

Optisch aktive, synthetische und natürliche *O*-Alkyl-glyceride

Von

Wolfgang J. Baumann, Vaidyanath Mahadevan und Helmut K. Mangold

University of Minnesota, The Hormel Institute, Austin, Minnesota, USA

(Der Schriftleitung zugegangen am 28. Februar 1966)

Herrn Professor Dr. E. Klenk zum 70. Geburtstag gewidmet

1-Alkyl-¹⁻⁸ und 1.2-Dialkyl-glycerinäther⁹⁻¹¹ kommen als neutrale Glyceride^{6,7} oder als Phosphatide^{5,8-11} in menschlichen^{3,5,7,11}, tierischen^{2,8,9} und pflanzlichen⁴ Geweben vor.

Über die Biosynthese der 1-Alkyl-glycerinäther ist nur wenig bekannt. Baer und Fischer¹² wiesen auf die mögliche Entstehung dieser Verbindungen aus „Acetalphosphatiden“ hin. Klenk und Debuch¹³ konnten Plasmalogene durch katalytische Hydrierung in Derivate von 1-Alkyl-glycerinäthern umwandeln und dadurch nicht nur die enge Verwandtschaft dieser beiden Verbindungsklassen aufzeigen, sondern auch die Struktur der Plasmalogene festlegen. Vor kurzem fanden Tietz, Lindberg und Kennedy¹⁴ in der Rattenleber ein Enzymsystem, das die Spaltung von 1-Alkyl-glycerinäthern katalysiert; als Zwischen-

¹ M. Tsujimoto u. Y. Toyama, Chem. Umschau Gebiete Fette, Öle, Wachse, Harze **29**, 27 [1922]; H. N. Holmes, R. E. Corbet, W. B. Geiger, N. Kornblum u. W. Alexander, J. Amer. chem. Soc. **63**, 2607 [1941].

² V. Prelog, L. Ruzicka u. P. Stein, Helv. chim. Acta **26**, 2222 [1943].

³ E. Hardegger, L. Ruzicka u. E. Tagmann, Helv. chim. Acta **26**, 2205 [1943].

⁴ G. S. Harrison u. F. Hawke, J. South African Chem. Inst. **5**, 13 [1952].

⁵ O. Renkonen, Biochim. biophysica Acta [Amsterdam] **59**, 497 [1962].

⁶ É. André u. A. Bloch, Bull. Soc. chim. France Mém. [5] **2**, 789 [1935]; H. K. Mangold u. D. C. Malins, J. Amer. Oil Chemists' Soc. **37**, 383 [1960].

⁷ H. H. O. Schmid u. H. K. Mangold, Biochem. Z., im Druck.

⁸ H. E. Carter, D. B. Smith u. D. N. Jones, J. biol. Chemistry **232**, 681 [1958]; D. J. Hanahan u. R. Watts, ebenda **236**, PC 59 [1961].

⁹ G. V. Marinetti, J. Erbland u. E. Stotz, J. Amer. chem. Soc. **81**, 861 [1959].

¹⁰ S. N. Sehgal, M. Kates u. N. E. Gibbons, Canad. J. Biochem. Physiol. **40**, 69 [1962]; M. Faure, J. Maréchal u. J. Troestler, C. R. hebdom. Séances Acad. Sci. **257**, 2187 [1963]; M. Kates, P. S. Sastry u. L. S. Yengoyan, Biochim. biophysica Acta [Amsterdam] **70**, 705 [1963]; M. Kates, L. S. Yengoyan u. P. S. Sastry, ebenda **98**, 252 [1965].

¹¹ M. Popović, diese Z. **340**, 18 [1965].

¹² E. Baer u. H. O. L. Fischer, J. biol. Chemistry **140**, 397 [1941].

¹³ E. Klenk u. H. Debuch, diese Z. **296**, 179 [1954]; **299**, 66 [1955].

¹⁴ A. Tietz, M. Lindberg u. E. P. Kennedy, J. biol. Chemistry **239**, 4081 [1964].

produkte dieser Reaktion wiesen sie langkettige Aldehyde nach. Diese Arbeit, sowie die Entdeckung „neutraler Plasmalogene“^{7,15,16} bestätigten die Hypothese von Baer und Fischer weitgehend.

Davies, Heilbron und Jones¹⁷ zeigten, daß natürliche 1-Alkyl-glycerinäther optisch aktiv sind; Baer und Fischer¹² konnten diese Verbindungen der *D*-Reihe zuordnen. Ein aus *Halobacterium cutirubrum* isolierter 1.2-Dialkyl-glycerinäther¹⁰ wurde als *L*-(+)-enantiomorph erkannt.

Die erste Synthese optisch aktiver 1-Alkyl-glycerinäther wurde von Baer und Fischer¹² angegeben, während Kates und Mitarbeiter die Darstellung von 1.2-Dialkyl-glycerinäthern, die jeweils gleiche, gesättigte Alkylreste enthielten, beschrieben^{18,19}. Dialkyl-glycerinäther der *L*-Konfiguration wurden bisher aus *D*-1-Trityl-glycerin dargestellt¹⁸, das in etwas umständlicher Weise aus *D*-(+)-Isopropyliden-glycerin, über *p*-Nitrobenzoyl-*D*-isopropyliden-glycerin, *L*-*p*-Nitrobenzoyl-glycerin und *L*-*p*-Nitrobenzoyl-trityl-glycerin erhalten werden kann²⁰. Die im folgenden beschriebene Synthese verschiedener optisch aktiver Alkoxylipide führt, ausgehend vom leicht zugänglichen *D*-(+)-Isopropyliden-glycerin, über *L*-1-Alkyl-glycerinäther direkt zu den natürlich vorkommenden *L*-1.2-Dialkyl-glycerinäthern mit gleichen oder verschiedenen aliphatischen Ketten. Die Verwendung von Alkyl-methansulfonaten^{21,22} anstelle von Bromiden ermöglicht die Synthese von gesättigten wie ungesättigten Glycerinäthern in guter Ausbeute.

D-(+)-Isopropyliden-glycerin, nach Baer²³ aus *D*-Mannit hergestellt, wird in Xylol in Gegenwart von Kaliumhydroxid mit Eicosyl-methansulfonat unter azeotroper Wasserabtrennung alkyliert. Hydrolyse des Acetonketals I liefert *L*-1-Eicosyl-glycerinäther (II). Dessen Umsetzung mit Triphenylchlormethan in Pyridin führt zur Blockierung der primären Hydroxygruppe. Weitere Alkylierung zu *L*-1.2-Dieicosyloxy-3-trityloxypropan (IV) und anschließende saure Hydrolyse ergibt *L*-1.2-Dieicosyl-glycerinäther (V). Durch Acylierung²⁴ der Glycerinäther II und V mit überschüssigem Eicosanoylchlorid werden die *O*-Alkyl-glyceride VI und VII dargestellt.

¹⁵ J. R. Gilbertson u. M. L. Karnovsky, J. biol. Chemistry, **238**, 893 [1963].

¹⁶ H. H. O. Schmid, W. J. Baumann u. H. K. Mangold, Biochim. biophysica Acta [Amsterdam], im Druck.

¹⁷ W. H. Davies, I. M. Heilbron u. W. E. Jones, J. chem. Soc. [London] **165** [1933].

¹⁸ M. Kates, B. Palameta u. L. S. Yengoyan, Biochemistry **4**, 1595 [1965].

¹⁹ M. Kates, T. H. Chan u. N. Z. Stanacev, Biochemistry **2**, 394 [1963]; E. Baer u. N. Z. Stanacev, J. biol. Chemistry **240**, 44 [1965].

²⁰ E. Baer u. O. H. L. Fischer, J. Amer. chem. Soc. **67**, 944 [1945].

²¹ W. J. Baumann u. H. K. Mangold, J. org. Chemistry **29**, 3055 [1964].

²² W. J. Baumann u. H. K. Mangold, J. org. Chemistry **31**, 498 [1966].

²³ E. Baer in F. G. Ball Biochemical Preparations, Bd. 2, S. 31, John Wiley & Sons, Inc., New York, N. Y., 1952.

²⁴ W. J. Baumann u. H. K. Mangold, Biochim. biophysica Acta [Amsterdam] **116**, 570 [1966].

Physikalische Daten

Nr.	Alkoxylipid	Schmp. °C	KLT °C ^a		R_F^b	$[\alpha]_D^{25,c}$	Wellenzahlen ν [cm ⁻¹] der wichtig- sten Infrarotbanden ^d
			N	A			
I	L-2.2-Dimethyl-4-eicosyloxy-methyl-1.3-dioxolan	37—38	95	88	0,71	+ 8,3 $c=2,6$	1388 (s), 1376 (s) C-(CH ₂) ₂ ; 1260 (s); 1245 (s); 1220 (s); 1160 (m); 1125 (s) C-O Äther; 1082 (s); 1052 (s), 1035 (s) C-O Dioxolan; 848 (s); 726 (m).
II	L-3-Eicosyloxy-propandiol-(1.2)	75—76	93	72,5	0,02	— 2,5 $c=1,6$	3320 (s) ν O-H (Film); 1335 (m); 1250 (m); 1124 (s) C-O Äther; 1089 (m), 1064 (s) C-OH; 936 (m).
III	L-1-Eicosyloxy-3-triphenyl-methoxy-propanol-(2)	60—62	91	86,5	0,31	— 3,3 $c=2,4$	3480 (m) ν O-H (Film); 1329 (m); 1265 (m); 1210 (m); 1125—1075 breite Bande; 1120 (sh) (Film) C-O Äther; 1099 (s) (Film); 1087 (sh) (Film); 940 (m); 855 (m). ^e
IV	L-1.2-Dieicosyloxy-3-triphenyl-methoxy-propan	48—49	— ^f	— ^f	0,98	— 5,4 $c=1,8$	1227 (m); 1125 (s) C-O Äther; 1094 (s); 1083 (s); 747 (m). ^e
V	L-2.3-Dieicosyloxy-propanol-(1)	63—63,5	159	164	0,25	+ 7,4 $c=2,6$	3405 (m) ν O-H (Film); 1150—1025 breite Bande; 1120 (s) C-O Äther (in CS ₂); 1046 (s) C-OH (in CS ₂).
VI	L-3-Eicosyloxy-1.2-di-O-eicosanoyl-propan-diol	65—66,5	179,5	203,5	0,93	+ 4,0 $c=2,6$	1745 (s) ν C = O; 1267 (s), 1251 (m), 1234 (m); 1215 (m); 1196 (m), 1175 (s), 1106 (s) C-O Ester; ~ 1125 (sh) C-O Äther; 1022 (m); 800 (m).
VII	L-2.3-Dieicosyloxy-1-O-eicosanoyl-propanol	59—60	192,5	222	0,96	+ 3,5 $c=3,4$	1743 (s) ν C = O; 1268 (s), 1253 (m), 1235 (w); 1216 (w); 1198 (w), 1180 (s), ~ 1106 (sh) C-O Ester; 1125 (s) C-O Äther; 1026 (w); 803 (w).

Die physikalischen Eigenschaften, einschließlich der spezifischen Drehwerte und spektroskopischen Daten dieser Verbindungen sind in der Tabelle zusammengefaßt. Keine dieser Substanzen, mit Ausnahme von racemischen II²¹, ist in der Literatur erwähnt.

Während gemischtsäurige Triglyceride aus optisch aktiven Mono- und Diglyceriden keine nachweisbare Aktivität besitzen²⁵, zeigen *O*-Alkyl-glyceride, selbst solche mit gleichen Alkylresten, deutlich meßbare Drehwerte. Für L-3-Eicosyloxy-1.2-di-*O*-eicosanoyl-propandiol finden wir $[\alpha]_D^{25} = +4,0$ ($c = 2,6$ in Chloroform). Dies ist in guter numerischer Übereinstimmung mit $[\alpha]_D^{25} = -3,7$ ($c = 2,7$) für die aus einem Haifischleberöl (*Squalus acanthias*) isolierten D-*O*-Alkyl-diglyceride, zumal für ähnliche Lipide eine gewisse Konzentrationsabhängigkeit der Drehwerte festgestellt worden ist²⁶. D-1-Alkyl-glycerinäther, die aus dem natürlichen *O*-Alkyl-diglycerid durch Reduktion mit Lithiumaluminiumhydrid erhalten werden, zeigen einen Drehwert von $+3,4$ ($c = 2,2$), der, absolut gesehen, dem von II sehr ähnlich ist.

Das synthetische L-Di-*O*-alkyl-glycerid VII ist rechtsdrehend. Natürliche Vertreter dieser Verbindungsklasse sind nicht bekannt.

Aus dem Leberöl von *Hydrolagus coliei* isolierte *O*-Alken-(1)-yl-diglyceride („neutrale Plasmalogene“) sind im Gegensatz zu den vergleichbaren *O*-Alkyl-diglyceriden aus *Squalus acanthias* schwach rechtsdrehend; $[\alpha]_D^{25} = +2,0$ ($c = 1,9$). Katalytische Hydrierung dieser Verbindungen ergibt ein Produkt, das auf Grund des IR-Spektrums und R_F -Werts als *O*-Alkyl-diglycerid identifiziert werden kann¹⁶. Auch die spezifische Drehung von $[\alpha]_D^{25} = -2,8$ ($c = 1,8$) stimmt in Größe und Vorzeichen gut mit dem Wert für natürliche *O*-Alkyl-diglyceride überein. Somit können die *O*-Alken-(1)-yl-diglyceride aus *Hydrolagus coliei* wie alle bisher in der Natur gefundenen 1-Alkyl-glycerinäther und *O*-Alkyl-diglyceride zur D-Reihe gerechnet werden. Dies ist ein Hinweis, daß zwischen „neutralen Plasmalogenen“ und *O*-Alkyl-diglyceriden über die rein strukturelle Ähnlichkeit hinaus auch ein biogenetischer Zusammenhang besteht.

Diese Arbeit wurde vom U. S. Public Health Service (Research Grant GM 05817) unterstützt.

²⁵ E. Baer u. H. O. L. Fischer, J. biol. Chemistry **128**, 475 [1939].

²⁶ Y. Toyama u. T. Ishikawa, J. chem. Soc. Japan [Nippon Kwagaku Kwaishi] **59**, 1367 [1938]; E. Baer u. V. Mahadevan, J. Amer. chem. Soc. **81**, 2495 [1959].

Fußnoten zur Tabelle:

^a Kritische Lösungstemperatur mit Nitromethan (N) und Acetonitril (A).

^b R_F -Werte an Kieselgel-G-Adsorptionsschichten (0,25 mm); Fließmittel: Hexan/Diäthyläther 8:2.

^c In Chloroformlösung; $c[g/100\text{ ml}]$; $d = 2\text{ dm}$.

^d Falls nicht anders angegeben, wurden die Spektren an KBr-Preßlingen aufgenommen. Die Abkürzungen bedeuten: s = stark, m = mittel, w = schwach, sh = Schulter. Folgende Banden treten in den Spektren der Verbindungen I—VII gemeinsam auf: 2930 (s), 2860 (s)^v C-H; 1478 (s), 1435 (w), 1387 (m) δ C-H; 720 (s) Pendelschwingungen der aliphatischen Ketten.

^e Banden der Trityloxy-Gruppe: 3060 (m), 3030 (m), 1975 (w), 1822 (w), 1605 (m), 1501 (m), 1457 (s), 1186 (m), 1036 (m), 1005 (w), 901 (m), 776 (m), 762 (s), 703 (s).

^f KLT liegt oberhalb des Meßbereiches.

Beschreibung der Versuche

Schmelzpunkte und kritische Lösungstemperaturen (KLT)²⁷ wurden auf einem Kofler-Heiztisch unter dem Mikroskop bestimmt. Die angegebenen Werte sind korrigiert. Infrarotspektren wurden mit einem Perkin-Elmer Spektralphotometer, Modell 21, aufgenommen. Elementaranalysen führte das Mikroanalytische Laboratorium I. Beetz, 8640 Kronach, durch.

Die Reinheit der Zwischen- und Endprodukte wurde dünnschichtchromatographisch geprüft²⁸. Als Adsorptionsmittel wurde Kieselgel G verwendet und als Fließmittel Gemische von Hexan und Diäthyläther (9:1 bis 5:5, je nach Polarität der Verbindung). Die Fraktionen wurden durch Besprühen mit Chromschwefelsäure und anschließendes Erhitzen der Platten auf 180° sichtbar gemacht.

Synthesen

L-2,2-Dimethyl-4-eicosyloxymethyl-1,3-dioxolan (I): Ein Gemisch von 1,32 g (10 mMol) D-Isopropyliden-glycerin (2,2-Dimethyl-4-hydroxymethyl-1,3-dioxolan)²³, 100 ml Xylol und 2 g gepulvertem Kaliumhydroxid wird 2–3 Stdn. magnetisch gerührt und unter Rückfluß zum Sieden erhitzt, wobei Wasser als Azeotrop abgetrennt wird. Eine Lösung von 2,45 g (6,5 mMol) Eicosylmethansulfonat²¹ in 25 ml Xylol wird zugetropft und die Reaktion noch weitere 4 Stdn. fortgeführt. Der größere Teil des Lösungsmittels wird abdestilliert und der Rückstand nach Erkalten mit etwa 50 ml Wasser versetzt. Zweimalige Extraktion mit Äther, Waschen der organischen Phase mit Wasser, Trocknen über wasserfreiem K₂CO₃ und Verdampfen des Lösungsmittels im Vak. ergibt ein Produkt, das nach Umkristallisieren aus n-Heptan 2,2 g (82% d. Th.) farblose Kristalle liefert. Schmp. 37–38°.

C₂₆H₅₂O₃ (412,7) Ber. C 75,67 H 12,70 O 11,63

Gef. C 75,94 H 12,59 O 11,19

Auf diese Isolierung und Reinigung kann verzichtet werden; die Hydrolyse des Rohprodukts führt mit sehr guter Ausbeute direkt zu II.

L-3-Eicosyloxy-propandiol-(1,2) (II): 2,2 g (5,3 mMol) L-2,2-Dimethyl-4-eicosyloxymethyl-1,3-dioxolan (I) werden in einer Lösung von 10 ml konz. Salzsäure in 100 ml Methanol 2–3 Stdn. unter Rückfluß zum Sieden erhitzt. Nach Entfernen des Lösungsmittels im Vak. fügt man 50 ml Wasser zu und extrahiert zweimal mit Äther. Die äther. Phase wird mit Wasser gewaschen und über wasserfreiem Na₂SO₄ getrocknet. Das Lösungsmittel wird im Vak. abdestilliert. Umkristallisieren des Rückstands aus n-Heptan ergibt 1,85 g (93% d. Th.) reinen Glycerinäther, Schmp. 75–76°.

C₂₃H₄₈O₃ (372,6) Ber. C 74,14 H 12,98 O 12,88

Gef. C 74,10 H 12,98 O 12,67

L-1-Eicosyloxy-3-triphenylmethoxy-propanol-(2) (III): 1,2 g (3,2 mMol) L-3-Eicosyloxy-propandiol-(1,2) (II) und 1,1 g (3,9 mMol) Triphenylchlormethan werden in 20 ml absol. Pyridin durch 12stdg. Erhitzen auf 100° zur Reaktion gebracht. Dann wird unter Eiskühlung mit 50 ml Wasser versetzt und zweimal ausgeäthert. Waschen der äther. Phase mit Wasser, 0,5N H₂SO₄, Wasser und lproz. K₂CO₃-Lösung ergibt nach Trocknen über wasserfreiem K₂CO₃ und Verdampfen des Lösungsmittels im Vak. ein Produkt, das in wenigen ml Petroläther aufgenommen wird. Nach längerem Stehenlassen bei Raumtemperatur wird wenig unveränderter Glycerinäther abfiltriert. Verdampfen des Lösungsmittels im Vak. und Umkristallisieren des Rückstands aus wenigen ml Äthylacetat bei –30° ergibt 1,55 g (78% d. Th.) schwach beige Kristalle; Schmp. 60–62° (nach Sintern).

²⁷ R. W. Fischer u. H. H. O. Schmid in F. J. Welcher Standard Methods of Chemical Analysis, Bd. 3, S. 669, van Nostrand & Co., Princeton, N. J., 1966.

²⁸ H. K. Mangold in E. Stahl Dünnschichtchromatographie, Ein Laboratoriumshandbuch, S. 141, Springer Verlag, Heidelberg 1962.

$$\text{C}_{42}\text{H}_{82}\text{O}_3 \text{ (615,0) Ber. C 82,03 H 10,16 O 7,81}$$

$$\text{Gef. C 81,87 H 10,47 O 7,50}$$

L-1.2-Dieicosyloxy-3-triphenylmethoxy-propan (IV): 1,85 g (3 mMol) L-1-Eicosyloxy-3-triphenylmethoxy-propanol-(2) (III) werden wie für I beschrieben mit 1,25 g (3,3 mMol) Eicosylmethansulfonat alkyliert. Rohausbeute: 2,4 g (89% d. Th.).

Ein Aliquot wurde durch präparative Dünnschichtchromatographie auf 0,5 mm dicken Adsorptionsschichten (Hexan/Äther 95:5) gereinigt und aus Aceton umkristallisiert. Schmp. 48—49°.

$$\text{C}_{62}\text{H}_{102}\text{O}_3 \text{ (895,5) Ber. C 83,16 H 11,48 O 5,36}$$

$$\text{Gef. C 83,05 H 11,66 O 5,27}$$

L-2.3-Dieicosyloxy-propanol-(1) (V): 1,9 g rohes L-1.2-Dieicosyloxy-3-triphenylmethoxy-propan (IV) werden in 80 ml 95proz. Methanol unter Rühren und Einleiten von Chlorwasserstoff 5—6 Stdn. unter Rückfluß zum Sieden erhitzt. Das Lösungsmittel wird abdestilliert und der Rückstand nach Zufügen von Wasser wie für II beschrieben extrahiert. Umkristallisieren aus Äthylacetat, dann aus n-Heptan ergibt 1,1 g kristallines Produkt (70% d. Th., bezogen auf III). Schmp. 63—63,5°.

$$\text{C}_{43}\text{H}_{88}\text{O}_3 \text{ (653,2) Ber. C 79,07 H 13,58 O 7,35}$$

$$\text{Gef. C 79,18 H 13,39 O 7,45}$$

L-3-Eicosyloxy-1.2-di-O-eicosanoyl-propan diol (VI): 150 mg (0,4 mMol) L-3-Eicosyloxy-propan diol-(1.2) (II) in 30 ml trockenem Benzol und 2 ml Pyridin werden bei Raumtemperatur langsam mit 10 ml einer Lösung von 330 mg (1 mMol) Eicosanoylchlorid in Benzol versetzt. Nach 3stdg. Rühren wird weitere 5 Stdn. unter Rückfluß zum Sieden erhitzt. Dann fügt man zum erkalteten Reaktionsgemisch 50 ml Wasser, extrahiert mit 100 ml Äther, wäscht die organische Phase mit Wasser, 0,5N H_2SO_4 , Wasser, 1proz. K_2CO_3 -Lösung, Wasser und trocknet über wasserfreiem Na_2SO_4 . Abdestillieren des Lösungsmittels und mehrmaliges Umkristallisieren aus Aceton ergibt 260 mg VI (67% d. Th.); Schmp. 65—66,5°.

$$\text{C}_{63}\text{H}_{124}\text{O}_5 \text{ (961,7) Ber. C 78,68 H 13,00 O 8,32}$$

$$\text{Gef. C 78,60 H 13,02 O 8,11}$$

L-2.3-Dieicosyloxy-1-O-eicosanoyl-propanol (VII) erhält man aus 200 mg (0,3 mMol) L-2.3-Dieicosyloxy-propanol-(1) (V) durch Reaktion mit 125 mg (0,38 mMol) Eicosanoylchlorid wie für VI beschrieben. Ausbeute: 210 mg (72% d. Th.); Schmp. 59—60°.

$$\text{C}_{63}\text{H}_{126}\text{O}_4 \text{ (947,7) Ber. C 79,85 H 13,40 O 6,75}$$

$$\text{Gef. C 80,52 H 13,27 O 6,19}$$

O-Alkyl-glyceride aus Haifischleberölen

Die O-Alkyl-diglyceride aus *Squalus acanthias* und O-Alken-(1)-yl-diglyceride aus *Hydrolagus collieri* wurden dünnschicht-chromatographisch in Mengen von etwa 0,5 g isoliert.

O-Alkyl-diglyceride aus *Squalus acanthias*: Das Leberöl wurde an Kieselgel-G-Schichten (1 mm, 20 × 20 cm) in Mengen von 0,3 g pro Platte chromatographiert. Als Fließmittel wurde Hexan/Äther (9:1) verwendet. Die Fraktionen waren als helle Streifen erkennbar; sie wurden abgeschabt und mit absol. Äther extrahiert. Nach einer zweiten Fraktionierung waren die O-Alkyl-diglyceride dünnschichtchromatographisch einheitlich und zeigten denselben R_F -Wert wie das synthet. Produkt VI.

Das IR-Spektrum (in CS₂) zeigte die gleichen Absorptionsbanden wie VI. Im Spektrum der natürlichen *O*-Alkyl-diglyceride waren außerdem folgende für *cis*-Doppelbindungen charakteristische Banden zu erkennen:

3010 cm⁻¹ (m) ν *cis*-C-H; 1655 cm⁻¹ (w) ν C=C; 695 cm⁻¹ (sh) γ *cis*-C-H.

Die spezif. Drehung der natürlichen *O*-Alkyl-diglyceride betrug $[\alpha]_D^{25} = -3,7$ ($c = 2,7$ in Chloroform). Die aus dieser Fraktion durch Reduktion mit LiAlH₄ erhaltenen D-1-Alkyl-glycerinäther zeigten nach dünnschichtchromatographischer Reinigung $[\alpha]_D^{25} = +3,4$ ($c = 2,2$ in Chloroform).

„Neutrale Plasmalogene“ aus *Hydrolagus colliei*: Die chromatographische Isolierung und Reinigung, sowie die Identifizierung der Alken-(1)-yl-diglyceride aus Haifischleberöl wurde beschrieben¹⁶.

$[\alpha]_D^{25} = +2,0$ ($c = 1,9$ in Chloroform).

Hydrierung: 50 mg *O*-Alken-(1)-yl-diglyceride wurden unter Schütteln in 30 ml Hexan bei Raumtemperatur und 2,5 kg/cm² Wasserstoffdruck 10 Stdn. hydriert. Als Katalysator diente Platindioxyd. $[\alpha]_D^{25} = -2,8$ ($c = 1,8$ in Chloroform).

Zusammenfassung

Ausgehend von D-(+)-Isopropyliden-glycerin werden unter Verwendung von Methansulfonat als Alkylierungsmittel L-1-Alkyl- und L-1.2-Dialkyl-glycerinäther in guten Ausbeuten synthetisiert. Die physikalischen Eigenschaften dieser Verbindungen, sowie ihrer optisch aktiven Acylderivate werden beschrieben.

Aus Haifischleberölen chromatographisch isolierte *O*-Alkyl-diglyceride und *O*-Alken-(1)-yl-diglyceride („neutrale Plasmalogene“) zeigen ein den synthetischen Produkten vergleichbares optisches Verhalten. Die Zugehörigkeit der *O*-Alken-(1)-yl-diglyceride aus *Hydrolagus colliei* zur D-Reihe wird bewiesen.

Summary

L-1-Alkyl and L-1.2-dialkyl glyceryl ethers are synthesized in high yields from D-(+)-isopropylidene-glycerol using methanesulfonates as alkylating agents. These compounds and their acyl derivatives are characterized by their physical properties.

O-Alkyldiglycerides and *O*-alken-(1)-yl-diglycerides („neutral plasmalogens“), which were isolated from shark liver oils, show an optical behavior similar to that of the products synthesized. *O*-Alken-(1)-yl-diglycerides from *Hydrolagus colliei* are shown to occur in the D-configuration.

Prof. Dr. H. K. Mangold, University of Minnesota, The Hormel Institute, Austin, Minnesota, USA.