



ПИСЬМА РЕДАКТОРУ

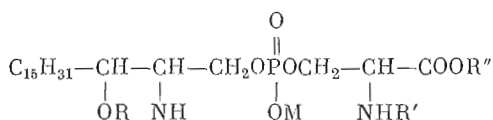
УДК 547.915.5+547.953.07

СИНТЕЗ ЦЕРАМИДФОСФОСЕРИНА

*Карышев Н. П., Бушнев А. С., Звонкова Е. Н.,
Евстигнева Р. П.*

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

Согласно имеющимся представлениям, керамидфосфосерин может служить промежуточным соединением в биосинтезе сфингоэтаноламина у микроорганизмов [1]. Нами осуществлен впервые химический синтез оптически активного (с наиболее вероятной конфигурацией хиральных центров) керамидфосфосерина (2-стеароилсфинганин-1-фосфо-*L*-серина) (I) конденсацией в пиридине при комнатной температуре в течение 4 ч *D*-3-бензоилцерамид-1-фосфата [2] с бензиловым эфиром *N*-бензилоксикарбонил-*L*-серина [3] в присутствии триэнопропилбензолсульфохлорида при молярном соотношении реагирующих веществ 1:2:3 соответственно. Продукт конденсации (II), выход 62%, т. пл. 108–110° С (хлороформ – метанол), R_f 0,54 (Silufol, хлороформ – метанол – 25% NH_4OH , 15:3:0,5), $[\alpha]_D^{18} -5,3^\circ$ (с 2, хлороформ – метанол – 25% NH_4OH , 15:5:1), для удаления бензильной и бензилоксикарбонильной группировок гидрировали 3 ч над Pd-чернью в смеси этилацетат – метанол, 4:1, при 20° С. Образо-



- (I) $\text{R}=\text{R}'=\text{H}$; $\text{R}''=\text{M}=\text{Na}$,
 (II) $\text{R}=\text{Bz}$; $\text{R}'=\text{Z}$; $\text{R}''=\text{Bzl}$; $\text{M}=\text{H}$,
 (III) $\text{R}=\text{Bz}$; $\text{R}'=\text{R}''=\text{M}=\text{H}$

вавшийся 3-бензоилцерамидфосфосерин (III), выход 58%, т. пл. 122–124° С (хлороформ – ацетон), R_f 0,32 (Silufol, хлороформ – метанол – 25% NH_4OH , 15:5:1), $[\alpha]_D^{18} +4,7^\circ$ (с 1, хлороформ – метанол – 25% NH_4OH , 15:5:1), обрабатывали 2 ч при 20° С 0,2 н. метилатом натрия в смеси хлороформ – метанол, 3:1, и выделяли керамидфосфосерин (I) в виде труднорастворимой натриевой соли, выход 92%, т. пл. 165–166° С (хлороформ – метанол – вода, 5:5:1). Натриевую соль (I) обработкой дауэксом 50W×2 в пиридиновой форме переводили в более растворимую пиридиновую соль, т. пл. 146–148° С (хлороформ – метанол – вода – пиридин, 5:5:1:0,2), для которой удалось определить хроматографическую подвижность – R_f 0,78 (силикагель H, *n*-бутанол – метанол – вода, 3:1:1) и измерить удельное вращение – $[\alpha]_D^{18} +14,0^\circ$ (с 0,2, хлороформ – метанол – вода – пиридин, 5:5:1:0,2). При контроле за ходом синтеза с по-

мощью ТСХ обнаружение пятен осуществляли молибдатом аммония [4], а для соединений со свободной аминогруппой — дополнительно нингидрином. Строение синтезированных соединений подтверждено данными элементного анализа и ИК-спектроскопии. Дополнительное подтверждение строения керамидфосфосерина (I) было получено при идентификации продуктов жесткого щелочного гидролиза его пиридиниевой соли методом ТСХ (сфинганин, стеариновая кислота) и БХ (серин).

ЛИТЕРАТУРА

1. Rizza V., Tucker A. N., White D. C. (1970) *J. Bacteriol.*, **101**, 84—91.
2. Бушнев А. С., Звонкова Е. Н., Евстигнеева Р. П. (1978) Авт. свид. СССР № 598905. Бюлл. изобрет., № 11, 1978.
3. Baer E., Maurucas J. (1955) *J. Biol. Chem.*, **212**, 25—36.
4. Dittmer J. C., Lester R. L. (1964) *J. Lipid Res.*, 126—127.

Поступило в редакцию
9.IV.1979

SYNTHESIS OF CERAMIDEPHOSPHOSERINE

KARPUSHEV N. N., BUSHNEV A. S., ZVONKOVA E. N.,
EVSTIGNEEVA R. P.

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

A synthesis of optically active ceramidephosphoserine, a hypothetical precursor of sphingoethanolamine in microorganisms, has been reported for the first time. It involves *D*-3-benzoylceramide phosphate condensation with *N*-benzyloxycarbonyl-*L*-serine benzyl ester in the presence of triisopropylbenzenesulphonyl chloride as condensing agent followed by deprotection using catalytic hydrogenolysis and the treatment with methanolic sodium methylate.
