,71; 78,49 (С-5), 76,15; 74,97; 71,40; 71,27; 70,41; 70,24; 69,82; 63,99; 63,90 (С-2, С-3, С-4, С¹, С², С³, глицерил), 63,51; 63,32; (С-6), 34,43; 34,15; 31,93; 30,63; 30,01; 29,68; 29,51; 29,36; 29,22; 29,14; 24,95; 24,88; 22,69; 14,08 (CH_2 , CH_3 , пальмитоил).

ЛИТЕРАТУРА

1. Швец В. И. // Успехи биол. химии. 1974. Т. 15. С. 166–194.
2. Heinz E. // Biochim. et biophys. acta. 1971. V. 231. P. 537–544; Heinz E., Tulloch A. P. // Hoppe-Seyler's Z. physiol. Chem. 1969. Bd 350. S. 493–498.
3. Евстигнеева Р. П., Звонкова Е. Н., Серебренникова Г. А., Швец В. И. Химия липидов. М.: Химия, 1983. 296 с.
4. Башкатова А. И., Смирнова Г. В., Вольнская В. Н., Швец В. И., Евстигнеева Р. П. // Журн. орган. химии. 1973. Т. 9. Вып. 7. С. 1393–1401.
5. Ohle H., Maracek W., Bourjau W. // Ber. 1929. Bd 62. S. 833.
6. Словарь органических соединений. Т. 1. М.: Иностр. лит-ра, 1949. С. 1012.
7. Schmidt R. R., Michel J. // Angew. Chem. 1980. Bd 92. № 9. S. 763–764.
8. Schmidt R. R., Stumpp M. // Liebigs Ann. Chem. 1983. № 7. S. 1249–1256.
9. Akija S., Osawa T. // Chem. Pharm. Bull. 1960. V. 8. P. 583–587.
10. Башкатова А. И., Смирнова Г. В., Швец В. И., Евстигнеева Р. П. // Журн. орган. химии. 1971. Т. 7. Вып. 8. С. 1644.
11. Битюкова И. И., Волкова Л. В., Евстигнеева Р. П. // Журн. общей химии. 1985. Т. 55. С. 930–932.
12. Cerný M., Stanek J., Pacák J. // Monatshefte Chemie. 1963. Bd 94. № 1. S. 290–294.
13. Baer E., Fischer H. O. L. // J. Amer. Chem. Soc. 1948. V. 70. № 2. P. 609–610.
14. Wehrli H. P., Pomeranz I. // Chem. Phys. Lipids. 1969. V. 3. № 4. P. 357–370.
15. Hessel L. W., Morton I. D., Todd A. R., Verkade P. E. // Rec. trav. chim. 1954. V. 73. № 2. P. 150–156.

Поступила в редакцию
26.IX.1986
После доработки
25.XI.1986

SYNTHESIS OF 1,2-DI-O-PALMITOYL-O- AND -S- β -D-GALACTOSYL GLYCEROLS

MOROŠOVA N. G., BITYUKOVA I. I., VOLKOVA L. V., EVSTIGNEEVA R. P.

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

A preparative synthesis of 1,2-di-O-palmitoyl-3-O-(β -D-galactopyranosyl)-*rac*-glycerol (73% yield) based on glycosylation of 1,2-di-O-palmitoyl-*rac*-glycerol in the presence of Hg(II) salts is described. In another way of glycosylation using D-galactose trichloroacetimidate 1,2-di-O-palmitoyl-*rac*-glycerol isomerized partially into the 1,3-isomer. 1,2-Di-O-palmitoyl-3-S-(1-thio- β -D-galactopyranosyl)-*rac*-glycerol, a thio analogue of the galactosyl diglyceride, was synthesised by alkylation of β -D-thiogalactose peracetate with 1,2-di-O-palmitoyl-3-iodo-3-deoxy-*rac*-glycerol in the presence of triethylamine.