

[12] 发明专利说明书

[21] ZL 专利号 90106805.5

[51]Int.Cl⁶

C07H 11/04

[45]授权公告日 1995 年 8 月 2 日

[24]颁证日 95.5.18

[21]申请号 90106805.5

[22]申请日 90.6.26

[30]优先权

[32]89.12.11[33]JP[31]321153/89

[32]90.2.20 [33]JP[31]37339/90

[73]专利权人 三共株式会社

地址 日本东京都

[72]发明人 汐崎正生 石田登 荒井雅己

平冈哲夫 小林知雄 赤松稯

A61K 31/70

西岛正弘

[74]专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司

代理人 杨九昌

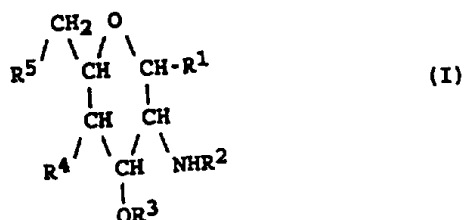
说明书页数:

附图页数:

[54]发明名称 具有免疫活性和抗肿瘤活性的类脂A类似物的制备方法

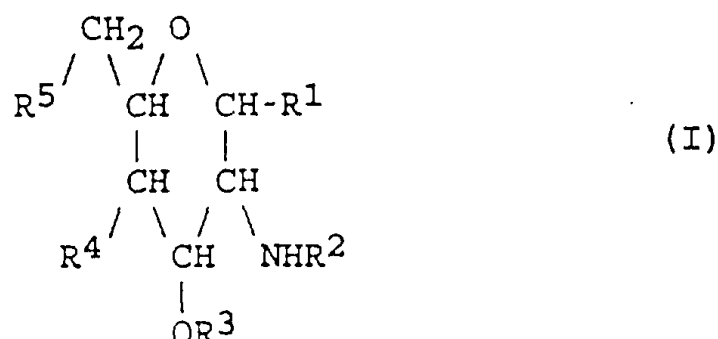
[57]摘要

式(I)化合物的制备方法,该方法包括通过用一个缺少磷酸基的相应化合物的磷酸化反应来制备本发明的化合物。本发明的化合物具有象类脂A的活性,并可用于对患有由于免疫系统缺陷或肿瘤引起的疾病或失调的动物的治疗、预防、诊断及缓解其病情。



式中 R¹、R²、R³、R⁴ 和 R⁵ 的定义如说明书中所述。

1. 一种制备式 (I) 化合物及其盐或酯的方法:



其中:

R^1 代表一个羟基, 一个氟原子, 或一个式- $\text{OP}(\text{O})(\text{OH})_2$ 基团;

R^2 代表一个未被取代的十四酰基, 或在其2- 位上被一个或二个氟原子取代的和/ 或在其3- 位上被羟基或十四酰氧基取代的十四酰基;

R^3 代表未被取代的十四酰基或在其2- 位上被氟原子取代的和/ 或在其3- 位上被羟基或十四酰基或2,2- 二氟十四酰基取代的十四酰基;

R^4 代表一个羟基、或一个式- $\text{OP}(\text{O})(\text{OH})_2$ 基团, 在 R^1 和 R^4 中至少一个代表一个式- $\text{OP}(\text{O})(\text{OH})_2$ 基团;

R^5 代表一个羟基、或一个氟原子;

其条件是, 除了 R^1 和 R^5 中至少一个代表一个氟原子之外, 必须是下列定义之一;

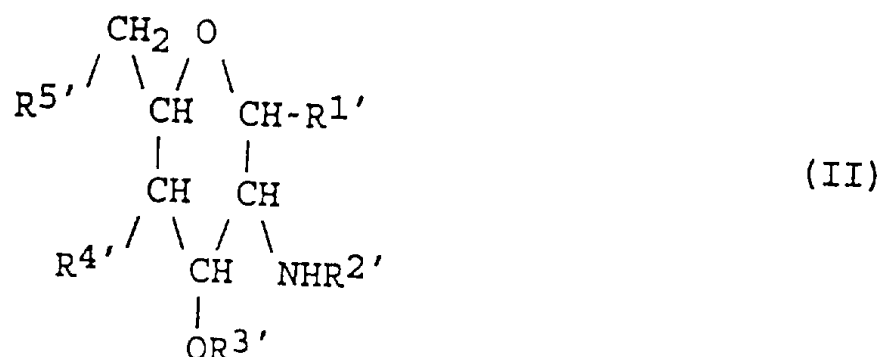
R^2 和 R^3 中的至少一个代表(i)被至少一个氟原子取代的十四酰基以及(ii)被至少一个氟原子、一个羟基或一个十四酰氧基取代的十四酰基;

R^2 和 R^3 中的至少一个代表十四酰基, 该基团是被至少一个氟原子

取代的十四酰氧基取代;

该方法包括

(a) 将式(II)化合物



其中:

$\text{R}^{1'}$ 和 $\text{R}^{4'}$ 之一代表一个羟基并且就 $\text{R}^{1'}$ 来说另一个代表一个受保护的羟基或一个氟原子, 或就 $\text{R}^{4'}$ 来说, 另一个代表式 $-\text{OP}(=\text{O})(\text{OH})_2$ 基团或一个受保护的羟基;

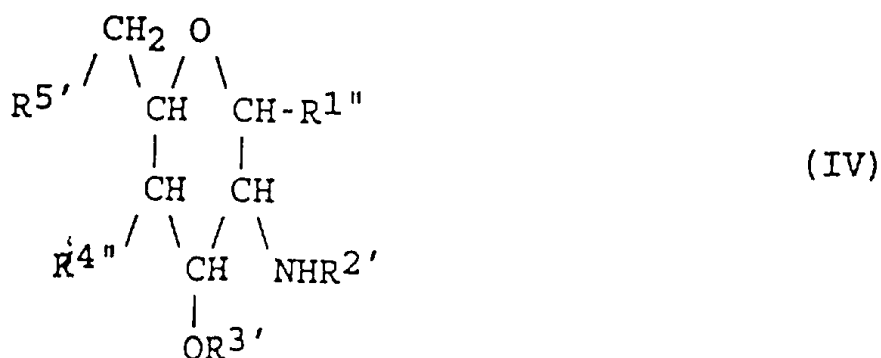
$\text{R}^{2'}$ 和 $\text{R}^{3'}$ 分别独立地选自上述定义的 R^2 和 R^3 所代表的基团, 在 R^2 和 R^3 所代表的基团中任何活性基团都是受保护的, 也代表受保护的羟基和氨基;

$\text{R}^{5'}$ 代表一个受保护的羟基或一个氟原子;
和式(III)化合物反应



其中 R^{10} 所代表的基团相同或不同并且分别代表一个磷酸保护基团, 和 X 代表一个卤素原子,

得到式(IV)化合物:



其中: $\text{R}^{1''}$ 和 $\text{R}^{4''}$ 中的之一或两者代表一个式

- $\text{OP}(=\text{O})(\text{OR}^{10})_2$, 其中 R^{10} 如上述定义, 并且在此仅有一个代表所说的基团, 另一个就 $\text{R}^{1''}$ 来说, 是受保护的羟基或一个氟原子, 或就 $\text{R}^{4''}$ 来说, 是一个受保护的羟基; $\text{R}^{2'}$, $\text{R}^{3'}$ 和 $\text{R}^{5'}$ 如上述定义; 然后当需要时, 除去存在的保护基, 并任意选择地酯化或盐化该产品。

2. 根据权利要求1的方法, 选择适当的试剂和反应条件以制备式(I)化合物或其盐或酯, 其中: R^1 和 R^4 之一代表一个羟基, 或式 - $\text{OP}(=\text{O})(\text{OH})_2$ 基团, 而另一个代表式

- $\text{OP}(=\text{O})(\text{OH})_2$ 基团; 以及

R^5 代表一个羟基。

3. 根据权利要求1的方法, 选择适当的试剂和反应条件以制备式(I)化合物或其盐或酯, 其中:

R^1 和 R^5 之一代表一个羟基, 另一个代表一个氟原子;

R^4 代表一个式 - $\text{OP}(=\text{O})(\text{OH})_2$ 基团。

4. 根据权利要求3的方法, 选择适当试剂和反应条件以制备式(I)化合物或其盐或酯, 其中 R^1 代表一个羟基。

5. 根据权利要求3的方法, 选择适当的试剂和反应条件以制备式

(I) 化合物或其盐或其酯, 其中:

R^5 代表一个氟原子。

6. 根据权利要求3的方法, 选择适当试剂和反应条件以制备式

(I) 化合物或其盐或其酯, 其中:

R^1 代表一个羟基;

R^4 代表式 $OP(O)(OH)_2$ 基团; 和

R^5 代表一个氟原子。

7. 根据上述权利要求中的任何一种方法, 选择适当试剂和反应条件以制备式(I) 化合物或其盐或其酯, 其中吡喃葡萄糖部分是D构型。

8. 根据权利要求1的方法, 选择适当试剂和反应条件以制备:

2- 脱氧- 2- (2'- 氟- 3'- 羟基十四酰基氨基)
- 3- 0- [(3"- (十四酰基氧) 十四酰基) 吡喃葡萄糖基- 4- 磷酸酯;

2- 脱氧- 2- (3'- 羟基十四酰基氨基- 3- 0- [3"- (2, 2- 二氟十四酰基氧) 十四酰基] 吡喃葡萄糖基- 4- 磷酸酯;

2- 脱氧- 2- (3'- 羟基十四酰基氨基) - 3- 0- [2", 2"- 二氟- 3"- (十四酰基氧) 十四酰基] 吡喃葡萄糖基- 4- 磷酸酯;

2- 脱氧- 2- (2', 2'- 二氟- 3'- 羟基十四酰基氨基)
- 3- 0- (3- 十四酰基氧十四酰基) 吡喃葡萄糖基- 4- 磷酸酯;

2- 脱氧- 2- (2', 2'- 二氟- 3'- 羟基十四酰基氨基)
- 3- 0- (3- 十二酰基氧十四酰基) 吡喃葡萄糖基- 4- 磷酸酯;

2- 脱氧- 2- (2', 2'- 二氟- 3'- 羟基十四酰基氨基)
- 3- 0- (2", 2"- 二氟- 3"- 十四酰基氧十四酰基] 吡喃葡萄糖基- 4- 磷酸酯;

2- 脱氧- 2- (2', 2'- 二氟- 3'- 羟基十四酰基氨基)
- 3- 0- (2", 2"- 二氟- 3"- 十二酰基氧十四酰基) 吡喃葡萄糖

基- 4- 磷酸酯;

2, 6- 二脱氧- 6- 氟- 2- (3'- 羟基十四酰基氨基)
- 3- O- (3"- 十四酰基氧十四酰基)吡喃葡萄糖基- 4- 磷酸酯;

2, 6- 二脱氧- 6- 氟- 2- (3'- 羟基十四酰基氨基)
- 3- O- (2", 2"- 二氟- 3"- 十四酰基氧十四酰基) 吡喃葡萄糖
基- 4- 磷酸酯;

2, 6- 二脱氧- 6- 氟- 2- (2', 2'- 二氟- 3'- 羟基十四酰基氨基)
- 3- O- (3"- 十四酰基氧十四酰基)吡喃葡萄糖基- 4- 磷酸酯;

或它们的药物上可接受的盐。

9. 根据权利要求1的方法, 选择适当试剂和反应条件以制备:

2- 脱氧- 2- [(3'R) - 3'- 羟基十四酰基氨基- 3- O- [(3'R)
- 3"- (2, 2- 二氟十四酰基氧)十四酰基]- D- 吡喃葡萄糖基- 4- 磷
酸酯;

2- 脱氧- 2- [(R) - 2', 2'- 二氟- 3'- 羟基十四酰基氨基]
- 3- O- [(R)- 3- 十四酰基氧十四酰基]- D- 吡喃葡萄糖基- 4- 磷
酸酯;

2- 脱氧- 2- [(S) - 2', 2'- 二氟- 3'- 羟基十四酰基氨基]
- 3- O- [(R)- 3- 十四酰基氧十四酰基]- D- 吡喃葡萄糖基- 4- 磷
酸酯;

2, 6- 二脱氧- 6- 氟- 2- [(R) - 3'- 羟基十四酰基氨基]
- 3- O- [(R) - 3"- 十四酰基氧十四酰基] - D- 吡喃葡萄糖基- 4-
磷酸酯;

或它们的药物上可接受的盐。

说明书

具有免疫活性和抗肿瘤活性的类脂A类似物的制备方法

本发明涉及一系列新的单糖化合物，它们是已知类脂A的类似物，已经发现它们具有免疫活性和抗肿瘤活性。本发明还涉及制备这些新型化合物的方法以及对患有免疫力缺乏症和失调症病人进行治疗、预防、诊断、缓解其病情和抑制肿瘤生长的方法和组合物。

从肠菌类，如大肠杆菌，得到的克兰氏阴性细菌的细胞壁的最外层含有有毒成分(内毒素)，该有毒成分不是从该细菌中分泌出来的。除其内毒活外这种内毒素显示出多种生物活性，例如它是一种辅助免疫剂，激活巨噬细胞，诱发有丝分裂，引起热解以及可能引起肿瘤坏死；它还可以提高抗体的产生和诱发TNF(肿瘤坏死因子)的生长，二者都在动物，包括人类的免疫系统中起着重要作用。因此，它作为可能的药物前体是非常有益的，这些药物在对人或其它动物免疫系统缺陷引起的疾病和失调的治疗、预防缓解或诊断方面可能是有价值的。

以前已经发现内毒素含有一种脂多糖，并且这种内毒素的活性中心位于现已知为“类脂A”的部分中。还发现单糖—“类脂X”和“类脂Y”，它们是类脂A生物合成的前体，可以从一个大肠杆菌的突变体中分离，而且它们显示出与类脂A相似的活性，尽管很弱。

于是，类脂A单糖、类脂X、类脂Y和类脂A的非还原性糖部分的多种衍生物已被合成，而且它们的活性已被测定[参见，Imoto *et al.*, *Tetrahedron Lett.*, 26, 1545(1985)或Kiso *et al.*,

Carbohydrate Research, 162, 127(1987)]。

然而，由于这些衍生物本身是细菌的内毒素，因此，它们作为药物使用仍可能引起问题，包括致命毒素的诱发，放热活性，白血球减少和自力免疫疾病。因此，有必要对这类化合物，在尽量保持其需要的活性同时，减少其天然的化合物的毒性问题。

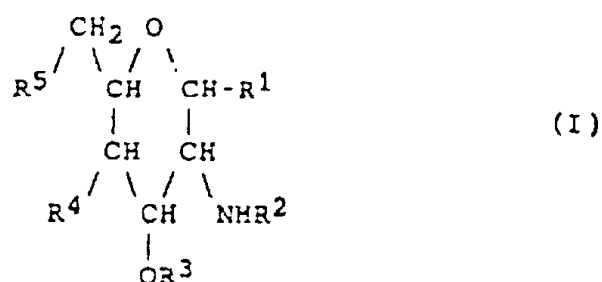
人们几次试图制成能满足这些要求的化合物，例如具有免疫激发活性的类脂X在国际专利84/04526中已经公开，许多糖衍生物在英国专利2,211,503中也已公开，并且据说可作为抗微生物抗病性能的抑扬调节剂，增强免疫反应，防止内毒素休克及治疗恶性肿瘤和炎症。而目前所知的化合的，活性最大的公认为是GLA-60，它已经公开，例如，在J. Carbohydrate Chem, 6(4), 625-638(1987)和Carbohydrate Research, 162, 127-140(1987)。

现在我们已经发现一系列糖衍生物，它们是类脂A单糖类似物，并且它们具有以上讨论过的那种类型的活性，它们最坏也可以和GLA-60比美，在某些情况下，它们比GLA-60更好，因此，它们可能是目前所知这类化合物中活性最高的化合物。本发明化合物由于在分子中1个或多个特定位置上存在至少一个卤素原子，最好是氟而区别于现有技术中的化合物。

因此本发明目的是提供一系列具有类脂A类型活性的新型化合物。

本发明进一步的目的是提供一种方法和组合物，该方法和组合物是用于对患有由肿瘤或免疫系统缺陷引起的疾病和失调的病人进行治疗、预防、诊断和缓解以及本发明的化合物的应用。

根据本发明，可以通过提供的式(I)新的化合物实现这些目的。



其中:

R^1 代表一个羟基, 一个下面将要定义的受保护的羟基, 一个氟原子, 或一个式 $-\text{OP}(\text{O})(\text{OH})_2$ 基团; R^2 和 R^3 分别选自由有6—20个碳原子的脂肪羧酸酰基组成的一组基团, 所说酰基是未被取代的或由至少一个选自取代基(a)(定义如下)中的基团所取代的;

R^4 代表一个羟基, 如下述定义的一个受保护的羟基, 或一个式 $-\text{OP}(\text{O})(\text{OH})_2$ 基团, 在此至少 R^1 和 R^4 之一代表一个式 $-\text{OP}(\text{O})(\text{OH})_2$ 基团; R^5 代表一个羟基, 如下述定义的一个受保护的羟基, 或一个氟原子;

除其中至少 R^1 和 R^5 之一代表一个氟原子的情况外, 其它条件是至少 R^2 和 R^3 之一代表一个含有6—20个碳原子的取代的脂肪羧酸酰基并且具有(i)至少一个卤素取代基和(ii)至少一个选自卤素原子, 羟基和含有6—20个碳原子的脂肪羧酸酰氧基的取代基, 或至少 R^2 和 R^3 之一代表一个含有6—20个碳原子的取代的脂肪酰基, 并且它是被至少一个含有6—20个碳原子的卤素取代的脂肪羧酸酰氧基取代的;

所说的受保护的羟基选自以下基团: 含有1—20个碳原子的脂肪羧酸酰氧基; 含有2—6个碳原子的卤化的羧酸酰氧基; 烷氧基取代的羧酸酰氧基, 其中烷氧基部分含有1—6个碳原子, 并且酰基部分含有2—6个碳原子; 碳环芳香的羧酸酰氧基, 其中芳香部分含有6—14

个环碳原子，并且是未被取代的或被至少一个选自取代基 (b) (定义如下) 中的取代基取代；式 $\text{Het}-\text{O}$ 基团，在此， Het 代表一个含有 1—3 个杂原子的 5 或 6 元环的杂环基，杂原子选自氮、氧和硫原子；所说的杂环基是未被取代的或被至少一个选自取代基 (c) (定义如下) 中的取代基取代的；式 $\text{R}^a\text{R}^b\text{R}^c\text{Si}-\text{O}-$ 基团，在此， R^a ， R^b 和 R^c 分别选自：含有 1—6 个碳原子的烷基和含有 6—10 个碳原子的碳环芳基，所说的芳基是未被取代的或被至少一个选自取代基 (b) (定义如下) 中的取代基取代的；烷氧基烷氧基，其中两个烷氧基部分相同或不同并且每个具有 1—6 个碳原子；芳烷氧基，其中烷基部分含有 1—6 个碳原子并且是被 1—3 个芳基取代的；所说的芳基是未被取代的或至少含有一个选自取代基 (b) (定义如下) 中的基团；烷氧基羰基氧基，其中烷氧基部分含有 1—6 个碳原子；取代的烷氧基羰基氧基，其中烷氧基部分含有 1—6 个碳原子并且取代基选自取代基 (d) (定义如下) 中的基团；烯氧羰基氧基，其中烯基部分含有 2—6 个碳原子；含有 2—6 个碳原子的烯氧基；羧基取代的脂肪羧酸酐氧基，其中酐基部分含有 1—6 个碳原子并且是未被取代的或至少含有一个羟基取代基；酐氧甲氧羰基氧基其中的酐基是一个含有 1—6 个碳原子的羧酸酐基；(芳氢硒基) 乙氧基，其中芳基部分含有 6—14 个环碳原子并且是未被取代的或至少含有一个选自取代基 (b) (定义如下) 中的取代基；烷氧基烷氧基甲氧基，其中每个烷氧基含有 1—6 个碳原子；被 1、2 或 3 个卤代烷氧基取代的甲氧基，其中烷氧基部分含有 1—6 个碳原子并且是被至少一个卤原子取代的；卤代乙氧基，其中乙基部分是被至少一个卤原子取代的；芳烷氧基羰基氧基，其中芳烷基部分包含一个含有 1—6 个碳原子的烷基，并且它是被 1—3 个芳基取代

的，所说的芳基是未被取代的或含有至少一个选自取代基(b) (定义如下)中的取代基；

取代基(a):

卤素原子；含有6—14个碳原子的芳基并且是未被取代的或含有至少一个选自取代基(b) (定义如下)中的取代基；芳烷基，其中的烷基含有1—6个碳原子并且是被1—3个芳基取代的，所说的芳基是未被取代的或至少含有一个选自取代基(b) (定义如下)中的取代基；羟基；含有6—20个碳原子的脂肪酸酰氧基；和含有6—20个碳原子的卤素取代的脂肪酸酰氧基；

取代基(b):

卤素原子；含有1—6个碳原子的烷基；含有1—6个碳原子的卤素取代的烷基；含有1—6个碳原子的烷氧基；硝基；烷氧基羰基，其中烷氧基部分含有1—6个碳原子；含有6—14个环碳原子的芳基，并且是未被取代的或含有至少一个选自取代基(b) (定义如此处，除了芳基)中的取代基；氰基；含有1—4个碳原子的亚烷基二氧基；含有1—4个碳原子二价脂肪烃基；式 $-NR^dR^e$ 基团，在此 R^d 和 R^e 分别选自氢原子，含有1—6个碳原子的烷基；卤代烷氧基羰基，其中烷氧基部分含有1—6个碳原子；芳烷氧基羰基，其中芳烷基部分包含一个含有1—6个碳原子的烷基，并且它是被1—3个芳基取代的，所说的芳基是未被取代的或含有至少一个选自取代基(b) (定义如下)中的取代基；式 $-CO-NR^dR^e$ 基团，在此 R^d 和 R^e 如上述定义；和含有1—20个碳原子的脂肪酰基；

取代基(c):

卤素原子；含有1—6个碳原子的烷基；含1—6个碳原子的卤素取代

的烷基；含有1—6个碳原子的烷氧基；含有6—14个环碳原子的芳基，并且是未被取代的或含有至少一个选自取代基(b) (定义如此处，除不是芳基)中的取代基；和氧原子；

取代基(d)：

卤原子，式 $R^aR^bR^cSi-O$ —基团，在此， R^a ， R^b 和 R^c 如上述定义；和链烷酰氧基，在此，链烷酰基含有1—6个碳原子。

本发明也涉及上述通式化合物的盐及其酯(式I化合物含有羧基的情况)。

本发明也提供一种组合物，该组合物用于对患有免疫系统缺陷或肿瘤引起的疾病或失调的病人的治疗、预防、诊断及缓解其病性，所说组合物含有有效量的至少式(I) 中的一个化合物或其一种药物上可接受的盐并含有载体、稀释剂或赋形剂。

本发明还进一步提供一种方法，该方法用于对患有由免疫系统缺陷或肿瘤引起的疾病或失调的动物的治疗、预防、诊断及缓解其病情，所说的方法包括对所说的动物施用有效量的至少一种式(I) 化合物或其可作药用的盐，动物最好是哺乳动物，可以是人或非人类。

下面的描述对于一个被取代的基团有参考意义，而取代基的数量并不受限制，数量仅由可取代的位置及可能由空间的制约限制。假如这样的话，虽然它没有限定，但我们通常优选的取代基数(以可取代位置的数目为条件)是1到5个，更为优选的是1到3个。

本发明化合物中， R^1 ， R^4 和 R^5 代表一个保护羟基，保护基可以在下列的基团中选择：直链或支链的含1到20个碳原子的脂肪族羧酰基，更为优选的基团含2到20个碳原子，最为优选的基团含6到

20个碳原子，例如，烷基羰基，如甲酰基，乙酰基，丙酰基，丁酰基，异丁酰基，新戊酰基，戊酰基，异戊酰基，辛酰基，月桂酰基，十三烷酰基，十四烷酰基，棕榈酰基和硬脂酰基；链烯基羰基，如丙烯酰基，异丁烯酰基和2-甲基-2-丁烯酰基 [尤其是(E)-2-甲基-2-丁烯酰基异构体]；炔基羰基，如丙炔酰基；在不饱和基团中，最小的碳原子数是3；含2到6个碳原子的卤代脂族羧酰基，其中脂族酰基部分可以是上面例举过的含2到6个碳原子并至少被一个卤原子(如氯，溴，氟或碘)取代的酰基，优选的是1到3个卤原子；这些基团的例子包括氯乙酰基，二氯乙酰基，三氯乙酰基和三氟乙酰基；

烷氧基取代的羧酰基，其中烷氧基部分有1到6个碳原子且酰基部分含2到6个碳原子；可以有2个或更多个烷氧基取代基，但优选的是单个这样的取代基；烷氧基的例子包括甲氧基，乙氧基，丙氧基，异丙氧基，丁氧基，异丁氧基，仲丁氧基，叔-丁氧基，戊氧基和己氧基，酰基的例子包括乙酰基，丙酰基，丁酰基，异丁酰基，戊酰基，异戊酰基，新戊酰基和己酰基；烷氧基取代的酰基的例子包括甲氧基乙酰基，乙氧基乙酰基，丙氧基乙酰基，3-甲氧基丙酰基，4-甲氧基丁酰基，5-甲氧基戊酰基，6-甲氧基己酰基，3-乙氧基丙酰基，4-乙氧基丁酰基，5-乙氧基戊酰基，6-乙氧基己酰基和6-己氧基己酰基；

碳环芳香羧酰基，其中芳香部分含6到14个环碳原子且不被取代或至少有一个取代基，优选的是1到4个取代基，更为优选的是1到3个选目包括取代基(b)的基团，如上定义并将要在下面例举；酰基的例子包括：未取代的基团，如苯甲酰基， α -萘甲酰基和 β -萘甲

酰基；卤素取代的基团，如2-溴苯甲酰基和4-氯苯甲酰基；烷基取代的基团，如2, 4, 6-三甲基苯甲酰基和4-甲苯酰基；烷氧基取代的基团，如4-茴香酰基；硝基取代的基团，如4-硝基苯甲酰基和2-硝基苯甲酰基；烷氧羰基取代的基团，如2-甲氧羰基苯甲酰基；芳基取代的基团，如4-苯基苯甲酰基；

通式Het-的基团，其中Het代表一个含5或6个环原子其中有1到3个是选自氮，氧或硫杂原子的杂环基，所说的杂环基可以未被取代或至少被一个取代基取代，优选的仅为一个取代基，这些基团选自含取代基(c)的基团，如上定义并将例举如下；这些未被取代的基团的例子包括吡喃基，呋喃基，吡啶基，哌嗪基，哌啶基，四氢吡喃基(如四氢吡喃-2-基)，四氢噻喃基(如四氢噻喃-2-基)，四氢呋喃基(如四氢呋喃-2-基)和四氢噻吩基(如四氢噻吩-2-基)；取代基团的例子包括3-溴四氢吡喃-2-基，4-甲氧基-四氢吡喃-4-基和4-甲氧基-四氢噻吩-4-基；在这些基团中，优选的是四氢吡喃基，四氢噻喃基，四氢呋喃基和四氢噻吩基及其相应被取代后的基团；

通式 $R^aR^bR^cSi-$ 基团， R^a ， R^b 和 R^c 分别选自包括含1到6个碳原子的烷基(如甲基，乙基，丙基，异丙基，丁基，异丁基，仲丁基，戊基，异戊基，2-甲基丁基，己基，异己基和2-甲基戊基)和含6到10个碳原子的碳环芳基(优选苯基)，所说的芳基可不被取代或至少被一个选自包含取代基(b)的基团取代，如上定义并如下例举(如上面列举的这些芳基)；取代的甲硅烷基的例子包括三烷基甲硅烷基(如三甲基甲硅烷基，三乙基甲硅烷基，异丙基二甲基甲硅烷基，t-丁基二甲基甲硅烷基，

甲基二异丙基甲硅烷基， 甲基二t-丁基甲硅烷基和三异丙基甲硅烷基)， 一个三取代的甲硅烷基是由1或2个芳基及相应地2或1个烷基取代(如二苯基甲基甲硅烷基， 二苯基t-丁基甲硅烷基， 二苯基异丙基甲硅烷基和苯基二异丙基甲硅烷基)；

烷氧基烷基， 其中烷氧基和烷基部分分别有1到6个碳原子， 优选的是1到4个碳原子； 烷基的例子如上所述， 而烷氧基的例子是相应的烷氧基取代的酰基中例举的烷氧基； 例如： 烷氧甲基， 如甲氧甲基， 乙氧甲基， 丙氧甲基， 异丙氧甲基， 丁氧甲基， 异丁氧甲基， 仲丁氧甲基， 戊氧甲基， 异戊氧甲基， 2-甲基丁氧甲基， 己氧甲基， 异己氧甲基和2-甲基戊氧甲基； 烷氧乙基， 如1-和2-甲氧乙基， 1-和2-乙氧乙基， 1-和2-丙氧乙基， 1-和2-异丙氧乙基， 1-和2-丁氧乙基， 1-和2-异丁氧乙基， 1-和2-仲丁氧乙基， 1-和2-戊氧乙基， 1-和2-异戊氧乙基， 1-和2-2-甲基丁氧乙基， 1-和2-己氧乙基， 1-和2-异己氧乙基和1-和2-(2-甲基戊氧)乙基； 烷氧丙基， 如1， 1-二甲基-1-甲氧基甲基， 甲氧丙基和1-甲基-1-甲氧乙基；

烷基含1到6个碳原子的芳烷基可被1到3个芳基取代， 所说的芳基可不被取代或至少含一个选自含取代基(b)的取代基， 如上定义并将举例如下； 其中芳基被取代的情况， 优选的是有1到4个取代基， 更为优选的是含1到3个； 例如苄基， 苯乙基， 1-苯基乙基， 3-苯基丙基， α -萘基甲基， β -萘基甲基， 二苯基甲基， 三苯基甲基， α -萘基二苯基甲基， 9-蒽基甲基， 4-甲基苄基， 2， 4， 6-三甲基苄基， 3， 4， 5-三甲基苄基， 4-甲氧基苄基， 4-甲氧苯基联苯基甲基， 2-硝基苄基， 4-硝基苄基， 4-氯苄基， 4-溴苄基，

4-氰基苄基，4-氰基苯基联苯基甲基，二(2-硝基苯基)甲基和胡椒基；

烷氧羰基，其中烷氧基部分含1到6个碳原子，优选的是1到4个，如甲氧羰基，乙氧羰基，丙氧羰基，异丙氧羰基，丁氧羰基，异丁氧羰基，仲丁氧羰基，t-丁氧羰基，戊氧羰基，异戊氧羰基，2-甲基丁氧羰基，己氧羰基，异己氧羰基和2-甲基戊氧羰基；

取代的烷氧羰基，其中烷氧基部分含1到6个碳原子，优选的是1到4个，而取代基选自自由取代基(d)组成的一组基团，如上定义并将例举如下，优选卤素或一甲硅烷基；原则上讲，取代基的数目不受限定，只是受可取代位置的数目制约；无论如何，通常优选的是1到3个取代基；烷氧基羰基部分可以是上面例举的未被取代的烷氧基羰基的任何一个，取代基的例子包括2, 2, 2-三氯乙氧羰基和2-三甲基甲硅烷基乙氧羰基；链烯氧羰基，其中链烯基部分含2到6个碳原子，优选的是2到4个，更为优选的是2到3个；例子包括乙烯氧羰基和烯丙氧羰基；

链烯基含2到6个碳原子，尤其是2到4个，如乙烯基和烯丙基；

羧基取代的脂族羧酰基，其中酰基部分含1到6个碳原子(若不饱和则含3到6个碳原子)并仅被羧基取代或附加至少一个羟基取代基；

酰基的例子包括含1到6个碳原子的酰基并将例举如下；这些取代基的特例包括3-羧基丙酰基，3-羧基-3-羟基丙酰基和3-羧基丙烯酰基；

酰氧甲氧羰基，其中酰基是一个含1到6个碳原子的羧酸酰基；酰基部分可以是下面例举的含1到6个碳原子的任一酰基；该基团的特例是新戊酰氧基甲氧羰基；芳烷氧羰基，其中芳烷基部分含一个有1

到6个碳原子并被1到3个芳基取代的烷基，所说的芳基可不被取代或至少含一个选自由取代基(b)组成的取代基，如上定义并将例举如下；优选的是1或2个低级烷氧基或硝基取代基；基团的芳烷基部分如上例举，芳烷氧羰基的例子包括苄氧羰基，4-甲氧基苄氧羰基，3,4-二甲氧苄氧羰基，2-硝基苄氧羰基和4-硝基苄氧羰基；烷氧基烷氧甲基，其中每个烷氧基部分含1到6个碳原子，优选的含1到4个，它们可以相同也可不同，优选的两个烷氧基部分的碳原子总数不超过7个，更为优选的不超过4个；烷氧基的例子上面已给出，烷氧基烷氧甲基的例子包括2-甲氧基乙氧甲基和2-乙氧基乙氧甲基；被一个，两个或三个(优选的是一个或两个)卤代烷氧基取代基取代的甲基，其中烷氧基部分含1到6个碳原子并至少被一个卤原子(如氯，氟，溴或碘原子，优选的是氯原子)取代；对卤素取代基的数目没有限定，只受可取代位置数的制约，但通常情况下，在每个烷氧基中优选含1到3个卤素取代基；这些基团的例子包括2,2,2-三氯乙氧甲基和二(2-氯乙氧)甲基；卤代乙基，其中乙基至少被一个卤原子(如氯，氟，溴或碘原子，优选氯或溴原子)取代；卤素取代基的数目不受限制，只受可取代位置数制约，但通常情况下，优选含1到3个卤素取代基；这一基团的例子是2,2,2-三氯乙基；芳基氢硒基乙基，其中芳基是含6到14个碳原子的碳环芳基，所说的芳基不被取代或至少含一个选自取代基(b)的取代基，如上定义并将例举如下(如上例举的芳基，优选的是一个被取代或更好的是不被取代的苯基)，优选的该基团的例子是2-(苯基氢硒基)乙基。

R^2 和 R^3 代表一个含6到20个碳原子的脂族羧酰基，酰基可不被

取代或至少被一个选自取代基(a)的基团取代, 如上定义并在下面更详细地例举; 酰基可以是直链或支链的基团, 未被取代的基团的例子包括己酰基, 庚酰基, 辛酰基, 壬酰基, 癸酰基, 十一烷酰基, 4-甲基癸酰基, 9-甲基癸酰基, 4-乙基壬酰基, 4, 8-二甲基壬酰基, 十二烷酰基(月桂酰基), 十三烷酰基, 十四烷酰基(肉豆蔻酰基), 十五烷酰基, 十六烷酰基(棕榈酰基), 十七烷酰基, 2-甲基十六烷酰基, 15-甲基十六烷酰基, 14, 14-二甲基十五烷酰基, 十八烷酰基(硬脂酰基), 16-甲基十七烷酰基, 十九烷酰基, 2-甲基十八烷酰基和二十烷酰基。其中, 优选的直链或支链脂族酰基含10到16个碳原子, 在这个范围内更为优选的基团是含偶数个碳原子, 即10, 12, 14或16。饱和基也为优选。

取代基(a)是含6到20个碳原子的脂族羧酸酰氧基或卤代的含6到20个碳原子的脂族羧酸酰氧基, 酰氧基可以是相应于上面列举的与 R^2 和 R^3 相关的任意酰基。对于卤素取代的基团, 卤素取代基可以是氟, 氯、溴或碘原子, 但优选的卤素取代基是氟原子。

取代基(a)是卤素原子, 它可以是氟, 氯, 溴或碘原子, 优选氟或氯原子, 更为优选氟原子。

取代基(a)为芳基, 它具有6到14个环碳原子且是一个碳环基, 它可不被取代或至少有一个取代基(b), 如上定义并将例举如下。基团被取代时, 取代基的数目没有特别限制, 只受可取代位置数的制约(如苯基的5位和萘基的7位); 无论如何, 优选的是1到4个取代基。该未取代基团例子包括苯基, α -萘基和 β -萘基。该取代基团的例子包括: 卤代芳香基, 如2-氟苯基, 3-氟苯基, 4-氟苯基, 2-氯苯基, 3-氯苯基, 4-氯苯基, 2-溴苯基, 3-溴苯基, 4-

溴苯基, 3, 5-二氟苯基, 2, 5-二氟苯基, 2, 6-二氟苯基, 2, 4-二氟苯基, 3, 5-二溴苯基, 2, 5-二溴苯基, 2, 6-二氯苯基, 2, 4-二氯苯基, 2, 3, 6-三氟苯基, 2, 3, 4-三氟苯基, 3, 4, 5-三氟苯基, 2, 5, 6-三氟苯基, 2, 4, 6-三氟苯基, 2, 3, 6-三溴苯基, 2, 3, 4-三溴苯基, 3, 4, 5-三溴苯基, 2, 5, 6-三氯苯基, 2, 4, 6-三氯苯基, 1-氟- β -萘基, 2-氟- α -萘基, 3-氟- α -萘基, 1-氯- β -萘基, 2-氯- α -萘基, 3-溴- α -萘基, 3, 8-二氟- α -萘基, 2, 3-二氟- α -萘基, 7, 8-二氟- α -萘基, 5, 6-二氟- α -萘基, 3, 8-二氯- α -萘基, 2, 3-二氯- α -萘基, 4, 8-二溴- α -萘基, 5, 6-二溴- α -萘基, 2, 3, 6-三氟- α -萘基, 2, 3, 4-三氟- α -萘基, 3, 4, 5-三氟- α -萘基, 4, 5, 6-三氟- α -萘基和2, 4, 8-三氟- α -萘基; 至少被一个卤代烷基取代的芳基, 如2-三氟甲基苯基, 3-三氟甲基苯基, 4-三氟甲基苯基, 2-三氯甲基苯基, 3-二氯甲基苯基, 4-三氯甲基苯基, 2-三溴甲基苯基, 3-二溴甲基苯基, 4-二溴甲基苯基, 3, 5-二(三氟甲基)苯基, 2, 5-二(三氟甲基)苯基, 2, 6-二(三氟甲基)苯基, 2, 4-二(三氟甲基)苯基, 3, 5-二(三溴甲基)苯基, 2, 5-二(二溴甲基)苯基, 2, 6-二(二氯甲基)苯基, 2, 4-二(二氯甲基)苯基, 2, 3, 6-三(三氟甲基)苯基, 2, 3, 4-三(三氟甲基)苯基, 3, 4, 5-三(三氟甲基)苯基, 2, 5, 6-三(三氟甲基)苯基, 2, 4, 6-三(三氟甲基)苯基, 2, 3, 6-三(三溴甲基)苯基, 2, 3, 4-三(二溴甲基)-苯基, 3, 4, 5-三(三溴甲基)苯基, 2, 5, 6-三(二氯)苯基, 2, 4, 6-三(二氯甲基)苯基, 1-三氟甲基- β -萘基, 2-三氟甲基- α -萘基, 3-三氟甲基- α -萘基, 1-三氯甲基- β -萘基, 2-二氯甲基- α -萘基, 3-三溴甲基- α -萘基

基, 3, 8-二(三氟甲基)- α -萘基, 2, 3-二(三氟甲基)- α -萘基, 4, 8-二(三氟甲基)- α -萘基, 5, 6-二(三氟甲基)- α -萘基, 3, 8-二(三氯甲基)- α -萘基, 2, 3-二(二氯甲基)- α -萘基, 4, 8-二(二溴甲基)- α -萘基, 5, 6-二(三溴甲基)- α -萘基, 2, 3, 6-三(三氟甲基)- α -萘基, 2, 3, 4-三(三氟甲基)- α -萘基, 3, 4, 5-三(三氟甲基)- α -萘基, 4, 5, 6-三(三氟甲基)- α -萘基和2, 4, 8-三(三氟甲基)-2-萘基; 被至少一个烷基取代的芳基, 如2-甲基苯基, 3-甲基苯基, 4-甲基苯基, 2-乙基苯基, 3-丙基苯基, 4-乙基苯基, 2-丁基苯基, 3-戊基苯基, 4-戊基苯基, 3, 5-二甲基苯基, 2, 5-二甲基苯基, 2, 6-二甲基苯基, 2, 4-二甲基苯基, 3, 5-二丁基苯基, 2, 5-二戊基苯基, 2, 6-二丙基甲基苯基, 2, 4-二丙基苯基, 2, 3, 6-三甲基苯基, 2, 3, 4-三甲基苯基, 3, 4, 5-三甲基苯基, 2, 5, 6-三甲基苯基, 2, 4, 6-三甲基苯基, 2, 3, 6-三丁基苯基, 2, 3, 4-三戊基苯基, 3, 4, 5-三丁基苯基, 2, 5, 6-三丙基甲基苯基, 2, 4, 6-三丙基苯基, 1-甲基- β -萘基, 2-甲基- α -萘基, 3-甲基- α -萘基, 1-乙基- β -萘基, 2-丙基- α -萘基, 3-丁基- α -萘基, 3, 8-二甲基- α -萘基, 2, 3-二甲基- α -萘基, 4, 8-二甲基- α -萘基, 5, 6-二甲基- α -萘基, 3, 8-二乙基- α -萘基, 2, 3-二丙基- α -萘基, 4, 8-二戊基- α -萘基, 5, 6-二丁基- α -萘基, 2, 3, 6-三甲基- α -萘基, 2, 3, 4-三甲基- α -萘基, 3, 4, 5-三甲基- α -萘基, 4, 5, 6-三甲基- α -萘基和2, 4, 8-三甲基- α -萘基; 至少被一个氨基取代的芳基, 如2-氨基苯基, 3

一氨基苯基, 4-氨基苯基, 3, 5-二氨基苯基, 2, 5-二氨基苯基, 2, 6-二氨基苯基, 2, 4-二氨基苯基, 2, 3, 6-三氨基苯基, 2, 3, 4-三氨基苯基, 3, 4, 5-三氨基苯基, 2, 5, 6-三氨基苯基, 2, 4, 6-三氨基苯基, 1-氨基- β -萘基, 2-氨基- α -萘基, 3-氨基- α -萘基, 3, 8-二氨基- α -萘基, 2, 3-二氨基- α -萘基, 4, 8-二氨基- α -萘基, 5, 6-二氨基- α -萘基, 2, 3, 6-三氨基- α -萘基, 2, 3, 4-三氨基- α -萘基, 3, 4, 5-三氨基- α -萘基, 4, 5, 6-三氨基- α -萘基和2, 4, 8-三氨基- α -萘基; 被至少一个硝基取代的芳基, 如2-硝基苯基, 3-硝基苯基, 4-硝基苯基, 3, 5-二硝基苯基, 2, 5-二硝基苯基, 2, 6-二硝基苯基, 2, 4-二硝基苯基, 2, 3, 6-三硝基苯基, 2, 3, 4-三硝基苯基, 3, 4, 5-三硝基苯基, 2, 5, 6-三硝基苯基, 2, 4, 6-三硝基苯基, 1-硝基- β -萘基, 2-硝基- α -萘基, 3-硝基- α -萘基, 3, 8-二硝基- α -萘基, 2, 3-二硝基- α -萘基, 4, 8-二硝基- α -萘基, 5, 6-二硝基- α -萘基, 2, 3, 6-三硝基- α -萘基, 2, 3, 4-三硝基- α -萘基, 3, 4, 5-三硝基- α -萘基, 4, 5, 6-三硝基- α -萘基和2, 4, 8-三硝基- α -萘基; 被至少一个氰基取代的芳基, 如2-氰基苯基, 3-氰基苯基, 4-氰基苯基, 3, 5-二氰基苯基, 2, 5-二氰基苯基, 2, 6-二氰基苯基, 2, 4-二氰基苯基, 2, 3, 6-三氰基苯基, 2, 3, 4-三氰基苯基, 3, 4, 5-三氰基苯基, 2, 5, 6-三氰基苯基, 2, 4, 6-三氰基苯基, 1-氰基- β -萘基, 2-氰基- α -萘基, 3-氰基- α -萘基, 3, 8-二氰基- α -萘基, 2, 3-二氰基- α -萘基, 4, 8-二氰基-

α -萘基, 5, 6-二氰基- α -萘基, 2, 3, 6-三氰基- α -萘基, 2, 3, 4-三氰基- α -萘基, 3, 4, 5-三氰基- α -萘基, 4, 5, 6-三氰基- α -萘基和2, 4, 8-三氰基- α -萘基; 被至少一个脂族酰基取代的芳基, 如2-乙酰基苯基, 3-乙酰基苯基, 4-乙酰基苯基, 3, 5-二乙酰基苯基, 2, 5-二乙酰基苯基, 2, 6-二乙酰基苯基, 2, 4-二乙酰基苯基, 2, 3, 6-三丙酰基苯基, 2, 3, 4-三丙酰基苯基, 3, 4, 5-三丙酰基苯基, 2, 5, 6-三丁酰基苯基, 2, 4, 6-三丁酰基苯基, 1-乙酰基- β -萘基, 2-乙酰基- α -萘基, 3-乙酰基- α -萘基, 3, 8-二乙酰基- α -萘基, 2, 3-二丙酰基- α -萘基, 4, 8-二丁酰基- α -萘基, 5, 6-二丁酰基- α -萘基, 2, 3, 6-三乙酰基- α -萘基, 2, 3, 4-三乙酰基- α -萘基, 3, 4, 5-三丙酰基- α -萘基, 4, 5, 6-三丁酰基- α -萘基和2, 4, 8-三丁酰基- α -萘基; 被至少一个羧基取代的芳基, 如2-羧基苯基, 3-羧基苯基, 4-羧基苯基, 3, 5-二羧基苯基, 2, 5-二羧基苯基, 2, 6-二羧基苯基和2, 4-二羧基苯基; 被至少一个氨基甲酰基取代的芳基, 如2-氨基甲酰基苯基, 3-氨基甲酰基苯基, 4-氨基甲酰基苯基, 3, 5-二氨基甲酰基苯基, 2, 5-二氨基甲酰基苯基, 2, 6-二氨基甲酰基苯基和2, 4-二氨基甲酰基苯基; 被一个亚烷二氧基取代的芳基, 如3, 4-亚甲二氧基苯基。

取代基(a)是一芳烷基, 烷基部分含1到6个碳原子, 优选1到4个, 更为优选1到3个, 被1到3个(优选的是1个)芳基取代, 当多于一个芳基时, 它们可相同或不同。优选的芳基如前面段落所列, 优选的烷基如前例举, 更为优选的是甲基, 乙基和丙基, 最为优选甲

基和乙基。这些芳烷基的特例包括: 未取代的基团, 如 α -萘基甲基, β -萘基甲基, 二苯基甲基, 三苯基甲基, α -萘基二苯基甲基, 9-蒎基甲基, 1-苯基乙基, α -苯基乙基(苯乙基), 2-(α -萘基)乙基, 2-(β -萘基)乙基, 1-苯基丙基, 2-苯基丙基, 3-苯基丙基, 1-(α -或 β -萘基)丙基, 2-(α -或 β -萘基)丙基, 3-(α -或 β -萘基)丙基, 1-苯基丁基, 2-苯基丁基, 3-苯基丁基, 4-苯基丁基, 1-(α -或 β -萘基)丁基, 2-(α -或 β -萘基)丁基, 3-(α -或 β -萘基)丁基, 4-(α -或 β -萘基)丁基, 1-苯基戊基, 2-苯基戊基, 3-苯基戊基, 4-苯基戊基, 5-苯基戊基, 1-(α -或 β -萘基)戊基, 2-(α -或 β -萘基)戊基, 3-(α -或 β -萘基)戊基, 4-(α -或 β -萘基)戊基, 5-(α -或 β -萘基)戊基, 1-苯基己基, 2-苯基己基, 3-苯基己基, 4-苯基己基, 5-苯基己基, 6-苯基己基, 1-(α -或 β -萘基)己基, 2-(α -或 β -萘基)己基, 3-(α -或 β -萘基)己基, 4-(α -或 β -萘基)己基, 5-(α -或 β -萘基)己基和6-(α -或 β -萘基)己基; 被至少一个卤原子取代的基团, 如2-氟苄基, 3-氟苄基, 4-氟苄基, 2-氯苄基, 3-氯苄基, 4-氯苄基, 2-溴苄基, 3-溴苄基, 4-溴苄基, 3, 5-二氟苄基, 2, 5-二氟苄基, 2, 6-二氟苄基, 2, 4-二氟苄基, 3, 5-二溴苄基, 2, 5-二溴苄基, 2, 6-二氯苄基, 2, 4-二氯苄基, 2, 3, 6-三氟苄基, 2, 3, 4-三氟苄基, 3, 4, 5-三氟苄基, 2, 5, 6-三氟苄基, 2, 4, 6-三氟苄基, 2, 3, 6-三溴苄基, 2, 3, 4-三溴苄基, 3, 4, 5-三溴苄基, 2, 5, 6-三氯苄基, 2, 4, 6-三氯苄基, (1-氟- β -萘基)甲基, 2-(2-氟- α -萘基)乙基, (3-氟- α -或 β -萘基)-甲基, 2-(1-氯- β -萘基)乙基, (2-氯- α -萘基)甲基, 2-(3-溴- α -或 β -萘基)乙基, (3, 8-二氟- α -

或 β -萘基)甲基, 2-(2, 3-二氟- α -萘基)乙基, (4, 8-二氟- α -或 β -萘基)甲基, 2-(5, 6-二氟- α -或 β -萘基)乙基, (3, 8-二氯- α -或 β -萘基)-甲基, 2-(2, 3-二氯- α -萘基)乙基, (4, 8-二溴- α -或 β -萘基)甲基, 2-(5, 6-二溴- α -或 β -萘基)乙基, (2, 3, 6-三氟- α -萘基)甲基, 2-(2, 3, 4-三氟- α -或 β -萘基)乙基, (3, 4, 5-三氟- α -或 β -萘基)甲基, 2-(4, 5, 6-三氟- α -或 β -萘基)乙基, (2, 4, 8-三氟- α -或 β -萘基)甲基, 二(α -氟苯基)甲基, α -(3-氟苯基)苄基, 二(4-氟苯基)甲基, α -(4-氟苯基)苄基, 二(2-氯苯基)甲基, 二(3-氯苯基)甲基, 二(4-氯苯基)甲基, α -(4-氯苯基)苄基, α -(2-溴苯基)苄基, α -(3-溴苯基)苄基, 二(4-溴苯基)甲基, 二(3, 5-二氟苯基)甲基, 二(2, 5-二氟苯基)甲基, 二(2, 6-二氟苯基)甲基, 2, 4-二氟苯基)苄基, 二(3, 5-二溴苯基)甲基, α -(2, 5-二溴苯基)苄基, 2, 6-二氯苯基)苄基, 二(2, 4-二氯苯基)甲基和二(2, 3, 6-三氟苯基)甲基;

被至少一个卤代烷基取代的芳烷基, 如2-三氟甲基苄基, 3-三氟甲基苄基, 4-三氟甲基苄基, 2-三氯甲基苄基, 3-二氯甲基苄基, 4-三氯甲基苄基, 2-三溴甲基苄基, 3-二溴甲基苄基, 4-二溴甲基苄基, 3, 5-二(三氟甲基)苄基, 2, 5-二(三氟甲基)苄基, 2, 6-二(三氟甲基)苄基, 2, 4-二(三氟甲基)苄基, 3, 5-二(三溴甲基)苄基, 2, 5-二(二溴甲基)苄基, 2, 6-二(二氯甲基)苄基, 2, 4-二(二氯甲基)苄基, 2, 3, 6-三(三氟甲基)苄基, 2, 3, 4-三(三氟甲基)苄基, 3, 4, 5-三(三氟甲基)苄基, 2, 5, 6-三(三氟甲基)苄基, 2, 4, 6-三(三氟甲基)苄基, 2, 3, 6-三(三溴甲基)苄基, 2, 3, 4-三(二溴甲基)苄基

乙基, 3, 4, 5-三(三溴甲基)苄基, 2, 5, 6-三(二氯甲基)苯
 乙苯基, 2, 4, 6-三(二氯甲基)苄基, 2-(1-三氟甲基- β -萘
 基)乙基, (2-三氟甲基- α -萘基)甲基, 2-(3-三氟甲基- α -
 或 β -萘基)乙基, (1-三氯甲基- α -或 β -萘基)甲基, 2-
 (2-二氯甲基- α -萘基)乙基, (3-三溴甲基- α -或 β -萘基)
 甲基, 2-[3, 8-二(三氟甲基)- α -或 β -萘基]乙基, [2, 3-二
 (三氟甲基)- α -萘基]甲基, 2-[4, 8-二(三氟甲基)- α -或
 β -萘基]乙基, [5, 6-二(三氟甲基)- α -或 β -萘基]甲基, 2-
 (3, 8-二(三氯甲基)- α -或 β -萘基]乙基, [2, 3-二(二氯
 甲基)- α -萘基]甲基, 2-[4, 8-二(二溴甲基)- α -或 β -萘
 基]乙基, [5, 6-二(三溴甲基)- α -或 β -萘基]甲基, 2-[2,
 3, 6-三(三氟甲基)- α -或 β -萘基]甲基, 2-[2, 3, 6-三
 (三氟甲基)- α -或 β -萘基]乙基, [2, 3, 4-三(三氟甲基)-
 α -萘基]甲基, 2-[3, 4, 5-三(三氟甲基)- α -或 β -萘基]
 乙基, (4, 5, 6-三(三氟甲基)- α -或 β -萘基]甲基, [2, 4,
 8-三(三氟甲基)- α -萘基]甲基, 二(4-三氟甲基苯基)甲基,
 α -(4-三氟甲基苯基)苄基, 二(2-三氯甲基苯基)甲基, 二(3-
 三氯甲基苯基)甲基, 二(4-三氯甲基苯基)甲基, α -(2-三溴甲
 基苯基)苄基, α -(3-三溴甲基苯基)苄基, 二(4-三溴甲基苯基)
 甲基, 二[3, 5-二(三氟甲基)苯基]甲基, 二[2, 5-二(三氟甲基)
 苯基]甲基, 二[2, 6-二(三氟甲基)苯基]甲基, α -[2, 4-二(三
 氟甲基)苯基]苄基, 二[3, 5-二(三溴甲基)苯基]甲基, α -[2,
 5-二(三溴甲基)苯基]苄基, α -(2, 6-二(三氯甲基)苯基)苄基,
 二[2, 4-二(三氯甲基)苯基]甲基和二[2, 3, 6-三(三氟甲基)苯

基)甲基; 被至少一个烷基取代的芳烷基, 如2-甲基-苄基, 3-甲基苄基, 4-甲基苄基, 2-甲基苯乙基, 4-甲基苯乙基, 2-乙基苄基, 3-丙基苯乙基, 4-乙基苄基, 2-丁基苯乙基, 3-戊基苄基, 4-戊基苯乙基, 3, 5-二甲基苄基, 2, 5-二甲基苯乙基, 2, 6-二甲基苄基, 2, 4-二甲基苯乙基, 3, 5-二丁基苄基, 2, 5-二戊基苯乙基, 2, 6-二丙基苄基, 2, 4-二丙基苯乙基, 2, 3, 6-三甲基苄基, 2, 3, 4-三甲苯乙基, 3, 4, 5-三甲基苄基, 2, 4, 6-三甲基苄基, 2, 5, 6-三甲基苯乙基, 2, 3, 6-三丁基苯乙基, 2, 3, 4-三戊基苄基, 3, 4, 5-三丁基苯乙基, 2, 5, 6-三丙基苄基, 2, 4, 6-三丙基苯乙基, (1-甲基- β -萘基)甲基, 2-(2-甲基- α -萘基)乙基, (3-甲基- α -或 β -萘基)甲基, 2-(1-乙基- β -萘基)乙基, (2-丙基- α -萘基)甲基, 2-(3-丁基- α -或 β -萘基)乙基, (3, 8-二甲基- α -或 β -萘基)甲基, 2-(2, 3-二甲基- α -萘基)乙基, (4, 8-二甲基-1- α -或 β -萘基)甲基, 2-(5, 6-二甲基- α -或 β -萘基)乙基, (3, 8-二乙基- α -或 β -萘基)甲基, (2, 3-二丙基- α -萘基)甲基, 2-(4, 8-二戊基- α -或 β -萘基)乙基, (5, 6-二丁基- α -或 β -萘基)甲基, (2, 3, 6-三甲基- α -或 β -萘基)甲基, 2-(2, 3, 4-三甲基- α -或 β -萘基)乙基, (3, 4, 5-三甲基-1-(α -或 β -萘基)甲基, (4, 5, 6-三甲基- α -或 β -萘基)甲基, (2, 4, 8-三甲基-1-(α -或 β -萘基)甲基, 二(2-甲基苯基)甲基, α -(3-甲基苯基)苄基, 二(4-甲基苯基)甲基, α -(4-甲基苯基)苄基, 二(2-乙基苯基)甲基, 二(3-乙基苯基)甲基, 二(4-乙基苯基)甲基, 2-丙基苯基)苄基, (3-丙基苯基)苄基, 二(4-丙基苯基)甲基, 二(3, 5-二甲基苯基)甲基, 二

(2, 5-二甲基苯基)甲基, 二(2, 6-二甲基苯基)甲基, α -(2, 4-二甲基苯基)苄基, 二(3, 5-二丙基苯基)甲基, α -(2, 5-二丙基苯基)苄基, α -(2, 6-二乙基苯基)苄基, 二(2, 4-二乙基苯基)甲基和二(2, 3, 6-三甲基苯基)甲基; 被至少一个氨基取代的芳烷基, 如2-氨基苯乙基, 3-氨基苄基, 4-氨基苯乙基, 3, 5-二氨基苄基, 2, 5-二氨基苯乙基, 2, 6-二氨基苄基, 2, 4-二氨基苯乙基, 2, 3, 6-三氨基苄基, 2, 3, 4-三氨基苯乙基, 3, 4, 5-三氨基苄基, 2, 5, 6-三氨基苯乙基, 2, 4, 6-三氨基苄基, (1-氨基- β -萘基)甲基, 2-(2-氨基- α -萘基)乙基, (3-氨基- α -或 β -萘基)甲基, (3, 8-二氨基- α -或 β -萘基)甲基, 2-(2, 3-二氨基-1-(α -或 β -萘基)乙基, (4, 8-二氨基- α -或 β -萘基)甲基, (5, 6-二氨基-1-(α -或 β -萘基)甲基, 2-(2, 3, 6-三氨基- α -萘基)-乙基, (2, 3, 4-三氨基- α -萘基)甲基, (3, 4, 5-三氨基- α -或 β -萘基)甲基, 2-(4, 5, 6-三氨基- α -或 β -萘基)乙基, (2, 4, 8-三氨基- α -萘基)甲基, 二(2-氨基苯基)甲基, α -(3-氨基苯基)苄基, 二(4-氨基苯基)甲基, α -(4-甲基苯基)苄基, 二(3, 5-二氨基苯基)甲基, 二(2, 5-二氨基苯基)甲基, 二(2, 6-二氨基苯基)甲基, α -(2, 4-二氨基苯基)苄基, 和二(2, 3, 6-三氨基苯基)甲基; 被至少一个硝基取代的芳烷基, 如2-硝基苯乙基, 3-硝基苄基, 4-硝基苄基, 4-硝基苯乙基, 3, 5-二硝基苄基, 2, 5-二硝基苯乙基, 2, 6-二硝基苄基, 2, 4-二硝基苯乙基, 2, 3, 6-三硝基苄基, 2, 3, 4-三硝基苯乙基, 3, 4, 5-三硝基苄基, 2, 5, 6-三硝基苯乙基, 2, 4, 6-三硝基苄基,

(1-硝基- β -萘基)甲基, (2-硝基- α -萘基)乙基, (3-硝基- α -或 β -萘基)甲基, (3, 8-二硝基- α -或 β -萘基)甲基, 2-(2, 3-二硝基- α -萘基)乙基, (4, 8-二硝基- α -或 β -萘基)甲基, (5, 6-二硝基- α -或 β -萘基)甲基, 2-(2, 3, 6-三硝基- α -或 β -萘基)乙基, (2, 3, 4-三硝基- α -萘基)甲基, (3, 4, 5-三硝基- α -或 β -萘基)甲基, 2-(4, 5, 6-三硝基- α -或 β -萘基)乙基, (2, 4, 8-三硝基- α -萘基)甲基, 二(2-硝基苯基)甲基, α -(3-硝基苯基)苄基, 二(4-硝基苯基)甲基, α -(4-硝基苯基)苄基, 二(3, 5-二硝基苯基)甲基, 二(2, 5-二硝基苯基)甲基, 二(2, 6-二硝基苯基)甲基, α -(2, 4-二硝基苯基)苄基和二(2, 3, 6-三硝基苯基)甲基; 被至少一个氰基取代的芳烷基, 如2-氰基苯乙基, 3-氰基苄基, 4-氰基苄基, 4-氰基苯基二苯基甲基, 4-氰基苯乙基, 3, 5-二氰基苄基, 2, 5-二氰基苯乙基, 2, 6-二氰基苄基, 2, 4-二氰基苯乙基, 2, 3, 6-三氰基苄基, 2, 3, 4-三氰基苯乙基, 3, 4, 5-三氰基苄基, 2, 5, 6-三氰基苯乙基, 2, 4, 6-三氰基苄基, (1-氰基- β -萘基)甲基, (3-氰基- α -或 β -萘基)甲基, (3, 8-二氰基- α -或 β -萘基)甲基, 2-(2, 3-二氰基- α -萘基)乙基, (4, 8-二氰基- α -或 β -萘基)甲基, (5, 6-二氰基- α -或 β -萘基)甲基, 2-(2, 3, 6-三氰基- α -萘基)乙基, (2, 3, 4-三氰基- α -萘基)甲基, (3, 4, 5-三氰基- α -或 β -萘基)甲基, 2-(4, 5, 6-三氰基- α -或 β -萘基)乙基, (2, 4, 8-三氰基- α -萘基)甲基, 二(2-氰基苯基)甲基, α -(3-氰基苯基)苄基, 二(4-氰基苯基)甲基, α -(4-氰基苯基)苄基, 二(3, 5-二氰基苯基)甲基, 二(2, 5-二氰基苯基)甲

基, 二(2, 6-二氰基苯基)甲基, α -(2, 4-二氰基苯基)苄基和二(2, 3, 6-三氰基苯基)甲基; 被至少一个脂族酰基取代的芳烷基, 如2-乙酰基苄基, 3-乙酰基苄基, 4-乙酰基苄基, 3, 5-二乙酰基苄基, 2, 5-二乙酰基苄基, 2, 6-二乙酰基苄基, 2, 4-二乙酰基苄基, 2, 3, 6-三丙酰基苄基, 2, 3, 4-三丙酰基苄基, 3, 4, 5-三丙酰基苄基, 2, 5, 6-三丁酰基苄基, 2, 4, 6-三丁酰基苄基, (1-乙酰基- β -萘基)甲基, 2-(2-乙酰基- α -萘基)乙基, (3-乙酰基- α -或 β -萘基)甲基, (3, 8-二乙酰基-1-(α -或 β -萘基)甲基, 2-(2, 3-二丙酰基- α -萘基)乙基, (4, 8-二丁酰基- α -或 β -萘基)甲基, (5, 6-二丁酰基- α -或 β -萘基)甲基, 2-(2, 3, 6-三乙酰基- α -或 β -萘基)乙基, (2, 3, 4-三乙酰基- α -或 β -萘基)甲基, (3, 4, 5-三丙酰基- α -或 β -萘基)甲基, 2-(4, 5, 6-三丁酰基-1-(α -或 β -萘基)乙基, (2, 4, 8-三丁酰基- α -萘基)甲基, 二(2-乙酰基苄基)甲基, α -(3-乙酰基苄基)苄基, 二(4-乙酰基苄基)甲基, α -(4-乙酰基苄基)苄基, 二(2-丙酰基苄基)甲基, 二(3-丙酰基苄基)甲基, 二(4-丙酰基苄基)甲基, α -(2-丁酰基苄基)苄基, α -(3-丁酰基苄基)苄基, 二(4-丁酰基苄基)甲基, 二(3, 5-二乙酰基苄基)甲基, 二(2, 5-二乙酰基苄基)甲基, 二(2, 6-二乙酰基苄基)甲基, α -(2, 4-二乙酰基苄基)苄基, 二(3, 5-二丁酰基苄基)甲基, α -(2, 5-二丁酰基苄基)苄基, α -(2, 6-二丙酰基苄基)苄基, 二(2, 4-二丙酰基苄基)甲基和二(2, 3, 6-三乙酰基苄基)甲基; 被至少一个羧基取代的芳烷基, 如2-羧基苄基, 3-羧基苄基, 4-羧基苄基, 3,

5-二羧基苄基, 2, 5-二羧基苯乙基, 2, 6-二羧基苄基, 2, 4-二羧基苯乙基, 二(2-羧基苯基)甲基, (3-羧基苯基)苄基, 二(4-羧基苯基)甲基, 4-羧基苯基苄基, 二(3, 5-二羧基苯基)甲基, 二(2, 5-二羧基苯基)甲基, 二(2, 6-二羧基苯基)甲基, 2, 4-二羧基苯基苄基和二(2, 3, 6-三羧基苯基)甲基; 被至少一个氨基甲酰基取代的芳烷基, 如2-氨基甲酰基苄基, 3-氨基甲酰基苯乙基, 4-氨基甲酰基苄基, 3, 5-二氨基甲酰基苯乙基, 2, 5-二氨基甲酰基苄基, 2, 6-二氨基甲酰基苯乙基, 2, 4-二氨基甲酰基苄基, 二(2-氨基甲酰基苯基)甲基, 3-氨基甲酰基苯基苄基, 二(4-氨基甲酰基苯基)甲基, 4-氨基甲酰基苯基苄基, 二(3, 5-二氨基甲酰基苯基)甲基, 二(2, 5-二氨基甲酰基苯基)甲基, 二(2, 6-二氨基甲酰基苯基)甲基, 2, 4-二氨基甲酰基苯基苄基和二(2, 3, 6-三氨基甲酰基苯基)甲基; 被一个亚烷二氧基取代的芳烷基, 如3, 4-亚甲二氧基苄基(胡椒基酰基), 3, 4-亚甲二氧苯乙基, 二(3, 4-亚甲二氧苯基)甲基和3, 4-亚甲二氧苯基)苄基。其中, 优选的是非取代的芳烷基和烷氧基取代的芳烷基, 更为优选的是苄基和烷氧基取代的苄基, 最为优选的是苄基和4-甲氧基苄基。

包括在取代基(b)中基团和原子的例子包括:

卤素原子, 如氯, 氟, 溴和碘原子, 优选氟或氯原子;

含1到6个碳原子的烷基, 如甲基, 乙基, 丙基, 异丙基, 丁基, 异丁基, 仲丁基, t-丁基, 戊基, 异戊基, 2-甲基丁基, 戊基, 己基, 异己基, 2-甲基戊基, 4-甲基戊基, 3-甲基戊基, 3, 3-二甲基丁基, 2, 2-二甲基丁基, 1, 1-二甲基丁基, 1, 2-二甲

基丁基，1，3-二甲基丁基和2，3-二甲基丁基；

卤素取代的含1到6个碳原子的烷基，其中烷基可以是上面例举的并可带1到5个卤素取代基(假定有足够的取代的位置)，如三氟甲基，三氯甲基，二氟甲基，二氯甲基，二溴甲基，氟甲基，2，2，2-三氯乙基，2，2，2-三氟乙基，2-溴乙基，2-氯乙基，2-氟乙基和2，2-二溴乙基；含1到6个碳原子的烷氧基，如甲氧基，乙氧基，丙氧基，异丙氧基，丁氧基，异丁氧基，仲丁氧基，t-丁氧基，戊氧基，异戊氧基，2-甲基丁氧基，新戊氧基，己氧基，异己氧基，4-甲基戊氧基，3-甲基戊氧基，2-甲基戊氧基，3，3-二甲基丁氧基，2，2-二甲基丁氧基，1，1-二甲基丁氧基，1，2-二甲基丁氧基，1，3-二甲基丁氧基和2，3-二甲基丁氧基；

硝基；

烷氧羰基，其中烷氧基含1到6个碳原子，如甲氧羰基，乙氧羰基，丙氧羰基，异丙氧羰基，丁氧羰基，异丁氧羰基，仲丁氧羰基，t-丁氧羰基，戊氧羰基，异戊氧羰基，2-甲基丁氧羰基，新戊氧羰基，己氧羰基，异己氧羰基，4-甲基戊氧羰基，3-甲基戊氧羰基，2-甲基戊氧羰基，3，3-二甲基丁氧羰基，2，2-二甲基丁氧羰基，1，1-二甲基丁氧羰基，1，2-二甲基丁氧羰基，1，3-二甲基丁氧羰基和2，3-二甲基丁氧羰基；

含6到14个环碳原子不被取代或至少由一个选自取代基(b)的基团中的一个取代基取代的芳基，除了芳基外这些取代基在这里已定义并例举，如上面在关于取代基(a)中已例举的；

氰基；

含1到4个碳原子的亚烷二氧基，如亚甲基二氧基，亚乙基二氧基和

亚丙基二氧基；

含1到4个碳原子的二价脂族烃基如亚甲基，二亚甲基，亚丙基和三亚甲基；

通式—NR^dR^e基，R^d和R^e分别选自氢原子和含1到6个碳原子的烷基，优选的是1到4个碳原子烷基，如氨基，甲氨基，乙氨基，丙氨基，异丙氨基，丁氨基，异丁氨基，仲丁氨基，t—丁氨基，戊氨基，己氨基，二甲氨基，二乙氨基，二丙氨基，二异丙氨基，二丁氨基，二异丁氨基，甲基乙基氨基，甲基丙基氨基，甲基异丙基氨基，甲基丁基氨基，甲基异丁基氨基，甲基仲丁基氨基，甲基—t—丁基氨基，乙基丙基氨基和乙基丁基氨基；卤代烷氧基羰基，其中烷氧基部分含1到6个碳原子，如三氟甲氧基羰基，三氯甲氧基羰基，二氟甲氧基羰基，二氯甲氧基羰基，二溴甲氧基羰基，氟甲氧基羰基，2，2，2—三氯乙氧基羰基，2，2，2—三氟乙氧基羰基，2—溴乙氧基羰基，2—氯乙氧基羰基，2—氟乙氧基羰基和2，2—二溴乙氧基羰基；

芳烷氧羰基，其中芳烷基部分包括被1到3个芳基取代并含1到6个碳原子的烷基，所说的芳基不被取代或至少被一个选自取代基(b)组的基团取代(将在下面定义)，例如上面列举的有关羟基保护基的那些基团；式—CO—NR^dR^e基团，其中R^d和R^e如上定义，如氨基甲酰基，甲基氨基甲酰基，乙基氨基甲酰基，丙基氨基甲酰基，异丙基氨基甲酰基，丁基氨基甲酰基，异丁基氨基甲酰基，仲丁基氨基甲酰基，t—丁基氨基甲酰基，戊基氨基甲酰基，己基氨基甲酰基，二甲氨基甲酰基，二乙基氨基甲酰基，二丙基氨基甲酰基，二异丙基氨基甲酰基，二丁基氨基甲酰基，二异丁基氨基甲酰基，甲基乙

基氨基甲酰基，甲基丙基氨基甲酰基，甲基异丙基氨基甲酰基，甲基丁基氨基甲酰基，甲基异丁基氨基甲酰基，甲基仲丁基氨基甲酰基，甲基—t—丁基氨基甲酰基，乙基丙基氨基甲酰基和乙基丁基氨基甲酰基，含1到20个碳原子的脂族酰基，如上面那些在羟基保护基中已例举的基团。

包含在取代基(c)和(d)中的各种基团和原子的例子正如已给出的包含在取代基(b)中的相应基团和原子。

本发明化合物中，优选的化合物其中：(A) R^1 和 R^4 中的一个代表一个羟基，一个如上定义的保护羟基或通式 $-OP(O)(OH)_2$ 中的一个基团，而另一个代表式 $-OP(O)(OH)_2$ 中的一个基团； R^2 和 R^3 中的一个代表含6到20个碳原子的脂族酰基，所说的基团没有或至少有一个卤素取代基且没有或由一个选自羟基，有6到20个碳原子的脂族羧酸酰氧基和有6到20个碳原子的卤素取代的脂基羧酸酰氧基的基团组成的一组基团取代，另一个 R^2 和 R^3 代表一个含6到20个碳原子的脂族羧酸酰基，所说基团(i)至少有一个卤素取代基和1个选自羟基和有6到20个碳的脂族羧酰氧基的取代基，或者(ii)至少有一个含6到20个碳原子的卤代脂族羧酰氧基和0或1个选自卤原子，羟基和有6到20个碳原子的脂族羧酸酰氧基取代基；并且 R^5 代表一个羟基或一个保护羟基，如上定义。

(B) R^1 和 R^5 中的一个代表一个羟基或一个保护羟基，如上定义，而另一个代表一个氟原子； R^2 和 R^3 分别选自含有6到20个碳原子的脂族羧酰基团，所说酰基不被取代或至少被一个选自取代基(a)的取代基取代，如上定义；并且 R^4 代表或 $-OP(O)(OH)_2$ 基。

更为优选的是：

(c) 上面 (A) 和 (B) 定义的化合物中的吡喃葡萄糖部分是D构型。

更为优选的化合物，其中：

(D) R^1 和 R^4 中的一个代表一个或 $-OP(O)(OH)_2$ 的基团，另一个代表一个羟基或一个式 $-OP(O)(OH)_2$ 的基团。

(E) R^2 和 R^3 中的一个代表一个含10到16个碳原子的脂族酰基，所说基团至少有一个卤素取代基和0或1个选自羟基和具有10到16个碳原子的脂族羧酰氧基的取代基，而 R^2 和 R^3 中的另一个代表一个含10到16个碳原子的脂族羧酰基，所说基团至少有一个选自卤原子，羟基和有10到16个碳原子的脂族羧酰氧基取代基。

(F) R^2 代表一个有10到16个碳原子的脂族酰基，所说基团至少有一个卤素取代基和0或1个选自羟基和有10到16个碳原子的脂族羧酰氧基取代基。

(G) R^5 代表一个氢原子或一个羧基取代的脂族羧酰氧基，其中的酰基部分有1到6个碳原子且羧基取代基在酰氧基距氧的最远端。

(H) R^1 代表一个羟基或一个保护羟基，如上定义。

(I) R^2 和 R^3 中的一个代表一个有12到16个碳原子的脂族酸酰基或一个取代的有12到16个碳原子且至少含一个选自卤原子，羟基，有12到16个碳原子的脂族羧酰氧基取代基和卤素取代的有12到16个碳原子的脂族羧酰氧基的脂族羧酰基假若它仅被不超过一个所说的羟基和不超过一个所说的酰氧基取代，则 R^2 和 R^3 中的另一个代表一个取代的有12到16个碳原子的脂族羧酰基且至少有一个卤素取代基和0或1个选自羟基和有12和16个碳原子的脂族羧酰氧基的取代基。

(J) 同于上面 (B) 的定义，其中 R^5 代表一个氟原子。

(K) 同上面 (B) 定义，其中：

R^1 代表一个羟基或一个保护羟基，如上定义； R^2 和 R^3 中的一个代表一个含12到16个碳原子的脂族羧酰基或一个取代的含12到16个碳原子且至少有一个选自卤原子，羟基和有12到16个碳原子的脂族羧酰氧基取代基的脂族羧酰基，假定它被不超过一个所说羟基和不超过一个所说的酰氧基取代，则 R^2 和 R^3 中的另一个代表一个取代的有12到16个碳原子且至少含一个卤素取代基和0或1个选自羟基和有12到16个碳原子的脂族羧酰氧基取代基的脂族羧酰基；

R^4 代表一个式 $-OP(O)(OH)_2$ 的基团；且

R^5 代表一个氟原子或一个羟基。

(L) 同(B)定义，其中 R^1 代表一个羟基。

(M) R^2 和 R^3 中的一个代表一个有10到16个碳原子的脂族酰基所说基团至少含一个卤素取代基和0或1个选自羟基和10到16个碳原子的脂族羧酰氧基取代基，而 R^2 和 R^3 中的另一个代表一个含10到16个碳原子的脂族羧酰基，所说基团至少有一个选自卤原子，羟基和含10到16个碳原子的脂族羧酰氧基取代基。

(N) R^1 代表一个羟基；

R^2 和 R^3 中的一个代表一个含10到16个碳原子的脂族酰基，所说基团至少含一个卤素取代基和0或1个选自羟基和有10到16个碳原子的脂族羧酰氧基取代基，而 R^2 和 R^3 中的另一个代表一个有10到16个碳原子的脂族羧酰基，所说基团至少被一个选自卤原子，羟基和有10到16个碳原子的脂族羧酰氧基取代。

R^4 代表一个式 $-OP(O)(OH)_2$ 的基团；且

R^5 代表一个氟原子或一个羟基。

(O) R^1 代表一个羟基，氟原子或一个式 $-OP(O)(OH)_2$ 的基团；

R^2 和 R^3 分别选自有6到20个碳原子的脂族羧酰基， 所说酰基不被取

代或至少含一个选自取代基(a')的取代基，定义如下；

R⁴代表一个羧基或一个式—OP(O)(OH)₂的基团，其中R¹和R⁴中至少有一个代表式—OP(O)(OH)₂的基团；

R⁵代表一个羟基或一个氟原子；

除去R¹和R⁵中至少一个代表一个氟原子外，条件是R²和R³中至少一个代表一个取代的含6到20个碳原子且(i)至少有一个卤素取代基和(ii)至少有一个选自卤原子羟基和含6到20个碳原子的脂族羧酰氧基取代基的脂族羧酰基或者R²和R³中的至少一个代表一个含6到20个碳原子至少被一个含6到20个碳原子的卤代脂族羧酰氧基取代的脂族酰基；

取代基(a'):

卤原子；羟基；含6到20个碳原子的脂族羧酰氧基；含6到20个碳原子的卤代脂族羧酰氧基。

(P) R¹和R⁴中的一个代表一个羟基或一个式如—OP(O)(OH)₂的基团而另一个代表一个式如—OP(O)(OH)₂的基团；

R²和R³中的一个代表一个含6到20个碳原子的脂族羧酰基，所说的基团有0或至少一个卤素取代基及0或1个选自羟基，有6到20个碳原子的脂族羧酰氧基和卤代的有6到20个碳原子的脂族羧酰氧在取代基，而R²和R³中的另一个代表一个含6到20个碳原子的脂族羧酰基，所说基团(i)至少含1个卤素取代基和1个选自羟基和有6到20个碳原子的脂族羧酰氧基基团的取代基或(ii)至少有一个卤代的有6到20个碳原子的脂族羧酰氧基和0或1个选自卤原子，羟基和有6到20个碳原子的脂族羧酰氧基基团的取代基；

R⁵代表一个羟基。

(Q) R^1 和 R^5 中的1个代表一个羟基，另一个代表一个氟原子；
 R^2 和 R^3 分别选自含6到20个碳原子的脂族羧酰基，所说的酰基未被取代或至少有一个选自取代基(a') (如(P)中定义)中的取代基；
 R^4 代表一个式 $-OP(O)(OH)_2$ 的基团。

本发明的一些化合物可以含一个羧基，当然也能形成酯，它也构成了本发明的一个部分。对于酯的性质未做限定，因最终化合物是用于治疗目的，如本领域公知的，它就应该以药学上可接受为条件即意味着当与其相应化合物(I) (即自由酸)比较时，它不应有降低活性(或不可接受的降低活性)或增加毒性(或不可接受的增加毒性)。当然，若化合物用于非治疗目的，如作为其它化合物制备过程的中间体，则这些限定不起作用，只根据反应过程选择酯基。用于置换羧基中氢原子的合适酯基的例子包括：

C_1-C_{20} 烷基，更为优选 C_1-C_6 烷基，如相应于取代基(b)等例举的那些和本领域公知的较高级烷基，如庚基，1-甲基己基，2-甲基己基，5-甲基己基，3-乙基戊基，辛基，2-甲基庚基，5-甲基庚基，2-乙基己基，2-乙基-3-甲基戊基，3-乙基-2-甲基戊基，壬基，2-甲基辛基，7-甲基辛基，4-乙基庚基，3-乙基-2-甲基己基，2-乙基-1-甲基己基，癸基，2-甲基壬基，8-甲基壬基，5-乙基辛基，3-乙基-2-甲基庚基，3,3-二乙基己基，十一烷基，2-甲基癸基，9-甲基癸基，4-乙基壬基，3,5-二甲基壬基，3-丙基辛基，5-乙基-4-甲基辛基，十二烷基，1-甲基十一烷基，10-甲基十一烷基，3-乙基癸基，5-丙基壬基，3,5-二乙基辛基，十三烷基，11-甲基十二烷基，7-乙基十一烷基，4-丙基癸基，5-乙基-3-甲基癸基，3-戊基辛基，

十四烷基, 12-甲基十三烷基, 8-乙基十二烷基, 6-丙基十一烷基, 4-丁基癸基, 2-戊基壬基, 十五烷基, 13-甲基十四烷基, 10-乙基十三烷基, 7-丙基十二烷基, 5-乙基-3-甲基十二烷基, 4-戊基癸基, 十六烷基, 14-甲基十五烷基, 6-乙基十四烷基, 4-丙基十三烷基, 2-丁基十二烷基, 十七烷基, 15-甲基十六烷基, 7-乙基十五烷基, 3-丙基十四烷基, 5-戊基十二烷基, 十八烷基, 16-甲基十七烷基, 5-丙基十五烷基, 十九烷基, 17-甲基十八烷基, 4-乙基十七烷基, 二十烷基, 18-甲基十九烷基和3-乙基十八烷基, 最为优选的是甲基, 乙基和t-丁基;

C_3-C_7 环烷基, 例如环丙基, 环丁基, 环戊基, 环己基或环庚基; 芳烷基, 其中芳香基含有 C_6-C_{14} , 被取代或不被取代, 若被取代, 至少有一个选自取代基(b) (如上定义并列举的) 的取代基, 这些芳烷基的例子包括苄基, 苯乙基, 1-苯乙基, 3-苯丙基, 2-苯丙基, 1-萘甲基, 2-萘甲基, 2-(1-萘)乙基, 2-(2-萘)乙基, 二苯甲基 (即二苯基甲基), 三苯甲基, 二(0-硝基苯基)甲基, 9-蒽甲基, 2, 4, 6-三甲基苄基, 4-溴苄基, 2-硝基苄基, 4-硝基苄基, 2-硝基苄基, 4-甲氧苄基和胡椒基; 有2到6个碳原子的链烯基, 它可被取代或不被取代, 若被取代, 至少含一个选自卤原子的取代基; 不被取代的基团的例子如上相应取代基(b) 给出的那样, 优选的基团包括烯丙基, 2-氯烯丙基和2-甲基烯丙基;

卤代 C_1-C_6 , 优选 C_1-C_4 烷基, 其中烷基部分与相应的取代基(b) 所代表的烷基的定义及列举相同, 卤原子是氯, 氟, 溴或碘, 如2, 2, 2-三氯乙基, 2-卤乙基 (如2-氯乙基, 2-氟乙基, 2-溴乙基或2-碘乙基), 2, 2-二溴乙基和2, 2, 2-三溴乙基;

取代的甲硅烷基, 其中烷基部分与相应取代基 (b) 等所代表的烷基的定义及例举相同, 甲硅烷基由3个选自 C_1-C_6 烷基和未被取代或至少被一个选自如上定义和例举的取代基 (b) 取代的苯基所取代, 如2-三甲基甲硅烷基乙基;

苯基, 其中苯基不被取代或被取代, 优选地是被至少一个 C_1-C_4 烷基或酰胺基取代, 例如苯基, 甲基苯基和苯甲酰胺基苯基;

苯甲酰甲基, 它可不被取代或至少有一个选自上面定义并例举的取代基 (b) 的取代基, 例如苯甲酰甲基或对-溴苯甲酰甲基;

环和无环萜烯基, 例如香叶基, 橙花基, 里哪基, 植基, 葑基 (尤其是间-和对-葑基), 蒎基, 蒎烷基, 蒎烷基, 冰片基, 降蒎基, 降蒎基, 降冰片烷基, 蒎烯薄荷烯基, 茨烯基和降冰片烯基;

萜烯羧氧烷基和萜烯氧羧氧烷基, 其中萜烯基如上例举的, 优选环萜烯基, 例如1-(蒎氧羧氧)乙基, 1-(蒎氧)乙基, 蒎氧羧氧甲基, 蒎氧羧氧甲基, 1-(3-蒎氧羧氧)乙基, 1-(3-蒎氧羧氧)乙基, 3-蒎氧羧氧甲基和3-蒎氧羧氧甲基; 烷氧甲基, 其中烷氧基是 C_1-C_6 , 优选 C_1-C_4 , 它可被单个未取代的烷氧基取代, 如甲氧甲基, 乙氧甲基, 丙氧甲基, 异丙氧甲基, 丁氧甲基和甲氧乙氧甲基; 脂族酰氧甲基, 其中酰基优选烷基, 更为优选 C_2-C_6 烷基, 例如乙酰氧甲基, 丙酰氧甲基, 丁酰氧甲基, 异丁酰氧甲基和新戊酰氧甲基; 较高级脂族酰氧烷基, 其中酰基优选烷基, 更为优选 C_2-C_6 烷基, 烷基是 C_2-C_6 , 优选 C_2-C_4 , 如1-新戊酰氧乙基, 1-乙酰氧乙基, 1-异丁酰氧乙基, 1-新戊酰氧丙基, 2-甲基-1-新戊酰氧丙基, 2-新戊酰氧丙基, 1-异丁酰氧乙基, 1-异丁酰氧丙基, 1-乙酰氧丙基, 1-乙酰氧-2-甲基丙基, 1-丙

酰氧乙基, 1-丙酰氧丙基, 2-乙酰氧丙基和1-丁酰氧乙基;
 环烷基取代的脂族酰氧烷基, 其中酰基优选烷酰基且 C_2-C_6 烷酰基
 更为优选, 环烷取代基可以是 C_3-C_7 , 烷基可以是 C_1-C_6 , 优选 C_1
 - C_4 烷基, 如环己乙酰氧基甲基, 1-(环己乙酰氧)乙基, 1-(环
 己乙酰氧)丙基, 2-甲基-1-(环己乙酰氧)丙基, (环戊乙酰氧)
 甲基, 1-(环戊乙酰氧)乙基, 1-(环戊乙酰氧)丙基和2-甲基-1
 -(环戊乙酰氧)丙基; 烷氧羰氧烷基, 尤其是1-烷氧羰氧乙基,
 其中烷氧基部分含 C_1-C_{10} , C_1-C_6 优选, C_1-C_4 更为优选, 烷基
 部分含 C_1-C_6 , C_1-C_4 优选, 如1-甲氧羰氧乙基, 1-乙氧羰氧乙
 基, 1-丙氧羰氧乙基, 1-异丙氧羰氧乙基, 1-丁氧羰氧乙基, 1
 -异丁氧羰氧乙基, 1-仲丁氧羰氧乙基, 1-叔-丁氧羰氧乙基,
 1-(1-乙基丙氧羰氧)乙基和1-(1, 1-二丙基丁氧羰氧)乙基,
 其它的烷氧羰氧烷基, 其中烷氧基和烷基都是 C_1-C_6 , C_1-C_4 优选,
 如2-甲基-1-(异丙氧羰氧)丙基, 2-(异丙氧羰氧)丙基, 异丙
 氧羰氧甲基, 叔丁氧羰氧甲基, 甲氧羰氧甲基和乙氧羰氧甲基; 环
 烷羰氧烷基和环烷氧羰氧烷基, 其中环烷基是 C_3-C_{10} , 优选 C_3-C_7
 单或多环并任意被至少一个(优选仅一个) C_1-C_4 烷基(如选自上面
 例举的烷基)取代, 而烷基是 C_1-C_6 烷基, C_1-C_4 烷基更为优选(如选
 自上面例举的那些烷基), 最为优选的是甲基, 乙基或丙基, 例如1
 -甲基环己羰氧甲基, 1-甲基环己氧羰氧甲基, 环戊氧羰氧甲基,
 环戊羰氧甲基, 1-环己氧羰氧乙基, 1-环己羰氧乙基, 1-环戊
 氧羰氧乙基, 1-环戊羰氧乙基, 1-环庚氧羰氧乙基, 1-环庚羰
 氧乙基, 1-甲基环戊羰氧甲基, 1-甲基环戊氧羰氧甲基, 2-甲
 基-1-(1-甲基环己羰氧丙基, 1-(1-甲基环己羰氧)丙基, 2-

(1-甲基环己羰氧丙基, 1-(环己羰氧)丙基, 2-(环己羰氧)丙基, 2-甲基-1-(1-甲基环戊羰氧丙基, 1-(1-甲基环戊羰氧)丙基, 2-(1-甲基环戊羰氧)丙基, 1-(环戊羰氧)丙基, 2-(环戊羰氧)丙基, 1-(1-甲基环戊羰氧)乙基, 1-(1-甲基环戊羰氧)丙基, 金刚烷氧羰氧甲基, 金刚烷羰氧甲基, 1-金刚烷氧羰氧乙基和1-金刚烷羰氧乙基;

环烷烷氧羰氧烷基, 其中烷氧基有单个环烷取代基, 即 C_3-C_{10} 的环烷取代基, 优选 C_3-C_7 且单环或多环, 例如环丙甲氧羰氧甲基, 环丁甲氧羰氧甲基, 环戊甲氧羰氧甲基, 环己甲氧羰氧甲基, 1-(环丙甲氧羰氧)乙基, 1-(环丁甲氧羰氧)乙基, 1-(环戊甲氧羰氧)乙基和1-(环己甲氧羰氧)乙基;

(5-烷基或5-苯基-2-氧-1, 3-间二氧杂环戊烯-4-基)烷基, 其中每个烷基(相同或不同)是(C_1-C_6 , C_1-C_4 优选, 苯基可不被取代或至少被一个选自取代基(b)的取代基取代, 例如(5-甲基-2-氧-1, 3-间二氧杂环戊烯-4-基)甲基, (5-苯基-2-氧-1, 3-间二氧杂环戊烯-4-基)甲基, (5-异丙基-2-氧-1, 3-间二氧杂环戊烯-4-基)甲基, (5-叔丁基-2-氧-1, 3-间二氧杂环戊烯-4-基)甲基和1-(5-甲基-2-氧-1, 3-间二氧杂环戊烯-4-基)乙基, 并且

其它的基团, 尤其是那些在体内容易除去的基团, 如2-苯丙[c]呋喃酮基, 2, 3-二氢化茛基和2-氧-4, 5, 6, 7-四氢-1, 3-苯并间二氧杂环戊烯-4-基。

在上述基团中, 我们特别优选那些在体内容易除去的基团, 最为优选的是脂族酰氧甲基, 较高级脂族酰氧烷基, 环烷基脂族酰氧

烷基，烷氧羰氧烷基，环烷羰氧烷基和环烷烷氧羰氧烷基。

式(I)化合物也可与阳离子成盐，例子包括：金属原子，尤其是碱金属原子，如钠和钾原子，碱土金属原子，如钙原子，及其它原子，如铁，镁，铝和钴原子；

铵基；

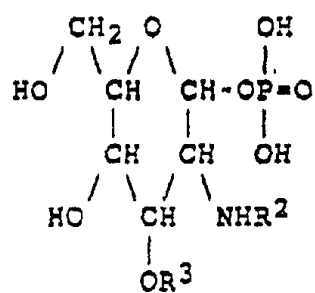
从三烷基胺衍生出来的阳离子，如三乙基胺或三甲基胺，或从另一个有机碱衍生出来的阳离子了，如普鲁卡因，二苄胺，苄乙基胺，2-苄乙基苄基胺，乙醇胺，二乙醇胺，多羟基烷基胺或N-甲基葡萄糖胺；以及

碱性氨基酸，如赖氨酸，精氨酸，鸟氨酸或组氨酸。

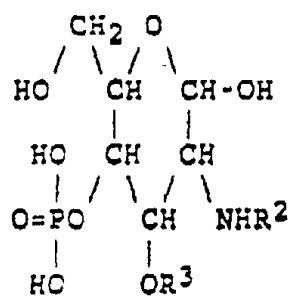
其中，我们优选碱金属或无机酸的盐。

本发明化合物分子中含至少一个不对称碳原子并可能含有几个，这样可以形成含有(R)构型或(S)构型的光学异构体。虽然在这里它们全都用一个分子式表示，但本发明即包括单体，分离后的异构体及混合物及其外消旋体。这里，涉及了立体专一性合成技术，单一的异构体可直接制得；另一方面，如制得的是异构体的混合物，单一异构体也可用常规的离析技术的得到。

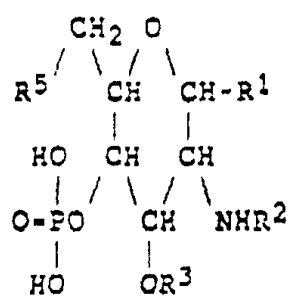
本发明特定化合物的例子在下面通式(I-1)到(I-3)中给出，其中取代基分别如其相应的表1到表3之一所定义[即表1与式(I-1)相关，表2与式(I-2)相关，表3与式(I-3)相关]。



(I-1)



(I-2)



(I-3)

表 1

化合物 号	R ²	R ³
1-1	-COCH ₂ CH(OH)C ₇ H ₁₅	-COCHFCH(OH)C ₁₁ H ₂₃
1-2	-COCH ₂ CH(OH)C ₉ H ₁₉	-COCHFCH(OH)C ₁₁ H ₂₃
1-3	-COCH ₂ CH(OH)C ₁₁ H ₂₃	-COCHFCH(OH)C ₁₁ H ₂₃
1-4	-COCH ₂ CH(OH)C ₁₃ H ₂₇	-COCHFCH(OH)C ₁₁ H ₂₃
1-5	-COCH ₂ CH(OH)C ₁₅ H ₃₁	-COCHFCH(OH)C ₁₁ H ₂₃
1-6	-COCH ₂ CH(OH)C ₁₁ H ₂₃	-COCHFCH(OH)C ₇ H ₁₅
1-7	-COCH ₂ CH(OH)C ₁₁ H ₂₃	-COCHFCH(OH)C ₉ H ₁₉
1-8	-COCH ₂ CH(OH)C ₁₁ H ₂₃	-COCHFCH(OH)C ₁₁ H ₂₃
1-9	-COCH ₂ CH(OH)C ₁₁ H ₂₃	-COCHFCH(OH)C ₁₃ H ₂₇
1-10	-COCH ₂ CH(OH)C ₁₁ H ₂₃	-COCHFCH(OH)C ₁₅ H ₃₁
1-11	-COCH ₂ CH(OH)C ₁₁ H ₂₃	-COCHC(CH ₃)CH(OH)C ₁₁ H ₂₃
1-12	-COCH ₂ CH(OCOC ₁₁ H ₂₃)- -C ₉ H ₁₉	-COCHFCH(OH)C ₁₁ H ₂₃
1-13	-COCH ₂ CH(OCOC ₁₁ H ₂₃)- -C ₁₁ H ₂₃	-COCHFCH(OH)C ₁₁ H ₂₃
1-14	-COCH ₂ CH(OCOC ₁₁ H ₂₃)- -C ₁₃ H ₂₇	-COCHFCH(OH)C ₁₁ H ₂₃
1-15	-COCH ₂ CH(OCOC ₉ H ₁₉)- -C ₁₁ H ₂₃	-COCHFCH(OH)C ₁₁ H ₂₃
1-16	-COCH ₂ CH(OCOC ₁₃ H ₂₇)- -C ₁₁ H ₂₃	-COCHFCH(OH)C ₁₁ H ₂₃
1-17	-COCH ₂ CH(OCOC ₁₁ H ₂₃)- -C ₁₁ H ₂₃	-COCHC(CH ₃)CH(OH)C ₁₁ H ₂₃
1-18	-COCH ₂ CH(OCOC ₁₁ H ₂₃)- -C ₁₁ H ₂₃	-COCH(OH)CHFC ₁₁ H ₂₃
1-19	-COCH ₂ CH(OH)C ₁₁ H ₂₃	-COCHFCH(OCOC ₁₁ H ₂₃)- -C ₁₁ H ₂₃

表 1 (续)

化合物 号	R^2	R^3
1-20	$-\text{COCH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{C}_{11}\text{H}_{23}$	$-\text{COCHFCH}(\text{OCOC}_9\text{H}_{19})-$ $-\text{C}_{11}\text{H}_{23}$
1-21	$-\text{COCH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{C}_{11}\text{H}_{23}$	$-\text{COCHFCH}(\text{OCOC}_{13}\text{H}_{27})-$ $-\text{C}_{11}\text{H}_{23}$
1-22	$-\text{COCH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{C}_{11}\text{H}_{23}$	$-\text{COCHFCH}(\text{OCOC}_{11}\text{H}_{23})-$ $-\text{C}_9\text{H}_{19}$
1-23	$-\text{COCH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{C}_{11}\text{H}_{23}$	$-\text{COCHFCH}(\text{OCOC}_{11}\text{H}_{23})-$ $-\text{C}_{13}\text{H}_{27}$
1-24	$-\text{COCH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{C}_9\text{H}_{19}$	$-\text{COCHFCH}(\text{OCOC}_{11}\text{H}_{23})-$ $-\text{C}_{11}\text{H}_{23}$
1-25	$-\text{COCH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{C}_{13}\text{H}_{27}$	$-\text{COCHFCH}(\text{OCOC}_{11}\text{H}_{23})-$ $-\text{C}_{11}\text{H}_{23}$
1-26	$-\text{COCH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{C}_{11}\text{H}_{23}$	$-\text{COCHCH}(\text{CH}(\text{OCOC}_{11}\text{H}_{23})-$ $-\text{C}_{11}\text{H}_{23}$
1-27	$-\text{COCH}_2\text{CH}(\text{OCOC}_{11}\text{H}_{23})-$ $-\text{C}_{11}\text{H}_{23}$	$-\text{COCHFCH}(\text{OCOC}_{11}\text{H}_{23})-$ $-\text{C}_{11}\text{H}_{23}$
1-28	$-\text{COCH}_2\text{CH}(\text{OCOC}_{11}\text{H}_{23})-$ $-\text{C}_{11}\text{H}_{23}$	$-\text{COCHFCH}(\text{OCOC}_9\text{H}_{19})-$ $-\text{C}_{11}\text{H}_{23}$
1-29	$-\text{COCH}_2\text{CH}(\text{OCOC}_{11}\text{H}_{23})-$ $-\text{C}_{11}\text{H}_{23}$	$-\text{COCHFCH}(\text{OCOC}_{13}\text{H}_{27})-$ $-\text{C}_{11}\text{H}_{23}$
1-30	$-\text{COCH}_2\text{CH}(\text{OCOC}_{11}\text{H}_{23})-$ $-\text{C}_{11}\text{H}_{23}$	$-\text{COCHFCH}(\text{OCOC}_{11}\text{H}_{23})-$ $-\text{C}_9\text{H}_{19}$
1-31	$-\text{COCH}_2\text{CH}(\text{OCOC}_{11}\text{H}_{23})-$ $-\text{C}_{11}\text{H}_{23}$	$-\text{COCHFCH}(\text{OCOC}_{11}\text{H}_{23})-$ $-\text{C}_{13}\text{H}_{27}$
1-32	$-\text{COCH}_2\text{CH}(\text{OCOC}_9\text{H}_{19})-$ $-\text{C}_{11}\text{H}_{23}$	$-\text{COCHFCH}(\text{OCOC}_{11}\text{H}_{23})-$ $-\text{C}_{11}\text{H}_{23}$
1-33	$-\text{COCH}_2\text{CH}(\text{OCOC}_{13}\text{H}_{27})-$ $-\text{C}_{11}\text{H}_{23}$	$-\text{COCHFCH}(\text{OCOC}_{11}\text{H}_{23})-$ $-\text{C}_{11}\text{H}_{23}$
1-34	$-\text{COCH}_2\text{CH}(\text{OCOC}_{11}\text{H}_{23})-$ $-\text{C}_9\text{H}_{19}$	$-\text{COCHFCH}(\text{OCOC}_{11}\text{H}_{23})-$ $-\text{C}_{11}\text{H}_{23}$

表 1(续)

化合物 号	R ²	R ³
1-35	-COCH ₂ CH(OCOC ₁₁ H ₂₃)- -C ₁₃ H ₂₇	-COCHFCH(OCOC ₁₁ H ₂₃)- -C ₁₁ H ₂₃
1-36	-COCH ₂ CH(OCOC ₁₁ H ₂₃)- -C ₁₁ H ₂₃	-COCHC ₂ CH(OCOC ₁₁ H ₂₃)- -C ₁₁ H ₂₃
1-37	-COCH ₂ CH(OH)C ₁₁ H ₂₃	-COCHF.(CH ₂) ₂ .CH(OH)- -C ₉ H ₁₉
1-38	-COCH ₂ CH(OH)C ₁₁ H ₂₃	-COCHF.(CH ₂) ₃ .CH(OH)- -C ₈ H ₁₇
1-39	-COCH ₂ CH(OH)C ₁₁ H ₂₃	-COCHC ₂ .(CH ₂) ₄ .CH(OH)- -C ₇ H ₁₅
1-40	-COCH ₂ CH(OH)C ₁₁ H ₂₃	-COCHBr.(CH ₂) ₅ .CH(OH)- -C ₆ H ₁₃
1-41	-COCH ₂ CH(OH)C ₁₁ H ₂₃	-COCHF.(CH ₂) ₆ .CH(OH)- -C ₅ H ₁₁
1-42	-COCH ₂ CH(OH)C ₁₁ H ₂₃	-COCHC ₂ .(CH ₂) ₇ .CH(OH)- -C ₄ H ₉
1-43	-COCHF.CH(OH)C ₁₁ H ₂₃	-COCH ₂ CH(OH)C ₁₁ H ₂₃
1-44	-COCHF.CH(OH)C ₁₁ H ₂₃	-COCH ₂ CH(OH)C ₉ H ₁₉
1-45	-COCHF.CH(OH)C ₁₁ H ₂₃	-COCH ₂ CH(OH)C ₁₃ H ₂₇
1-46	-COCHC ₂ .CH(OH)C ₉ H ₁₉	-COCH ₂ CH(OH)C ₁₁ H ₂₃
1-47	-COCHBr.CH(OH)C ₁₃ H ₂₇	-COCH ₂ CH(OH)C ₁₁ H ₂₃
1-48	-COCHF.CH(OH)C ₉ H ₁₉	-COCH ₂ CH(OH)C ₉ H ₁₉
1-49	-COCHC ₂ .CH(OH)C ₁₃ H ₂₇	-COCH ₂ CH(OH)C ₁₃ H ₂₇
1-50	-COCHF.CH(OH)C ₉ H ₁₉	-COCH ₂ CH(OH)C ₁₃ H ₂₇
1-51	-COCHF.CH(OH)C ₁₃ H ₂₇	-COCH ₂ CH(OH)C ₉ H ₁₉
1-52	-COCHF.CH(OH)C ₁₁ H ₂₃	-COCH ₂ CH(OCOC ₁₁ H ₂₃)- -C ₁₁ H ₂₃
1-53	-COCHF.CH(OH)C ₁₁ H ₂₃	-COCH ₂ CH(OCOC ₉ H ₁₉)- -C ₁₁ H ₂₃

表 1 (续)

化合物 号	R^2	R^3
1-54	$-\text{COCHF. CH(OH)C}_{11}\text{H}_{23}$	$-\text{COCH}_2\text{CH(OCOC}_{13}\text{H}_{27})-$ $-\text{C}_{11}\text{H}_{23}$
1-55	$-\text{COCHCl. CH(OH)C}_{11}\text{H}_{23}$	$-\text{COCH}_2\text{CH(OCOC}_{11}\text{H}_{23})-$ $-\text{C}_9\text{H}_{19}$
1-56	$-\text{COCHBr. CH(OH)C}_{11}\text{H}_{23}$	$-\text{COCH}_2\text{CH(OCOC}_{11}\text{H}_{23})-$ $-\text{C}_{13}\text{H}_{27}$
1-57	$-\text{COCHF. CH(OH)C}_9\text{H}_{19}$	$-\text{COCH}_2\text{CH(OCOC}_{11}\text{H}_{23})-$ $-\text{C}_{11}\text{H}_{23}$
1-58	$-\text{COCHCl. CH(OH)C}_9\text{H}_{19}$	$-\text{COCH}_2\text{CH(OCOC}_9\text{H}_{19})-$ $-\text{C}_{11}\text{H}_{23}$
1-59	$-\text{COCHF. CH(OH)C}_9\text{H}_{19}$	$-\text{COCH}_2\text{CH(OCOC}_{13}\text{H}_{27})-$ $-\text{C}_{11}\text{H}_{23}$
1-60	$-\text{COCHF. CH(OH)C}_9\text{H}_{19}$	$-\text{COCH}_2\text{CH(OCOC}_{11}\text{H}_{23})-$ $-\text{C}_9\text{H}_{19}$
1-61	$-\text{COCHF. CH(OH)C}_9\text{H}_{19}$	$-\text{COCH}_2\text{CH(OCOC}_{11}\text{H}_{23})-$ $-\text{C}_{13}\text{H}_{27}$
1-62	$-\text{COCHCl. CH(OH)C}_{13}\text{H}_{27}$	$-\text{COCH}_2\text{CH(OCOC}_{11}\text{H}_{23})-$ $-\text{C}_{11}\text{H}_{23}$
1-63	$-\text{COCHF. CH(OCOC}_{11}\text{H}_{23})-$ $-\text{C}_{11}\text{H}_{23}$	$-\text{COCH}_2\text{CH(OH)C}_{11}\text{H}_{23}$
1-64	$-\text{COCHF. CH(OCOC}_9\text{H}_{19})-$ $-\text{C}_{11}\text{H}_{23}$	$-\text{COCH}_2\text{CH(OH)C}_{11}\text{H}_{23}$
1-65	$-\text{COCHF. CH(OCOC}_{13}\text{H}_{27})-$ $-\text{C}_{11}\text{H}_{23}$	$-\text{COCH}_2\text{CH(OH)C}_{11}\text{H}_{23}$
1-66	$-\text{COCHCl. CH(OCOC}_{11}\text{H}_{23})-$ $-\text{C}_{13}\text{H}_{27}$	$-\text{COCH}_2\text{CH(OH)C}_{11}\text{H}_{23}$
1-67	$-\text{COCHBr. CH(OCOC}_{13}\text{H}_{27})-$ $-\text{C}_9\text{H}_{19}$	$-\text{COCH}_2\text{CH(OH)C}_{11}\text{H}_{23}$
1-68	$-\text{COCHF. CH(OCOC}_{11}\text{H}_{23})-$ $-\text{C}_{11}\text{H}_{23}$	$-\text{COCH}_2\text{CH(OH)C}_9\text{H}_{19}$

表 1 (续)

化合物 号	R^2	R^3
1-69	$-\text{COCHCl}_2 \cdot \text{CH}(\text{OCOC}_9\text{H}_{19})-$ $-\text{C}_{11}\text{H}_{23}$	$-\text{COCH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{C}_{13}\text{H}_{27}$
1-70	$-\text{COCHF} \cdot \text{CH}(\text{OCOC}_{11}\text{H}_{23})-$ $-\text{C}_{11}\text{H}_{23}$	$-\text{COCH}_2\text{CH}(\text{OCOC}_{11}\text{H}_{23})-$ $-\text{C}_{11}\text{H}_{23}$
1-71	$-\text{COCHF} \cdot \text{CH}(\text{OCOC}_9\text{H}_{19})-$ $-\text{C}_{11}\text{H}_{23}$	$-\text{COCH}_2\text{CH}(\text{OCOC}_9\text{H}_{19})-$ $-\text{C}_{11}\text{H}_{23}$
1-72	$-\text{COCHF} \cdot \text{CH}(\text{OCOC}_{13}\text{H}_{27})-$ $-\text{C}_{11}\text{H}_{23}$	$-\text{COCH}_2\text{CH}(\text{OCOC}_{13}\text{H}_{27})-$ $-\text{C}_{11}\text{H}_{23}$
1-73	$-\text{COCHCl}_2 \cdot \text{CH}(\text{OCOC}_{11}\text{H}_{23})-$ $-\text{C}_{13}\text{H}_{27}$	$-\text{COCH}_2\text{CH}(\text{OCOC}_{11}\text{H}_{23})-$ $-\text{C}_9\text{H}_{19}$
1-74	$-\text{COCHF} \cdot \text{CH}(\text{OH})\text{C}_{11}\text{H}_{23}$	$-\text{COCH}_2\text{CH}(\text{OCOC}_{13}\text{H}_{27})-$ $-\text{C}_{11}\text{H}_{23}$
1-75	$-\text{COCH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{C}_{11}\text{H}_{23}$	$-\text{COCH}_2\text{CH}(\text{OCOCF}_2\text{C}_{12}\text{H}_{25})-$ $-\text{C}_{11}\text{H}_{23}$
1-76	$-\text{COCH}_2\text{CH}(\text{OCOC}_{13}\text{H}_{27})-$ $-\text{C}_{11}\text{H}_{23}$	$-\text{COCH}_2\text{CH}(\text{OCOCF}_2\text{C}_{12}\text{H}_{25})-$ $-\text{C}_{11}\text{H}_{23}$
1-77	$-\text{COCH}_2\text{CH}(\text{OCOC}_{11}\text{H}_{23})-$ $-\text{C}_{11}\text{H}_{23}$	$-\text{COCH}_2\text{CH}(\text{OCOCF}_2\text{C}_{12}\text{H}_{25})-$ $-\text{C}_{11}\text{H}_{23}$
1-78	$-\text{COCH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{C}_9\text{H}_{19}$	$-\text{COCH}_2\text{CH}(\text{OCOCF}_2\text{C}_{12}\text{H}_{25})-$ $-\text{C}_{11}\text{H}_{23}$
1-79	$-\text{COCH}_2\text{CH}(\text{OCOC}_{13}\text{H}_{27})-$ $-\text{C}_9\text{H}_{19}$	$-\text{COCH}_2\text{CH}(\text{OCOCF}_2\text{C}_{12}\text{H}_{25})-$ $-\text{C}_{11}\text{H}_{23}$
1-80	$-\text{COCH}_2\text{CH}(\text{OCOC}_{11}\text{H}_{23})-$ $-\text{C}_9\text{H}_{19}$	$-\text{COCH}_2\text{CH}(\text{OCOCF}_2\text{C}_{12}\text{H}_{25})-$ $-\text{C}_{11}\text{H}_{23}$
1-81	$-\text{COCH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{C}_{11}\text{H}_{23}$	$-\text{COCH}_2\text{CH}(\text{OCOCF}_2\text{C}_{10}\text{H}_{21})-$ $-\text{C}_{11}\text{H}_{23}$
1-82	$-\text{COCH}_2\text{CH}(\text{OCOC}_{13}\text{H}_{27})-$ $-\text{C}_{11}\text{H}_{23}$	$-\text{COCH}_2\text{CH}(\text{OCOCF}_2\text{C}_{10}\text{H}_{21})-$ $-\text{C}_{11}\text{H}_{23}$
1-83	$-\text{COCH}_2\text{CH}(\text{OCOC}_{11}\text{H}_{23})-$ $-\text{C}_{11}\text{H}_{23}$	$-\text{COCH}_2\text{CH}(\text{OCOCF}_2\text{C}_{10}\text{H}_{21})-$ $-\text{C}_{11}\text{H}_{23}$

表 1 (续)

化合物 号	R ²	R ³
1-84	-COCH ₂ CH(OH)C ₉ H ₁₉	-COCH ₂ CH(OCOCF ₂ C ₁₀ H ₂₁)- -C ₁₁ H ₂₃
1-85	-COCH ₂ CH(OCOC ₁₃ H ₂₇)- -C ₉ H ₁₉	-COCH ₂ CH(OCOCF ₂ C ₁₀ H ₂₁)- -C ₁₁ H ₂₃
1-86	-COCH ₂ CH(OCOC ₁₁ H ₂₃)- -C ₉ H ₁₉	-COCH ₂ CH(OCOCF ₂ C ₁₀ H ₂₁)- -C ₁₁ H ₂₃
1-87	-COCH ₂ CH(OH)C ₁₁ H ₂₃	-COCF ₂ CH(OCOC ₁₁ H ₂₃)- -C ₁₁ H ₂₃
1-88	-COCH ₂ CH(OCOC ₁₃ H ₂₇)- -C ₁₁ H ₂₃	-COCF ₂ CH(OCOC ₁₁ H ₂₃)- -C ₁₁ H ₂₃
1-89	-COCH ₂ CH(OCOC ₁₁ H ₂₃)- -C ₁₁ H ₂₃	-COCF ₂ CH(OCOC ₁₁ H ₂₃)- -C ₁₁ H ₂₃
1-90	-COCH ₂ CH(OH)C ₉ H ₁₉	-COCF ₂ CH(OCOC ₁₁ H ₂₃)- -C ₁₁ H ₂₃
1-91	-COCH ₂ CH(OCOC ₁₃ H ₂₇)- -C ₉ H ₁₉	-COCF ₂ CH(OCOC ₁₁ H ₂₃)- -C ₁₁ H ₂₃
1-92	-COCH ₂ CH(OCOC ₁₁ H ₂₃)- -C ₉ H ₁₉	-COCF ₂ CH(OCOC ₁₁ H ₂₃)- -C ₁₁ H ₂₃
1-93	-COCH ₂ CH(OH)C ₁₁ H ₂₃	-COCF ₂ CH(OCOC ₁₃ H ₂₇)- -C ₁₁ H ₂₃
1-94	-COCH ₂ CH(OCOC ₁₃ H ₂₇)- -C ₁₁ H ₂₃	-COCF ₂ CH(OCOC ₁₃ H ₂₇)- -C ₁₁ H ₂₃
1-95	-COCH ₂ CH(OCOC ₁₁ H ₂₃)- -C ₁₁ H ₂₃	-COCF ₂ CH(OCOC ₁₃ H ₂₇)- -C ₁₁ H ₂₃
1-96	-COCH ₂ CH(OH)C ₉ H ₁₉	-COCF ₂ CH(OCOC ₁₃ H ₂₇)- -C ₁₁ H ₂₃
1-97	-COCH ₂ CH(OCOC ₁₃ H ₂₇)- -C ₉ H ₁₉	-COCF ₂ CH(OCOC ₁₃ H ₂₇)- -C ₁₁ H ₂₃
1-98	-COCH ₂ CH(OCOC ₁₁ H ₂₃)- -C ₉ H ₁₉	-COCF ₂ CH(OCOC ₁₃ H ₂₇)- -C ₁₁ H ₂₃

表 1 (续)

化合物 号	R ²	R ³
1-99	-COCH ₂ CH(OH)C ₁₁ H ₂₃	-COCF ₂ CH(OH)C ₁₁ H ₂₃
1-100	-COCH ₂ CH(OCOC ₁₃ H ₂₇)- -C ₁₁ H ₂₃	-COCF ₂ CH(OH)C ₁₁ H ₂₃
1-101	-COCH ₂ CH(OCOC ₁₁ H ₂₃)- -C ₁₁ H ₂₃	-COCF ₂ CH(OH)C ₁₁ H ₂₃
1-102	-COCH ₂ CH(OH)C ₉ H ₁₉	-COCF ₂ CH(OH)C ₁₁ H ₂₃
1-103	-COCH ₂ CH(OCOC ₁₃ H ₂₇)- -C ₉ H ₁₉	-COCF ₂ CH(OH)C ₁₁ H ₂₃
1-104	-COCH ₂ CH(OCOC ₁₁ H ₂₃)- -C ₉ H ₁₉	-COCF ₂ CH(OH)C ₁₁ H ₂₃
1-105	-COCF ₂ CH(OH)C ₁₁ H ₂₃	-COCH ₂ CH(OCOC ₁₃ H ₂₇)- -C ₁₁ H ₂₃
1-106	-COCF ₂ CH(OCOC ₁₁ H ₂₃)- -C ₁₁ H ₂₃	-COCH ₂ CH(OCOC ₁₃ H ₂₇)- -C ₁₁ H ₂₃
1-107	-COCF ₂ CH(OCOC ₁₃ H ₂₇)- -C ₁₁ H ₂₃	-COCH ₂ CH(OCOC ₁₃ H ₂₇)- -C ₁₁ H ₂₃
1-108	-COCH ₂ CH(OCOCF ₂ C ₁₂ H ₂₅)- -C ₁₁ H ₂₃	-COCH ₂ CH(OCOC ₁₃ H ₂₇)- -C ₁₁ H ₂₃
1-109	-COCH ₂ CH(OCOCF ₂ C ₁₀ H ₂₁)- -C ₁₁ H ₂₃	-COCH ₂ CH(OCOC ₁₃ H ₂₇)- -C ₁₁ H ₂₃
1-110	-COCF ₂ CH(OH)C ₁₁ H ₂₃	-COCH ₂ CH(OCOC ₁₁ H ₂₃)- -C ₁₁ H ₂₃
1-111	-COCF ₂ CH(OCOC ₁₁ H ₂₃)- -C ₁₁ H ₂₃	-COCH ₂ CH(OCOC ₁₁ H ₂₃)- -C ₁₁ H ₂₃
1-112	-COCF ₂ CH(OCOC ₁₃ H ₂₇)- -C ₁₁ H ₂₃	-COCH ₂ CH(OCOC ₁₁ H ₂₃)- -C ₁₁ H ₂₃
1-113	-COCH ₂ CH(OCOCF ₂ C ₁₂ H ₂₅)- -C ₁₁ H ₂₃	-COCH ₂ CH(OCOC ₁₁ H ₂₃)- -C ₁₁ H ₂₃
1-114	-COCH ₂ CH(OCOCF ₂ C ₁₀ H ₂₁)- -C ₁₁ H ₂₃	-COCH ₂ CH(OCOC ₁₁ H ₂₃)- -C ₁₁ H ₂₃

表 1 (续)

化合物 号	R ²	R ³
1-115	$-\text{COCF}_2\text{CH}(\text{OH})\text{C}_{11}\text{H}_{23}$	$-\text{COCF}_2\text{CH}(\text{OCOC}_{13}\text{H}_{27})-$ $-\text{C}_{11}\text{H}_{23}$
1-116	$-\text{COCF}_2\text{CH}(\text{OCOC}_{11}\text{H}_{23})-$ $-\text{C}_{11}\text{H}_{23}$	$-\text{COCF}_2\text{CH}(\text{OCOC}_{13}\text{H}_{27})-$ $-\text{C}_{11}\text{H}_{23}$
1-117	$-\text{COCF}_2\text{CH}(\text{OCOC}_{13}\text{H}_{27})-$ $-\text{C}_{11}\text{H}_{23}$	$-\text{COCF}_2\text{CH}(\text{OCOC}_{13}\text{H}_{27})-$ $-\text{C}_{11}\text{H}_{23}$
1-118	$-\text{COCH}_2\text{CH}(\text{OCOCF}_2\text{C}_{12}\text{H}_{25})-$ $-\text{C}_{11}\text{H}_{23}$	$-\text{COCF}_2\text{CH}(\text{OCOC}_{13}\text{H}_{27})-$ $-\text{C}_{11}\text{H}_{23}$
1-119	$-\text{COCH}_2\text{CH}(\text{OCOCF}_2\text{C}_{10}\text{H}_{21})-$ $-\text{C}_{11}\text{H}_{23}$	$-\text{COCF}_2\text{CH}(\text{OCOC}_{13}\text{H}_{27})-$ $-\text{C}_{11}\text{H}_{23}$
1-120	$-\text{COCF}_2\text{CH}(\text{OH})\text{C}_{11}\text{H}_{23}$	$-\text{COCF}_2\text{CH}(\text{OCOC}_{11}\text{H}_{23})-$ $-\text{C}_{11}\text{H}_{23}$
1-121	$-\text{COCF}_2\text{CH}(\text{OCOC}_{11}\text{H}_{23})-$ $-\text{C}_{11}\text{H}_{23}$	$-\text{COCF}_2\text{CH}(\text{OCOC}_{11}\text{H}_{23})-$ $-\text{C}_{11}\text{H}_{23}$
1-122	$-\text{COCF}_2\text{CH}(\text{OCOC}_{13}\text{H}_{27})-$ $-\text{C}_{11}\text{H}_{23}$	$-\text{COCF}_2\text{CH}(\text{OCOC}_{11}\text{H}_{23})-$ $-\text{C}_{11}\text{H}_{23}$
1-123	$-\text{COCH}_2\text{CH}(\text{OCOCF}_2\text{C}_{12}\text{H}_{25})-$ $-\text{C}_{11}\text{H}_{23}$	$-\text{COCF}_2\text{CH}(\text{OCOC}_{11}\text{H}_{23})-$ $-\text{C}_{11}\text{H}_{23}$
1-124	$-\text{COCH}_2\text{CH}(\text{OCOCF}_2\text{C}_{10}\text{H}_{21})-$ $-\text{C}_{11}\text{H}_{23}$	$-\text{COCF}_2\text{CH}(\text{OCOC}_{11}\text{H}_{23})-$ $-\text{C}_{11}\text{H}_{23}$
1-125	$-\text{COCF}_2\text{C}_{12}\text{H}_{25}$	$-\text{COCH}_2\text{CH}(\text{OCOC}_{13}\text{H}_{27})-$ $-\text{C}_{11}\text{H}_{23}$
1-126	$-\text{COCF}_2\text{C}_{12}\text{H}_{25}$	$-\text{COCH}_2\text{CH}(\text{OCOC}_{11}\text{H}_{23})-$ $-\text{C}_{11}\text{H}_{23}$

表 2

化合物 号	R ²	R ³
2-1	-COCH ₂ CH(OH)C ₇ H ₁₅	-COCHFCH(OH)C ₁₁ H ₂₃
2-2	-COCH ₂ CH(OH)C ₉ H ₁₉	-COCHFCH(OH)C ₁₁ H ₂₃
2-3	-COCH ₂ CH(OH)C ₁₁ H ₂₃	-COCHFCH(OH)C ₁₁ H ₂₃
2-4	-COCH ₂ CH(OH)C ₁₃ H ₂₇	-COCHFCH(OH)C ₁₁ H ₂₃
2-5	-COCH ₂ CH(OH)C ₁₅ H ₃₁	-COCHFCH(OH)C ₁₁ H ₂₃
2-6	-COCH ₂ CH(OH)C ₁₁ H ₂₃	-COCHFCH(OH)C ₇ H ₁₅
2-7	-COCH ₂ CH(OH)C ₁₁ H ₂₃	-COCHFCH(OH)C ₁₅ H ₃₁
2-8	-COCH ₂ CH(OH)C ₁₁ H ₂₃	-COCHC≡CH(OH)C ₁₁ H ₂₃
2-9	-COCH ₂ CH(OCOC ₁₁ H ₂₃)- -C ₉ H ₁₉	-COCHFCH(OH)C ₁₁ H ₂₃
2-10	-COCH ₂ CH(OCOC ₁₁ H ₂₃)- -C ₁₁ H ₂₃	-COCHFCH(OH)C ₁₁ H ₂₃
2-11	-COCH ₂ CH(OCOC ₁₁ H ₂₃)- -C ₁₃ H ₂₇	-COCHFCH(OH)C ₁₁ H ₂₃
2-12	-COCH ₂ CH(OCOC ₉ H ₁₉)- -C ₁₁ H ₂₃	-COCHFCH(OH)C ₁₁ H ₂₃
2-13	-COCH ₂ CH(OH)C ₁₁ H ₂₃	-COCHFCH(OCOC ₉ H ₁₉)- -C ₁₁ H ₂₃
2-14	-COCH ₂ CH(OH)C ₁₁ H ₂₃	-COCHFCH(OCOC ₁₃ H ₂₇)- -C ₁₁ H ₂₃
2-15	-COCH ₂ CH(OH)C ₁₁ H ₂₃	-COCHFCH(OCOC ₁₁ H ₂₃)- -C ₉ H ₁₉
2-16	-COCH ₂ CH(OH)C ₁₁ H ₂₃	-COCHC≡CH(OCOC ₁₁ H ₂₃)- -C ₁₁ H ₂₃
2-17	-COCH ₂ CH(OCOC ₁₁ H ₂₃)- -C ₁₁ H ₂₃	-COCHFCH(OCOC ₁₁ H ₂₃)- -C ₁₁ H ₂₃
2-18	-COCH ₂ CH(OCOC ₁₁ H ₂₃)- -C ₁₁ H ₂₃	-COCHFCH(OCOC ₉ H ₁₉)- -C ₁₁ H ₂₃
2-19	-COCH ₂ CH(OCOC ₁₁ H ₂₃)- -C ₁₁ H ₂₃	-COCHFCH(OCOC ₁₃ H ₂₇)- -C ₁₁ H ₂₃

表 2(续)

化合物 号	R ²	R ³
2-20	-COCH ₂ CH(OCOC ₁₁ H ₂₃)- -C ₁₁ H ₂₃	-COCHFCH(OCOC ₁₁ H ₂₃)- -C ₉ H ₁₉
2-21	-COCH ₂ CH(OCOC ₁₁ H ₂₃)- -C ₁₁ H ₂₃	-COCHFCH(OCOC ₁₁ H ₂₃)- -C ₁₃ H ₂₇
2-22	-COCH ₂ CH(OH)C ₁₁ H ₂₃	-COCHF.(CH ₂) ₂ .CH(OH)- -C ₉ H ₁₉
2-23	-COCH ₂ CH(OH)C ₁₁ H ₂₃	-COCHF.(CH ₂) ₃ .CH(OH)- -C ₈ H ₁₇
2-24	-COCH ₂ CH(OH)C ₁₁ H ₂₃	-COCHCl.(CH ₂) ₄ .CH(OH)- -C ₇ H ₁₅
2-25	-COCH ₂ CH(OH)C ₁₁ H ₂₃	-COCHBr.(CH ₂) ₅ .CH(OH)- -C ₆ H ₁₃
2-26	-COCH ₂ CH(OH)C ₁₁ H ₂₃	-COCHF.(CH ₂) ₆ .CH(OH)- -C ₅ H ₁₁
2-27	-COCHFCH(OH)C ₁₁ H ₂₃	-COCH ₂ CH(OH)C ₁₁ H ₂₃
2-28	-COCHFCH(OH)C ₁₁ H ₂₃	-COCH ₂ CH(OH)C ₉ H ₁₉
2-29	-COCHFCH(OH)C ₁₁ H ₂₃	-COCH ₂ CH(OH)C ₁₃ H ₂₇
2-30	-COCHClCH(OH)C ₉ H ₁₉	-COCH ₂ CH(OH)C ₁₁ H ₂₃
2-31	-COCHBrCH(OH)C ₁₃ H ₂₇	-COCH ₂ CH(OH)C ₁₁ H ₂₃
2-32	-COCHFCH(OH)C ₉ H ₁₉	-COCH ₂ CH(OH)C ₉ H ₁₉
2-33	-COCHClCH(OH)C ₁₃ H ₂₇	-COCH ₂ CH(OH)C ₁₃ H ₂₇
2-34	-COCHFCH(OH)C ₉ H ₁₉	-COCH ₂ CH(OH)C ₁₃ H ₂₇
2-35	-COCHFCH(OH)C ₁₃ H ₂₇	-COCH ₂ CH(OH)C ₉ H ₁₉
2-36	-COCHFCH(OH)C ₁₁ H ₂₃	-COCH ₂ CH(OCOC ₁₁ H ₂₃)- -C ₁₁ H ₂₃
2-37	-COCHClCH(OH)C ₉ H ₁₉	-COCH ₂ CH(OCOC ₉ H ₁₉)- -C ₁₁ H ₂₃
2-38	-COCHFCH(OH)C ₁₁ H ₂₃	-COCH ₂ CH(OCOC ₁₃ H ₂₇)- -C ₁₁ H ₂₃

表 2(续)

化合物 号	R ²	R ³
2-39	-COCHFCH(OH)C ₉ H ₁₉	-COCH ₂ CH(OCOC ₁₁ H ₂₃)- -C ₉ H ₁₉
2-40	-COCHFCH(OH)C ₉ H ₁₉	-COCH ₂ CH(OCOC ₁₁ H ₂₃)- -C ₁₃ H ₂₇
2-41	-COCHCICH(OH)C ₁₃ H ₂₇	-COCH ₂ CH(OCOC ₁₁ H ₂₃)- -C ₁₁ H ₂₃
2-42	-COCHFCH(OCOC ₁₁ H ₂₃)- -C ₁₁ H ₂₃	-COCH ₂ CH(OH)C ₁₁ H ₂₃
2-43	-COCHFCH(OCOC ₁₁ H ₂₃)- -C ₁₁ H ₂₃	-COCH ₂ CH(OCOC ₁₁ H ₂₃)- -C ₁₁ H ₂₃
2-44	-COCHFCH(OCOC ₉ H ₁₉)- -C ₁₁ H ₂₃	-COCH ₂ CH(OCOC ₉ H ₁₉)- -C ₁₁ H ₂₃
2-45	-COCHFCH(OCOC ₁₃ H ₂₇)- -C ₁₁ H ₂₃	-COCH ₂ CH(OCOC ₁₃ H ₂₇)- -C ₁₁ H ₂₃
2-46	-COCHCICH(OCOC ₁₁ H ₂₃)- -C ₁₃ H ₂₇	-COCH ₂ CH(OCOC ₁₁ H ₂₃)- -C ₉ H ₁₉
2-47	-COCH ₂ CH(OCOC ₁₃ H ₂₇)- -C ₁₁ H ₂₃	-COCHFCH(OH)C ₁₁ H ₂₃
2-48	-COCH ₂ CH(OCOC ₁₃ H ₂₇)- -C ₁₁ H ₂₃	-COCHFCH(OCOC ₁₃ H ₂₇)- -C ₁₁ H ₂₃
2-49	-COCHFCH(OCOC ₁₃ H ₂₇)- -C ₁₁ H ₂₃	-COCH ₂ CH(OH)C ₁₁ H ₂₃
2-50	-COCHFCH(OH)C ₁₁ H ₂₃	-COCH ₂ CH(OCOC ₁₃ H ₂₇)- -C ₁₁ H ₂₃
2-51	-COCH ₂ CH(OH)C ₁₁ H ₂₃	-COCHFCH(OH)C ₉ H ₁₉
2-52	-COCH ₂ CH(OH)C ₁₁ H ₂₃	-COCHFCH(OH)C ₁₃ H ₂₇
2-53	-COCH ₂ CH(OH)C ₁₁ H ₂₃	-COCHFCH(OCOC ₁₃ H ₂₇)- -C ₁₁ H ₂₃
2-54	-COCHFCH(OH)C ₉ H ₁₉	-COCH ₂ CH(OH)C ₁₁ H ₂₃

表 2(续)

化合物 号	R ²	R ³
2-55	-COCHFCH(OCOC ₁₁ H ₂₃)- -C ₁₁ H ₂₃	-COCH ₂ CH(OCOC ₁₃ H ₂₇)- -C ₁₁ H ₂₃
2-56	-COCHFCH(OH)C ₉ H ₁₉	-COCH ₂ CH(OCOC ₁₁ H ₂₃)- -C ₁₁ H ₂₃
2-57	-COCHFCH(OH)C ₁₁ H ₂₃	-COCHFCH(OH)C ₁₁ H ₂₃
2-58	-COCHFCH(OH)C ₁₁ H ₂₃	-COCHFCH(OCOC ₁₁ H ₂₃)- -C ₁₁ H ₂₃
2-59	-COCHFCH(OH)C ₁₁ H ₂₃	-COCHFCH(OCOC ₁₃ H ₂₇)- -C ₁₁ H ₂₃
2-60	-COCHFCH(OCOC ₁₁ H ₂₃)- -C ₁₁ H ₂₃	-COCHFCH(OH)C ₁₁ H ₂₃
2-61	-COCHFCH(OCOC ₁₁ H ₂₃)- -C ₁₁ H ₂₃	-COCHFCH(OCOC ₁₁ H ₂₃)- -C ₁₁ H ₂₃
2-62	-COCHFCH(OCOC ₁₁ H ₂₃)- -C ₁₁ H ₂₃	-COCHFCH(OCOC ₁₃ H ₂₇)- -C ₁₁ H ₂₃
2-63	-COCHFCH(OCOC ₁₃ H ₂₇)- -C ₁₁ H ₂₃	-COCHFCH(OH)C ₁₁ H ₂₃
2-64	-COCHFCH(OCOC ₁₃ H ₂₇)- -C ₁₁ H ₂₃	-COCHFCH(OCOC ₁₁ H ₂₃)- -C ₁₁ H ₂₃
2-65	-COCHFCH(OCOC ₁₃ H ₂₇)- -C ₁₁ H ₂₃	-COCHFCH(OCOC ₁₃ H ₂₇)- -C ₁₁ H ₂₃
2-66	-COCH ₂ CH(OH)C ₁₁ H ₂₃	-COCH ₂ CH(OCOCF ₂ C ₁₂ H ₂₅)- -C ₁₁ H ₂₃
2-67	-COCH ₂ CH(OCOC ₁₃ H ₂₇)- -C ₁₁ H ₂₃	-COCH ₂ CH(OCOCF ₂ C ₁₂ H ₂₅)- -C ₁₁ H ₂₃
2-68	-COCH ₂ CH(OCOC ₁₁ H ₂₃)- -C ₁₁ H ₂₃	-COCH ₂ CH(OCOCF ₂ C ₁₂ H ₂₅)- -C ₁₁ H ₂₃
2-69	-COCH ₂ CH(OH)C ₉ H ₁₉	-COCH ₂ CH(OCOCF ₂ C ₁₂ H ₂₅)- -C ₁₁ H ₂₃

表 2(续)

化合物 号	R^2	R^3
2-70	$-\text{COCH}_2\text{CH}(\text{OCOC}_{13}\text{H}_{27})-$ $-\text{C}_9\text{H}_{19}$	$-\text{COCH}_2\text{CH}(\text{OCOCF}_2\text{C}_{12}\text{H}_{25})-$ $-\text{C}_{11}\text{H}_{23}$
2-71	$-\text{COCH}_2\text{CH}(\text{OCOC}_{11}\text{H}_{23})-$ $-\text{C}_9\text{H}_{19}$	$-\text{COCH}_2\text{CH}(\text{OCOCF}_2\text{C}_{12}\text{H}_{25})-$ $-\text{C}_{11}\text{H}_{23}$
2-72	$-\text{COCH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{C}_{11}\text{H}_{23}$	$-\text{COCH}_2\text{CH}(\text{OCOCF}_2\text{C}_{10}\text{H}_{21})-$ $-\text{C}_{11}\text{H}_{23}$
2-73	$-\text{COCH}_2\text{CH}(\text{OCOC}_{13}\text{H}_{27})-$ $-\text{C}_{11}\text{H}_{23}$	$-\text{COCH}_2\text{CH}(\text{OCOCF}_2\text{C}_{10}\text{H}_{21})-$ $-\text{C}_{11}\text{H}_{23}$
2-74	$-\text{COCH}_2\text{CH}(\text{OCOC}_{11}\text{H}_{23})-$ $-\text{C}_{11}\text{H}_{23}$	$-\text{COCH}_2\text{CH}(\text{OCOCF}_2\text{C}_{10}\text{H}_{21})-$ $-\text{C}_{11}\text{H}_{23}$
2-75	$-\text{COCH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{C}_9\text{H}_{19}$	$-\text{COCH}_2\text{CH}(\text{OCOCF}_2\text{C}_{10}\text{H}_{21})-$ $-\text{C}_{11}\text{H}_{23}$
2-76	$-\text{COCH}_2\text{CH}(\text{OCOC}_{13}\text{H}_{27})-$ $-\text{C}_9\text{H}_{19}$	$-\text{COCH}_2\text{CH}(\text{OCOCF}_2\text{C}_{10}\text{H}_{21})-$ $-\text{C}_{11}\text{H}_{23}$
2-77	$-\text{COCH}_2\text{CH}(\text{OCOC}_{11}\text{H}_{23})-$ $-\text{C}_9\text{H}_{19}$	$-\text{COCH}_2\text{CH}(\text{OCOCF}_2\text{C}_{10}\text{H}_{21})-$ $-\text{C}_{11}\text{H}_{23}$
2-78	$-\text{COCH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{C}_{11}\text{H}_{23}$	$-\text{COCF}_2\text{CH}(\text{OCOC}_{11}\text{H}_{23})-$ $-\text{C}_{11}\text{H}_{23}$
2-79	$-\text{COCH}_2\text{CH}(\text{OCOC}_{13}\text{H}_{27})-$ $-\text{C}_{11}\text{H}_{23}$	$-\text{COCF}_2\text{CH}(\text{OCOC}_{11}\text{H}_{23})-$ $-\text{C}_{11}\text{H}_{23}$
2-80	$-\text{COCH}_2\text{CH}(\text{OCOC}_{11}\text{H}_{23})-$ $-\text{C}_{11}\text{H}_{23}$	$-\text{COCF}_2\text{CH}(\text{OCOC}_{11}\text{H}_{23})-$ $-\text{C}_{11}\text{H}_{23}$
2-81	$-\text{COCH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{C}_9\text{H}_{19}$	$-\text{COCF}_2\text{CH}(\text{OCOC}_{11}\text{H}_{23})-$ $-\text{C}_{11}\text{H}_{23}$
2-82	$-\text{COCH}_2\text{CH}(\text{OCOC}_{13}\text{H}_{27})-$ $-\text{C}_9\text{H}_{19}$	$-\text{COCF}_2\text{CH}(\text{OCOC}_{11}\text{H}_{23})-$ $-\text{C}_{11}\text{H}_{23}$
2-83	$-\text{COCH}_2\text{CH}(\text{OCOC}_{11}\text{H}_{23})-$ $-\text{C}_9\text{H}_{19}$	$-\text{COCF}_2\text{CH}(\text{OCOC}_{11}\text{H}_{23})-$ $-\text{C}_{11}\text{H}_{23}$
2-84	$-\text{COCH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{C}_{11}\text{H}_{23}$	$-\text{COCF}_2\text{CH}(\text{OCOC}_{13}\text{H}_{27})-$ $-\text{C}_{11}\text{H}_{23}$

表 2 (续)

化合物 号	R^2	R^3
2-85	$-\text{COCH}_2\text{CH}(\text{OCOC}_{13}\text{H}_{27})-$ $-\text{C}_{11}\text{H}_{23}$	$-\text{COCF}_2\text{CH}(\text{OCOC}_{13}\text{H}_{27})-$ $-\text{C}_{11}\text{H}_{23}$
2-86	$-\text{COCH}_2\text{CH}(\text{OCOC}_{11}\text{H}_{23})-$ $-\text{C}_{11}\text{H}_{23}$	$-\text{COCF}_2\text{CH}(\text{OCOC}_{13}\text{H}_{27})-$ $-\text{C}_{11}\text{H}_{23}$
2-87	$-\text{COCH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{C}_9\text{H}_{19}$	$-\text{COCF}_2\text{CH}(\text{OCOC}_{13}\text{H}_{27})-$ $-\text{C}_{11}\text{H}_{23}$
2-88	$-\text{COCH}_2\text{CH}(\text{OCOC}_{13}\text{H}_{27})-$ $-\text{C}_9\text{H}_{19}$	$-\text{COCF}_2\text{CH}(\text{OCOC}_{13}\text{H}_{27})-$ $-\text{C}_{11}\text{H}_{23}$
2-89	$-\text{COCH}_2\text{CH}(\text{OCOC}_{11}\text{H}_{23})-$ $-\text{C}_9\text{H}_{19}$	$-\text{COCF}_2\text{CH}(\text{OCOC}_{13}\text{H}_{27})-$ $-\text{C}_{11}\text{H}_{23}$
2-90	$-\text{COCH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{C}_{11}\text{H}_{23}$	$-\text{COCF}_2\text{CH}(\text{OH})\text{C}_{11}\text{H}_{23}$
2-91	$-\text{COCH}_2\text{CH}(\text{OCOC}_{13}\text{H}_{27})-$ $-\text{C}_{11}\text{H}_{23}$	$-\text{COCF}_2\text{CH}(\text{OH})\text{C}_{11}\text{H}_{23}$
2-92	$-\text{COCH}_2\text{CH}(\text{OCOC}_{11}\text{H}_{23})-$ $-\text{C}_{11}\text{H}_{23}$	$-\text{COCF}_2\text{CH}(\text{OH})\text{C}_{11}\text{H}_{23}$
2-93	$-\text{COCH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{C}_9\text{H}_{19}$	$-\text{COCF}_2\text{CH}(\text{OH})\text{C}_{11}\text{H}_{23}$
2-94	$-\text{COCH}_2\text{CH}(\text{OCOC}_{13}\text{H}_{27})-$ $-\text{C}_9\text{H}_{19}$	$-\text{COCF}_2\text{CH}(\text{OH})\text{C}_{11}\text{H}_{23}$
2-95	$-\text{COCH}_2\text{CH}(\text{OCOC}_{11}\text{H}_{23})-$ $-\text{C}_9\text{H}_{19}$	$-\text{COCF}_2\text{CH}(\text{OH})\text{C}_{11}\text{H}_{23}$
2-96	$-\text{COCF}_2\text{CH}(\text{OH})\text{C}_{11}\text{H}_{23}$	$-\text{COCH}_2\text{CH}(\text{OCOC}_{13}\text{H}_{27})-$ $-\text{C}_{11}\text{H}_{23}$
2-97	$-\text{COCF}_2\text{CH}(\text{OCOC}_{11}\text{H}_{23})-$ $-\text{C}_{11}\text{H}_{23}$	$-\text{COCH}_2\text{CH}(\text{OCOC}_{13}\text{H}_{27})-$ $-\text{C}_{11}\text{H}_{23}$
2-98	$-\text{COCF}_2\text{CH}(\text{OCOC}_{13}\text{H}_{27})-$ $-\text{C}_{11}\text{H}_{23}$	$-\text{COCH}_2\text{CH}(\text{OCOC}_{13}\text{H}_{27})-$ $-\text{C}_{11}\text{H}_{23}$
2-99	$-\text{COCH}_2\text{CH}(\text{OCOCF}_2\text{C}_{12}\text{H}_{25})-$ $-\text{C}_{11}\text{H}_{23}$	$-\text{COCH}_2\text{CH}(\text{OCOC}_{13}\text{H}_{27})-$ $-\text{C}_{11}\text{H}_{23}$
2-100	$-\text{COCH}_2\text{CH}(\text{OCOCF}_2\text{C}_{10}\text{H}_{21})-$ $-\text{C}_{11}\text{H}_{23}$	$-\text{COCH}_2\text{CH}(\text{OCOC}_{13}\text{H}_{27})-$ $-\text{C}_{11}\text{H}_{23}$

表 2(续)

化合物 号	R ²	R ³
2-101	$-\text{COCF}_2\text{CH}(\text{OH})\text{C}_{11}\text{H}_{23}$	$-\text{COCH}_2\text{CH}(\text{OCOC}_{11}\text{H}_{23})-$ $-\text{C}_{11}\text{H}_{23}$
2-102	$-\text{COCF}_2\text{CH}(\text{OCOC}_{11}\text{H}_{23})-$ $-\text{C}_{11}\text{H}_{23}$	$-\text{COCH}_2\text{CH}(\text{OCOC}_{11}\text{H}_{23})-$ $-\text{C}_{11}\text{H}_{23}$
2-103	$-\text{COCF}_2\text{CH}(\text{OCOC}_{13}\text{H}_{27})-$ $-\text{C}_{11}\text{H}_{23}$	$-\text{COCH}_2\text{CH}(\text{OCOC}_{11}\text{H}_{23})-$ $-\text{C}_{11}\text{H}_{23}$
2-104	$-\text{COCH}_2\text{CH}(\text{OCOCF}_2\text{C}_{12}\text{H}_{25})-$ $-\text{C}_{11}\text{H}_{23}$	$-\text{COCH}_2\text{CH}(\text{OCOC}_{11}\text{H}_{23})$ $-\text{C}_{11}\text{H}_{23}$
2-105	$-\text{COCH}_2\text{CH}(\text{OCOCF}_2\text{C}_{10}\text{H}_{21})-$ $-\text{C}_{11}\text{H}_{23}$	$-\text{COCH}_2\text{CH}(\text{OCOC}_{11}\text{H}_{23})-$ $-\text{C}_{11}\text{H}_{23}$
2-106	$-\text{COCF}_2\text{CH}(\text{OH})\text{C}_{11}\text{H}_{23}$	$-\text{COCF}_2\text{CH}(\text{OCOC}_{13}\text{H}_{27})-$ $-\text{C}_{11}\text{H}_{23}$
2-107	$-\text{COCF}_2\text{CH}(\text{OCOC}_{11}\text{H}_{23})-$ $-\text{C}_{11}\text{H}_{23}$	$-\text{COCF}_2\text{CH}(\text{OCOC}_{13}\text{H}_{27})-$ $-\text{C}_{11}\text{H}_{23}$
2-108	$-\text{COCF}_2\text{CH}(\text{OCOC}_{13}\text{H}_{27})-$ $-\text{C}_{11}\text{H}_{23}$	$-\text{COCF}_2\text{CH}(\text{OCOC}_{13}\text{H}_{27})-$ $-\text{C}_{11}\text{H}_{23}$
2-109	$-\text{COCH}_2\text{CH}(\text{OCOCF}_2\text{C}_{12}\text{H}_{25})-$ $-\text{C}_{11}\text{H}_{23}$	$-\text{COCF}_2\text{CH}(\text{OCOC}_{13}\text{H}_{27})-$ $-\text{C}_{11}\text{H}_{23}$
2-110	$-\text{COCH}_2\text{CH}(\text{OCOCF}_2\text{C}_{10}\text{H}_{21})-$ $-\text{C}_{11}\text{H}_{23}$	$-\text{COCF}_2\text{CH}(\text{OCOC}_{13}\text{H}_{27})-$ $-\text{C}_{11}\text{H}_{23}$
2-111	$-\text{COCF}_2\text{CH}(\text{OH})\text{C}_{11}\text{H}_{23}$	$-\text{COCF}_2\text{CH}(\text{OCOC}_{11}\text{H}_{23})-$ $-\text{C}_{11}\text{H}_{23}$
2-112	$-\text{COCF}_2\text{CH}(\text{OCOC}_{11}\text{H}_{23})-$ $-\text{C}_{11}\text{H}_{23}$	$-\text{COCF}_2\text{CH}(\text{OCOC}_{11}\text{H}_{23})-$ $-\text{C}_{11}\text{H}_{23}$
2-113	$-\text{COCF}_2\text{CH}(\text{OCOC}_{13}\text{H}_{27})-$ $-\text{C}_{11}\text{H}_{23}$	$-\text{COCF}_2\text{CH}(\text{OCOC}_{11}\text{H}_{23})-$ $-\text{C}_{11}\text{H}_{23}$
2-114	$-\text{COCH}_2\text{CH}(\text{OCOCF}_2\text{C}_{12}\text{H}_{25})-$ $-\text{C}_{11}\text{H}_{23}$	$-\text{COCF}_2\text{CH}(\text{OCOC}_{11}\text{H}_{23})-$ $-\text{C}_{11}\text{H}_{23}$

表 2(续)

化合物 号	R ²	R ³
2-115	-COCH ₂ CH(OCOCF ₂ C ₁₀ H ₂₁)- -C ₁₁ H ₂₃	-COCF ₂ CH(OCOC ₁₁ H ₂₃)- -C ₁₁ H ₂₃
2-116	-COCF ₂ C ₁₂ H ₂₅	-COCH ₂ CH(OCOC ₁₃ H ₂₇)- -C ₁₁ H ₂₃
2-117	-COCF ₂ C ₁₂ H ₂₅	-COCH ₂ CH(OCOC ₁₁ H ₂₃)- -C ₁₁ H ₂₃
2-118	-COCHFCH(OH)C ₁₁ H ₂₃	-COC ₁₃ H ₂₇
2-119	-COCHFCH(OCOC ₁₃ H ₂₇ -C ₁₁ H ₂₃	-COC ₁₃ H ₂₇

表 3

化合物 号	R ¹	R ⁵	R ²	R ³
3-1	F	OH	$-\text{COCH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{C}_{11}\text{H}_{23}$	$-\text{COCH}_2\text{CH}(\text{OCOC}_{13}\text{H}_{27})-$ $-\text{C}_{11}\text{H}_{23}$
3-2	OH	F	$-\text{COCH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{C}_{11}\text{H}_{23}$	$-\text{COCH}_2\text{CH}(\text{OCOC}_{13}\text{H}_{27})-$ $-\text{C}_{11}\text{H}_{23}$
3-3	F	OH	$-\text{COCHFCH}(\text{OH})\text{C}_{11}\text{H}_{23}$	$-\text{COCH}_2\text{CH}(\text{OCOC}_{13}\text{H}_{27})-$ $-\text{C}_{11}\text{H}_{23}$
3-4	OH	F	$-\text{COCHFCH}(\text{OH})\text{C}_{11}\text{H}_{23}$	$-\text{COCH}_2\text{CH}(\text{OCOC}_{13}\text{H}_{27})-$ $-\text{C}_{11}\text{H}_{23}$
3-5	F	OH	$-\text{COCF}_2\text{CH}(\text{OH})\text{C}_{11}\text{H}_{23}$	$-\text{COCH}_2\text{CH}(\text{OCOC}_{13}\text{H}_{27})-$ $-\text{C}_{11}\text{H}_{23}$
3-6	OH	F	$-\text{COCF}_2\text{CH}(\text{OH})\text{C}_{11}\text{H}_{23}$	$-\text{COCH}_2\text{CH}(\text{OCOC}_{13}\text{H}_{27})-$ $-\text{C}_{11}\text{H}_{23}$
3-7	F	OH	$-\text{COCH}_2\text{CH}(\text{OCOC}_{11}\text{H}_{23})-$ $-\text{C}_{11}\text{H}_{23}$	$-\text{COCH}_2\text{CH}(\text{OCOC}_{13}\text{H}_{27})-$ $-\text{C}_{11}\text{H}_{23}$
3-8	OH	F	$-\text{COCH}_2\text{CH}(\text{OCOC}_{11}\text{H}_{23})-$ $-\text{C}_{11}\text{H}_{23}$	$-\text{COCH}_2\text{CH}(\text{OCOC}_{13}\text{H}_{27})-$ $-\text{C}_{11}\text{H}_{23}$
3-9	F	OH	$-\text{COCH}_2\text{CH}(\text{OCOC}_{13}\text{H}_{27})-$ $-\text{C}_{11}\text{H}_{23}$	$-\text{COCH}_2\text{CH}(\text{OCOC}_{13}\text{H}_{27})-$ $-\text{C}_{11}\text{H}_{23}$
3-10	OH	F	$-\text{COCH}_2\text{CH}(\text{OCOC}_{13}\text{H}_{27})-$ $-\text{C}_{11}\text{H}_{23}$	$-\text{COCH}_2\text{CH}(\text{OCOC}_{13}\text{H}_{27})-$ $-\text{C}_{11}\text{H}_{23}$
3-11	F	OH	$-\text{COCH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{C}_{11}\text{H}_{23}$	$-\text{COCH}_2\text{CH}(\text{OCOC}_{11}\text{H}_{23})-$ $-\text{C}_{11}\text{H}_{23}$
3-12	OH	F	$-\text{COCH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{C}_{11}\text{H}_{23}$	$-\text{COCH}_2\text{CH}(\text{OCOC}_{11}\text{H}_{23})-$ $-\text{C}_{11}\text{H}_{23}$
3-13	F	OH	$-\text{COCHFCH}(\text{OH})\text{C}_{11}\text{H}_{23}$	$-\text{COCH}_2\text{CH}(\text{OCOC}_{11}\text{H}_{23})-$ $-\text{C}_{11}\text{H}_{23}$
3-14	OH	F	$-\text{COCHFCH}(\text{OH})\text{C}_{11}\text{H}_{23}$	$-\text{COCH}_2\text{CH}(\text{OCOC}_{11}\text{H}_{23})-$ $-\text{C}_{11}\text{H}_{23}$
3-15	F	OH	$-\text{COCF}_2\text{CH}(\text{OH})\text{C}_{11}\text{H}_{23}$	$-\text{COCH}_2\text{CH}(\text{OCOC}_{11}\text{H}_{23})-$ $-\text{C}_{11}\text{H}_{23}$

表 3 (续)

化合物 号	R ¹	R ⁵	R ²	R ³
3-16	OH	F	-COCF ₂ CH(OH)C ₁₁ H ₂₃	-COCH ₂ CH(OCOC ₁₁ H ₂₃)- -C ₁₁ H ₂₃
3-17	F	OH	-COCH ₂ CH(OCOC ₁₁ H ₂₃)- -C ₁₁ H ₂₃	-COCH ₂ CH(OCOC ₁₁ H ₂₃)- -C ₁₁ H ₂₃
3-18	OH	F	-COCH ₂ CH(OCOC ₁₁ H ₂₃)- -C ₁₁ H ₂₃	-COCH ₂ CH(OCOC ₁₁ H ₂₃)- -C ₁₁ H ₂₃
3-19	F	OH	-COCH ₂ CH(OCOC ₁₃ H ₂₇)- -C ₁₁ H ₂₃	-COCH ₂ CH(OCOC ₁₁ H ₂₃)- -C ₁₁ H ₂₃
3-20	OH	F	-COCH ₂ CH(OCOC ₁₃ H ₂₇)- -C ₁₁ H ₂₃	-COCH ₂ CH(OCOC ₁₁ H ₂₃)- -C ₁₁ H ₂₃
3-21	F	OH	-COCH ₂ CH(OH)C ₁₁ H ₂₃	-COCH ₂ CH(OH)C ₁₁ H ₂₃
3-22	OH	F	-COCH ₂ CH(OH)C ₁₁ H ₂₃	-COCH ₂ CH(OH)C ₁₁ H ₂₃
3-23	F	OH	-COCHFCH(OH)C ₁₁ H ₂₃	-COCH ₂ CH(OH)C ₁₁ H ₂₃
3-24	OH	F	-COCHFCH(OH)C ₁₁ H ₂₃	-COCH ₂ CH(OH)C ₁₁ H ₂₃
3-25	F	OH	-COCF ₂ CH(OH)C ₁₁ H ₂₃	-COCH ₂ CH(OH)C ₁₁ H ₂₃
3-26	OH	F	-COCF ₂ CH(OH)C ₁₁ H ₂₃	-COCH ₂ CH(OH)C ₁₁ H ₂₃
3-27	F	OH	-COCH ₂ CH(OCOC ₁₁ H ₂₃)- -C ₁₁ H ₂₃	-COCH ₂ CH(OH)C ₁₁ H ₂₃
3-28	OH	F	-COCH ₂ CH(OCOC ₁₁ H ₂₃)- -C ₁₁ H ₂₃	-COCH ₂ CH(OH)C ₁₁ H ₂₃
3-29	F	OH	-COCH ₂ CH(OCOC ₁₃ H ₂₇)- -C ₁₁ H ₂₃	-COCH ₂ CH(OH)C ₁₁ H ₂₃
3-30	OH	F	-COCH ₂ CH(OCOC ₁₃ H ₂₇)- -C ₁₁ H ₂₃	-COCH ₂ CH(OH)C ₁₁ H ₂₃
3-31	F	OH	-COCH ₂ CH(OH)C ₁₁ H ₂₃	-COCHFCH(OH)C ₁₁ H ₂₃
3-32	OH	F	-COCH ₂ CH(OH)C ₁₁ H ₂₃	-COCHFCH(OH)C ₁₁ H ₂₃
3-33	F	OH	-COCHFCH(OH)C ₁₁ H ₂₃	-COCHFCH(OH)C ₁₁ H ₂₃
3-34	OH	F	-COCHFCH(OH)C ₁₁ H ₂₃	-COCHFCH(OH)C ₁₁ H ₂₃
3-35	F	OH	-COCF ₂ CH(OH)C ₁₁ H ₂₃	-COCHFCH(OH)C ₁₁ H ₂₃
3-36	OH	F	-COCF ₂ CH(OH)C ₁₁ H ₂₃	-COCHFCH(OH)C ₁₁ H ₂₃

表 3(续)

化合物 号	R ¹	R ⁵	R ²	R ³
3-37	F	OH	$-\text{COCH}_2\text{CH}(\text{OCOC}_{11}\text{H}_{23})-$ $-\text{C}_{11}\text{H}_{23}$	$-\text{COCHFCH}(\text{OH})\text{C}_{11}\text{H}_{23}$
3-38	OH	F	$-\text{COCH}_2\text{CH}(\text{OCOC}_{11}\text{H}_{23})-$ $-\text{C}_{11}\text{H}_{23}$	$-\text{COCHFCH}(\text{OH})\text{C}_{11}\text{H}_{23}$
3-39	F	OH	$-\text{COCH}_2\text{CH}(\text{OCOC}_{13}\text{H}_{27})-$ $-\text{C}_{11}\text{H}_{23}$	$-\text{COCHFCH}(\text{OH})\text{C}_{11}\text{H}_{23}$
3-40	OH	F	$-\text{COCH}_2\text{CH}(\text{OCOC}_{13}\text{H}_{27})-$ $-\text{C}_{11}\text{H}_{23}$	$-\text{COCHFCH}(\text{OH})\text{C}_{11}\text{H}_{23}$
3-41	F	OH	$-\text{COCH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{C}_{11}\text{H}_{23}$	$-\text{COCHFCH}(\text{OCOC}_{11}\text{H}_{23})-$ $-\text{C}_{11}\text{H}_{23}$
3-42	OH	F	$-\text{COCH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{C}_{11}\text{H}_{23}$	$-\text{COCHFCH}(\text{OCOC}_{11}\text{H}_{23})-$ $-\text{C}_{11}\text{H}_{23}$
3-43	F	OH	$-\text{COCHFCH}(\text{OH})\text{C}_{11}\text{H}_{23}$	$-\text{COCHFCH}(\text{OCOC}_{11}\text{H}_{23})-$ $-\text{C}_{11}\text{H}_{23}$
3-44	OH	F	$-\text{COCHFCH}(\text{OH})\text{C}_{11}\text{H}_{23}$	$-\text{COCHFCH}(\text{OCOC}_{11}\text{H}_{23})-$ $-\text{C}_{11}\text{H}_{23}$
3-45	F	OH	$-\text{COCF}_2\text{CH}(\text{OH})\text{C}_{11}\text{H}_{23}$	$-\text{COCHFCH}(\text{OCOC}_{11}\text{H}_{23})-$ $-\text{C}_{11}\text{H}_{23}$
3-46	OH	F	$-\text{COCF}_2\text{CH}(\text{OH})\text{C}_{11}\text{H}_{23}$	$-\text{COCHFCH}(\text{OCOC}_{11}\text{H}_{23})-$ $-\text{C}_{11}\text{H}_{23}$
3-47	F	OH	$-\text{COCH}_2\text{CH}(\text{OCOC}_{11}\text{H}_{23})-$ $-\text{C}_{11}\text{H}_{23}$	$-\text{COCHFCH}(\text{OCOC}_{11}\text{H}_{23})-$ $-\text{C}_{11}\text{H}_{23}$
3-48	OH	F	$-\text{COCH}_2\text{CH}(\text{OCOC}_{11}\text{H}_{23})-$ $-\text{C}_{11}\text{H}_{23}$	$-\text{COCHFCH}(\text{OCOC}_{11}\text{H}_{23})-$ $-\text{C}_{11}\text{H}_{23}$
3-49	F	OH	$-\text{COCH}_2\text{CH}(\text{OCOC}_{13}\text{H}_{27})-$ $-\text{C}_{11}\text{H}_{23}$	$-\text{COCHFCH}(\text{OCOC}_{11}\text{H}_{23})-$ $-\text{C}_{11}\text{H}_{23}$
3-50	OH	F	$-\text{COCH}_2\text{CH}(\text{OCOC}_{13}\text{H}_{27})-$ $-\text{C}_{11}\text{H}_{23}$	$-\text{COCHFCH}(\text{OCOC}_{11}\text{H}_{23})-$ $-\text{C}_{11}\text{H}_{23}$
3-51	F	OH	$-\text{COCH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{C}_{11}\text{H}_{23}$	$-\text{COCHFCH}(\text{OCOC}_{13}\text{H}_{27})-$ $-\text{C}_{11}\text{H}_{23}$

表 3(续)

化合物 号	R ¹	R ⁵	R ²	R ³
3-52	OH	F	$-\text{COCH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{C}_{11}\text{H}_{23}$	$-\text{COCHFCH}(\text{OCOC}_{13}\text{H}_{27})-$ $-\text{C}_{11}\text{H}_{23}$
3-53	F	OH	$-\text{COCHFCH}(\text{OH})\text{C}_{11}\text{H}_{23}$	$-\text{COCHFCH}(\text{OCOC}_{13}\text{H}_{27})-$ $-\text{C}_{11}\text{H}_{23}$
3-54	OH	F	$-\text{COCHFCH}(\text{OH})\text{C}_{11}\text{H}_{23}$	$-\text{COCHFCH}(\text{OCOC}_{13}\text{H}_{27})-$ $-\text{C}_{11}\text{H}_{23}$
3-55	F	OH	$-\text{COCF}_2\text{CH}(\text{OH})\text{C}_{11}\text{H}_{23}$	$-\text{COCHFCH}(\text{OCOC}_{13}\text{H}_{27})-$ $-\text{C}_{11}\text{H}_{23}$
3-56	OH	F	$-\text{COCF}_2\text{CH}(\text{OH})\text{C}_{11}\text{H}_{23}$	$-\text{COCHFCH}(\text{OCOC}_{13}\text{H}_{27})-$ $-\text{C}_{11}\text{H}_{23}$
3-57	F	OH	$-\text{COCH}_2\text{CH}(\text{OCOC}_{11}\text{H}_{23})-$ $-\text{C}_{11}\text{H}_{23}$	$-\text{COCHFCH}(\text{OCOC}_{13}\text{H}_{27})-$ $-\text{C}_{11}\text{H}_{23}$
3-58	OH	F	$-\text{COCH}_2\text{CH}(\text{OCOC}_{11}\text{H}_{23})-$ $-\text{C}_{11}\text{H}_{23}$	$-\text{COCHFCH}(\text{OCOC}_{13}\text{H}_{27})-$ $-\text{C}_{11}\text{H}_{23}$
3-59	F	OH	$-\text{COCH}_2\text{CH}(\text{OCOC}_{13}\text{H}_{27})-$ $-\text{C}_{11}\text{H}_{23}$	$-\text{COCHFCH}(\text{OCOC}_{13}\text{H}_{27})-$ $-\text{C}_{11}\text{H}_{23}$
3-60	OH	F	$-\text{COCH}_2\text{CH}(\text{OCOC}_{13}\text{H}_{27})-$ $-\text{C}_{11}\text{H}_{23}$	$-\text{COCHFCH}(\text{OCOC}_{13}\text{H}_{27})-$ $-\text{C}_{11}\text{H}_{23}$
3-61	F	OH	$-\text{COCH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{C}_{11}\text{H}_{23}$	$-\text{COCF}_2\text{CH}(\text{OH})\text{C}_{11}\text{H}_{23}$
3-62	OH	F	$-\text{COCH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{C}_{11}\text{H}_{23}$	$-\text{COCF}_2\text{CH}(\text{OH})\text{C}_{11}\text{H}_{23}$
3-63	F	OH	$-\text{COCHFCH}(\text{OH})\text{C}_{11}\text{H}_{23}$	$-\text{COCF}_2\text{CH}(\text{OH})\text{C}_{11}\text{H}_{23}$
3-64	OH	F	$-\text{COCHFCH}(\text{OH})\text{C}_{11}\text{H}_{23}$	$-\text{COCF}_2\text{CH}(\text{OH})\text{C}_{11}\text{H}_{23}$
3-65	F	OH	$-\text{COCF}_2\text{CH}(\text{OH})\text{C}_{11}\text{H}_{23}$	$-\text{COCF}_2\text{CH}(\text{OH})\text{C}_{11}\text{H}_{23}$
3-66	OH	F	$-\text{COCF}_2\text{CH}(\text{OH})\text{C}_{11}\text{H}_{23}$	$-\text{COCF}_2\text{CH}(\text{OH})\text{C}_{11}\text{H}_{23}$
3-67	F	OH	$-\text{COCH}_2\text{CH}(\text{OCOC}_{11}\text{H}_{23})-$ $-\text{C}_{11}\text{H}_{23}$	$-\text{COCF}_2\text{CH}(\text{OH})\text{C}_{11}\text{H}_{23}$
3-68	OH	F	$-\text{COCH}_2\text{CH}(\text{OCOC}_{11}\text{H}_{23})-$ $-\text{C}_{11}\text{H}_{23}$	$-\text{COCF}_2\text{CH}(\text{OH})\text{C}_{11}\text{H}_{23}$
3-69	F	OH	$-\text{COCH}_2\text{CH}(\text{OCOC}_{13}\text{H}_{27})-$ $-\text{C}_{11}\text{H}_{23}$	$-\text{COCF}_2\text{CH}(\text{OH})\text{C}_{11}\text{H}_{23}$

表 3(续)

化合物 号	R ¹	R ⁵	R ²	R ³
3-70	OH	F	$-\text{COCH}_2\text{CH}(\text{OCOC}_{13}\text{H}_{27})-\text{C}_{11}\text{H}_{23}$	$-\text{COCF}_2\text{CH}(\text{OH})\text{C}_{11}\text{H}_{23}$
3-71	F	OH	$-\text{COCH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{C}_{11}\text{H}_{23}$	$-\text{COCF}_2\text{CH}(\text{OCOC}_{13}\text{H}_{27})-\text{C}_{11}\text{H}_{23}$
3-72	OH	F	$-\text{COCH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{C}_{11}\text{H}_{23}$	$-\text{COCF}_2\text{CH}(\text{OCOC}_{13}\text{H}_{27})-\text{C}_{11}\text{H}_{23}$
3-73	F	OH	$-\text{COCHFCH}(\text{OH})\text{C}_{11}\text{H}_{23}$	$-\text{COCF}_2\text{CH}(\text{OCOC}_{13}\text{H}_{27})-\text{C}_{11}\text{H}_{23}$
3-74	OH	F	$-\text{COCHFCH}(\text{OH})\text{C}_{11}\text{H}_{23}$	$-\text{COCF}_2\text{CH}(\text{OCOC}_{13}\text{H}_{27})-\text{C}_{11}\text{H}_{23}$
3-75	F	OH	$-\text{COCF}_2\text{CH}(\text{OH})\text{C}_{11}\text{H}_{23}$	$-\text{COCF}_2\text{CH}(\text{OCOC}_{13}\text{H}_{27})-\text{C}_{11}\text{H}_{23}$
3-76	OH	F	$-\text{COCF}_2\text{CH}(\text{OH})\text{C}_{11}\text{H}_{23}$	$-\text{COCF}_2\text{CH}(\text{OCOC}_{13}\text{H}_{27})-\text{C}_{11}\text{H}_{23}$
3-77	F	OH	$-\text{COCH}_2\text{CH}(\text{OCOC}_{11}\text{H}_{23})-\text{C}_{11}\text{H}_{23}$	$-\text{COCF}_2\text{CH}(\text{OCOC}_{13}\text{H}_{27})-\text{C}_{11}\text{H}_{23}$
3-78	OH	F	$-\text{COCH}_2\text{CH}(\text{OCOC}_{11}\text{H}_{23})-\text{C}_{11}\text{H}_{23}$	$-\text{COCF}_2\text{CH}(\text{OCOC}_{13}\text{H}_{27})-\text{C}_{11}\text{H}_{23}$
3-79	F	OH	$-\text{COCH}_2\text{CH}(\text{OCOC}_{13}\text{H}_{27})-\text{C}_{11}\text{H}_{23}$	$-\text{COCF}_2\text{CH}(\text{OCOC}_{13}\text{H}_{27})-\text{C}_{11}\text{H}_{23}$
3-80	OH	F	$-\text{COCH}_2\text{CH}(\text{OCOC}_{13}\text{H}_{27})-\text{C}_{11}\text{H}_{23}$	$-\text{COCF}_2\text{CH}(\text{OCOC}_{13}\text{H}_{27})-\text{C}_{11}\text{H}_{23}$
3-81	OH	F	$-\text{COCH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{C}_{11}\text{H}_{23}$	$-\text{COCH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{C}_{11}\text{H}_{23}$
3-82	OH	F	$-\text{COCHFCH}(\text{OH})\text{C}_{11}\text{H}_{23}$	$-\text{COCH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{C}_{11}\text{H}_{23}$
3-83	OH	F	$-\text{COCF}_2\text{CH}(\text{OH})\text{C}_{11}\text{H}_{23}$	$-\text{COCH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{C}_{11}\text{H}_{23}$
3-84	OH	F	$-\text{COCH}_2\text{CH}(\text{OCOC}_{13}\text{H}_{27})-\text{C}_{13}\text{H}_{27}$	$-\text{COCH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{C}_{11}\text{H}_{23}$
3-85	OH	F	$-\text{COCH}_2\text{CH}(\text{OCOC}_{11}\text{H}_{23})-\text{C}_{13}\text{H}_{27}$	$-\text{COCH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{C}_{11}\text{H}_{23}$

表 3(续)

化合物 号	R ¹	R ⁵	R ²	R ³
3-86	OH	F	-COCHFCH(OCOC ₁₃ H ₂₇)- -C ₁₁ H ₂₃	-COCH ₂ CH(OH)C ₁₁ H ₂₃
3-87	OH	F	-COCHFCH(OCOC ₁₁ H ₂₃)- -C ₁₁ H ₂₃	-COCH ₂ CH(OH)C ₁₁ H ₂₃
3-88	OH	F	-COCF ₂ CH(OCOC ₁₃ H ₂₇)- -C ₁₁ H ₂₃	-COCH ₂ CH(OH)C ₁₁ H ₂₃
3-89	OH	F	-COCF ₂ CH(OCOC ₁₁ H ₂₃)- -C ₁₁ H ₂₃	-COCH ₂ CH(OH)C ₁₁ H ₂₃
3-90	OH	F	-COC ₁₃ H ₂₇	-COCH ₂ CH(OH)C ₁₁ H ₂₃
3-91	OH	F	-COCH ₂ CHFC ₁₁ H ₂₃	-COCH ₂ CH(OH)C ₁₁ H ₂₃
3-92	OH	F	-COCH ₂ CH(OH)C ₁₁ H ₂₃	-COCHFCH(OH)C ₁₁ H ₂₃
3-93	OH	F	-COCHFCH(OH)C ₁₁ H ₂₃	-COCHFCH(OH)C ₁₁ H ₂₃
3-94	OH	F	-COCF ₂ CH(OH)C ₁₁ H ₂₃	-COCHFCH(OH)C ₁₁ H ₂₃
3-95	OH	F	-COCH ₂ CH(OCOC ₁₃ H ₂₇)- -C ₁₃ H ₂₇	-COCHFCH(OH)C ₁₁ H ₂₃
3-96	OH	F	-COCH ₂ CH(OCOC ₁₁ H ₂₃)- -C ₁₃ H ₂₇	-COCHFCH(OH)C ₁₁ H ₂₃
3-97	OH	F	-COCHFCH(OCOC ₁₃ H ₂₇)- -C ₁₁ H ₂₃	-COCHFCH(OH)C ₁₁ H ₂₃
3-98	OH	F	-COCHFCH(OCOC ₁₁ H ₂₃)- -C ₁₁ H ₂₃	-COCHFCH(OH)C ₁₁ H ₂₃
3-99	OH	F	-COCF ₂ CH(OCOC ₁₃ H ₂₇)- -C ₁₁ H ₂₃	-COCHFCH(OH)C ₁₁ H ₂₃
3-100	OH	F	-COCF ₂ CH(OCOC ₁₁ H ₂₃)- -C ₁₁ H ₂₃	-COCHFCH(OH)C ₁₁ H ₂₃
3-101	OH	F	-COC ₁₃ H ₂₇	-COCHFCH(OH)C ₁₁ H ₂₃
3-102	OH	F	-COCH ₂ CHFC ₁₁ H ₂₃	-COCHFCH(OH)C ₁₁ H ₂₃
3-103	OH	F	-COCH ₂ CH(OH)C ₁₁ H ₂₃	-COCF ₂ CH(OH)C ₁₁ H ₂₃
3-104	OH	F	-COCHFCH(OH)C ₁₁ H ₂₃	-COCF ₂ CH(OH)C ₁₁ H ₂₃

表 3(续)

化合物 号	R ¹	R ⁵	R ²	R ³
3-105 OH	F		$-\text{COCF}_2\text{CH}(\text{OH})\text{C}_{11}\text{H}_{23}$	$-\text{COCF}_2\text{CH}(\text{OH})\text{C}_{11}\text{H}_{23}$
3-106 OH	F		$-\text{COCH}_2\text{CH}(\text{OCOC}_{13}\text{H}_{27})-$ $-\text{C}_{13}\text{H}_{27}$	$-\text{COCF}_2\text{CH}(\text{OH})\text{C}_{11}\text{H}_{23}$
3-107 OH	F		$-\text{COCH}_2\text{CH}(\text{OCOC}_{11}\text{H}_{23})-$ $-\text{C}_{13}\text{H}_{27}$	$-\text{COCF}_2\text{CH}(\text{OH})\text{C}_{11}\text{H}_{23}$
3-108 OH	F		$-\text{COCHFCH}(\text{OCOC}_{13}\text{H}_{27})-$ $-\text{C}_{11}\text{H}_{23}$	$-\text{COCF}_2\text{CH}(\text{OH})\text{C}_{11}\text{H}_{23}$
3-109 OH	F		$-\text{COCHFCH}(\text{OCOC}_{11}\text{H}_{23})-$ $-\text{C}_{11}\text{H}_{23}$	$-\text{COCF}_2\text{CH}(\text{OH})\text{C}_{11}\text{H}_{23}$
3-110 OH	F		$-\text{COCF}_2\text{CH}(\text{OCOC}_{13}\text{H}_{27})-$ $-\text{C}_{11}\text{H}_{23}$	$-\text{COCF}_2\text{CH}(\text{OH})\text{C}_{11}\text{H}_{23}$
3-111 OH	F		$-\text{COCF}_2\text{CH}(\text{OCOC}_{11}\text{H}_{23})-$ $-\text{C}_{11}\text{H}_{23}$	$-\text{COCF}_2\text{CH}(\text{OH})\text{C}_{11}\text{H}_{23}$
3-112 OH	F		$-\text{COC}_{13}\text{H}_{27}$	$-\text{COCF}_2\text{CH}(\text{OH})\text{C}_{11}\text{H}_{23}$
3-113 OH	F		$-\text{COCH}_2\text{CHFC}_{11}\text{H}_{23}$	$-\text{COCF}_2\text{CH}(\text{OH})\text{C}_{11}\text{H}_{23}$
3-114 OH	F		$-\text{COCH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{C}_{11}\text{H}_{23}$	$-\text{COCH}_2\text{CH}(\text{OCOC}_{13}\text{H}_{27})-$ $-\text{C}_{13}\text{H}_{27}$
3-115 OH	F		$-\text{COCHFCH}(\text{OH})\text{C}_{11}\text{H}_{23}$	$-\text{COCH}_2\text{CH}(\text{OCOC}_{13}\text{H}_{27})-$ $-\text{C}_{13}\text{H}_{27}$
3-116 OH	F		$-\text{COCF}_2\text{CH}(\text{OH})\text{C}_{11}\text{H}_{23}$	$-\text{COCH}_2\text{CH}(\text{OCOC}_{13}\text{H}_{27})-$ $-\text{C}_{13}\text{H}_{27}$
3-117 OH	F		$-\text{COCH}_2\text{CH}(\text{OCOC}_{13}\text{H}_{27})-$ $-\text{C}_{13}\text{H}_{27}$	$-\text{COCH}_2\text{CH}(\text{OCOC}_{13}\text{H}_{27})-$ $-\text{C}_{13}\text{H}_{27}$
3-118 OH	F		$-\text{COCH}_2\text{CH}(\text{OCOC}_{11}\text{H}_{23})-$ $-\text{C}_{13}\text{H}_{27}$	$-\text{COCH}_2\text{CH}(\text{OCOC}_{13}\text{H}_{27})-$ $-\text{C}_{13}\text{H}_{27}$
3-119 OH	F		$-\text{COCHFCH}(\text{OCOC}_{13}\text{H}_{27})-$ $-\text{C}_{11}\text{H}_{23}$	$-\text{COCH}_2\text{CH}(\text{OCOC}_{13}\text{H}_{27})-$ $-\text{C}_{13}\text{H}_{27}$
3-120 OH	F		$-\text{COCHFCH}(\text{OCOC}_{11}\text{H}_{23})-$ $-\text{C}_{11}\text{H}_{23}$	$-\text{COCH}_2\text{CH}(\text{OCOC}_{13}\text{H}_{27})-$ $-\text{C}_{13}\text{H}_{27}$

表 3(续)

化合物 号	R ¹	R ⁵	R ²	R ³
3-121 OH	F		$-\text{COCF}_2\text{CH}(\text{OCOC}_{13}\text{H}_{27})-\text{C}_{11}\text{H}_{23}$	$-\text{COCH}_2\text{CH}(\text{OCOC}_{13}\text{H}_{27})-\text{C}_{13}\text{H}_{27}$
3-122 OH	F		$-\text{COCF}_2\text{CH}(\text{OCOC}_{11}\text{H}_{23})-\text{C}_{11}\text{H}_{23}$	$-\text{COCH}_2\text{CH}(\text{OCOC}_{13}\text{H}_{27})-\text{C}_{13}\text{H}_{27}$
3-123 OH	F		$-\text{COC}_{13}\text{H}_{27}$	$-\text{COCH}_2\text{CH}(\text{OCOC}_{13}\text{H}_{27})-\text{C}_{13}\text{H}_{27}$
3-124 OH	F		$-\text{COCH}_2\text{CHFC}_{11}\text{H}_{23}$	$-\text{COCH}_2\text{CH}(\text{OCOC}_{13}\text{H}_{27})-\text{C}_{13}\text{H}_{27}$
3-125 OH	F		$-\text{COCF}_2\text{CH}(\text{OH})\text{C}_{11}\text{H}_{23}$	$-\text{COCH}_2\text{CH}(\text{OCOC}_{13}\text{H}_{27})-\text{C}_{11}\text{H}_{23}$
3-126 OH	F		$-\text{COCHFCH}(\text{OH})\text{C}_{11}\text{H}_{23}$	$-\text{COCH}_2\text{CH}(\text{OCOC}_{11}\text{H}_{23})-\text{C}_{13}\text{H}_{27}$
3-127 OH	F		$-\text{COCF}_2\text{CH}(\text{OH})\text{C}_{11}\text{H}_{23}$	$-\text{COCH}_2\text{CH}(\text{OCOC}_{11}\text{H}_{23})-\text{C}_{13}\text{H}_{27}$
3-128 OH	F		$-\text{COCH}_2\text{CH}(\text{OCOC}_{13}\text{H}_{27})-\text{C}_{13}\text{H}_{27}$	$-\text{COCH}_2\text{CH}(\text{OCOC}_{11}\text{H}_{23})-\text{C}_{13}\text{H}_{27}$
3-129 OH	F		$-\text{COCH}_2\text{CH}(\text{OCOC}_{11}\text{H}_{23})-\text{C}_{13}\text{H}_{27}$	$-\text{COCH}_2\text{CH}(\text{OCOC}_{11}\text{H}_{23})-\text{C}_{13}\text{H}_{27}$
3-130 OH	F		$-\text{COCHFCH}(\text{OCOC}_{13}\text{H}_{27})-\text{C}_{11}\text{H}_{23}$	$-\text{COCH}_2\text{CH}(\text{OCOC}_{11}\text{H}_{23})-\text{C}_{13}\text{H}_{27}$
3-131 OH	F		$-\text{COCHFCH}(\text{OCOC}_{11}\text{H}_{23})-\text{C}_{11}\text{H}_{23}$	$-\text{COCH}_2\text{CH}(\text{OCOC}_{11}\text{H}_{23})-\text{C}_{13}\text{H}_{27}$
3-132 OH	F		$-\text{COCF}_2\text{CH}(\text{OCOC}_{13}\text{H}_{27})-\text{C}_{11}\text{H}_{23}$	$-\text{COCH}_2\text{CH}(\text{OCOC}_{11}\text{H}_{23})-\text{C}_{13}\text{H}_{27}$
3-133 OH	F		$-\text{COCF}_2\text{CH}(\text{OCOC}_{11}\text{H}_{23})-\text{C}_{11}\text{H}_{23}$	$-\text{COCH}_2\text{CH}(\text{OCOC}_{11}\text{H}_{23})-\text{C}_{13}\text{H}_{27}$
3-134 OH	F		$-\text{COC}_{13}\text{H}_{27}$	$-\text{COCH}_2\text{CH}(\text{OCOC}_{11}\text{H}_{23})-\text{C}_{13}\text{H}_{27}$
3-135 OH	F		$-\text{COCH}_2\text{CHFC}_{11}\text{H}_{23}$	$-\text{COCH}_2\text{CH}(\text{OCOC}_{11}\text{H}_{23})-\text{C}_{13}\text{H}_{27}$

表 3(续)

化合物 号	R ¹	R ⁵	R ²	R ³
3-136 OH	F		$-\text{COCH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{C}_{11}\text{H}_{23}$	$-\text{COCHFCH}(\text{OCOC}_{13}\text{H}_{27})-$ $-\text{C}_{11}\text{H}_{23}$
3-137 OH	F		$-\text{COCHFCH}(\text{OH})\text{C}_{11}\text{H}_{23}$	$-\text{COCHFCH}(\text{OCOC}_{13}\text{H}_{27})-$ $-\text{C}_{11}\text{H}_{23}$
3-138 OH	F		$-\text{COCF}_2\text{CH}(\text{OH})\text{C}_{11}\text{H}_{23}$	$-\text{COCHFCH}(\text{OCOC}_{13}\text{H}_{27})-$ $-\text{C}_{11}\text{H}_{23}$
3-139 OH	F		$-\text{COCH}_2\text{CH}(\text{OCOC}_{13}\text{H}_{27})-$ $-\text{C}_{13}\text{H}_{27}$	$-\text{COCHFCH}(\text{OCOC}_{13}\text{H}_{27})-$ $-\text{C}_{11}\text{H}_{23}$
3-140 OH	F		$-\text{COCH}_2\text{CH}(\text{OCOC}_{11}\text{H}_{23})-$ $-\text{C}_{13}\text{H}_{27}$	$-\text{COCHFCH}(\text{OCOC}_{13}\text{H}_{27})-$ $-\text{C}_{11}\text{H}_{23}$
3-141 OH	F		$-\text{COCHFCH}(\text{OCOC}_{13}\text{H}_{27})-$ $-\text{C}_{11}\text{H}_{23}$	$-\text{COCHFCH}(\text{OCOC}_{13}\text{H}_{27})-$ $-\text{C}_{11}\text{H}_{23}$
3-142 OH	F		$-\text{COCHFCH}(\text{OCOC}_{11}\text{H}_{23})-$ $-\text{C}_{11}\text{H}_{23}$	$-\text{COCHFCH}(\text{OCOC}_{13}\text{H}_{27})-$ $-\text{C}_{11}\text{H}_{23}$
3-143 OH	F		$-\text{COCF}_2\text{CH}(\text{OCOC}_{13}\text{H}_{27})-$ $-\text{C}_{11}\text{H}_{23}$	$-\text{COCHFCH}(\text{OCOC}_{13}\text{H}_{27})-$ $-\text{C}_{11}\text{H}_{23}$
3-144 OH	F		$-\text{COCF}_2\text{CH}(\text{OCOC}_{11}\text{H}_{23})-$ $-\text{C}_{11}\text{H}_{23}$	$-\text{COCHFCH}(\text{OCOC}_{13}\text{H}_{27})-$ $-\text{C}_{11}\text{H}_{23}$
3-145 OH	F		$-\text{CCC}_{13}\text{H}_{27}$	$-\text{COCHFCH}(\text{OCOC}_{13}\text{H}_{27})-$ $-\text{C}_{11}\text{H}_{23}$
3-146 OH	F		$-\text{COCH}_2\text{CHFC}_{11}\text{H}_{23}$	$-\text{COCHFCH}(\text{OCOC}_{13}\text{H}_{27})-$ $-\text{C}_{11}\text{H}_{23}$
3-147 OH	F		$-\text{COCH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{C}_{11}\text{H}_{23}$	$-\text{COCHFCH}(\text{OCOC}_{11}\text{H}_{23})-$ $-\text{C}_{11}\text{H}_{23}$
3-148 OH	F		$-\text{COCHFCH}(\text{OH})\text{C}_{11}\text{H}_{23}$	$-\text{COCHFCH}(\text{OCOC}_{11}\text{H}_{23})-$ $-\text{C}_{11}\text{H}_{23}$
3-149 OH	F		$-\text{COCF}_2\text{CH}(\text{OH})\text{C}_{11}\text{H}_{23}$	$-\text{COCHFCH}(\text{OCOC}_{11}\text{H}_{23})-$ $-\text{C}_{11}\text{H}_{23}$
3-150 OH	F		$-\text{COCH}_2\text{CH}(\text{OCOC}_{13}\text{H}_{27})-$ $-\text{C}_{13}\text{H}_{27}$	$-\text{COCHFCH}(\text{OCOC}_{11}\text{H}_{23})-$ $-\text{C}_{11}\text{H}_{23}$

表 3(续)

化合物 号	R ¹	R ⁵	R ²	R ³
3-151 OH	F		-COCH ₂ CH(OCOC ₁₁ H ₂₃)- -C ₁₃ H ₂₇	-COCHFCH(OCOC ₁₁ H ₂₃) -C ₁₁ H ₂₃
3-152 OH	F		-COCHFCH(OCOC ₁₃ H ₂₇)- -C ₁₁ H ₂₃	-COCHFCH(OCOC ₁₁ H ₂₃) -C ₁₁ H ₂₃
3-153 OH	F		-COCHFCH(OCOC ₁₁ H ₂₃)- -C ₁₁ H ₂₃	-COCHFCH(OCOC ₁₁ H ₂₃) -C ₁₁ H ₂₃
3-154 OH	F		-COCF ₂ CH(OCOC ₁₃ H ₂₇)- -C ₁₁ H ₂₃	-COCHFCH(OCOC ₁₁ H ₂₃) -C ₁₁ H ₂₃
3-155 OH	F		-COCF ₂ CH(OCOC ₁₁ H ₂₃)- -C ₁₁ H ₂₃	-COCHFCH(OCOC ₁₁ H ₂₃) -C ₁₁ H ₂₃
3-156 OH	F		-COC ₁₃ H ₂₇	-COCHFCH(OCOC ₁₁ H ₂₃) -C ₁₁ H ₂₃
3-157 OH	F		-COCH ₂ CHFC ₁₁ H ₂₃	-COCHFCH(OCOC ₁₁ H ₂₃) -C ₁₁ H ₂₃
3-158 OH	F		-COCH ₂ CH(OH)C ₁₁ H ₂₃	-COC ₁₃ H ₂₇
3-159 OH	F		-COCHFCH(OH)C ₁₁ H ₂₃	-COC ₁₃ H ₂₇
3-160 OH	F		-COCF ₂ CH(OH)C ₁₁ H ₂₃	-COC ₁₃ H ₂₇
3-161 OH	F		-COCH ₂ CH(OCOC ₁₃ H ₂₇)- -C ₁₃ H ₂₇	-COC ₁₃ H ₂₇
3-162 OH	F		-COCH ₂ CH(OCOC ₁₁ H ₂₃)- -C ₁₃ H ₂₇	-COC ₁₃ H ₂₇
3-163 OH	F		-COCHFCH(OCOC ₁₃ H ₂₇)- -C ₁₁ H ₂₃	-COC ₁₃ H ₂₇
3-164 OH	F		-COCHFCH(OCOC ₁₁ H ₂₃)- -C ₁₁ H ₂₃	-COC ₁₃ H ₂₇
3-165 OH	F		-COCF ₂ CH(OCOC ₁₃ H ₂₇)- -C ₁₁ H ₂₃	-COC ₁₃ H ₂₇
3-166 OH	F		-COCF ₂ CH(OCOC ₁₁ H ₂₃)- -C ₁₁ H ₂₃	-COC ₁₃ H ₂₇

表 3(续)

化合物 号	R ¹	R ⁵	R ²	R ³
3-167	OH	F	-COC ₁₃ H ₂₇	-COC ₁₃ H ₂₇
3-168	OH	F	-COCH ₂ CHFC ₁₁ H ₂₃	-COC ₁₃ H ₂₇
3-169	OH	F	-COCH ₂ CH(OH)C ₁₁ H ₂₃	-COCH ₂ CHFC ₁₁ H ₂₃
3-170	OH	F	-COCHFCH(OH)C ₁₁ H ₂₃	-COCH ₂ CHFC ₁₁ H ₂₃
3-171	OH	F	-COCF ₂ CH(OH)C ₁₁ H ₂₃	-COCH ₂ CHFC ₁₁ H ₂₃
3-172	OH	F	-COCH ₂ CH(OCOC ₁₃ H ₂₇)- -C ₁₃ H ₂₇	-COCH ₂ CHFC ₁₁ H ₂₃
3-173	OH	F	-COCH ₂ CH(OCOC ₁₁ H ₂₃)- -C ₁₃ H ₂₇	-COCH ₂ CHFC ₁₁ H ₂₃
3-174	OH	F	-COCHFCH(OCOC ₁₃ H ₂₇)- -C ₁₁ H ₂₃	-COCH ₂ CHFC ₁₁ H ₂₃
3-175	OH	F	-COCHFCH(OCOC ₁₁ H ₂₃)- -C ₁₁ H ₂₃	-COCH ₂ CHFC ₁₁ H ₂₃
3-176	OH	F	-COCF ₂ CH(OCOC ₁₃ H ₂₇)- -C ₁₁ H ₂₃	-COCH ₂ CHFC ₁₁ H ₂₃
3-177	OH	F	-COCF ₂ CH(OCOC ₁₁ H ₂₃)- -C ₁₁ H ₂₃	-COCH ₂ CHFC ₁₁ H ₂₃
3-178	OH	F	-COC ₁₃ H ₂₇	-COCH ₂ CHFC ₁₁ H ₂₃
3-179	OH	F	-COCH ₂ CHFC ₁₁ H ₂₃	-COCH ₂ CHFC ₁₁ H ₂₃
3-180	F	OH	-COCH ₂ CH(OH)C ₁₁ H ₂₃	-COCH ₂ CH(OH)C ₁₁ H ₂₃
3-181	F	OH	-COCHFCH(OH)C ₁₁ H ₂₃	-COCH ₂ CH(OH)C ₁₁ H ₂₃
3-182	F	OH	-COCF ₂ CH(OH)C ₁₁ H ₂₃	-COCH ₂ CH(OH)C ₁₁ H ₂₃
3-183	F	OH	-COCH ₂ CH(OCOC ₁₃ H ₂₇)- -C ₁₃ H ₂₇	-COCH ₂ CH(OH)C ₁₁ H ₂₃
3-184	F	OH	-COCH ₂ CH(OCOC ₁₁ H ₂₃)- -C ₁₃ H ₂₇	-COCH ₂ CH(OH)C ₁₁ H ₂₃
3-185	F	OH	-COCHFCH(OCOC ₁₃ H ₂₇)- -C ₁₁ H ₂₃	-COCH ₂ CH(OH)C ₁₁ H ₂₃
3-186	F	OH	-COCHFCH(OCOC ₁₁ H ₂₃)- -C ₁₁ H ₂₃	-COCH ₂ CH(OH)C ₁₁ H ₂₃

表 3(续)

化合物 号	R ¹	R ⁵	R ²	R ³
3-187 F	OH	-COCF ₂ CH(OCOC ₁₃ H ₂₇)- -C ₁₁ H ₂₃		-COCH ₂ CH(OH)C ₁₁ H ₂₃
3-188 F	OH	-COCF ₂ CH(OCOC ₁₁ H ₂₃)- -C ₁₁ H ₂₃		-COCH ₂ CH(OH)C ₁₁ H ₂₃
3-189 F	OH	-COC ₁₃ H ₂₇		-COCH ₂ CH(OH)C ₁₁ H ₂₃
3-190 F	OH	-COCH ₂ CHFC ₁₁ H ₂₃		-COCH ₂ CH(OH)C ₁₁ H ₂₃
3-191 F	OH	-COCH ₂ CH(OH)C ₁₁ H ₂₃		-COCHFCH(OH)C ₁₁ H ₂₃
3-192 F	OH	-COCHFCH(OH)C ₁₁ H ₂₃		-COCHFCH(OH)C ₁₁ H ₂₃
3-193 F	OH	-COCF ₂ CH(OH)C ₁₁ H ₂₃		-COCHFCH(OH)C ₁₁ H ₂₃
3-194 F	OH	-COCH ₂ CH(OCOC ₁₃ H ₂₇)- -C ₁₃ H ₂₇		-COCHFCH(OH)C ₁₁ H ₂₃
3-195 F	OH	-COCH ₂ CH(OCOC ₁₁ H ₂₃)- -C ₁₃ H ₂₇		-COCHFCH(OH)C ₁₁ H ₂₃
3-196 F	OH	-COCHFCH(OCOC ₁₃ H ₂₇)- -C ₁₁ H ₂₃		-COCHFCH(OH)C ₁₁ H ₂₃
3-197 F	OH	-COCHFCH(OCOC ₁₁ H ₂₃)- -C ₁₁ H ₂₃		-COCHFCH(OH)C ₁₁ H ₂₃
3-198 F	OH	-COCF ₂ CH(OCOC ₁₃ H ₂₇)- -C ₁₁ H ₂₃		-COCHFCH(OH)C ₁₁ H ₂₃
3-199 F	OH	-COCF ₂ CH(OCOC ₁₁ H ₂₃)- -C ₁₁ H ₂₃		-COCHFCH(OH)C ₁₁ H ₂₃
3-200 F	OH	-COC ₁₃ H ₂₇		-COCHFCH(OH)C ₁₁ H ₂₃
3-201 F	OH	-COCH ₂ CHFC ₁₁ H ₂₃		-COCHFCH(OH)C ₁₁ H ₂₃
3-202 F	OH	-COCH ₂ CH(OH)C ₁₁ H ₂₃		-COCF ₂ CH(OH)C ₁₁ H ₂₃
3-203 F	OH	-COCHFCH(OH)C ₁₁ H ₂₃		-COCF ₂ CH(OH)C ₁₁ H ₂₃
3-204 F	OH	-COCF ₂ CH(OH)C ₁₁ H ₂₃		-COCF ₂ CH(OH)C ₁₁ H ₂₃
3-205 F	OH	-COCH ₂ CH(OCOC ₁₃ H ₂₇)- -C ₁₃ H ₂₇		-COCF ₂ CH(OH)C ₁₁ H ₂₃
3-206 F	OH	-COCH ₂ CH(OCOC ₁₁ H ₂₃)- -C ₁₃ H ₂₇		-COCF ₂ CH(OH)C ₁₁ H ₂₃

表 3(续)

化合物 号	R ¹	R ⁵	R ²	R ³
3-207 F	OH	-COCHFCH(OCOC ₁₃ H ₂₇)- -C ₁₁ H ₂₃		-COCF ₂ CH(OH)C ₁₁ H ₂₃
3-208 F	OH	-COCHFCH(OCOC ₁₁ H ₂₃)- -C ₁₁ H ₂₃		-COCF ₂ CH(OH)C ₁₁ H ₂₃
3-209 F	OH	-COCF ₂ CH(OCOC ₁₃ H ₂₇)- -C ₁₁ H ₂₃		-COCF ₂ CH(OH)C ₁₁ H ₂₃
3-210 F	OH	-COCF ₂ CH(OCOC ₁₁ H ₂₃)- -C ₁₁ H ₂₃		-COCF ₂ CH(OH)C ₁₁ H ₂₃
3-211 F	OH	-COC ₁₃ H ₂₇		-COCF ₂ CH(OH)C ₁₁ H ₂₃
3-212 F	OH	-COCH ₂ CHFC ₁₁ H ₂₃		-COCF ₂ CH(OH)C ₁₁ H ₂₃
3-213 F	OH	-COCH ₂ CH(OH)C ₁₁ H ₂₃		-COCH ₂ CH(OCOC ₁₃ H ₂₇)- -C ₁₃ H ₂₇
3-214 F	OH	-COCHFCH(OH)C ₁₁ H ₂₃		-COCH ₂ CH(OCOC ₁₃ H ₂₇)- -C ₁₃ H ₂₇
3-215 F	OH	-COCF ₂ CH(OH)C ₁₁ H ₂₃		-COCH ₂ CH(OCOC ₁₃ H ₂₇)- -C ₁₃ H ₂₇
3-216 F	OH	-COCH ₂ CH(OCOC ₁₃ H ₂₇)- -C ₁₃ H ₂₇		-COCH ₂ CH(OCOC ₁₃ H ₂₇)- -C ₁₃ H ₂₇
3-217 F	OH	-COCH ₂ CH(OCOC ₁₁ H ₂₃)- -C ₁₃ H ₂₇		-COCH ₂ CH(OCOC ₁₃ H ₂₇)- -C ₁₃ H ₂₇
3-218 F	OH	-COCHFCH(OCOC ₁₃ H ₂₇)- -C ₁₁ H ₂₃		-COCH ₂ CH(OCOC ₁₃ H ₂₇)- -C ₁₃ H ₂₇
3-219 F	OH	-COCHFCH(OCOC ₁₁ H ₂₃)- -C ₁₁ H ₂₃		-COCH ₂ CH(OCOC ₁₃ H ₂₇)- -C ₁₃ H ₂₇
3-220 F	OH	-COCF ₂ CH(OCOC ₁₃ H ₂₇)- -C ₁₁ H ₂₃		-COCH ₂ CH(OCOC ₁₃ H ₂₇)- -C ₁₃ H ₂₇
3-221 F	OH	-COCF ₂ CH(OCOC ₁₁ H ₂₃)- -C ₁₁ H ₂₃		-COCH ₂ CH(OCOC ₁₃ H ₂₇)- -C ₁₃ H ₂₇
3-222 F	OH	-COC ₁₃ H ₂₇		-COCH ₂ CH(OCOC ₁₃ H ₂₇)- -C ₁₃ H ₂₇

表 3(续)

化合物 号	R ¹	R ⁵	R ²	R ³
3-223 F		OH	$-\text{COCH}_2\text{CHFC}_{11}\text{H}_{23}$	$-\text{COCH}_2\text{CH}(\text{OCOC}_{13}\text{H}_{27})-$ $-\text{C}_{13}\text{H}_{27}$
3-224 F		OH	$-\text{COCH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{C}_{11}\text{H}_{23}$	$-\text{COCH}_2\text{CH}(\text{OCOC}_{11}\text{H}_{23})-$ $-\text{C}_{13}\text{H}_{27}$
3-225 F		OH	$-\text{COCHFCH}(\text{OH})\text{C}_{11}\text{H}_{23}$	$-\text{COCH}_2\text{CH}(\text{OCOC}_{11}\text{H}_{23})-$ $-\text{C}_{13}\text{H}_{27}$
3-226 F		OH	$-\text{COCF}_2\text{CH}(\text{OH})\text{C}_{11}\text{H}_{23}$	$-\text{COCH}_2\text{CH}(\text{OCOC}_{11}\text{H}_{23})-$ $-\text{C}_{13}\text{H}_{27}$
3-227 F		OH	$-\text{CCCH}_2\text{CH}(\text{OCOC}_{13}\text{H}_{27})-$ $-\text{C}_{13}\text{H}_{27}$	$-\text{COCH}_2\text{CH}(\text{OCOC}_{11}\text{H}_{23})-$ $-\text{C}_{13}\text{H}_{27}$
3-228 F	-	OH	$-\text{COCH}_2\text{CH}(\text{OCOC}_{11}\text{H}_{23})-$ $-\text{C}_{13}\text{H}_{27}$	$-\text{COCH}_2\text{CH}(\text{OCOC}_{11}\text{H}_{23})-$ $-\text{C}_{13}\text{H}_{27}$
3-229 F		OH	$-\text{COCHFCH}(\text{OCOC}_{13}\text{H}_{27})-$ $-\text{C}_{11}\text{H}_{23}$	$-\text{COCH}_2\text{CH}(\text{OCOC}_{11}\text{H}_{23})-$ $-\text{C}_{13}\text{H}_{27}$
3-230 F		OH	$-\text{COCHFCH}(\text{OCOC}_{11}\text{H}_{23})-$ $-\text{C}_{11}\text{H}_{23}$	$-\text{COCH}_2\text{CH}(\text{OCOC}_{11}\text{H}_{23})-$ $-\text{C}_{13}\text{H}_{27}$
3-231 F		OH	$-\text{COCF}_2\text{CH}(\text{OCOC}_{13}\text{H}_{27})-$ $-\text{C}_{11}\text{H}_{23}$	$-\text{CCCH}_2\text{CH}(\text{OCOC}_{11}\text{H}_{23})-$ $-\text{C}_{13}\text{H}_{27}$
3-232 F		OH	$-\text{COCF}_2\text{CH}(\text{OCOC}_{11}\text{H}_{23})-$ $-\text{C}_{11}\text{H}_{23}$	$-\text{COCH}_2\text{CH}(\text{OCOC}_{11}\text{H}_{23})-$ $-\text{C}_{13}\text{H}_{27}$
3-233 F		OH	$-\text{COC}_{13}\text{H}_{27}$	$-\text{COCH}_2\text{CH}(\text{OCOC}_{11}\text{H}_{23})-$ $-\text{C}_{13}\text{H}_{27}$
3-234 F		OH	$-\text{COCH}_2\text{CHFC}_{11}\text{H}_{23}$	$-\text{COCH}_2\text{CH}(\text{OCOC}_{11}\text{H}_{23})-$ $-\text{C}_{13}\text{H}_{27}$
3-235 F		OH	$-\text{COCH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{C}_{11}\text{H}_{23}$	$-\text{COCHFCH}(\text{OCOC}_{13}\text{H}_{27})-$ $-\text{C}_{11}\text{H}_{23}$
3-236 F		OH	$-\text{COCHFCH}(\text{OH})\text{C}_{11}\text{H}_{23}$	$-\text{COCHFCH}(\text{OCOC}_{13}\text{H}_{27})-$ $-\text{C}_{11}\text{H}_{23}$
3-237 F		OH	$-\text{COCF}_2\text{CH}(\text{OH})\text{C}_{11}\text{H}_{23}$	$-\text{COCHFCH}(\text{OCOC}_{13}\text{H}_{27})-$ $-\text{C}_{11}\text{H}_{23}$

表 3(续)

化合物 号	R ¹	R ⁵	R ²	R ³
3-238 F	OH	-COCH ₂ CH(OCOC ₁₃ H ₂₇)- -C ₁₃ H ₂₇	-COCHFCH(OCOC ₁₃ H ₂₇)- -C ₁₁ H ₂₃	
3-239 F	OH	-COCH ₂ CH(OCOC ₁₁ H ₂₃)- -C ₁₃ H ₂₇	-COCHFCH(OCOC ₁₃ H ₂₇)- -C ₁₁ H ₂₃	
3-240 F	OH	-COCHFCH(OCOC ₁₃ H ₂₇)- -C ₁₁ H ₂₃	-COCHFCH(OCOC ₁₃ H ₂₇)- -C ₁₁ H ₂₃	
3-241 F	OH	-COCHFCH(OCOC ₁₁ H ₂₃)- -C ₁₁ H ₂₃	-COCHFCH(OCOC ₁₃ H ₂₇)- -C ₁₁ H ₂₃	
3-242 F	OH	-COCF ₂ CH(OCOC ₁₃ H ₂₇)- -C ₁₁ H ₂₃	-COCHFCH(OCOC ₁₃ H ₂₇)- -C ₁₁ H ₂₃	
3-243 F	OH	-COCF ₂ CH(OCOC ₁₁ H ₂₃)- -C ₁₁ H ₂₃	-COCHFCH(OCOC ₁₃ H ₂₇)- -C ₁₁ H ₂₃	
3-244 F	OH	-COC ₁₃ H ₂₇	-COCHFCH(OCOC ₁₃ H ₂₇)- -C ₁₁ H ₂₃	
3-245 F	OH	-COCH ₂ CHFC ₁₁ H ₂₃	-COCHFCH(OCOC ₁₃ H ₂₇)- -C ₁₁ H ₂₃	
3-246 F	OH	-COCH ₂ CH(OH)C ₁₁ H ₂₃	-COCHFCH(OCOC ₁₁ H ₂₃)- -C ₁₁ H ₂₃	
3-247 F	OH	-COCHFCH(OH)C ₁₁ H ₂₃	-COCHFCH(OCOC ₁₁ H ₂₃)- -C ₁₁ H ₂₃	
3-248 F	OH	-COCF ₂ CH(OH)C ₁₁ H ₂₃	-COCHFCH(OCOC ₁₁ H ₂₃)- -C ₁₁ H ₂₃	
3-249 F	OH	-COCH ₂ CH(OCOC ₁₃ H ₂₇)- -C ₁₃ H ₂₇	-COCHFCH(OCOC ₁₁ H ₂₃)- -C ₁₁ H ₂₃	
3-250 F	OH	-COCH ₂ CH(OCOC ₁₁ H ₂₃)- -C ₁₃ H ₂₇	-COCHFCH(OCOC ₁₁ H ₂₃)- -C ₁₁ H ₂₃	
3-251 F	OH	-COCHFCH(OCOC ₁₃ H ₂₇)- -C ₁₁ H ₂₃	-COCHFCH(OCOC ₁₁ H ₂₃)- -C ₁₁ H ₂₃	
3-252 F	OH	-COCHFCH(OCOC ₁₁ H ₂₃)- -C ₁₁ H ₂₃	-COCHFCH(OCOC ₁₁ H ₂₃)- -C ₁₁ H ₂₃	

表 3(续)

化合物 号	R ¹	R ⁵	R ²	R ³
3-253 F	OH	-COCF ₂ CH(OCOC ₁₃ H ₂₇)- -C ₁₁ H ₂₃		-COCHFCH(OCOC ₁₁ H ₂₃)- -C ₁₁ H ₂₃
3-254 F	OH	-COCF ₂ CH(OCOC ₁₁ H ₂₃)- -C ₁₁ H ₂₃		-COCHFCH(OCOC ₁₁ H ₂₃)- -C ₁₁ H ₂₃
3-255' F	OH	-COC ₁₃ H ₂₇		-COCHFCH(OCOC ₁₁ H ₂₃)- -C ₁₁ H ₂₃
3-256 F	OH	-COCH ₂ CHFC ₁₁ H ₂₃		-COCHFCH(OCOC ₁₁ H ₂₃)- -C ₁₁ H ₂₃
3-257 F	OH	-COCH ₂ CH(OH)C ₁₁ H ₂₃		-COC ₁₃ H ₂₇
3-258 F	OH	-COCHFCH(OH)C ₁₁ H ₂₃		-COC ₁₃ H ₂₇
3-259 F	OH	-COCF ₂ CH(OH)C ₁₁ H ₂₃		-COC ₁₃ H ₂₇
3-260 F	OH	-COCH ₂ CH(OCOC ₁₃ H ₂₇)- -C ₁₃ H ₂₇		-COC ₁₃ H ₂₇
3-261 F	OH	-COCH ₂ CH(OCOC ₁₁ H ₂₃)- -C ₁₃ H ₂₇		-COC ₁₃ H ₂₇
3-262 F	OH	-COCHFCH(OCOC ₁₃ H ₂₇)- -C ₁₁ H ₂₃		-COC ₁₃ H ₂₇
3-263 F	OH	-COCHFCH(OCOC ₁₁ H ₂₃)- -C ₁₁ H ₂₃		-COC ₁₃ H ₂₇
3-264 F	OH	-COCF ₂ CH(OCOC ₁₃ H ₂₇)- -C ₁₁ H ₂₃		-COC ₁₃ H ₂₇
3-265 F	OH	-COCF ₂ CH(OCOC ₁₁ H ₂₃)- -C ₁₁ H ₂₃		-COC ₁₃ H ₂₇
3-266 F	OH	-COC ₁₃ H ₂₇		-COC ₁₃ H ₂₇
3-267 F	OH	-COCH ₂ CHFC ₁₁ H ₂₃		-COC ₁₃ H ₂₇
3-268 F	OH	-COCH ₂ CH(OH)C ₁₁ H ₂₃		-COCH ₂ CHFC ₁₁ H ₂₃
3-269 F	OH	-COCHFCH(OH)C ₁₁ H ₂₃		-COCH ₂ CHFC ₁₁ H ₂₃
3-270 F	OH	-COCF ₂ CH(OH)C ₁₁ H ₂₃		-COCH ₂ CHFC ₁₁ H ₂₃
3-271 F	OH	-COCH ₂ CH(OCOC ₁₃ H ₂₇)- -C ₁₃ H ₂₇		-COCH ₂ CHFC ₁₁ H ₂₃

表 3(续)

化合物 号	R ¹	R ⁵	R ²	R ³
3-272 F	OH	-COCH ₂ CH(OCOC ₁₁ H ₂₃)- -C ₁₃ H ₂₇		-COCH ₂ CHFC ₁₁ H ₂₃
3-273 F	OH	-COCHFCH(OCOC ₁₃ H ₂₇)- -C ₁₁ H ₂₃		-COCH ₂ CHFC ₁₁ H ₂₃
3-274 F	OH	-COCHFCH(OCOC ₁₁ H ₂₃)- -C ₁₁ H ₂₃		-COCH ₂ CHFC ₁₁ H ₂₃
3-275 F	OH	-COCF ₂ CH(OCOC ₁₃ H ₂₇)- -C ₁₁ H ₂₃		-COCH ₂ CHFC ₁₁ H ₂₃
3-276 F	OH	-COCF ₂ CH(OCOC ₁₁ H ₂₃)- -C ₁₁ H ₂₃		-COCH ₂ CHFC ₁₁ H ₂₃
3-277 F	OH	-COC ₁₃ H ₂₇		-COCH ₂ CHFC ₁₁ H ₂₃
3-278 F	OH	-COCH ₂ CHFC ₁₁ H ₂₃		-COCH ₂ CHFC ₁₁ H ₂₃

上面所述的化合物中，下列化合物是优选的，其化合物编号为

1-8, 1-16, 1-21, 1-22, 1-52, 1-54, 1-59, 1-65, 1-72,
1-74, 1-105, 1-106, 1-107, 1-110, 1-111, 1-112, 1-115,
1-116, 1-117, 1-120, 1-121, 1-122, 1-125, 1-126, 2-3,
2-4, 2-9, 2-14, 2-15, 2-19, 2-36, 2-38, 2-59, 2-65,
2-72, 2-78, 2-84, 2-87, 2-91, 2-93, 2-96, 2-97, 2-98,
2-99, 2-101, 2-102, 2-103, 2-104, 2-106, 2-107, 2-108,
2-111, 2-112, 2-113, 2-116, 2-117, 3-2, 3-4, 3-6, 3-8,
3-10, 3-12, 3-14, 3-16, 3-30, 3-32, 3-36, 3-42, 3-44,
3-46, 3-52, 3-54, 3-56, 3-62, 3-64, 3-66, 3-72, 3-74,
3-76, 3-83, 3-89, 3-92, 3-97, 3-103, 3-114, 3-122,
3-123, 3-124, 3-125, 3-133, 3-143, 3-144, 3-156, 3-157,
3-158, 3-163, 3-167 和 3-176.

更优选的化合物编号为 1-21, 1-54, 1-74, 1-105, 1-110, 1-115,
1-120, 1-125, 1-126, 2-14, 2-38, 2-59, 2-66, 2-72, 2-78,
2-84, 2-96, 2-101, 2-106, 2-111, 2-116, 2-117, 3-2, 3-4,
3-6, 3-42, 3-52, 3-56, 3-72, 3-74, 3-76, 3-114, 3-123,
3-156 和 3-158.

最优选的化合物编号为:

2-38. 2-脱氧-2-(2'-氟-3'-羟基十四烷酰基氨基)
-3-0-[3"- (十四烷酰氧基)十四烷酰基] -吡喃葡萄糖基-4-磷
酸酯;

2-66. 2-脱氧-2-(3'-羟基十四烷酰基氨基)-3-O-[3''-(2, 2-二氟十四烷酰氧基)十四烷酰基]吡喃葡萄糖基-4-磷酸酯, 特别是它的2-脱氧-2-[(3'R)-3'-羟基十四烷酰基氨基]-3-O-[(3''R)-3''-(2, 2-二氟十四烷酰基氧基)-十四烷酰基]-D-吡喃葡萄糖基-4-磷酸酯异构体;

2-84. 2-脱氧-2-(3'-羟基十四烷酰基氨基)-3-O-[2'', 2''-二氟-3''-(十四烷酰氧基)十四烷酰基]吡喃葡萄糖基-4-磷酸酯;

2-96. 2-脱氧-2-(2', 2'-二氟-3'-羟基十四烷酰基氨基)-3-O-(3-十四烷酰氧基十四烷酰基)吡喃葡萄糖基-4-磷酸酯, 特别是它的2-脱氧-2-[(R)-2', 2'-二氟-3'-羟基十四烷酰基氨基]-3-O-[(R)-3-十四烷酰氧基十四烷酰基]-D-吡喃葡萄糖基-4-磷酸酯和2-脱氧-2-[(S)-2', 2'-二氟-3'-羟基十四烷酰基氨基]-3-O-[(R)-3-十四烷酰氧基十四烷酰基]-D-吡喃葡萄糖基-4-磷酸酯异构体;

2-101. 2-脱氧-2-(2'-2'-二氟-3'-羟基-十四烷酰基氨基)-3-O-(3-十二烷酰氧基-十四烷酰基)吡喃葡萄糖基-4-磷酸酯;

2-106. 2-脱氧-2-(2', 2'-二氟-3'-羟基十四烷酰基氨基)-3-O-(2'', 2''-二氟-3''-十四烷酰氧基十四烷酰基)吡喃葡萄糖基-4-磷酸酯;

2-111. 2-脱氧-2-(2', 2'-二氟-3'-羟基十四烷酰基氨基)-3-O-(2'', 2''-二氟-3''-十二烷酰氧基十四烷酰基)吡喃葡萄糖基-4-磷酸酯;

3-2. 2, 6-二脱氧-6-氟-2-(3'-羟基十四烷酰基氨基)-3- β -(3"-十四烷酰氧基十四烷酰基)吡喃葡萄糖基-4-磷酸酯, 特别是它的2, 6-二脱氧-6-氟-2-[(R)-3'-羟基十四烷酰基氨基)-3- β -(R)-3"-十四烷酰氧基十四烷酰基]- β -吡喃葡萄糖基-4-磷酸酯异构体;

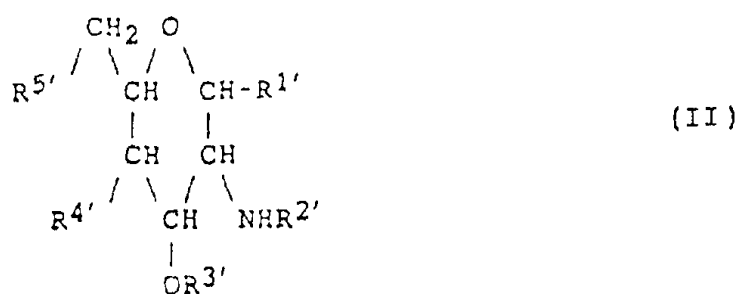
3-72. 2, 6-二脱氧-6-氟-2-(3'-羟基十四烷酰基氨基)-3- β -(2", 2"-二氟-3"-十四烷酰氧基十四烷酰基)吡喃葡萄糖基-4-磷酸酯; 以及

3-125. 2, 6-二脱氧-6-氟-2-(2', 2'-二氟-3'-羟基十四烷酰基氨基)-3- β -(3"-十四烷酰氧基十四烷酰基)吡喃葡萄糖基-4-磷酸酯。

在上面所列举的所有化合物, 包括作为优选的、更优选的和最优选的化合物中, 具有D-构型的异构体是优选的。

本发明的化合物可通过多种本专业技术人员所熟知的制备这类化合物的工艺方法来制备, 且任何此类已知的方法都可以在本发明中使用, 并构成本发明的一部分。一般来说, 化合物可以由下述方法制备:

(a) 将式(II)的化合物



(其中, $R^{1'}$ 和 $R^{4'}$ 中的一个代表羟基, 另一个代表, $R^{1'}$ 情况下, 为保护的羟基或氟原子, 或, 在 $R^{4'}$ 情况下, 代表具有式 $-OP(=O)(OH)_2$ 的基团或被保护的羟基;

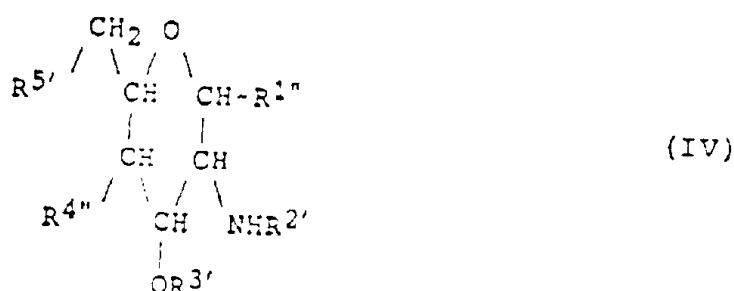
$R^{2'}$ 和 $R^{3'}$ 分别选自 R^2 和 R^3 所表示的基团, 由 R^2 和 R^3 表示, 其中任一活性基都被保护的基团, 以及羟基或氨基保护基;

R^5 代表被保护的羟基基团或氟原子;)

与式(III)的化合物反应:



(其中, 每个 R^{10} 各自独立地从磷酸保护基所组成的基团中选择, X 代表卤原子), 制备式(IV)的化合物:



(其中, $R^{1'}$ 和 $R^{4'}$ 中的一个或两个代表具有式 $-OP(=O)(OR^{10})_2$ 的基团, 其中 R^{10} 如上定义, 以及, 当仅有一个代表所述基团时, 另一个, 在 $R^{1'}$ 情况下, 代表被保护的羟基或氟原子, 或, 在 $R^{4'}$ 情况下, 代表被保护的羟基; $R^{2'}$, $R^{3'}$ 和 $R^{5'}$ 的定义如前;)

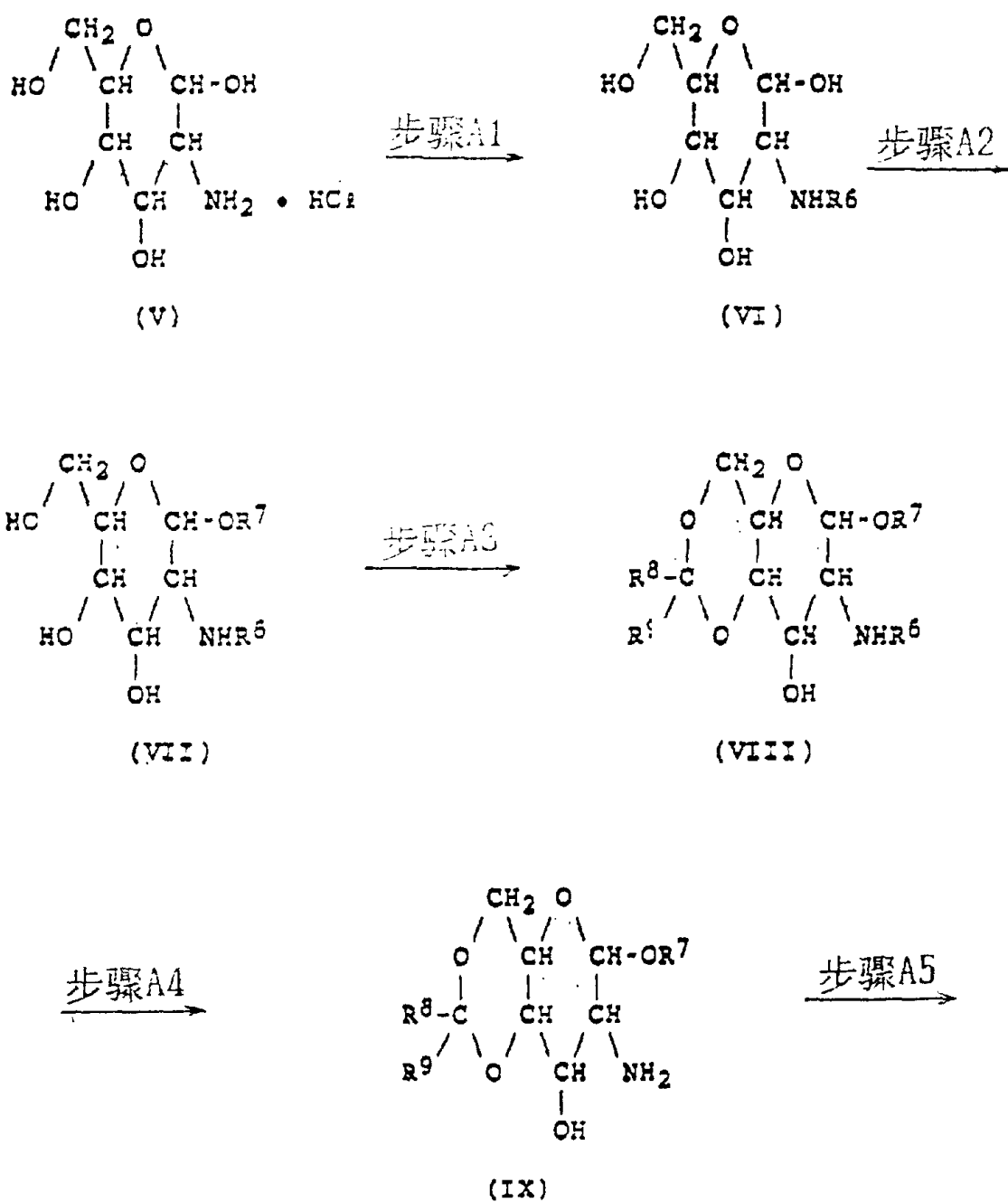
然后, 如果需要, 可除去保护基团并选择性地用上述式(I)中定义的 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 和 R^5 所表示的任何基团取代任意一个或多个

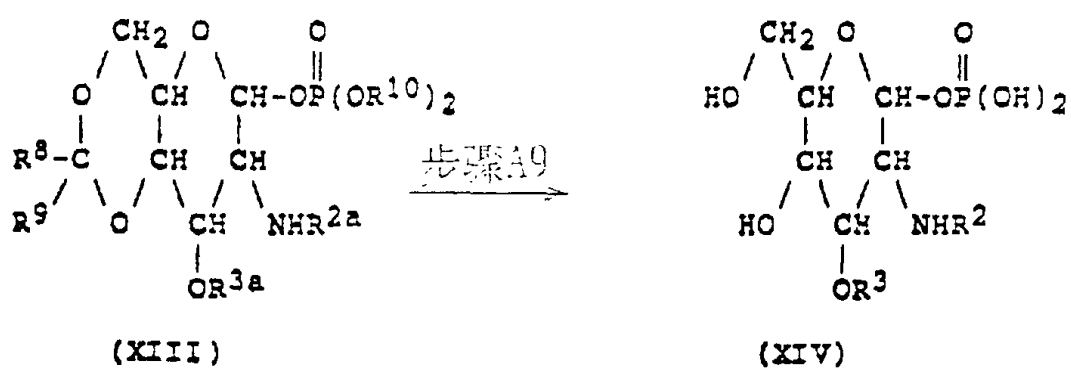
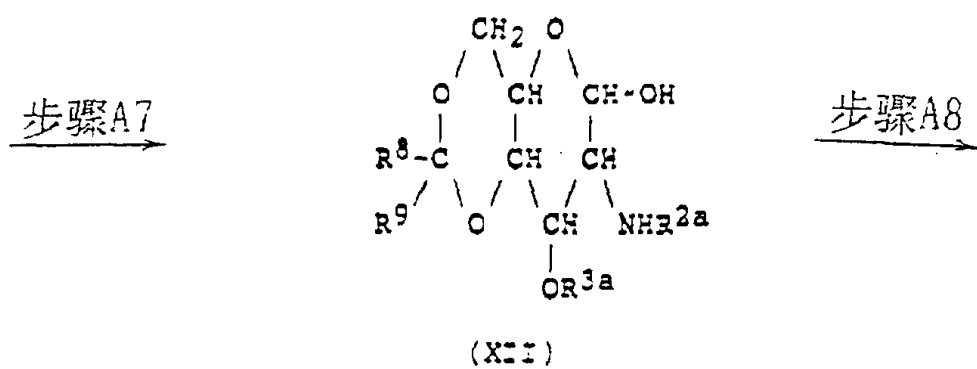
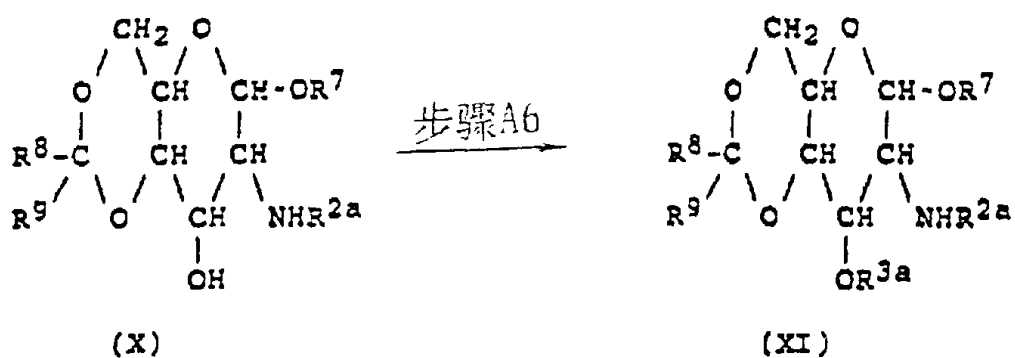
由R^{1'}、R^{2'}、R^{3'}R^{4''}和R^{5'}所表示的基团；

以及任意地将产品酯化或成盐。

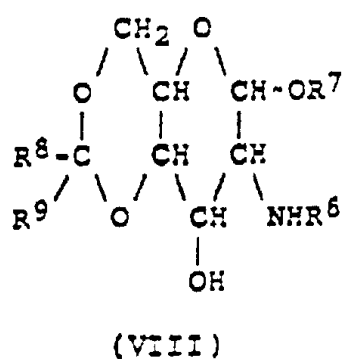
更详细地说，根据要求制备的具体化合物，本发明的化合物可以采用下面反应式A—E所示的反应制备。

反应式A:

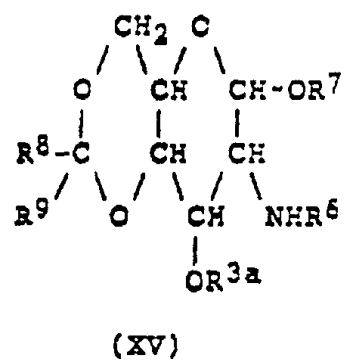




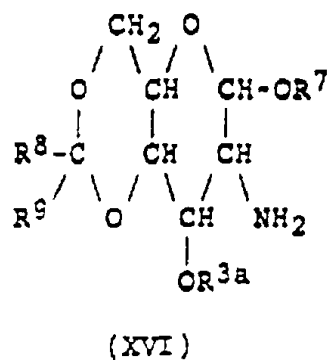
反应式B:



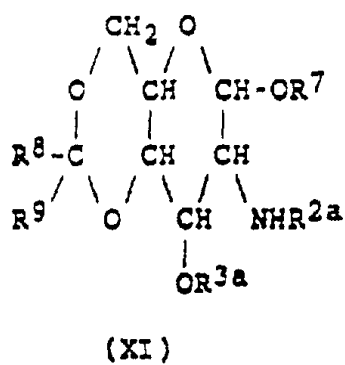
步骤B1



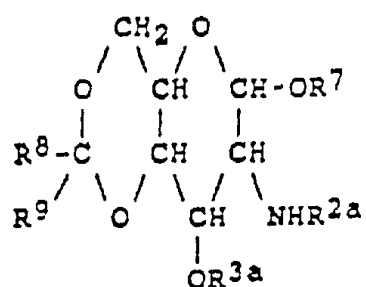
步骤B2



步骤B3

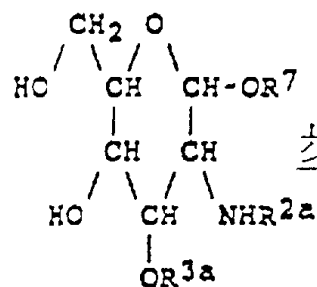


反应式C:



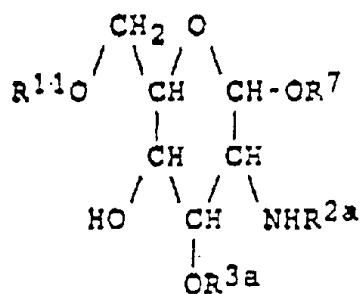
(XI)

步骤C1



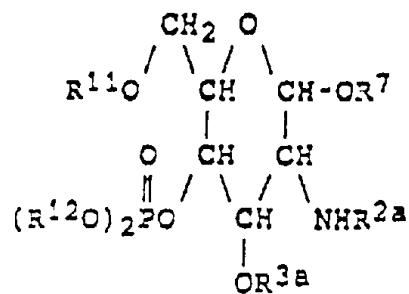
(XVII)

步骤C2



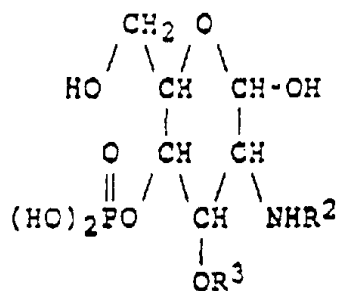
(XVIII)

步骤C3



(XIX)

步骤C4

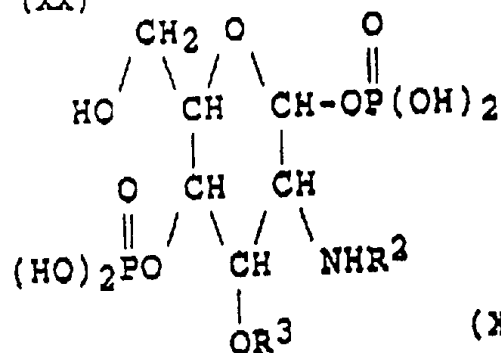


(XX)

或

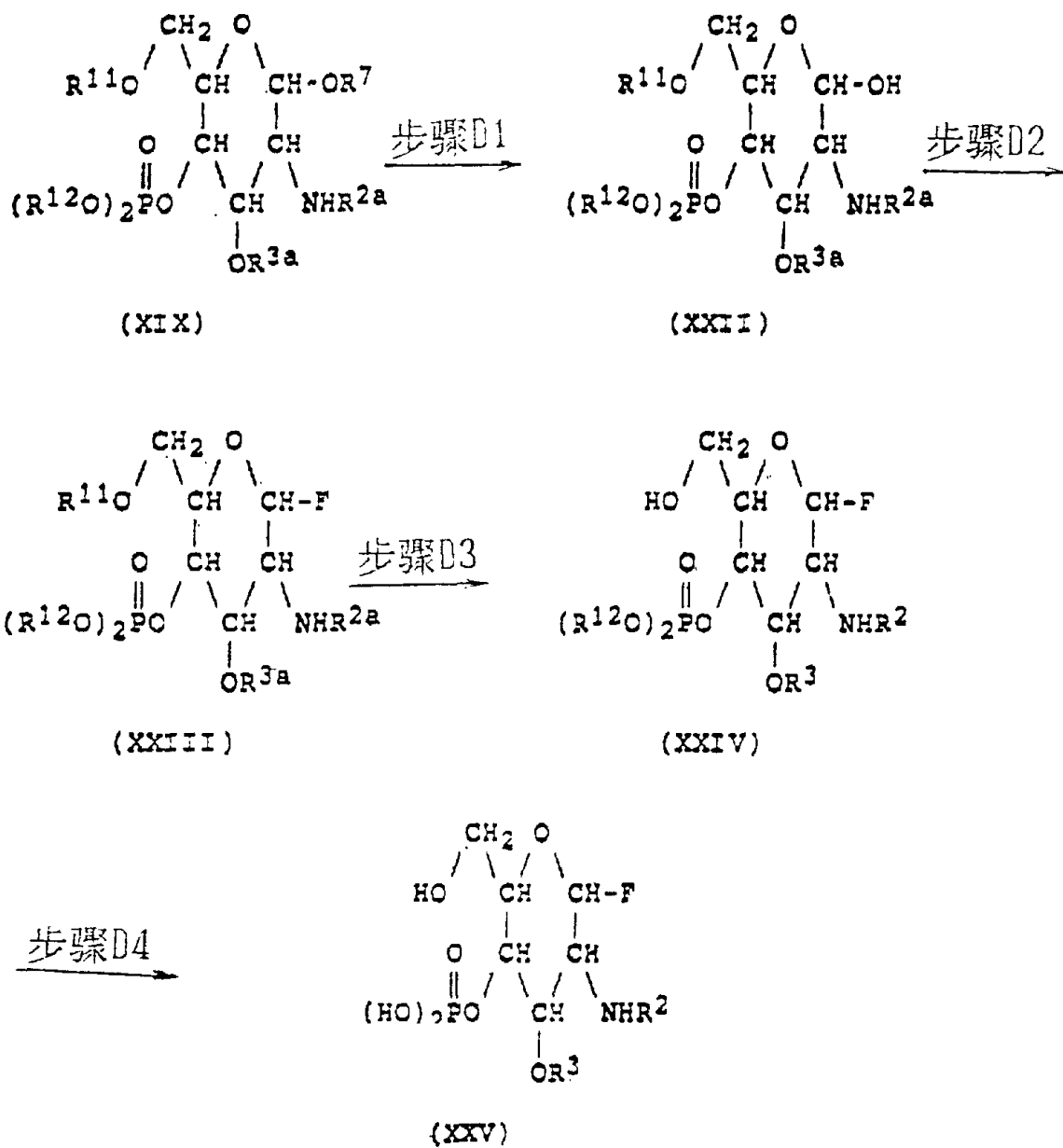
(XIX)

步骤C5

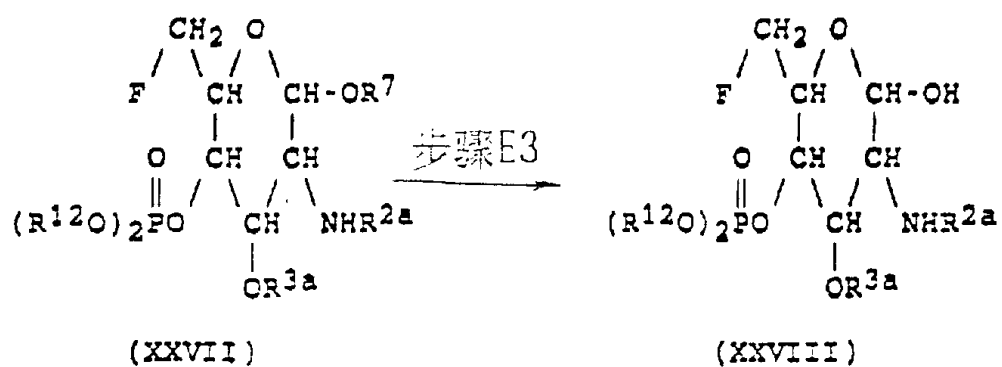
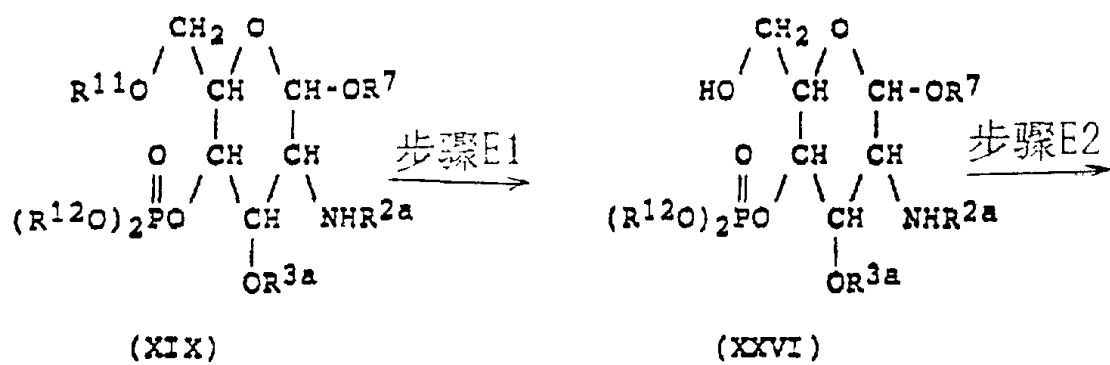


(XXI)

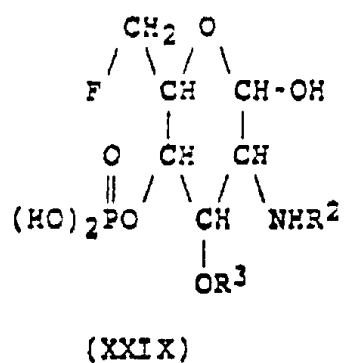
反应式D:



反应式E:



步骤E4



在上面结构式中:

R^2 和 R^3 的定义如上,

R^{2a} 和 R^{3a} 相同或不同,各自表示上文中定义的 R^2 和 R^3 基团,但是其中的任一活性基团都任意地被保护。

R^6 代表氨基保护基,如前面所列举的脂酰基,芳酰基,烷氧羰基,链烯氧羰基,芳烷氧羰基,甲硅烷基或芳烷基,优选的为三氟乙酰基;

R^7 和 R^{11} 可以相同或不同,并且每一个代表前文 R^1 , R^4 和 R^5 中所定义的羟基保护基;

R^8 和 R^9 之间可以相同或不同,并且每个代表:具有1到6个碳原子的直链或支链的烷基,如甲基、乙基、丙基、异丙基、丁基、异丁基、仲丁基、叔丁基、戊基、异戊基、2-甲基丁基、新戊基、己基、4-甲基戊基、3-甲基戊基、2-甲基戊基、3, 3-二甲基丁基、2, 2-二甲基丁基、1, 1-二甲基丁基、1, 2-二甲基丁基、1, 3-二甲基丁基或2, 3-二甲基丁基基团;或具有5到12, 最好是6到10个碳原子的芳基,如未取代的、或在环上有1到4个取代基的苯基或萘基,所说的取代基由氨基、硝基、氰基、羧基(可以被上面所述的低级烷基、下面将提到的卤代的低级烷基或前面所列举的芳烷基酯化),氨基甲酰基、卤素、低级烷基、卤代低级烷基(如三氟甲基、三氯甲基、二氟甲基、二氯甲基、二溴甲基、氟甲基、2, 2, 2-三氯乙基、2, 2, 2-三氟乙基、2-溴乙基、2-氯乙基、2-氟乙基和2, 2-二溴乙基),和前面所列举的脂酰基所组成的基团中选择,最好为卤素或卤代低级烷基;

R^{10} 和 R^{12} 可以各自相同或不同,每个代表磷酰基或磷酰基的保

护基团，如前面所列举的芳基或芳烷基基团。

在反应式A的步骤A1中，式(V)盐酸葡萄糖胺与相应于氨基保护基 R^6 的酸，或与其活性衍生物反应，所选择的反应试剂的性质当然依赖于所期望导入的基团 R^6 的性质。在优选的三氟乙酰基情况下，反应试剂为三氟乙酸或其相应的活性衍生物。当反应试剂为游离酸，如三氟乙酸时，优先选择反应在缩合剂如二环己基碳二亚胺(DCC)存在下进行。当反应试剂为酸酐，如三氟乙酸酐时，优先选择反应在有机碱，如三乙胺、二异丙基乙基胺、N-甲基吗啉、吡啶、4-(N, N-二甲基氨基)吡啶(DMAP)、N, N-二甲基-苯胺、1, 5-一二氮杂双环[4, 3, 0]壬-5-烯(DBN)、1, 4-二氮杂双环[2, 2, 2]辛烷(DABCO)或1, 8-二氮杂双环[5, 4, 0]十一-7-烯(DBU)存在下进行。当反应试剂选择性地为活性酯，如三氟乙酸乙酯类的三氟乙酸酯时，反应最好也在上述的有机碱存在下进行。该步反应制得式(VI)的酰胺。

反应通常并且更适于在溶剂存在条件下进行，对所使用的溶剂的性质没有特别限定，只要对反应或参加反应的试剂没有不利作用并且在一定程度上能溶解起始原料就行。合适的溶剂实例包括：卤代烃，特别是卤代脂肪烃，如二氯甲烷和氯仿；醚类，如乙醚、四氢呋喃、二噁烷和二甲氧乙烷；醇类，如甲醇、乙醇、丙醇、异丙醇、丁醇、异丁醇和异戊醇；酰胺，特别是脂肪酸酰胺，如二甲基甲酰胺，二甲基乙酰胺和六甲基磷酸三酰胺；和亚砷类，如二甲亚砷。

反应可以在很宽的温度范围内进行，确切的反应温度并不是本发明的关键。通常，我们发现反应适于在0°C到100°C温度范围内进

行，优选的是在室温下进行。反应所需时间也可在宽范围内变化，这取决于许多因素，特别是反应温度和所用反应试剂及溶剂的性质。但是，如果反应在上面所述的优选条件下进行，则0.1到24小时的反应时间一般就足够了。

在反应式A的步骤A2中，苷键的形成是通过式(VI)的酰胺与式 R^7OH 的醇(其中， R^7 的定义如上，如甲醇、乙醇、苄醇或烯丙醇)在酸催化剂存在下反应以制备式(VII)的化合物。

式 R^7OH 的醇最好大大过量并用作反应溶剂。

对用作催化剂的酸并没有特别的限定，只要起酸的作用，并对反应或试剂没有不利影响就可以。优选的酸包括：无机酸，如盐酸或硫酸；有机酸，特别是有机磺酸，如对一甲苯磺酸。如果需要，这些酸也可以以水合态使用。

反应可以在宽温度范围内进行，确切的反应温度并不是本发明的关键。一般说来，我们发现反应适于在 $0^{\circ}C$ 到 $200^{\circ}C$ 温度范围内进行，最好在反应介质的回流温度下进行。反应所需时间也可在宽范围内变化，这取决于多种因素，特别是反应温度及所用试剂和溶剂的性质，但如果反应是在上述优选条件下进行，则反应时间0.1到24小时常常就足够了。

在反应式的步骤A3中，式(VII)二醇，其制备如上文所述，通过引入式 $R^8R^9C<$ 基团而得到保护，这些基团如在式(VII)化合物的4一位和6一位上的亚异丙基、亚苄基或亚乙基；在溶剂中及在催化剂存在下进行此反应以制备式(VIII)化合物。

对在这步保护二醇反应中所用试剂的性质并没有限制，任何常用保护二醇的试剂在这里同样可以使用。优选的实例包括：醛衍生

物，如苯甲醛；酮衍生物，如丙酮；和二甲氧基化合物，如2, 2-二甲氧基丙烷或苯甲醛缩二甲醇。

对所用溶剂的性质也没有特别的限制，只要对反应或所用的试剂没有不利影响即可。合适的溶剂例子包括：卤代烃类，特别是卤代脂肪烃，如二氯甲烷或氯仿；醚类，如二噁烷或四氢呋喃；脂肪烃类，如己烷或戊烷；芳香烃类，如苯或甲苯；酯类，如乙酸乙酯；以及极性溶剂，例如酰胺，如二甲基甲酰胺，和酮类，如丙酮。

对所用催化剂的性质也没有特别限制，只要对反应或试剂没有不利影响即可。任何常用在这类反应的酸都可以在这里使用。实例包括：有机酸及其盐，特别是有机磺酸，如对一甲苯磺酸，樟脑磺酸和对一甲苯磺酸吡啶鎓；无机催化剂，如盐酸；和路易斯酸，如氯化锌，氯化铝和氯化锡。

反应可以在一宽的温度范围内进行，并且确切的反应温度不是本发明的关键。总之，我们发现反应适于在0°C到100°C温度进行。反应所需时间也可以在宽范围的变化，这依赖于许多因素，特别是反应温度及所用的试剂及溶剂的性质。但是，如果反应在上述的优选条件下进行，则0.1到24小时的反应时间常常就足够了。

在反应式A的步骤A4中，消去式(VIII)化合物的基团R⁶来制备式(IX)的化合物。

许多反应可以用来除去该保护基，反应的种类依赖于保护基的性质，见如下说明。

例如，当R⁶为甲硅烷基时，一般是通过用能产生氟阴离子的化合物如四丁基氟化铵处理式(VIII)化合物来除掉。该反应最好在溶剂存在下进行。对所用的溶剂性质并没有特别的限制，只要对反应

或所用的试剂没有不利影响就行。合适溶剂的实例包括醚类，如四氢呋喃和二噁烷。

该反应可以在宽温度范围内进行，并且确切的反应温度并不是本发明的关键之处。总之，我们发现反应适于在室温下进行。反应所需的时间也可在宽范围内变化，这依赖于许多因素，特别是反应温度及试剂的性质。但是，如果反应是在上述优选条件下进行，则10分钟到18小时的反应时间常常就足够了。

如果 R^6 为脂肪族酰基、芳香族酰基或烷氧羰基时，可以在含水溶剂存在下，用碱处理式(VIII)化合物来消去，或者通过还原来消去。对在反应中所用的碱没有特别的限制，只要不影响分子的其它部分即可，并且，常用在这类反应的任何碱都可以在这里同样使用。合适碱的实例有：碱金属碳酸盐，如碳酸钠或碳酸钾；碱金属氢氧化物，如氢氧化钠或氢氧化钾；和浓甲醇氨溶液。反应优先选择在溶剂存在下进行，对所用的溶剂性质并没有特别的限制，只要对反应或所用的试剂没有不利影响就行。常用于水解反应的任何溶剂都可以使用。合适溶剂的实例有：水；水和有机溶剂的混合物，有机溶剂如醇（例如甲醇、乙醇或丙醇）或醚（如四氢呋喃或二噁烷）。反应可以在宽的温度范围内进行，并且确切的反应温度并不是本发明的关键之处。一般来说，为了防止付反应，我们发现该反应适于在 0°C 到 150°C 的温度下进行。反应所需时间也可在宽范围内变化，这取决于多种因素，特别是反应温度及溶剂性质，但是，如果反应在上述优选条件下进行，则1到10小时的反应时间通常就足够了。

用还原消去 R^6 基团可用常规方法，使用诸如硼氢化钠作还原剂来完成。

如果R⁶基是芳烷基或芳烷氧羰基；基团的消去最好用催化剂如铂—碳或钯—碳在室温下经催化还原完成。该反应最好在溶剂存在下进行。对所用溶剂的性质并没有特别限制，只要对反应或所用的试剂没有不利影响就行。合适的溶剂实例包括：醇类，如甲醇、乙醇或异丙醇；醚类，如乙醚、四氢呋喃或二噁烷；芳香烃，如甲苯、苯或二甲苯；脂肪烃，如己烷或环己烷；酯类，如乙酸乙酯或乙酸丙酯；脂肪酸，如乙酸；以及任何一种或多种这类溶剂与水的混合物。常用在还原反应中的任何催化剂可以在本反应中使用，优选的实例包括钯—碳、阮内镍、氧化铂、铂黑、铈—铝氧化物、三苯膦—氯化铈和钯—硫酸钡。

反应压力并不重要，通常为1到10大气压。

反应可以在宽温度范围内进行，确切的反应温度并不是本发明的关键之处。总之，我们发现反应适于在0°C到100°C温度范围内进行。反应所需时间也可在宽范围内变化，这依赖于多种因素，特别是反应温度、催化剂类型和试剂的性质。但是，如果反应是在上述优选条件下进行，则5分钟到24小时的反应时间通常就足够了。

如果R⁶基团为链烯氧羰基时，通常可以在与R⁶基为脂族酰基、芳族酰基或低级烷氧羰基时所使用的条件相同的条件下将其消去。但值得注意的是，当基团R⁶为烯丙氧基羰基时，消去作用特别适于在用钯和三苯膦或四羰基镍条件下完成，因为此反应可在付反应最少的情况下进行。

在反应式A的步骤A5，式(IX)的化合物2一位上的氨基部分优先选择使用1.0到1.1当量的下述酰化试剂酰化以制备式(X)化合物。

酰化可以通过将氨基部分与具有式R^{2a}OH(其中R^{2a}的定义如上)

的羧酸在缩合剂如二环己基碳二亚胺 (DCC) 或碳酰二咪唑 (Carbonyl diimidazole) 存在下进行, 或与具有式 $R^{2a}Y$ 的活性酰化试剂反应, (其中 R^{2a} 的定义如上文, Y 代表一离去基团, 例如, 具有式 OR^{2a} 的基团, 卤素原子 (如氯, 溴或碘原子), 脂肪族酰氧基 [例如烷基碳酰氧基, 如乙酰氧基或丙酰氧基, 卤代烷基碳酰氧基, 如氯乙酰氧基、二氯乙酰氧基、三氯乙酰氧基或三氟乙酰氧基, 低级烷氧基烷基碳酰氧基, 如甲氧基乙酰氧基, 或不饱和的烷基碳酰氧基, 如 (E)-2-甲基-2-丁烯酰氧基], 芳族酰氧基 (如芳基碳酰氧基, 如苯甲酰氧基, 卤代芳基碳酰氧基, 如2-溴代苯甲酰氧基或4-氯代苯甲酰氧基, 低级烷基化的芳基碳酰氧基, 如2, 4, 6-三甲基苯甲酰氧基或4-甲苯甲酰氧基, 低级烷氧基化的芳基碳酰氧基, 如4-甲氧苯甲酰氧基, 硝化的芳基碳酰氧基, 如4-硝基苯甲酰氧基或2-硝基苯甲酰氧基), 三卤代甲氧基 (如三氯代甲氧基), 低级烷基磺酰氧基 (如甲磺酰氧基或乙磺酰氧基), 卤代的低级烷烃磺酰氧基 (如三氟代甲磺酰氧基或五氟代乙磺酰氧基), 芳基磺酰氧基 (如苯磺酰氧基或对-甲苯磺酰氧基)。反应最好在溶剂中及在碱存在下进行。

对所用溶剂的性质没有特别的限制, 只要对反应或所用的试剂无不利影响即可。合适的溶剂例子包括: 卤代烃类, 特别是卤代脂肪烃, 如二氯甲烷、氯仿或四氯化碳; 醚类, 如乙醚、二噁烷或四氢呋喃; 脂肪烃, 如己烷; 芳香烃, 如苯或甲苯; 酯, 如乙酸乙酯; 以及极性溶剂, 包括亚砒如二甲亚砒, 和酰胺如二甲基甲酰胺。

对所用碱的性质也没有特别的限制, 常用在这类反应的任何碱都可以在这里使用。最好的例子包括有机碱如三乙胺、吡啶、DBU、DBN、N, N-二甲基苯胺, N, N-二乙苯胺和N, N-二甲氨基吡啶。

反应可以在一宽的温度范围内进行，并且确切的反应温度并不是本发明的关键。总之，我们发现反应适于在0°C到100°C温度范围内；优选的在20°C到50°C范围内进行。反应所需时间也可在宽范围内变化，这依赖于多种因素，特别是反应温度以及试剂和溶剂的性质。但是，如果反应在上述的优选条件下进行，则0.1到24小时的反应时间常常就足够了。

在反应式A的步骤A6中，将式(X)化合物3一位上的羟基部分变为R^{3a}基团得到式(XI)化合物。该反应基本与步骤A5中氨基部分酰化相同，并可在相同的条件及用同样的试剂进行。

在反应式A的步骤A7中，将工(XI)化合物1一位上的保护基R⁷消去以制备式(XII)的化合物。

所用的消除这种保护基的反应类型当然取决于保护基本身的性质，现有技术中已知的去除这类化合物保护基的任何反应在这里都可以使用。

例如，如果R⁷为甲硅烷基、芳烷氧基羰基、芳烷基、脂族酰基、芳酰基、烷氧羰基、烷氧基甲基或取代的乙基时，它的消去作用可按照与步骤A4中消去R⁶基团的情况下相同的方式进行。

当R⁷为四氢吡喃基、四氢呋喃基、四氢噻喃基、四氢噻吩基或乙烯基时，通常通过在溶剂中用酸处理式(XI)的化合物进行消除。这里所用的酸并没有特别的限制，优选的酸包括盐酸、硫酸、对一甲苯磺酸和乙酸。

反应通常并且最好在溶剂存在下进行。对所用溶剂的性质没有特别的限制。只要对反应或所用的试剂无不利影响就行。合适的溶剂包括：有机溶剂，如醇类(例如，甲醇或乙醇)，醚类(如四氢呋喃

或二噁烷)及任何一种或多种这类有机溶剂与水的混合物。

反应可以在一宽温度范围内进行,确切的反应温度并不是本发明的关键。总之,我们发现反应适于在 0°C 到 50°C 的温度内进行。反应所需的时间变化很大,这依赖于多种因素,特别是反应温度和试剂的性质。但是,如果反应是在上述优选条件下进行,通常反应时间为10分钟到18小时就行。

当 R^7 为链烯氧基羰基时,可以通过用碱处理来消除,其条件与 R^7 为脂族酰基,芳族酰基或烷氧基羰基时进行消去反应的条件相同。值得注意的是,当 R^7 为烯丙氧基羰基时,适于用钯和三苯膦或四羰基镍进行消去反应,因为此反应可在付反应最少的情况下进行。

当基团 R^7 为烯丙基时,消去反应最好在溶剂中和在催化剂存在下使式(XI)的化合物反应来移动双键的位置,并将该基团转变成烯醇醚形式的基团,紧接着加入吡啶-碘-水,或加入无机酸,如浓盐酸或硫酸。

反应通常并且最好在溶剂存在下进行,对所用的溶剂的性质没有特别的限制,只要对反应或所用试剂没有不利影响即可。合适溶剂的例子有:卤代烃,特别是卤代脂肪烃,如二氯甲烷、氯仿或四氯化碳;醚,如乙醚、二噁烷或四氢呋喃;脂肪烃,如己烷;芳香烃,如苯或甲苯;酯,如乙酸乙酯;和极性溶剂,例如,诸如二甲亚砷的亚砷和诸如二甲基甲酰胺的脂族酰胺。

在这里可使用的催化剂的实例包括已知的、能移动双键的催化剂,如钯催化剂,如氯化钯和乙酸钯,铑催化剂,如1,5-环辛二烯-二(甲基二苯基膦)铑六氟磷酸盐和乙酸铑,以及铱催化剂,如1,5-环辛二烯-二(甲基二苯基膦)铱六氟磷酸盐。

反应可以在宽的温度范围内进行,确切的反应温度不是本发明

的关键。总之，我们发现反应适于在0到100℃的温度范围内进行。反应所需时间变化也很大，这取决于多种因素，特别是反应温度和所用试剂、催化剂和溶剂的性质。但是，如果反应是在上述优选条件下进行，则1到5个小时反应时间就足够。

在反应式A的步骤A8中，所得到的式(XII)化合物1一位上的羟基被磷酸化来制备式(XIII)的化合物。

磷酸化作用是先在溶剂中与碱形成一阴离子，然后使该阴离子与磷酸化试剂反应来进行的。

对所用的溶剂的性质没有特别的限制，只要对反应或所用的试剂没有不利作用即可。合适溶剂的例子包括：醚，如乙醚、二噁烷或四氢呋喃；及卤代脂肪烃，如二氯甲烷。

对这里所用的碱的性质也没有特别限制，只要能够形成阴离子就行，常用于这类反应的任何碱可以在这里使用。优选的例子包括：锂化合物，如丁基锂和苯基锂；及有机碱，如DBU、DBN、DMAP、三乙胺和吡啶。

所用的磷酸化试剂可以是常用于磷酸化的任何试剂，如二苄基氯代磷酸酯或二苄基氯代磷酸酯。

反应可在一宽的温度范围内进行，确切的反应温度不是本发明的关键。总之，我们发现该反应适于在-78到50℃，优选的是一78℃到室温的温度范围内进行。反应所需时间变化也很大，这取决于多种因素，特别是反应温度以及试剂和溶剂的性质。而且，如果反应是在上述的优选条件下进行，则10分钟到24小时的反应时间就足够。

在反应式A的步骤A9中，消去式(XIII)化合物的保护基以制备

式(XIV)的化合物。如果需要， R^{3a} 代表的保护基也被消除。

消除磷酸残基的保护基和羟基保护基的反应类型主要取决于保护基的性质，所要求的消去反应可以以任何顺序进行，如果需要，磷酸残基的保护基可以和羟基保护基同时被消去。然而，为了便于处理，我们希望磷酸残基 R^{10} 的保护基在最后消去。

例如，当 R^{10} 基为芳烷基，如苄基时，所有的保护基，包括 R^{2a} 或 R^{3a} 的羟基有保护基的情况，可在钨—碳催化剂存在下，于 -78°C 到 25°C 通过催化还原同时消去。当 R^{10} 基为芳基，如苯基时，保护基的消去也可以在钨—碳催化剂存在下催化还原，接着在氧化铂催化剂存在下催化还原完成。

在保护基中含有基团 R^6 或基团 R^9 的情况下，可通过用硅胶柱色谱纯化选择性地消去(如，在丙酮化合物情况下)。但是，保护基更适于在溶剂(如含水乙酸，醚，如四氢呋喃或二噁烷，或醇，如乙醇或甲醇)中，于0到 100°C ，用如稀盐酸，稀硫酸或对一甲苯磺酸的催化剂去除。

当欲得到水溶性磷酸盐时，式(XIV)的化合物首先用被水稀释的无机酸(如稀盐酸)洗涤，然后溶解在溶剂(如氯仿)中，再加入碱。

反应式B到E说明了用不同路线来制备不同产物或制备中间产物物的各种过程。

在反应式B的步骤B1中，由步骤A3制得的式(VIII)化合物3一位上的羟基用基团 R^{3a} 酰化以制备式(XV)的化合物。酰化反应基本上与步骤A5中的酰化反应相同，并可以用相同的试剂及反应条件来完成。

在反应式B的步骤B2中，式(XV)的化合物2一位上的氨基保护基 R^6 用与步骤A4所述的同样方法消去以制备式(XVI)的化合物。

在反应式B的步骤B3中，根据步骤A5中所述方法使式(XVI)化合物2一位上的氨基变为 R^{2a} 基，以制备式(XI)化合物。

然后将制得的式(XI)化合物按照步骤A7到A9所述的方法反应制备与式(XIV)化合物相应的化合物。

在反应式C的步骤C1中，把式(XI)化合物4一位和6一位上的羟基消去以制备式(XVII)化合物。这可以用类似于步骤A9所述的方法完成。

在反应式C的步骤C2中，式(XVII)化合物6一位上的羟基用 R^{11} 基团保护以制备式(XVIII)化合物。

式(XVIII)化合物的制备可通过使式(XVII)化合物6一位上的伯羟基与式 $R^{11}Y$ (其中， R^{11} 和Y的定义如上)如氯甲基甲基醚、苄基氯甲基醚、苄基溴甲基醚、氯甲酸苄酯或2, 2, 2-三氯乙基氯甲酸酯，在-50至50°C，在溶剂例如，卤代烃，如二氯甲烷、氯仿或四氯化碳；醚，如乙醚、二噁烷或四氢呋喃；和脂肪烃，如己烷；芳香烃，如苯或甲苯；酯，如乙酸乙酯；或极性溶剂，如二甲亚砜，二甲基甲酰胺或丙酮)中，用碱(例如DBU、DBN、DMAP、DABCO、吡啶、三乙胺、苯胺、N，N-二甲基苯胺或N，N-二乙苯胺进行反应；或在溶剂(例如，丙酮、四氢呋喃或二噁烷)中用碱(如，氢氧化钠，氢氧化钾，碳酸钾，碳酸钠和碳酸氢钠)的水溶液进行反应。

在反应式C的步骤C3中，式(XVIII)化合物4一位上的羟基被磷酸化以制备式(XIX)化合物。该反应基本上与步骤A8中所述相同，并可在相同条件下，用相同的试剂来完成。

在反应式C的步骤C4中消去式(XIX)化合物的保护基来制备式(XX)化合物。在此步骤中，羟基基团的保护基 R^7 和 R^{11} 的消去反应

可以按步骤A7中所述的方法进行。如果羟基保护基是在基团 R^{2a} 和 R^{3a} 上，则这些保护基和磷酸残基的保护基 R^{12} 的消去反应按照步骤A9中所述的方法进行。但是，消去反应优先选择在精心设计的条件下进行，这样就可以在先消去所有其它保护基之后再消去磷酸残基的保护基 R^{12} 。

相应地，在反应式C的步骤C5中。式(XIX)化合物1一位上的羟基保护基被选择性地消除，其消去反应按步骤A7中所述的方法进行。然后将所得化合物1一位上的羟基按步骤A8中所述的方法进行磷酸化。然后，按照步骤A9所述的方法，将羟基保护基 R^{11} ，和/或 R^{3a} 和/或 R^{2a} 上的羟基保护基，以及磷酸残基的保护基 R^{12} 消去以制备式(XXI)化合物。

在反应式D的步骤D1中，式(XIX)化合物1一位上羟基保护基 R^7 被选择性优先消除以制备式(XXII)化合物。该反应基本上与反应式A的步骤A7中所述的移去反应相同，并可在相同的条件和用同样试剂来进行。

在反应式D的步骤D2中，用氟化试剂将式(XXII)化合物1一位上的羟基用氟原子取代，以制备式(XXIII)化合物。

反应最好在溶剂存在下进行。对所用溶剂的性质没有特别限制，只要对反应或所用的试剂没有不利影响，并且至少在一定程度上溶解起始原料即可。合适溶剂的例子包括：脂肪烃，如己烷、庚烷、粗汽油或石油醚；芳香烃，如苯，甲苯或二甲苯；卤代烃，如二氯甲烷、氯仿、四氯化碳、二氯乙烷、氯苯或二氯苯；酯，如甲酸乙酯、乙酸乙酯、乙酸丙酯、乙酸丁酯或碳酸二乙酯；醚，如乙醚、异丙醚、四氢呋喃、二噁烷、二甲氧基乙烷或二甘醇二甲醚，和

酮，如丙酮、甲乙酮、甲基异丁基酮、异佛尔酮或环己酮。

这里所用氟化试剂不是特别关键的，任何适用于将醇氟化的试剂可以在该反应中使用。优选的实例包括式 $(R^{13})(R^{14})NSF_3$ 化合物 [其中， R^{13} 和 R^{14} 相同或不同，并且每个代表低级烷基，如上面所列举的(最好为甲基或乙基)，或共同代表可以被氧原子任意断开的低级亚烷基，低级亚烷基的例子包括：含有1到6个碳原子的亚烷基，如亚甲基，甲基亚甲基，亚乙基，亚丙基，1, 3-亚丙基，1, 4-亚丁基；1-甲基-1, 3-亚丙基，2-甲基-1, 3-亚丙基，3-甲基-1, 3-亚丙基，3-1, 5-亚戊基和1, 6-亚己基，优选的是1, 4-亚丁基或1, 5-亚戊基]。化合物二烷氨基硫三氟化物是优选的。

反应可以在宽的温度范围内进行，确切的反应温度对本发明并不是关键。总之，我们发现反应适于在-20至120°C，特别在0°C至100°C范围内进行。反应所需时间也可有很大变化，这取决于多种因素，特别是反应温度和试剂性质。但是，如果反应是在上述优选条件下进行，则0.1至5小时的反应时间常常就足够。

在反应式D的步骤D3中，消去式(XXIII)化合物的6一位上的羟基保护基 R^{11} 以制备式(XXIV)化合物。并且，如果需要，基团 R^{2a} 和/或 R^{3a} 中的羟基保护基也可以被消去。该步反应基本上与步骤A7中所述一样，反应可用同样试剂及在相同反应条件下进行。

在反应式D的步骤D4中，消去式(XXIV)化合物的磷酸残基的保护基来制备式(XXV)化合物。该反应基本与反应式A的步骤A9所述一样，并可在相同的反应条件下，用相同的试剂进行。

在反应式E的步骤E1中，选择性消除式(XIX)化合物6一位上的

羟基保护基 R^{11} 来制备式 (XXVI) 化合物。该反应基本上与反应式A的步骤A7所述消去反应一样，并可在相同的条件下，用相同的试剂进行。

在反应式E的步骤E2中，将式 (XXVI) 化合物6一位上的羟基转换为氟原子以制备式 (XXVII) 化合物。该反应基本上与反应式D的步骤D2所述的氟化反应一样，并可在相同的条件下，用相同的试剂进行。

在反应式E的步骤E3中，将式 (XXVII) 化合物1一位上的羟基保护基 R^7 选择性消除来制备式 (XXVIII) 化合物。这一步骤基本上与步骤A7中所述一样，并可用相同的试剂和在相同的反应条件下进行。

在反应式E的步骤E4中，将式 (XXVIII) 化合物的磷酸残基保护基消除来制备式 (XXIX) 化合物。如果需要，可接着消去 R^{2a} 和/或 R^{3a} 基团中的任一羟基保护基，例如，使用反应式A的步骤A9所述的方法。

生 物 活 性

现在确信，已经发现本发明的化合物对类脂A型具有活性，并且对类脂A和相关的天然产物或由这些天然产物衍生的化合物没有不利的毒性，此活性由下面的试验说明。

培养细胞中释放 [14 C] 前列腺素D₂试验

所用细胞为类巨噬细胞 (macrophage-like) 小鼠细胞系J774.1。在12个阱式培养皿中各接种大约 5×10^5 个细胞。每个培养皿中含有1ml培养介质，介质中含有添加了10%新鲜牛血清的Ham F-12。

将细胞在37°C用 [14 C] -花生四烯酸培养18小时后使其被标记，然后在37°C培养过夜。在此时间结束时，将每阱洗涤三次，每次用0.5ml培养介质使其保持37°C。然后将10 μ mol一种试验化合物加入

每个阱中，并且将细胞在37℃进一步培养12小时。然后收集培养介质并在10,000XG下离心5分钟。加入0.1N盐酸水溶液将介质酸化至PH值为3.0，前列腺素D2扩散到介质中；然后用体积比为2：1的氯仿和甲醇的混合物萃取。所得的混合物用薄层色谱(TLC)分析，所用的展开剂为氯仿、乙酸乙酯、甲醇、乙酸和水的混合物，其体积比为70：30：8：1：0.5，放射性标记的前列腺素D2用放射显迹法定位，把显示放射活性的区域从TLC板上刮下来，用闪烁计数器计量其放射活性。这样就给出了一种对前列腺素D2进行可靠测量的方法。试验化合物刺激生成前列腺素D2的数量是一种测定化合物的类脂A—类似物(Lipid A—Like)活性的可靠方法[参见如Zoeller等人，J. Biol. Chem.，262(35)，PP17212—17220(1987)]。

对本发明的几种化合物进行了试验。在下面的表4中这些化合物用生产该化合物的实施例编号说明。此外，对已知化合物GLA—60进行了试验，它是目前公认的活性最大的此类化合物。其结果用每分钟计数表示，列于下表4。

表 4

化合物的 实施例编号	前列腺素D2量 (每分钟计数)
8	123
9	16
14(2R异构体)	185
14(2S异构体)	185
15	20
16	13
17	76
18	26
GLA—60	104

由以上结果可以看出,本发明最好的化合物的活性远远高于GLA—60的活性。而在上面列出的,到目前为止进行过试验的所有本发明化合物,即使是最差的,也具有较高水平的活性。

因此,预计本发明的化合物将会被用于治疗,预防,缓解和诊断多种疾病和失调,包括那些具有免疫系统缺陷和肿瘤的病症。这些化合物对艾滋病(AIDS)的控制可能也有一定作用。

本发明的化合物通过合适的途径可用于人或其它患者。正如现有技术已知的,如果需要,也可以用常用的添加剂、赋形剂、稀释

剂或其它这种有助于使用。吸收、向活性部位转移或助于患者或医生接受的其它此类试剂制剂。例如，可以片剂、胶囊、粉剂或糖浆的形式口服给药，或以注射或栓剂形式肠胃外给药。这些药剂可以按已知方法，用诸如赋形剂、粘合剂、崩解剂、润滑剂、稳定剂或矫味剂来制备。服用的剂量取决于许多因素，包括所治疗的疾病或失调的性质和程度，以及患者的症状、年龄和体重。但通常可预计对成年人患者每天的给药量为0.01—50mg/kg，并且此剂量可以一次或分多次给药。

用下面非限制性的实施例可进一步说明本发明，这些实施例说明了多种本发明化合物的制备。

实施例1

2-脱氧-2-[(3'R)-3'-羟基十四烷酰氨基]-3-O-[(2"RS,3"SR)-2"-氟-3"-羟基十四烷酰基]- α -D-吡喃葡萄糖基-1-磷酸酯

1(a) N-三氟乙酰基葡萄糖胺

将160 g(0.742 mol)的D-(+)-葡萄糖胺盐酸化物溶于2200 ml 甲醇(纯度99.6%)中，向得到的溶液中加入187.9g(1.86mol)的三乙胺。然后将115.9g的三氟乙酸乙酯滴加到获得的混合物中，同时冰浴冷却，然后将混合物于室温下搅拌过夜。此后，将混合物减压蒸发浓缩，向残余物中反复加入苯(250ml两次)和乙酸乙酯(250ml)，然后将其减压蒸发浓缩，最后，真空下充分干燥。不需纯化，将获得的三氟乙酰基化合物粗品全部用于后续步骤1(b)。

1(b) 烯丙基2-脱氧-2-三氟乙酰氨基-D-吡喃葡萄糖苷

将1850ml 2% W/W的盐酸的烯丙基醇溶液加到上述实施例1(a)中获得的三氟乙酰基化合物粗品中，并将混合物加热回流30分钟。然后，将混合物用冰水冷却至约50°C并通过Celite(商标)助滤剂过滤，减压蒸发使滤液浓缩，而后，真空充分干燥。不需纯化，将获得的烯丙基醚化合物粗品全部用于后续步骤1(c)。

1(c) 烯丙基2-脱氧-2-三氟乙酰氨基-4, 6-O-异亚丙基-D-吡喃葡萄糖苷

将上述实施例1(b)中获得的全部烯丙基醚粗化合物溶于740ml 二甲基甲酰胺中，并向获得的溶液中加入370ml的2, 2-二甲氧基丙烷，然后加入7.5g的吡啶鎓^P-甲苯磺酸盐，并于室温下搅拌过夜。此后，减压蒸发将混合物浓缩，并用乙酸乙酯稀释，过滤除去沉淀物，滤液依次用饱和碳酸氢钠水溶液、水和饱和氯化钠水溶液洗涤，然后用无水硫酸镁干燥。干燥后用Celite助滤剂和活性炭过滤，减压蒸发将滤液浓缩。将残余物于硅胶层析柱上进行分离和纯化，用环己烷和乙酸乙酯3:2的体积比混合液为洗脱剂，得到80.5g 1位上有 α -醚键的标题化合物和77.3g 1位上有 β -醚键的标题化合物。 α -化合物或 β -化合物都可用于后续步骤1(d)的反应。

α -烯丙基化合物:

质谱, m/z :

356 ($M^+ + 1$), 340, 298, 282, 256, 240, 222, 211, 193, 168, 126, 109, 101.

β -烯丙基化合物:

质谱, m/z :

356 ($M^+ + 1$), 340, 298, 280, 240, 222, 211, 193, 168, 155, 145, 126, 114, 101。

1(d) 烯丙基2-脱氧-2-氨基-4,6-O-异亚丙基- β -D-吡喃葡萄糖苷

将上述实施例(c)中获得的10g三氟乙酰基化合物溶于200ml乙醇(纯度99.5%)中,并向获得的溶液中加入100ml 1N氢氧化钠水溶液,之后将混合物回流状态下加热4小时,最后于减压蒸发下将混合物浓缩并用乙酸乙酯稀释,将乙酸乙酯层用水和饱和氯化钠水溶液洗涤,此后用无水硫酸镁干燥,过滤,减压蒸发除去乙酸乙酯,油状残余物于硅胶层析柱上以乙酸乙酯为洗脱剂纯化,得6.6g(产率90.5%)的标题化合物。

核磁共振谱($CDCl_3$, 60MHz) δ Ppm:

- 1.43 (3H, 单峰);
- 1.52 (3H, 单峰);
- 2.40 (3H, 宽峰);
- 2.6—4.6 (9H, 多重峰);
- 5.05—6.35 (3H, 多重峰)。

元素分析: $C_{12}H_{21}NO_5$ (分子量 259.3)

计算值: C, 55.58%; H, 8.16%; N, 5.40%。

实测值: C, 55.37%; H, 8.05%; N, 5.40%。

1(e) 烯丙基2-脱氧-2-[(3'R)-3'-苄氧基十四烷酰氨基]-4,6-O-异亚丙基- β -D-吡喃葡萄糖苷

将上述实施例1(d)中获得的5g (19.3mmol)的化合物溶于150ml二氯甲烷中,向得到的溶液中加入6.8g的(R)-3-苄氧基十四烷酸,随即加入4.79g的N,N'-二环己基碳化二亚胺;然后将混合物于室

温下搅拌1小时。之后，将混合物过滤，于减压蒸发下将滤液浓缩并用乙酸乙酯稀释，乙酸乙酯层依次用饱和碳酸氢钠水溶液和饱和氯化钠水溶液洗涤，此后用无水硫酸镁干燥，过滤，减压蒸发除去乙酸乙酯，残余物于硅胶层析柱上以环己烷和乙酸乙酯1：1体积比的混合液为洗脱液纯化，得到5.33g(产率48%)的标题化合物。

红外吸收光谱(KBr) $\gamma_{\max} \text{cm}^{-1}$;

3510, 3280, 1643, 1550。

核磁共振谱(CDCl_3 , 270MHz) δ Ppm

0.88 (3H, 三重峰, $J=6.9\text{Hz}$);

1.20—1.41 (18H, 多重峰);

1.45 (3H, 单峰);

1.52 (3H, 单峰);

1.56—1.70 (2H, 多重峰);

2.43 (1H, 双重双峰, $J=6.9$ 和 15.4 Hz);

2.56 (1H, 双重双峰, $J=3.7$ 和 15.0 Hz);

3.19—3.29 (1H, 多重峰);

3.46—3.63 (2H, 多重峰);

3.75—3.94 (5H, 多重峰);

4.18—4.24 (1H, 多重峰);

4.36 (1H, 双峰, $J=2.6\text{Hz}$);

4.45—4.62 (3H, 多重峰);

5.12—5.26 (2H, 多重峰);

5.70—5.88 (1H, 多重峰);

6.72 (1H, 双峰, $J=5.9\text{Hz}$);

7.30—7.37 (5H, 多重峰)。

1(f) 烯丙基2-脱氧-2-[(3'R)-3'-苄氧基十四烷酰氨基]-3-
-0-[2"RS, 3"SR)-2"-氟-3"-(苄氧羰氧基)十四烷酰基]-4,
6-0-异亚丙基-β-D-吡喃葡萄糖苷

将如1(e)中描述获得的1g (1.74mmol) N-烯丙基化合物溶于80 ml二氯甲烷中, 并将828mg的(+)-顺-2-氟-3-苄氧羰氧基十四烷酸加到得到的溶液中, 然后向获得的混合物中依次加入359mg的N, N'-二环己基碳化二亚胺和255mg的4-二甲氨基吡啶, 之后将混合物于室温下搅拌1小时, 最后, 将混合物过滤, 于减压蒸发下浓缩并用乙酸乙酯稀释, 乙酸乙酯层依次用饱和碳酸氢钠水溶液和饱和氯化钠水溶液洗涤, 然后用无水硫酸镁干燥, 过滤, 减压蒸发除去乙酸乙酯, 残余物进行硅胶柱层析, 用环己烷和乙酸乙酯5:1体积比的混合液为洗脱剂, 得到1.22g (产率73.6%)的标题化合物。

元素分析: $C_{55}H_{84}FNO_{11} \cdot H_2O$ (分子量972.3)

计算值: C, 67.94%; H, 8.96%; N, 1.44%; F, 1.95%。

实测值: C, 67.79%; H, 8.98%; N, 1.40%; F, 1.96%。

红外吸收光谱(液膜) $\gamma_{\max} \text{cm}^{-1}$:

3290, 1750, 1655。

核磁共振谱(CDCl_3 , 60MHz) δ Ppm:

0.66-2.43 (57H, 多重峰);

3.12-6.53 (17H, 多重峰 [包括4.98 (2H, 单峰)]);

7.28 (10H, 单峰)。

1-(g) 2-脱氧-2-[(3'R)-3'-苄氧基十四烷酰氨基]-3-0-
-[(2"RS, 3"SR)-2"-氟-3"-(苄氧羰氧基)-十四烷酰基]-4, 6
-0-异亚丙基-D-吡喃葡萄糖

将上述实施例1(f) 中获得的380mg的化合物溶于20ml的无水四氢呋喃中，并向获得的溶液中加入17mg (5%mol) 的1, 5-环辛二烯-双[甲基二苯基膦] 铷六氟磷酸酯，然后将反应器先用氮气随即用氢气清洗，当液体的颜色由红色变为无色时，就用氮气置换反应器中的气氛。于室温下将混合物搅拌3小时，之后加入2ml水、200mg碘和0.2ml吡啶，并将混合物于室温下进一步搅拌30分钟，最后减压蒸发将混合物浓缩，并用乙酸乙酯稀释。反应混合物依次用5% W/V硫代硫酸钠水溶液、饱和碳酸氢钠水溶液和饱和氯化钠水溶液洗涤，之后用无水硫酸镁干燥，过滤，减压蒸发浓缩，得到的残余物进行硅胶柱层析，用环己烷和乙酸乙酯3：1体积比的混合液为洗脱剂，得到280mg (产率76.9%) 的标题化合物。

核磁共振谱(CDCl₃, 60MHz) δ PPM:

0.53-2.78 (58H, 多重峰);

3.48-5.43 {11H, 多重峰 [包括5.12 (2H, 单峰)]};

6.25 (1H, 双峰, J=8Hz);

7.28-7.48 (10H, 多重峰)。

元素分析C₅₂H₆₀FNO₁₁ (分子量914.2)

计算值: C, 68.32%; H, 8.82%; N, 1.53%; F, 2.08%。

实测值: C, 68.17%; H, 8.99%; N, 1.56%; F, 2.13%。

1(h) 2-脱氧-2-[(3'R)-3'-羟基十四烷酰氨基]-3-0-[(2"RS, 3"SR)-2"-氟-3"-羟基十四烷酰基]- α -D-吡喃葡萄糖基-1-磷酸酯

将上述实施例1(g) 中获得的550mg化合物溶于20ml无水四氢呋喃中，在向获得的溶液通入氮气流的情况下，于-78℃ 缓慢加入0.4ml的丁基锂(1.6M的己烷溶液)。两分钟后，向混合物中滴加含有231mg二苯基偶磷氯化物的5ml无水四氢呋喃溶液，再过5分钟后，于相同温度下加入1g的10%W/W钨-碳催化剂以实现氢化反应。15分钟后，混合物由-78℃恢复到室温并搅拌3小时，最后，过滤，减压蒸发除去四氢呋喃，残余物进行硅胶柱层析，用氯仿和甲醇5:1体积比的混合液为洗脱剂，得到98mg(产率22.3%)的标题化合物。

FAB质谱， m/z : 728 $[M-H]^-$ 。

(“FAB/MS”即“快原子轰击质谱”)

实施例2

2-脱氧-2-[(2'R, 3'S)-2'-氟-3'-羟基十四烷酰氨基]-3-0-[(3"R)-3"-羟基十四烷酰基]- α -D-吡喃葡萄糖基-1-磷酸酯

2(a) 烯丙基2-脱氧-2-[(2'R, 3'S)]和(2'S, 3'R)-2'-氟-3'-(苄氧羰氧基)十四烷酰氨基]-4, 6-0-异亚丙基- β -D-吡喃葡萄糖苷

将10g(38.56mmol)的烯丙基2-脱氧-2-氨基-4, 6-0-异

亚丙基-β-D-吡喃葡萄糖苷[如实施例1(d)所述制备]溶于200ml的二氯甲烷中，并向得到的溶液中加入16.06g的(+)-顺-2-氟-3-(苄氧羰氧基)十四烷酸，然后向得到的混合物中加入9.55g的N,N'-二环己基碳化二亚胺，将其于室温下搅拌1小时，最后，将混合物过滤，减压蒸发浓缩，并用乙酸乙酯稀释，乙酸乙酯层依次用饱和碳酸氢钠水溶液和饱和氯化钠水溶液洗涤，之后用无水硫酸镁干燥，将其过滤，减压蒸发除去乙酸乙酯，残余物通过硅胶层析柱纯化，用环己烷和乙酸乙酯2:1体积比的混合液为洗脱剂，得到9.60g(产率39.0%)所需要的N-酰基化合物的(2'R, 3'S)异构体和9.67g(产率39.3%)所需要的N-酰基化合物的(2'S, 3'R)异构体。(2'R, 3'S)化合物。

核磁共振谱(CDCl₃, 270MHz) δ Ppm:

- 0.88 (3H, 三重峰, J=6.9Hz);
- 1.18-1.43 (18H, 多重峰);
- 1.47 (3H, 单峰);
- 1.53 (3H, 单峰);
- 1.67-1.98 (2H, 多重峰);
- 3.15-3.24 (1H, 多重峰);
- 3.57-3.84 (5H, 多重峰);
- 3.91 (1H, 双重双峰, J=5.5和10.6Hz);
- 4.02 (1H, 双重双峰, J=6.2和12.8Hz);
- 4.23-4.30 (1H, 多重峰);
- 4.39 (1H, 双峰, J=8.06Hz);
- 4.94 (1H, 双重双峰, J=2.2和47.6Hz);

- 5.14–5.28 (5H, 多重峰);
6.45 (1H, 三重峰, $J=5.4\text{Hz}$);
7.34–7.41 (5H, 多重峰)。

红外吸收光谱 (CHCl_3) $\gamma_{\text{max}}\text{cm}^{-1}$

1750, 1685, 1535。

元素分析: $\text{C}_{34}\text{H}_{52}\text{FNO}_9$ (分子量637.8)

计算值: C, 64.03%; H, 8.22%; N, 2.20%; F, 2.98%。

实测值: C, 63.96%; H, 8.44%; N, 2.59%; F, 2.97%。

(2'S, 3'R) 化合物

核磁共振谱 (CDCl_3 , 270MHz) δ PPM:

- 0.88 (3H, 三重峰, $J=6.9\text{Hz}$);
1.18–1.43 (18H, 多重峰);
1.45 (3H, 单峰);
1.53 (3H, 单峰);
1.54–2.01 (2H, 多重峰);
3.30–3.36 (3H, 多重峰);
3.55 (1H, 三重峰, $J=9.5\text{Hz}$);
3.80 (1H, 三重峰, $J=10.3\text{Hz}$);
3.93 (1H, 双重双峰, $J=5.5$ 和 11.0Hz);
4.01–4.14 (2H, 多重峰);
4.27 (1H, 双重双峰, $J=5.5$ 和 18.3Hz);
4.87 (1H, 双峰, $J=8.4\text{Hz}$);
4.91 (1H, 双重双峰, $J=2.2$ 和 48.0Hz);
5.09–5.3 (5H, 多重峰);

5.78—5.93 (1H, 多重峰);
6.60 (1H, 三重峰, $J=5.1\text{Hz}$);
7.26—7.38 (5H, 多重峰)。

元素分析: $\text{C}_{34}\text{H}_{52}\text{FNO}_9$ (分子量637.8)

计算值: C, 64.03%; H, 8.22%; N, 2.20%; F, 2.98%。

实测值: C, 63.84%; H, 8.33%; N, 2.76%; F, 3.02%。

红外吸收光谱 (CHCl_3) $\gamma_{\text{max}}\text{cm}^{-1}$

1750, 1685, 1535。

2(b) 烯丙基2-脱氧-2-[(2'R, 3'S)-2'-氟-3'-(苄氧羰氧基)十四烷酰氨基]-3-0-[(3''R)-3''-苄氧基十四烷酰基]-4,6-0-异亚丙基- β -D-吡喃葡萄糖苷

将上述实施例2(a)中获得的3.5g (5.49mmol)的(2'R, 3'S)化合物溶于150ml二氯甲烷中,并向得到的溶液中加入1.93g的(R)-3-苄氧基十四烷酸,然后再向得到的混合物中加入0.7g的4-二甲氨基吡啶和1.36g的N, N'-二环己基碳化二亚胺,将其室温下搅拌1小时。之后,将混合物过滤,减压蒸发浓缩,并用乙酸乙酯稀释,乙酸乙酯层依次用饱和碳酸氢钠水溶液和饱和氯化钠水溶液洗涤,然后用无水硫酸镁干燥,将其过滤,减压蒸发除去乙酸乙酯。残余物通过硅胶柱层析纯化,用环己烷和乙酸乙酯5:1体积比的混合液为洗脱剂,得到3.54g (67.6%)的标题化合物。

核磁共振谱 (CDCl_3 , 270MHz) δ Ppm:

0.88 (6H, 三重峰, $J=6.6\text{Hz}$);
1.25—1.73 (46H, 多重峰);
2.42—2.61 (2H, 多重峰);
3.35—3.42 (1H, 多重峰);
3.56—4.08 (6H, 多重峰);
4.21—4.28 (1H, 多重峰);

4.40—4.98 (4H, 多重峰);
5.07—5.36 (6H, 多重峰);
5.72—5.86 (1H, 多重峰);
6.44—6.48 (1H, 多重峰);
7.14—7.35 (10H, 多重峰);

红外吸收光谱 (CHCl_3) $\gamma_{\max} \text{cm}^{-1}$

1743, 1695, 1530。

2(c) 2-脱氧-2-[(2'R, 3'S)-2'-氟-3'-(苄氧羰氧基)十四烷酰氨基]-3-0-[(3''R)-3''-苄氧基十四烷酰基]-4, 6-0-异亚丙基-D-吡喃葡萄糖

将上述实施例2(b)中制备的全部化合物用实施例1(g)中描述的相同方法处理, 得到2.69g(产率79.3%)的标题化合物。

核磁共振谱 (CDCl_3 , 270MHz) δ Ppm:

0.88 (6H, 三重峰, $J=6.2\text{Hz}$);
1.23—1.73 (46H, 多重峰);
2.42—2.54 (3H, 多重峰);
3.60—4.02 (6H, 多重峰);
4.42—5.27 (9H, 多重峰);
7.16—7.46 (10H, 多重峰)。

红外吸收光谱 (CHCl_3) $\gamma_{\max} \text{cm}^{-1}$

1745, 1685, 1535。

2(d) 2-脱氧-2-[(2'R, 3'S)-2'-氟-3'-羟基十四烷酰氨基]-3-0-[(3''R)-3''-羟基十四烷酰基]- α -D-吡喃葡萄糖基-1-磷酸酯

将上述实施例2(c)中获得的914mg化合物用实施例1(h)中描述的相同方法处理, 得到91mg(产率11%)的标题化合物。
FAB质谱, m/z : 728 $[M-H]^-$ 。

实施例3

2-脱氧-2-[(2'S, 3'R)-2'-氟-3'-羟基十四烷酰氨基]-3-0-[(3''R)-3''-羟基十四烷酰基]- α -D-吡喃葡萄糖基-1-磷酸酯

3(a) 烯丙基2-脱氧-2-[(2'S, 3'R)-2'-氟-3'-(苄氧羰氧基)十四烷酰氨基]-3-0-[(3''R)-3''-(苄氧羰氧基)十四烷酰基]-4, 6-0-异亚丙基- β -D-吡喃葡萄糖苷

用实施例2(b)中描述的相同方法, 将3.5g的烯丙基2-脱氧-2-[(2'S, 3'R)-2'-氟-3'-(苄氧羰氧基)十四烷酰氨基]-4, 6-0-异亚丙基- β -D-吡喃葡萄糖苷(如实施例2(a)所述制备)与2.0g的(R-3-苄氧羰氧基十四烷酸、0.7g的4-二甲氨吡啶和1.36g的N, N'-二环己基碳化二亚胺于150ml的二氯甲烷中反应, 得到2.7g(产率49.3%)的标题化合物。

3(b) 2-脱氧-2-[(2'S, 3'R)-2'-氟-3'-(苄氧羰氧基)十四烷酰氨基]-3-0-[(3''R)-3''-(苄氧羰氧基)十四烷酰基]-4, 6-0-异亚丙基-D-吡喃葡萄糖

将上述实施例3(a)中获得的全部化合物用实施例1(g)中描述的相同方法处理, 得到1.75g(产率67.5%)的标题化合物。

核磁共振谱($CDCl_3$, 60MHz) δ PPM

0.81–2.34 (52H, 多重峰);
 2.47–2.78 (2H, 多重峰);
 3.00 (1H, 宽峰);
 3.45–5.51 {14H, 多重峰 [包括5.12 (4H, 单峰)]};
 6.65 (1H, 宽峰);
 7.35 (10H, 单峰)。

红外吸收光谱 (CHCl_3) $\gamma_{\text{max}} \text{cm}^{-1}$:

1745, 1670, 1545。

3(c) 2-脱氧-2-[(2'S, 3'R)-2'-氟-3'-羟基十四烷酰氨基]
-3-0-[(3''R)-3''-羟基十四烷酰基] - α -D-吡喃葡萄糖基-1
-磷酸酯

将上述实施例3(b)中获得的全部化合物用实施例1(h)中描述
 的相同方法处理, 得到190mg (29.3%) 的标题化合物。

实施例4

2-脱氧-2-[(2'R, 3'S)-2'-氟-3'-羟基十四烷酰氨基] - 3
-0-[(3''R)-3''-羟基十四烷酰基] - α -D-吡喃葡萄糖基-4-磷
酸酯

4(a) 烯丙基2-脱氧-2-[(2'R, 3'S)-2'-氟-3'-(苄氧羰氧
基)十四烷酰氨基] - 3-0-[(3''R)-3''-(苄氧羰氧基)十四烷酰基]
-4, 6-0-异亚丙基 - β -D-吡喃葡萄糖苷

用实施例3(a)中描述的相同方法, 将5.1g的烯丙基2-脱氧-2
 -[(2'R, 3'S)-2'-氟-3'-(苄氧羰氧基)十四烷酰氨基] - 4, 6-

0-异亚丙基- α -D-吡喃葡萄糖苷(如实施例2(a)中所述制备)与2.9g的(R)-3-(苄氧羰氧基)十四烷酸, 1.0g的4-二甲氨基吡啶和2.0g的N,N'-二环己基碳化二亚胺于200ml二氯甲烷中反应, 得到6.1g(产率77.9%)的标题化合物。

核磁共振谱(CDCl₃, 60MHz) δ PPM:

- 0.86-2.23 (52H, 多重峰);
- 2.45-2.84 (2H, 多重峰);
- 3.17-6.30 {19H, 多重峰 [包括5.12(4H, 单峰)]};
- 6.58 (1H, 宽峰);
- 7.33 (10H, 单峰)。

红外吸收光谱(KBr) $\gamma_{\max}$ cm⁻¹:

1745, 1671, 1545。

4(b) 烯丙基2-脱氧-2-[(2'R, 3'S)-2'-氟-3'-(苄氧羰氧基)十四烷酰氨基]-3-0-[(3''R)-3''-(苄氧羰氧基)十四烷酰基]- β -D-吡喃葡萄糖苷

将上述实施例4(a)中获得的5g(5.24mmol)的化合物悬浮于50ml 80% v/v的含水乙酸中, 并将悬浮液于50℃搅拌30分钟。之后, 减压蒸发除去乙酸, 残余物通过硅胶柱进行层析分离纯化, 用环己烷和乙酸乙酯1:1体积比的混合液为洗脱剂, 得到4.55g(产率94.8%)的标题化合物。

核磁共振谱(CDCl₃, 270MHz) δ PPM:

0.88 (6H, 三重峰, $J=6.9\text{Hz}$);
 1.08–1.84 (40H, 多重峰);
 2.47 (1H, 双重双峰, $J=8.1$ 和 15.0Hz);
 2.58 (1H, 双重双峰, $J=3.7$ 和 15.0Hz);
 3.26 (1H, 宽峰);
 3.40–3.45 (1H, 多重峰);
 3.61 (1H, 三重峰, $J=9.2\text{Hz}$);
 3.75–3.94 (3H, 多重峰);
 4.00–4.31 (2H, 多重峰);
 4.63 (1H, 双峰, $J=8.4\text{Hz}$);
 4.82–5.28 (11H, 多重峰);
 5.75–5.88 (1H, 多重峰);
 6.00 (1H, 双重双峰, $J=4.4$ 和 8.4Hz);
 7.33–7.38 (10H, 多重峰)。

元素分析: $\text{C}_{53}\text{H}_{80}\text{FNO}_{13}$ (分子量958.2)

计算值: C, 66.43%; H, 8.42%; N, 1.46%; F, 1.98%。

实测值: C, 66.48%; H, 8.72%; N, 1.60%; F, 1.96%。

红外吸收光谱 (CHCl_3) $\gamma_{\text{max}}\text{cm}^{-1}$:

1745, 1695, 1535。

4(c) 烯丙基2-脱氧-2-[(2'R, 3'S)-2'-氟-3'-(苄氧羰氧基)十四烷酰氨基]-3-0-[(3''R)-3''-(苄氧羰氧基)十四烷酰基]-6-0-苄氧羰基- β -D-吡喃葡萄糖苷

将上述实施例4(b)中获得的4.3g(4.5mmol)的化合物溶于100ml二氯甲烷中, 并向得到的溶液中加入822mg的4-二甲氨基吡啶,

然后滴加916mg的苄基氯甲酸酯,将混合物于室温下搅拌1小时。此后,将混合物减压蒸发浓缩,并用乙酸乙酯稀释,乙酸乙酯层依次用饱和碳酸氢钠水溶液和饱和氯化钠水溶液洗涤,此后用无水硫酸镁干燥,将其过滤,减压蒸发除去乙酸乙酯,残余物通过硅胶柱进行层析分离纯化,用环己烷和乙酸乙酯5:1体积比的混合液为洗脱剂,得到2.43g(产率49.6%)的标题化合物。

核磁共振谱(CDCl_3 , 60MHz) δ Ppm:

- 0.64–1.89 (46H, 多重峰);
- 2.37–2.64 (2H, 多重峰);
- 3.09–6.20 {22H, 多重峰 [包括5.09(4H, 单峰),
5.13(2H, 单峰)]};
- 6.49 (1H, 宽峰);
- 7.32 (15H, 单峰)。

红外吸收光谱(CHCl_3) $\gamma_{\text{max}}\text{cm}^{-1}$:

1745, 1695, 1533。

4(d) 烯丙基2-脱氧-2-[(2'R, 3'S)-2'-氟-3'-(苄氧羰氧基)十四烷酰氨基]-3-0-[(3''R)-3''-(苄氧羰氧基)十四烷酰基]-4-0-二苯基磷酰基-6-0-苄氧羰基- β -D-吡喃葡萄糖苷

将上述实施例4(c)中获得的2.2g(2.01mmol)的化合物溶于30ml二氯甲烷中,并向得到的溶液中加入1.47g的4-二甲氨基吡啶,然后滴加1.62g的二苯基氯磷酸酯,之后将混合物于室温下搅拌1小时,减压蒸发将混合物浓缩,并用乙酸乙酯稀释,乙酸乙酯层依次用饱和碳酸氢钠水溶液和饱和氯化钠水溶液洗涤,然后用无水硫酸镁干燥,将其过滤,减压蒸发除去乙酸乙酯,残余物通过硅胶柱进

行层析分离纯化，用环己烷和乙酸乙酯3：1体积比的混合液为洗脱剂，得到2.65g (产率99.3%)的标题化合物。

核磁共振谱(CDCl₃, 60MHz) δ Ppm:

- 0.64–2.05 (46H, 多重峰);
- 2.25–2.51 (2H, 多重峰);
- 3.00–6.15 {21H, 多重峰 [包括5.08 (6H, 单峰)]};
- 6.63 (1H, 宽峰);
- 7.18–7.33 (25H, 多重峰)。

红外吸收光谱(CHCl₃) $\gamma_{\max}$ cm⁻¹

1747, 1690, 1590, 1530。

4(e) 2-脱氧-2-[(2'R, 3'S)-2'-氟-3'-(苄氧羰氧基)十四烷酰氨基]-3-0-[(3''R)-3''-苄氧羰基氧基)十四烷酰基]-4-0-二苯基磷酰基-6-0-苄氧羰基-D-吡喃葡萄糖

将上述实施例4(d)中获得的2.50g化合物用实施例1(g)中描述的相同方法处理，得到1.68g (产率69.3%)的标题化合物。

核磁共振谱(CDCl₃, 270MHz) δ Ppm:

- 0.88 (6H, 三重峰, J=6.2Hz);
- 1.13–1.71 (40H, 多重峰);
- 2.37 (1H, 双重双峰, J=7.33和17.22Hz);
- 2.55 (1H, 双重双峰, J=5.13和17.22Hz);
- 3.61 (1H, 宽峰);
- 3.83–3.90 (1H, 多重峰);
- 4.16–4.37 (3H, 多重峰);
- 4.64–4.81 (2H, 多重峰);

4. 96–5. 28 (9H, 多重峰);
 5. 56 (1H, 双重双峰, $J=9.2$ 和 11.0Hz);
 6. 84 (1H, 双重双峰, $J=3.3$ 和 7.7Hz);
 7. 09–7. 37 (25H, 多重峰)。

红外吸收光谱(CHCl_3) $\gamma_{\text{max}}\text{cm}^{-1}$:

1743, 1685, 1590。

4(f) 2-脱氧-2-[(2'R, 3'S)-2'-氟-3'-羟基十四烷酰氨基]-3-0-[(3''R)-3''-羟基十四烷酰基]-D-吡喃葡萄糖基-4-磷酸酯

将上述实施例4(e)中获得的1.3g(1.01mmol)的化合物溶于30ml四氢呋喃中,并向得到的溶液中加入1g的10%W/W钨-碳催化剂,于室温氢气气氛下进行催化还原反应3小时。此后,将混合物过滤,并向滤液中加入200mg的氧化铂,于室温下进行进一步催化还原反应2小时,将反应混合物过滤,减压蒸发除去四氢呋喃,残余物通过硅胶柱进行层析分离纯化,先用氯仿和甲醇9:1体积比的混合液,然后用氯仿和甲醇5:1体积比的混和液为洗脱剂,得到490mg(产率66.3%)的标题化合物。

红外吸收光谱(KBr) $\gamma_{\text{max}}\text{cm}^{-1}$:

1710, 1660。

FAB质谱, m/z : 728 $[\text{M}-\text{H}]^-$ 。

实施例5

2-脱氧-2-[(2'S, 3'R)-2'-氟-3'-羟基十四烷酰氨基]-3-0-[(3''R)-3''-羟基十四烷酰基]-D-吡喃葡萄糖基-4-磷酸酯

5(a) 烯丙基-2-脱氧-2-[(2'S, 3'R)-2'-氟-3'-(苄氧羰氧基)十四烷酰氨基]-3-0-[(3''R)-3''-苄氧基十四烷酰基]-4, 6-0-异亚丙基-β-D-吡喃葡萄糖苷

将4.5 g (7.06 mmol) 的烯丙基2-脱氧-2-[(2'S, 3'R)-2'-氟-3'-(苄氧羰氧基)十四烷酰氨基]-4, 6-0-异亚丙基-β-D-吡喃葡萄糖苷[如实施例2(a)所述制备]溶于100 ml 四氢呋喃中,并向得到的溶液中加入857 ml 三乙胺。向所得混合物中滴加2.86 g 的3-苄氧基十四烷酰氯,并于室温下将混合物搅拌1小时。此后,减压蒸发将混合物浓缩,并用乙酸乙酯稀释,乙酸乙酯层依次用饱和碳酸氢钠水溶液和饱和氯化钠水溶液洗涤,然后用无水硫酸镁干燥,将其过滤,减压蒸发除去乙酸乙酯,残余物通过硅胶柱进行层析分离纯化,用环己烷和乙酸乙酯5:1体积比的混合液为洗脱剂,得到5.1g (产率75.7%)的标题化合物。

核磁共振谱(CDCl₃, 60MHz) δ Ppm:

0.65-2.08 (52H, 多重峰 [包括1.43 (3H, 单峰)]);

2.43-2.72 (2H, 多重峰);

3.05-6.21 (19H, 多重峰 [包括4.48 (2H, 单峰),
5.12 (2H, 单峰)]);

6.31-6.67 (1H, 多重峰);

7.28 (5H, 单峰);

7.30 (5H, 单峰)。

红外吸收光谱(KBr) $\gamma_{\max}$ Cm⁻¹:

1745, 1670, 1545, 1268, 1089。

5(b) 烯丙基2-脱氧-2-[(2'S, 3'R)-2'-氟-3'-(苄氧羰氧基)十四烷酰氨基]-3-0-[(3''R)-3''-苄氧基十四烷酰基]-β-D-吡喃葡萄糖苷

将上述实施例5(a)中获得的4.50g化合物用实施例4(b)中描述的相同方法处理, 得到4.14g(产率96%)的标题化合物。

核磁共振谱(CDCl₃, 60MHz) δ Ppm:

0.62-2.18 (46H, 多重峰);
2.32-2.91 (4H, 多重峰);
3.20-4.25 (8H, 多重峰);
4.28-4.71 {3H, 多重峰[包括4.48(2H, 单峰)]};
4.86-6.19 (8H, 多重峰);
6.45-6.85 (1H, 多重峰);
7.28 (5H, 单峰);
7.31 (5H, 单峰)。

红外吸收光谱(KBr) γ_{max}cm⁻¹:

1742, 1669, 1578, 1271。

5(c) 烯丙基2-脱氧-2-[(2'S, 3'R)-2'-氟-3'-(苄氧羰氧基)十四烷酰氨基]-3-0-[(3''R)-3''-苄氧基十四烷酰基]-6-0-苄氧羰基-β-D-吡喃葡萄糖苷

将上述实施例5(b)中获得的3.80g化合物用实施例4(c)中描述的相同方法处理, 得到2.85g(产率65.4%)的标题化合物。

核磁共振谱(CDCl₃, 60MHz) δ Ppm:

0.85-2.08 (46H, 多重峰);
2.41-2.64 (2H, 多重峰);

3.00 (1H, 宽峰);

3.48–6.08 {21H, 多重峰 [包括4.45 (2H, 单峰),
5.15 (4H, 单峰)]};

6.18–6.72 (1H, 多重峰);

7.26–7.56 (15H, 多重峰)。

红外吸收光谱 (KBr) $\gamma_{\max} \text{cm}^{-1}$:

1750, 1727, 1676, 1548。

5(d) 烯丙基2-脱氧-2-[(2'S, 3'R)-2'-氟-3'-(苄氧羰氧基)十四烷酰氨基]-3-0-[(3''R)-3''-苄氧基十四烷酰基]-4-0-二苯磷酰基-6-0-苄氧羰基-β-D-吡喃葡萄糖苷

将上述实施例5(c)中获得的2.60g的化合物用实施例4(d)中描述的相同方法处理, 得到3.16g(产率99.5%)的标题化合物。

核磁共振谱 (CDCl_3 , 60MHz) δ Ppm:

0.72–1.87 (46H, 多重峰);

2.26–2.49 (2H, 多重峰);

3.45–6.05 {21H, 多重峰 [包括4.30 (2H, 单峰),
5.05 (4H, 单峰)]};

6.18–6.50 (1H, 多重峰);

6.89–7.49 (25H, 多重峰)。

红外吸收光谱 (KBr) $\gamma_{\max} \text{cm}^{-1}$:

1743, 1679, 1541, 1494。

5(e) 2-脱氧-2-[(2'S, 3'R)-2'-氟-3'-(苄氧羰氧基)十四烷酰氨基]-3-0-[(3''R)-3''-苄氧基十四烷酰基]-4-0-二苯基磷酰基-6-0-苄氧羰基-D-吡喃葡萄糖

将上述实施例5(d)中获得的2.80g化合物用实施例1(g)中描述的方法处理,得到1.8g(产率66.4%)的标题化合物。

核磁共振谱(CDCl_3 , 60MHz) δ PPM:

- 0.66–2.01 (46H, 多重峰);
- 2.16–2.56 (2H, 多重峰);
- 2.89 (1H, 双峰, $J=5\text{Hz}$);
- 3.38–5.71 (16H, 多重峰 [包括4.32 (2H, 单峰),
5.10 (4H, 单峰)]);
- 6.45–6.81 (1H, 多重峰);
- 7.08–7.45 (25H, 多重峰)。

红外吸收光谱(KBr) $\gamma_{\text{max}}\text{cm}^{-1}$:

1747, 1685, 1590。

5(f) 2-脱氧-2-[(2'S, 3'R)-2'-氟-3'-羟基十四烷酰氨基]-3-0-[(3''R)-3''-羟基十四烷酰基]-4-0-二苯基磷酰基-D-吡喃葡萄糖

将上述实施例5(e)中获得的880mg (0.6mmol)的化合物溶于30ml四氢呋喃中,向所得的溶液中加入1g的10%W/W钨-碳催化剂,于室温下氢气气氛中进行催化还原反应2小时,此后将混合物过滤减压蒸发除去四氢呋喃,残余物通过硅胶柱进行层析分离纯化,用乙酸乙酯为洗脱剂,得到340mg(产率56.2%)的标题化合物。

元素分析: $\text{C}_{46}\text{H}_{73}\text{FNO}_{12}\text{P}$ (分子量882.1)

计算值: C, 62.64%; H, 8.34%; N, 1.59%; F, 2.15%; P, 3.51%。

实测值: C, 62.89%; H, 8.24%; N, 1.47%; F, 2.15%; P, 3.41%。

5 (g) 2-脱氧-2-[(2' S, 3' R) -2'-氟-3'-羟基十四烷酰氨基]-3-0-[(3"R)-3"-羟基十四烷酰基]-D-吡喃葡萄糖基-4-磷酸酯

将实施例5 (f) 中获得的490mg (0.56mmol) 化合物溶于30ml四氢呋喃中，向所得的溶液中加入80g的氧化铂，于室温氢气气氛下进行催化还原反应3小时，将反应混合物过滤，减压蒸发除去四氢呋喃，得到380mg (产率93.7%) 的标题化合物。

元素分析: $C_{34}H_{65}FNO_{12}P$ (分子量729.9)

计算值: C, 55.95%; H, 8.98%; N, 1.92%; F, 2.60; P, 4.24%。

实测值: C, 55.84%; H, 9.22%; N, 1.94%; F, 2.51; P, 4.09%。

FAB质谱, m/z : 728 $[M-H]^-$ 502。

实施例6

2-脱氧-2-[(2' R, 3' S) -2'-氟-3'-十四烷酰氧基十四烷酰氨基]-3-0-十四烷酰基-D-吡喃葡萄糖基-4-磷酸酯

6 (a) 烯丙基2-脱氧-2-[(2' R, 3' S) 和 (2' S, 3' R) -2'-氟-3'-(十四烷酰氧基)十四烷酰氨基]-4, 6-0-异亚丙基-β-D-吡喃葡萄糖苷

将5.18g (20mmol) 的烯丙基2-脱氧-2-氨基-4, 6-0-异亚丙基-β-D-吡喃葡萄糖苷 [如实施例1 (d) 中所述制备] 溶于150ml二氯甲烷中，向所得溶液中加入9.93g的 (+)-顺-2-氟-3-(十四烷酰氧基)十四烷酸，然后向所得混合物中加入4.95g的 N, N' -二环己基碳化二亚胺，并将混合物于室温下搅拌1小时。此后，将

混合物过滤，减压蒸发浓缩，并用乙酸乙酯稀释。乙酸乙酯层依次用饱和碳酸氢钠水溶液和饱和氯化钠水溶液洗涤，然后用无水硫酸镁干燥，减压蒸发除去乙酸乙酯，所得残余物通过硅胶柱进行层析分离纯化，用环己烷和乙酸乙酯3：1体积比的混合液为洗脱剂，首先得5.65g(产率39.6%)的标题化合物的(2' R, 3' S)异构体，其次得5.55(产率38.9%)的标题化合物的(2' S, 3' R)异构体。

(2' R, 3' S)化合物:

核磁共振谱(CDCl₃, 270MHz) δ PPM:

- 0.88 (6H, 三重峰, $J=6.9\text{Hz}$);
- 1.20–1.38 (38H, 多重峰);
- 1.44 (3H, 单峰);
- 1.52 (3H, 单峰);
- 1.60–1.84 (5H, 多重峰);
- 2.30 (2H, 三重峰);
- 3.23–3.33 (1H, 多重峰);
- 3.58–3.85 (4H, 多重峰);
- 3.93 (1H, 双重双峰, $J=5.5$ 和 10.6Hz);
- 4.07 (1H, 双重双峰, $J=6.2$ 和 12.8Hz);
- 4.30–4.37 (1H, 多重峰);
- 4.76 (1H, 双峰, $J=7.7\text{Hz}$);
- 4.93 (1H, 双重双峰, $J=2.9$ 和 48.0Hz);
- 5.20–5.36 (3H, 多重峰);
- 5.79–5.94 (1H, 多重峰);
- 6.44 (1H, 三重峰, $J=5.5\text{Hz}$)。

红外吸收光谱 (CHCl_3) $\gamma_{\text{max}} \text{cm}^{-1}$:

1735, 1680, 1535。

(2' S, 3' R) 化合物:

核磁共振谱 (CDCl_3 , 270MHz) δ PPM:

0.88 (6H, 三重峰, $J=6.9\text{Hz}$);

1.20—1.38 (38H, 多重峰);

1.45 (3H, 单峰);

1.52 (3H, 单峰);

1.56—1.76 (5H, 多重峰);

2.29 (2H, 三重峰);

3.30—3.41 (2H, 多重峰);

3.57 (1H, 三重峰, $J=9.2\text{Hz}$);

3.80 (1H, 三重峰, $J=10.6\text{Hz}$);

3.93 (1H, 双重双峰, $J=5.5$ 和 11.0Hz);

4.05—4.16 (2H, 多重峰);

4.29—4.36 (1H, 多重峰);

4.77 (1H, 双峰, $J=8.1\text{Hz}$);

4.89 (1H, 双重双峰, $J=2.2$ 和 48.0Hz);

5.20—5.34 (3H, 多重峰);

5.80—5.89 (1H, 多重峰);

6.52 (1H, 三重峰, $J=5.5\text{Hz}$)。

红外吸收光谱 (CHCl_3) $\gamma_{\text{max}} \text{cm}^{-1}$:

1735, 1680, 1535。

6(b) 烯丙基2-脱氧-2-[(2'R, 3'S)-2'-氟-3'-(十四烷酰氨基)十四烷酰氨基]-3-O-十四烷酰基-4, 6-O-异亚丙基-β-D-吡喃葡萄糖苷

将上述实施例6(a)获得的2g (2.8mmol) (2'R, 3'S)化合物溶于30ml二氯甲烷中, 并向所得溶液中加入728mg的十四烷酰氯, 然后向所得的混合物中加入313mg的三乙胺, 并于室温下搅拌1小时。此后, 将混合物减压蒸发浓缩, 并用乙酸乙酯稀释, 然后将其依次用饱和碳酸氢钠水溶液和饱和氯化钠水溶液洗涤, 混合物用无水硫酸镁干燥, 然后过滤, 减压蒸发除去乙酸乙酯, 残余物通过硅胶柱层析纯化, 用环己烷和乙酸乙酯5:1体积比的混合液为洗脱剂, 得到1.35g (52.1%)的标题化合物。

核磁共振谱(CDCl₃, 270MHz) δ PPM:

- 0.88 (9H, 三重峰, J=6.6Hz);
- 1.13-1.67 {70H, 多重峰 [包括1.36 (3H, 单峰),
1.46 (3H, 单峰)]};
- 2.25-2.35 (4H, 多重峰);
- 3.32-3.41 (1H, 多重峰);
- 3.66-3.85 (3H, 多重峰);
- 3.95 (1H, 双重双峰, J=5.5和10.6Hz);
- 4.05 (1H, 双重双峰, J=6.2和12.8Hz);
- 4.26-4.34 (1H, 多重峰);
- 4.74-4.93 (2H, 多重峰);
- 5.16-5.29 (4H, 多重峰);
- 5.75-5.89 (1H, 多重峰);

6.34 (1H, 双重双峰, $J=4.4$ 和 8.8Hz)。

元素分析: $\text{C}_{54}\text{H}_{98}\text{FNO}_9$ (分子量924.4)

计算值: C, 70.17%; H, 10.69%; N, 1.52%; F, 2.06%。

实测值: C, 70.41%; H, 10.58%; N, 1.47%; F, 1.99%。

红外吸收光谱 (CHCl_3) $\gamma_{\max}\text{cm}^{-1}$:

1740, 1695。

质谱, m/z :

924 ($M^+ + 1$), 909, 883, 867, 737, 724, 655, 638, 610, 526, 513, 452。

6(c) 烯丙基2-脱氧-2-[(2'R, 3'S)-2'-氟-3'-十四烷酰氧基十四烷酰氨基]-3-0-十四烷酰基- β -D-吡喃葡萄糖苷

将上述实施例6(b)中获得的2.6g化合物用实施例4(b)中描述的不同方法处理, 得到2g (产率80.4%) 的标题化合物。

核磁共振谱 (CDCl_3 , 60MHz) δ PPM:

0.66-1.91 (74H, 多重峰);

2.09-2.55 (4H, 多重峰);

2.87-6.16 (15H, 多重峰);

6.54 (1H, 多重峰)。

红外吸收光谱 (KBr) $\gamma_{\max}\text{cm}^{-1}$:

1739, 1668, 1553, 1468, 1175。

6(d) 烯丙基2-脱氧-2-[(2'R, 3'S)-2'-氟-3'-十四烷酰氧基十四烷酰氨基]-3-0-十四烷酰基-6-0-苄氧羰基- β -D-吡喃葡萄糖苷

将上述实施例6(c)中获得的1.9g (2.15mmol) 化合物溶于20ml

二氯甲烷中，并向所得溶液中加入550mg苄基氯甲酯，然后向所得的混合物中加入327mg的三乙胺，并于室温下将混合物搅拌5小时。此后，减压蒸发将混合物浓缩，并用乙酸乙酯稀释。乙酸乙酯层依次用饱和碳酸氢钠水溶液和饱和氯化钠水溶液洗涤，然后用无水硫酸镁干燥，将其过滤，减压蒸发除去乙酸乙酯。残余物通过硅胶柱层析纯化，用环己烷和乙酸乙酯3：1体积比的混合液为洗脱剂，得到660mg (产率30.2%) 的标题化合物。

核磁共振谱(CDCl₃, 270MHz) δ PPM:

- 0.88 (9H, 三重峰, $J=6.9\text{Hz}$);
- 1.25–1.65 (66H, 多重峰);
- 2.25–2.36 (4H, 多重峰);
- 2.82 (1H, 单峰);
- 3.59–3.66 (2H, 多重峰);
- 4.03 (1H, 双重双峰, $J=6.2$ 和 12.8Hz);
- 4.27 (1H, 双重双峰, $J=5.1$ 和 12.8Hz);
- 4.42–4.52 (1H, 多重峰);
- 4.81 (1H, 双重双峰, $J=3.7$ 和 47.6Hz);
- 4.84 (1H, 双峰, $J=8.1\text{Hz}$);
- 5.14–5.27 (6H, 多重峰);
- 5.76–5.89 (1H, 多重峰);
- 6.37 (1H, 双重双峰, $J=4.4$ 和 8.1Hz);
- 7.34–7.40 (50H, 多重峰)。

红外吸收光谱(KBr) $\gamma_{\text{max}}\text{cm}^{-1}$:

1737, 1673, 1550, 1285。

b(e) 烯丙基2-脱氧-2-[(2'R, 3'S)-2'-氟-3'-十四烷酰氧基十四烷酰氨基]-3-0-十四烷酰基-4-0-二苯基磷酰基-6-0-苄氧羰基-β-D-吡喃葡萄糖苷

将上述实施例6(d)中获得的600mg (0.589mmol) 化合物溶于20ml 二氯甲烷中, 并向所得溶液中加入474.8mg二苯基氯磷酸酯, 然后向所得混合物中加入62.6mg的三乙胺, 并将混合物搅拌过夜。此后, 减压蒸发将混合物浓缩, 并将残余物用乙酸乙酯稀释。乙酸乙酯层依次用饱和碳酸氢钠水溶液和饱和氯化钠水溶液洗涤, 然后用无水硫酸镁干燥, 将其过滤, 减压蒸发除去乙酸乙酯。所得残余物通过硅胶柱层析纯化, 用环己烷和乙酸乙酯5:1体积比的混合液为洗脱剂, 得到600mg (产率81.4%) 的标题化合物。

核磁共振谱 (CDCl₃, 270MHz) δ PPM:

- 0.88 (9H, 三重峰, J=6.9Hz);
- 1.05-1.73 (64H, 多重峰);
- 2.11-2.3 (4H, 多重峰);
- 3.46-3.56 (1H, 多重峰);
- 3.77-3.82 (1H, 多重峰);
- 4.03 (1H, 双重双峰, J=6.2和12.8Hz);
- 4.19-4.38 (3H, 多重峰);
- 4.63-4.89 (2H, 多重峰);
- 5.01-5.26 (6H, 多重峰);
- 9.64-5.87 (2H, 多重峰);
- 6.37 (1H, 双重双峰, J=4.4和7.7Hz);
- 7.11-7.34 (15H, 多重峰)。

元素分析: $C_{71}H_{109}FNO_{14}P$ (分子量1250.6)

计算值: C, 68.19%; H, 8.79%; N, 1.12%; F, 1.52%; P, 2.48%。

实测值: C, 67.97%; H, 8.56%; N, 1.21%; F, 1.47%; P, 2.47%。

红外吸收光谱 ($CHCl_3$) $\gamma_{max} cm^{-1}$:

1743, 1690。

h(f) 2-脱氧-2-[(2'R, 3'S)-2'-氟-3'-十四烷酰氧基十四烷酰氨基]-3-0-十四烷酰基-4-0-二苯磷酰基-6-0-苯氧羰基-D-吡喃葡萄糖

将上述实施例6(e)中获得的600mg化合物用实施例1(g)中描述的相同方法处理, 得到490mg(产率84.3%)的标题化合物。

核磁共振谱 ($CDCl_3$, 270MHz) δ Ppm:

0.88 (9H, 三重峰, $J=7.0Hz$);

1.11-1.66 (64H, 多重峰);

2.11-2.29 (4H, 多重峰);

3.36 (1H, 单峰);

4.13-4.39 (4H, 多重峰);

4.71-5.56 (7H, 多重峰);

6.70 (1H, 双重双峰, $J=3.3$ 和 $8.1Hz$);

7.11-7.35 (15H, 多重峰)。

红外吸收光谱 ($CHCl_3$) $\gamma_{max} cm^{-1}$

1751, 1711, 1658。

h(g) 2-脱氧-2-[(2'R, 3'S)-2'-氟-3'-十四烷酰氧基十四烷酰氨基]-3-0-十四烷酰基-4-0-二苯磷酰基-D-吡喃葡萄糖

将上述实施例6(f)中获得的490mg化合物用实施例5(f)中描述的相同方法处理,得到270mg(产率75.9%)的标题化合物。

元素分析: $C_{60}H_{99}FNO_{12}P$ (分子量1076.4)

计算值: C, 66.95%; H, 9.27%; N, 1.30%; F, 1.76%; P, 2.88%。

实测值: C, 67.23%; H, 9.27%; N, 1.35%; F, 1.91%; P, 2.81%。

红外吸收光谱 ($CHCl_3$) $\gamma_{max} cm^{-1}$:

1735, 1685。

6(h) 2-脱氧-2-[(2'R, 3'S)-2'-氟-3'-十四烷酰氧基十四烷酰氨基]-3-O-十四烷酰基-D-吡喃葡萄糖基-4-磷酸酯

将上述实施例6(g)中获得的230mg化合物用实施例5(g)中描述的相同方法处理,得到190mg(产率96.2%)的标题化合物。

FAB质谱, m/z : 922 ($M-H$)。

实施例7

2-脱氧-2-[(2'S, 3'R)-2'-氟-3'-十四烷酰氧基十四烷酰氨基]-3-O-十四烷酰基-D-吡喃葡萄糖基-4-磷酸酯

7(a) 烯丙基2-脱氧-2-[(2'S, 3'R)-2'-氟-3'-十四烷酰氧基十四烷酰氨基]-3-O-十四烷酰基-4,6-O-异亚丙基-β-D-吡喃葡萄糖苷

将2.9g (4.06mmol)的烯丙基2-脱氧-2-[(2'S, 3'R)-2'-氟-3'-(十四烷酰氧基)十四烷酰氨基]-4,6-O-异亚丙基-β-D-吡喃葡萄糖苷[如实施例6(a)中所述制备]溶于30ml二氯甲烷中,向所得溶液中加入1.02g的十四烷酸,然后向所得混合物中加入1g

的N, N'—二环己基碳化二亚胺, 并于室温下将混合物搅拌1小时。由于反应不能进行, 再加入50mg的4—二甲氨基吡啶, 并于室温下再搅拌1小时。此后, 将混合物减压蒸发浓缩, 并用乙酸乙酯稀释, 乙酸乙酯层依次用饱和碳酸氢钠水溶液和饱和氯化钠水溶液洗涤, 此后用无水硫酸镁干燥, 将其过滤, 减压蒸发除去乙酸乙酯, 残余物通过硅胶柱层析纯化, 用环己烷和乙酸乙酯5:1体积比的混合液为洗脱剂, 定量地得到3.8g标题化合物。

核磁共振谱(CDCl₃, 60MHz) δ Ppm:

0.66—2.01 (79H, 多重峰);

2.05—2.61 (4H, 多重峰);

3.30—6.23 (14H, 多重峰);

6.85 (1H, 多重峰);

红外吸收光谱(KBr) $\gamma_{\max}$ cm⁻¹:

1741, 1666, 1544, 1468。

7(b) 烯丙基2—脱氧—2—[(2' S, 3' S) —2'—氟—3'—十四烷酰氧基十四烷酰氨基]—3—O—十四烷酰基— β —D—吡喃葡萄糖苷

将上述实施例7(a)中获得的3.8g化合物用实施例4(b)中所描述的相同方法处理, 得到3.08g(产率84.7%)的标题化合物。

红外吸收光谱(KBr) $\gamma_{\max}$ cm⁻¹:

1736, 1671, 1553, 1467。

7(c) 烯丙基2—脱氧—2—[(2' S, 3' R) —2'—氟—3'—十四烷酰氧基十四烷酰氨基]—3—O—十四烷酰基—6—O—苄氧甲基— β —D—吡喃葡萄糖苷

将上述实施例7(b)中获得的2.7g (3.05mmol) 化合物溶于50ml 二氯甲烷中，并向所得溶液中加入0.525g的苄基氯甲醚，然后向所得的混合物中加入0.355g的四甲基脲，并将混合物加热回流6小时。此后，减压蒸发除去二氯甲烷，残余物通过硅胶柱层析纯化，用环己烷和乙酸乙酯3：1体积比的混和液为洗脱剂，得到2.08g (产率67.8%)的标题化合物。

核磁共振谱 (CDCl₃, 270MHz) δ Ppm:

- 0.88 (9H, 三重峰, $J=6.9\text{Hz}$);
- 1.20–1.73 (65H, 多重峰);
- 2.24–2.37 (4H, 多重峰);
- 3.47–3.51 (1H, 多重峰);
- 3.74 (1H, 三重峰, $J=9.5\text{Hz}$);
- 3.89–4.11 (4H, 多重峰);
- 4.26–4.33 (1H, 多重峰);
- 4.59 (1H, 双峰, $J=8.4\text{Hz}$);
- 4.63 (2H, 单峰);
- 4.79 (1H, 双重双峰, $J=4.3$ 和 48.4Hz);
- 4.81 (2H, 单峰);
- 5.03 (1H, 双重双峰, $J=9.2$ 和 10.6Hz);
- 5.15–5.30 (3H, 多重峰);
- 5.80–5.88 (1H, 多重峰);
- 6.36 (1H, 双重双峰, $J=4.4$ 和 9.2Hz);
- 7.29–7.36 (5H, 多重峰)。

红外吸收光谱 (CHCl_3) $\gamma_{\text{max}} \text{cm}^{-1}$:

3430, 1738, 1695。

质谱, m/z :

986, 928, 834, 775, 717, 596, 509, 456, 383, 354, 298, 285, 268。

7(d) 烯丙基2-脱氧-2-[(2'S, 3'R)-2'-氟-3'-十四烷酰氧基十四烷酰氨基]-3-0-十四烷酰基-4-0-二苯磷酰基-6-0-苄氧甲基- β -D-吡喃葡萄糖苷

将上述实施7(c)中获得的2.0g化合物用实施例6(e)中描述的同方法处理, 定量地得到2.5g的标题化合物。

核磁共振谱 (CDCl_3 , 270MHz) δ Ppm:

0.88 (9H, 三重峰, $J=6.9\text{Hz}$);

1.10-1.68 (65H, 多重峰);

2.08-2.31 (3H, 多重峰);

3.65-3.69 (2H, 多重峰);

3.78-3.84 (1H, 多重峰);

4.03-4.11 (2H, 多重峰);

4.25-4.32 (1H, 多重峰);

4.50-4.85 (7H, 多重峰);

5.15-5.39 (4H, 多重峰);

5.76-5.83 (1H, 多重峰);

6.38 (1H, 双峰, $J=4.8$ 和 9.2Hz);

7.13-7.44 (15H, 多重峰)。

红外吸收光谱 (CHCl_3) $\gamma_{\max} \text{cm}^{-1}$:

3430, 1740, 1695。

质谱, m/z :

1014, 994, 758, 670, 580, 440, 322, 268。

7(e) 2-脱氧-2-[(2'S, 3'R)-2'-氟-3'-十四烷酰氧基十四烷酰氨基]-3-0-十四烷酰基-4-0-二苯磷酰基-6-0-苄氧甲基-D-吡喃葡萄糖

将上述实施例7(d)中获得的2.3g化合物用实施例1(g)中描述的不同方法处理, 得到1.58g(产率71%)的标题化合物。

核磁共振谱 (CDCl_3 , 60MHz) δ PPM:

0.63-2.42 (77H, 多重峰);

3.55-5.78 {14H, 多重峰 [包括4.54 (2H, 单峰),
4.66 (2H, 单峰)]};

6.70 (1H, 多重峰);

7.00-7.53 (15H, 多重峰)。

7(f) 2-脱氧-2-[(2'S, 3'R)-2'-氟-3'-十四烷酰氧基十四烷酰氨基]-3-0-十四烷酰基-4-0-二苯磷酰基-D-吡喃葡萄糖

将上述实施例7(e)中获得的1.44g(1.2mmol) 化合物溶于30ml 甲醇中, 并向得到的溶液中加入1g10% (w/w) 的钨-碳催化剂然后于氢气气氛下40至45°C进行催化还原反应3小时。此后, 将混合物过滤, 减压蒸发除去甲醇, 残余物通过硅胶柱层析纯化, 用环己烷和乙酸乙酯1:1体积比的混合液为洗脱剂, 得到715mg(产率55.2%)的标题化合物。

红外吸收光谱 (CHCl₃) γ_{max} cm⁻¹:

3440, 1740, 1690。

元素分析: C₆₀H₉₉FNO₁₂P (分子量1076.4)

计算值: C, 66.95%; H, 9.27%; N, 1.30%; F, 1.76%; P, 2.88%。

实测值: C, 66.96%; H, 9.30%; N, 1.17%; F, 1.74%; P, 2.81%。

7(g) 2-脱氧-2-[(2'S, 3'R)-2'-氟-3'-十四烷酰氧基十四烷酰氨基]-3-0-十四烷酰基-D-吡喃葡萄糖基-4-磷酸酯

将上述实施例7(f)中获得的550mg化合物用实施例5(g)中描述的相同方法处理, 得到420mg(产率89%)的标题化合物。

FAB质谱, m/z: 922 [M-H]⁻。

实施例8

2-脱氧-2-[(2'S, 3'R)-2'-氟-3'-羟基十四烷酰氨基]-3-0-[(3''R-3''-(十四烷酰氧基)十四烷酰基)-D-吡喃葡萄糖基-4-磷酸酯

8(a) 烯丙基2-脱氧-2-[(2'S, 3'R)-2'-氟-3'-(苄氧羰氧基)十四烷酰氨基]-3-0-[(3''R)-3''-(十四烷酰氧基)十四烷酰氨基]-4, 6-0-异亚丙基- α -D-吡喃葡萄糖苷

将33.1g的烯丙基2-脱氧-2-[(2'S, 3'R)-2'-氟-3'-(苄氧羰氧基)十四烷酰氨基]-4, 6-0-异亚丙基- β -D-吡喃葡萄糖苷[如实施例2(a)所述制备]溶于700ml二氯甲烷中, 并向所得溶液中加入25.9g的3-十四烷酰氧基十四烷酸, 然后向所得混合物中加入7g的4-二甲氨基吡啶和12.8g的N, N'-二环己基碳化二亚

胺，并于室温下将混合物搅拌2小时。此后，将混合物过滤，减压蒸发浓缩，并用乙酸乙酯稀释，然后乙酸乙酯层依次用饱和碳酸氢钠水溶液和饱和氯化钠水溶液洗涤。此后用无水硫酸镁干燥，将其过滤，减压蒸发除去乙酸乙酯，残余物进行硅胶柱层析，用环己烷和乙酸乙酯5：1体积比的混合液为洗脱剂，得到47.7g(产率85.5%的标题化合物。

核磁共振谱(CDCl_3 , 270MHz) δ Ppm:

- 0.86—0.90 (9H, 多重峰);
- 1.25—1.77 {68H, 多重峰 [包括1.37 (3H, 单峰),
1.48 (3H, 单峰)]};
- 2.26 (2H, 多重峰);
- 2.49 (1H, 双重双峰, $J=6.3$ 和 15.1Hz);
- 2.62 (1H, 双重双峰, $J=6.3$ 和 15.1Hz);
- 3.70—3.86 (5H, 多重峰);
- 3.93—3.98 (1H, 多重峰);
- 4.21—4.27 (1H, 多重峰);
- 4.63 (1H, 双峰, $J=3.9\text{Hz}$);
- 4.90 (1H, 双重双峰, $J=2.4$ 和 47.4Hz);
- 5.09—5.21 (7H, 多重峰);
- 5.74—5.84 (1H, 多重峰);
- 6.63 (1H, 双重双峰, $J=3.9$ 和 9.8Hz);
- 7.26—7.36 (5H, 多重峰)。

红外吸收光谱(CHCl_3) $\gamma_{\text{max}}\text{cm}^{-1}$:

3440, 1745, 1695, 1530。

元素分析: $C_{62}H_{104}NFO_{12}$

计算值: C, 69.30%; H, 9.76%; N, 1.30%; F, 1.77%。

实测值: C, 69.39%; H, 9.86%; N, 1.31%; F, 1.75%。

8(b) 烯丙基2-脱氧-2-[(2'S, 3'R)-2'-氟-3'-(苄氧羰氧基)十四烷酰氨基]-3-0-[(3''R)-3''-(十四烷酰氧基)十四烷酰基]- α -D-吡喃葡萄糖苷

将上述实施例8(a)中获得的46g化合物用实施例4(b)中描述的相同方法处理, 得到42g(产率94.8%)的标题化合物。

核磁共振谱($CDCl_3$, 270MHz) δ Ppm:

0.85-0.90 (9H, 多重峰);
1.04-1.78 (64H, 多重峰);
2.26-2.31 (2H, 多重峰);
2.47-2.59 (2H, 多重峰);
3.63-3.88 (5H, 多重峰);
3.96-4.02 (1H, 多重峰);
4.16-4.23 (1H, 多重峰);
4.66 (1H, 双峰, $J=3.7$ Hz);
4.89 (1H, 双重双峰, $J=2.2$ 和47.6Hz);
5.09-5.21 (7H, 多重峰);
5.73-5.87 (1H, 多重峰);
6.66 (1H, 双重双峰, $J=3.7$ 和9.5Hz);
7.26-7.37 (5H, 多重峰)。

红外吸收光谱(KBr) $\gamma_{max}cm^{-1}$:

1741, 1719, 1703, 1670, 1545, 1468。

元素分析: $C_{59}H_{100}NFO_{12}$

计算值: C, 68.51%; H, 9.74%; N, 1.35%; F, 1.84%。

实测值: C, 68.62%; H, 9.70%; N, 1.55%; F, 1.80%。

8(c) 烯丙基2-脱氧-2-[(2'S, 3'R)-2'-氟-3'-(苄氧羰氧基)十四烷酰氨基]-3-0-[(3''R)-3''-(十四烷酰氧基)十四烷酰基]-6-0-苄氧羰基- α -D-吡喃葡萄糖苷

将上述实施例8(b)中获得的23.1g化合物用实施例4(c)中描述的相同方法处理, 得到10.6g(产率40.6%)的标题化合物。

核磁共振谱($CDCl_3$, 270MHz) δ Ppm:

- 0.85-0.90 (9H, 多重峰);
- 1.02-1.77 (62H, 多重峰);
- 2.25-2.31 (2H, 多重峰);
- 2.46-2.59 (2H, 多重峰);
- 3.31 (1H, 双峰, $J=4.2\text{Hz}$);
- 3.61 (1H, 双重三峰, $J=9.3$ 和 4.2Hz);
- 3.76-3.86 (2H, 多重峰);
- 3.93-4.00 (1H, 多重峰);
- 4.16-4.24 (1H, 多重峰);
- 4.38-4.48 (1H, 多重峰);
- 4.88 (1H, 双重双峰, $J=2.2$ 和 47.6Hz);
- 5.07-5.19 (9H, 多重峰);
- 5.70-5.85 (1H, 多重峰);
- 6.62 (1H, 双重双峰, $J=3.7$ 和 9.5Hz);
- 7.26-7.40 (10H, 多重峰)。

红外吸收光谱 (KBr) $\gamma_{\max} \text{cm}^{-1}$:

1747, 1738, 1724, 1712, 1678, 1547。

元素分析: $\text{C}_{67}\text{H}_{106}\text{NFO}_{14}$

计算值: C, 68.86%; H, 9.14%; N, 1.20%; F, 1.63%。

实测值: C, 68.77%; H, 9.18%; N, 1.42%; F, 1.64%。

8(d) 烯丙基2-脱氧-2-[(2'S, 3'R)-2'-氟-3'-(苄氧羰氨基)十四烷酰氨基]-3-0-[(3''R)-3''-(十四烷酰氧基)十四烷酰基]-4-0-二苯磷酰基-6-0-苄氧羰基- α -D-吡喃葡萄糖苷

将上述实施例8(c)中获得的10.47g化合物用实施例4(d)中描述的相同方法处理, 得到11.46g(产率91.3%)的标题化合物。

核磁共振谱 (CDCl_3 , 270MHz) δ Ppm:

0.85-0.90 (9H, 多重峰);

1.03-1.80 (62H, 多重峰);

2.13-2.19 (2H, 多重峰);

2.33 (1H, 双重双峰, $J=7.3$ 和 15.8Hz);

2.42 (1H, 双重双峰, $J=5.1$ 和 15.8Hz);

3.75-3.82 (1H, 多重峰);

3.89-4.02 (2H, 多重峰);

4.17-4.36 (3H, 多重峰);

4.64 (1H, 双峰, $J=3.7\text{Hz}$);

4.72 (1H, 双重双峰, $J=9.2$ 和 18.7Hz);

4.85-5.22 (9H, 多重峰);

5.42 (1H, 双重双峰, $J=9.2$ 和 11.0Hz);

5.70-5.84 (1H, 多重峰);

6.56 (1H, 双重双峰, $J=3.7$ 和 9.5Hz);

7.12–7.65 (20H, 多重峰)。

红外吸收光谱(液膜) $\gamma_{\text{max}}\text{cm}^{-1}$:

1750, 1690, 1590。

元素分析: $\text{C}_{79}\text{H}_{115}\text{NFO}_{17}\text{P}$

计算值: C, 67.74%; H, 8.28%; N, 1.00%; F, 1.36%; P, 2.21%。

实测值: C, 68.77%; H, 9.18%; N, 1.42%; F, 1.64%; P, 2.14%。

8(e) 2-脱氧-2-[(2'S, 3'R)-2'-氟-3'-(苄氧羰氧基)十四烷酰氨基]-3-0-[(3''R)-3''-(十四烷酰氧基)十四烷酰基]-4-0-二苯磷酰基-6-0-苄氧羰基-D-吡喃葡萄糖

将上述实施例8(d)中获得的1.4g化合物用实施例1(g)中描述的相同方法处理, 得到0.77g(产率56.6%)的标题化合物。

核磁共振谱(CDCl_3 , 270MHz) δ Ppm:

0.85–0.90 (9H, 多重峰);

1.18–1.82 (62H, 多重峰);

2.12–2.18 (2H, 多重峰);

2.32 (1H, 双重双峰, $J=7.3$ 和 15.8Hz);

2.41 (1H, 双重双峰, $J=5.5$ 和 15.8Hz);

2.70 (1H, 双重双峰, $J=1.5$ 和 4.8Hz);

4.09–4.18 (3H, 多重峰);

4.29–4.34 (1H, 多重峰);

4.67 (1H, 双重双峰, $J=9.2$ 和 18.7Hz);

4.87 (1H, 多重峰);

4.89 (1H, 双重双峰, $J=1.8$ 和 47.3Hz);

5.61–5.25 (6H, 多重峰);
5.46 (1H, 双重双峰, $J=9.2$ 和 11.0Hz);
6.63 (1H, 双重双峰, $J=3.3$ 和 8.8Hz);
7.12–7.38 (20H, 多重峰)。

红外吸收光谱(KBr) $\gamma_{\text{max}}\text{cm}^{-1}$:

1739, 1660, 1290, 1266, 1250, 1195。

元素分析: $\text{C}_{76}\text{H}_{111}\text{FNO}_{17}\text{P}$

计算值: C, 67.09%; H, 8.22%; N, 1.03%; F, 1.40%; P, 2.28%。

实测值: C, 67.04%; H, 7.97%; N, 1.64%; F, 1.35%; P, 2.15%。

8(f) 2-脱氧-2-[(2'S, 3'R)-2'-氟-3'-羟基十四烷酰氨基]-3-0-[(3''R)-3''-(十四烷酰氧基)十四烷酰基]-4-0-二苯磷酰基-D-吡喃葡萄糖

将上述实施例8(e)中获得的6.5g化合物用实施例5(f)中描述的不同方法处理, 得到4.89g(产率93.7%)的标题化合物。

核磁共振谱(CDCl_3 , 60MHz) δ PPM:

0.85–0.90 (9H, 多重峰);
1.18–1.80 (62H, 多重峰);
2.13–2.21 (2H, 多重峰);
2.37–2.39 (2H, 多重峰);
3.50–3.61 (4H, 多重峰);
3.97–4.06 (2H, 多重峰);
4.21–4.28 (1H, 多重峰);
4.65–4.83 (2H, 多重峰);
5.04–5.13 (1H, 多重峰);

5.24–5.28 (2H, 多重峰);
5.49–5.57 (1H, 多重峰);
6.80–6.85 (1H, 多重峰);
7.14–7.38 (10H, 多重峰)。

红外吸收光谱 (KBr) $\gamma_{\max} \text{cm}^{-1}$:

1735, 1671, 1289, 1202, 1060。

元素分析: $\text{C}_{60}\text{H}_{99}\text{FNO}_{13}\text{P}$

计算值: C, 65.97%; H, 9.13%; N, 1.28%; F, 1.74%; P, 2.84%。

实测值: C, 65.93%; H, 9.25%; N, 1.48%; F, 1.63%; P, 2.84%。

8(g) 2-脱氧-2-[(2'S, 3'R)-2'-氟-3'-羟基十四烷酰氨基]-3-0-[(3''R)-3''-(十四烷酰氧基)十四烷酰基]-D-吡喃葡萄糖基-4-磷酸酯

将上述实施例8(f)中获得的4.59g化合物用实施例5(g)中描述的相同方法处理, 得到3.9g(产率98.7%)的标题化合物。

核磁共振谱(氘代吡啶, 270MHz) δ Ppm:

0.85–0.90 (9H, 多重峰);
1.03–2.15 (62H, 多重峰);
2.43–2.49 (2H, 多重峰);
3.08–3.25 (2H, 多重峰);
4.09–4.13 (1H, 多重峰);
4.52–4.56 (2H, 多重峰);
4.62–4.65 (1H, 多重峰);
4.99–5.08 (1H, 多重峰);
5.21–5.49 (2H, 多重峰);

5.63—5.74 (2H, 多重峰);

6.24—6.31 (1H, 多重峰);

8.03—8.72 (6H, 多重峰)。

红外吸收光谱 (KBr) $\gamma_{\max} \text{cm}^{-1}$

1734, 1661, 1550, 1465, 1224, 1182, 1171, 1063。

元素分析: $\text{C}_{48}\text{H}_{91}\text{FNO}_{13}\text{P}$

计算值: C, 61.32%; H, 9.76%; N, 1.49%; F, 2.02%; P, 3.29%。

实测值: C, 60.66%; H, 9.87%; N, 1.68%; F, 1.91%; P, 3.10%。

实施例9

2-脱氧-2-[(2'R, 3'S)-2'-氟-3'-羟基十四烷酰氨基]-3-
-0-[(3''R)-3''-(十四烷酰氧基)十四烷酰基]-D-吡喃葡萄糖基
-4-磷酸酯

9(a) 烯丙基2-脱氧-2-[(2'R, 3'S)-2'-氟-3'-(苄氧羰氧
基)十四烷酰氨基]-3-0-[(3''R)-3''-(十四烷酰氧基)十四烷酰
基]-4, 6-0-异亚丙基- α -D-吡喃葡萄糖苷

将1.1g的烯丙基2-脱氧-2-[(2'R, 3'S)-2'-氟-3'-(苄氧羰氧基)十四烷酰氨基]-4, 6-0-异亚丙基- α -D-吡喃葡萄糖苷[如实施例2(a)中所述制备]用实施例8(a)中描述的相同方法, 得到1.36g(产率73.8%)的标题化合物。

红外吸收光谱(液膜) $\gamma_{\max} \text{cm}^{-1}$:

1740, 1685, 1530, 1460。

元素分析: $C_{62}H_{104}FNO_{12}$

计算值: C, 69.30%; H, 9.76%; N, 1.30%; F, 1.77%。

实测值: C, 68.94%; H, 9.58%; N, 1.26%; F, 1.76%。

9(b) 烯丙基2-脱氧-2-[(2'R, 3'S)-2'-氟-3'-(苄氧羰氧基)十四烷酰氨基]-3-O-[(3''R)-3''-(十四烷酰氧基)十四烷酰基]- α -D-吡喃葡萄糖苷

将上述实施例9(a)中获得的57.6g化合物用实施例4(b)中描述的相同方法处理, 得到42.6g(产率76.8%)的标题化合物。

核磁共振谱($CDCl_3$, 270MHz) δ Ppm:

0.86-0.90 (9H, 多重峰);

1.25-1.76 (64H, 多重峰);

2.25-2.45 (4H, 多重峰);

3.64-3.76 (3H, 多重峰);

3.85-3.90 (2H, 多重峰);

3.95-4.00 (1H, 多重峰);

4.14-4.21 (2H, 多重峰);

4.84-5.32 (8H, 多重峰);

5.83-5.87 (1H, 多重峰);

7.07-7.10 (1H, 多重峰);

7.26-7.38 (5H, 多重峰)。

元素分析: $C_{59}H_{100}O_{12}NF$

计算值: C, 68.51%; H, 9.74%; N, 1.35%; F, 1.84%。

实测值: C, 68.27%; H, 9.97%; N, 1.48%; F, 1.92%。

9(c) 烯丙基2-脱氧-2-[(2'R, 3'S)-2'-氟-3'-(苄氧羰氧基)十四烷酰氨基]-3-0-[(3''R)-3''-(十四烷酰氧基)十四烷酰基]-6-0-苄氧羰基- α -D-吡喃葡萄糖苷

将上述实施例9(b)中获得的0.83g化合物用实施例4(c)中描述的相同方法处理, 得到0.6g (产率63.6%) 的标题化合物。

核磁共振谱(CDCl₃, 270MHz) δ PPM:

0.86-0.90 (9H, 多重峰);
1.25-1.76 (63H, 多重峰);
2.23-2.45 (4H, 多重峰);
3.63-3.65 (2H, 多重峰);
3.85-3.98 (2H, 多重峰);
4.11-4.19 (2H, 多重峰);
4.43-4.93 (2H, 多重峰);
4.89 (1H, 双重双峰, J=2.6和47.3Hz);
4.93 (1H, 双峰, J=3.3Hz);
5.01-5.30 (8H, 多重峰);
5.76-5.92 (1H, 多重峰);
7.03-7.07 (1H, 多重峰);
7.26-7.41 (10H, 多重峰)。

红外吸收光谱(液膜) $\gamma_{\max} \text{cm}^{-1}$:

1750, 1690。

元素分析: C₆₇H₁₀₆O₁₄NF

计算值: C, 68.86%; H, 9.14%; N, 1.20%; F, 1.63%。

实测值: C, 68.69%; H, 9.21%; N, 1.40%; F, 1.63%。

9(d) 烯丙基2-脱氧-2-[(2'R, 3'S)-2'-氟-3'-(苄氧羰氧基)十四烷酰氨基]-3-O-[(3''R)-3''-(十四烷酰氧基)十四烷酰基- α -D-吡喃葡萄糖苷

将上述实施例9(c)中获得的30.5g化合物用实施例4(d)中描述的相同方法处理,得到31g(产率96%)的标题化合物。

核磁共振谱(CDCl₃, 270MHz) δ PPM:

- 0.85-0.90 (9H, 多重峰);
- 1.12-1.72 (62H, 多重峰);
- 2.06-2.12 (2H, 多重峰);
- 2.35 (1H, 双重双峰, J=7.7和17.6Hz);
- 2.52 (1H, 双重双峰, J=5.5和17.6Hz);
- 3.90-4.35 (6H, 多重峰);
- 4.73 (1H, 双重双峰, J=9.2和18.7Hz);
- 4.89 (1H, 双重双峰, J=2.6和47.6Hz);
- 4.95 (1H, 双峰, J=3.7Hz);
- 5.04-5.29 (8H, 多重峰);
- 5.47 (1H, 双重双峰, J=9.2和11.0Hz);
- 5.77-5.84 (1H, 多重峰);
- 6.81 (1H, 双重双峰, J=3.3和8.1Hz);
- 7.11-7.37 (20H, 多重峰)。

红外吸收光谱(液膜) $\gamma_{\max} \text{cm}^{-1}$:

1745, 1690, 1590, 1530。

元素分析: C₇₉H₁₁₅O₁₇NFP

计算值: C, 67.74%; H, 8.28%; N, 1.00%; F, 1.36%; P, 2.21%。

实测值: C, 67.37%; H, 8.25%; N, 0.87%; F, 1.31%; P, 2.27%。

9(e) 2-脱氧-2-[(2'R, 3'S)-2'-氟-3'-(苄氧羰氧基)十四烷酰氨基]-3-0-[(3''R)-3''-(十四烷酰氧基)十四烷酰基]-4-0-二苯磷酰基-6-0-苄氧羰基-D-吡喃葡萄糖

将上述实施例9(d)中获得的15g化合物用实施例1(g)中描述的相同方法处理, 得到11.6g(产率79.6%)的标题化合物。

核磁共振谱(CDCl₃, 270MHz) δ Ppm:

- 0.85-0.90 (9H, 多重峰);
- 1.14-1.75 (62H, 多重峰);
- 2.08-2.13 (2H, 多重峰);
- 2.33 (1H, 双重双峰, J=7.1和16.9Hz);
- 2.51 (1H, 双重双峰, J=4.8和16.9Hz);
- 3.63 (1H, 双重双峰, J=1.1和4.03Hz);
- 3.97 (1H, 多重峰);
- 4.14-4.36 (3H, 多重峰);
- 4.66-4.77 (1H, 多重峰);
- 4.89 (1H, 双重双峰, J=2.7和47.6Hz);
- 5.02-5.20 (6H, 多重峰);
- 5.30 (1H, 三重峰, J=3.7Hz);
- 5.53 (1H, 双重双峰, J=9.2和11.0Hz);
- 6.92 (1H, 双重双峰, J=2.9和7.7Hz);
- 7.12-7.34 (20H, 多重峰)。

红外吸收光谱 (CDCl_3) $\gamma_{\max} \text{cm}^{-1}$:

3420, 1750, 1690, 1590, 1530, 1490, 960。

元素分析: $\text{C}_{76}\text{H}_{111}\text{NO}_{17}\text{FP}$

计算值: C, 67.09%; H, 8.22%; N, 1.03%; F, 1.40%; P, 2.28%。

实测值: C, 67.20%; H, 8.29%; N, 0.97%; F, 1.28%; P, 2.21%。

9(f) 2-脱氧-2-[(2'R, 3'S)-2'-氟-3'-羟基十四烷酰氨基]-3-0-[(3''R)-3''-(十四烷酰氧基)十四烷酰基]-4-0-二苯磷酰基-D-吡喃葡萄糖

将上述实施例9(e)中获得的11.6g化合物用实施例5(f)中描述的相同方法处理, 得到8.14g(产率87.4%)的标题化合物。

核磁共振谱 (CDCl_3 , 270MHz) δ Ppm:

0.85-0.90 (9H, 多重峰);
1.19-1.63 (62H, 多重峰);
2.15-2.20 (2H, 多重峰);
2.37 (1H, 双重双峰, $J=8.4$ 和 17.2Hz);
2.68 (1H, 双峰, $J=8.8\text{Hz}$);
3.38 (1H, 多重峰);
3.59-3.62 (2H, 多重峰);
4.02-4.05 (3H, 多重峰);
4.33-4.40 (1H, 多重峰);
4.74 (1H, 双重双峰, $J=1.1$ 和 48.0Hz);
4.77 (1H, 双重双峰, $J=9.5$ 和 19.1Hz);
5.11-5.15 (1H, 多重峰);
5.30 (1H, 三重峰, $J=3.7\text{Hz}$);

5.54 (1H, 双重双峰, $J=9.5$ 和 10.3Hz);

6.83 (1H, 双重双峰, $J=3.3$ 和 9.2Hz);

7.15–7.39 (10H, 多重峰)。

红外吸收光谱 (KBr) $\gamma_{\text{max}}\text{cm}^{-1}$:

1736, 1661, 1585, 1560, 1492。

9(g) 2-脱氧-2-[(2'R, 3'S)-2'-氟-3'-羟基十四烷酰氨基]-3-0-[(3''R)-3''-(十四烷酰氧基)十四烷酰基]-D-吡喃葡萄糖基-4-磷酸酯

将上述实施例9(f)中获得的7.72g化合物用实施例5(g)中描述
的相同方法处理, 定量地得到6.7g的标题化合物。

核磁共振谱 (CDCl_3 , 270MHz) δ Ppm:

0.85–0.91 (9H, 多重峰);

1.25–2.01 (62H, 多重峰);

2.38–2.44 (2H, 多重峰);

3.19 (2H, 双峰, $J=5.86\text{Hz}$);

4.11–4.18 (1H, 多重峰);

4.43–4.59 (3H, 多重峰);

4.99–5.07 (1H, 多重峰);

5.15–5.33 {(2H, 多重峰) [包括5.24(1H, 双重双峰, $J=2.0$
和 48.8Hz)]};

5.74–5.81 (2H, 多重峰);

6.28 (1H, 三重峰, $J=9.8\text{Hz}$);

8.02 (1H, 双重双峰, $J=2.7$ 和 9.8Hz);

8.61 (5H, 宽单峰)。

红外吸收光谱 (KBr) $\gamma_{\max} \text{cm}^{-1}$:

1753, 1716, 1657, 1184, 1138, 1117, 1068。

元素分析: $\text{C}_{48}\text{H}_{91}\text{FNO}_{13}\text{P}$

计算值: C, 61.32%; H, 9.76%; N, 1.49%; F, 2.02%; P, 3.29%。

实测值: C, 61.04%; H, 9.92%; N, 1.60%; F, 1.92%; P, 3.27%。

实施例10

2-脱氧-2-[(2'S, 3'R)-2'-氟-3'-十四烷酰氧基十四烷酰氨基]-3-0-[(3''R)-3''-羟基十四烷酰基]-D-吡喃葡萄糖基-4-磷酸酯

10(a) 烯丙基2-脱氧-2-[(2'S, 3'R)-2'-氟-3'-十四烷酰氧基十四烷酰氨基]-3-0-[(3''R)-3''-苄氧基十四烷酰基]-4, 6-0-异亚丙基-β-D-吡喃葡萄糖苷

将3.2g的烯丙基2-脱氧-2-[(2'S, 3'R)-2'-氟-3'-十四烷酰氧基)十四烷酰氨基]-4, 6-0-异亚丙基-β-D-吡喃葡萄糖苷[如实施例6(a)中所述制备]用实施例2(b)中描述的相同方法处理, 得到4.12g(产率89.2%)的标题化合物。

10(b) 烯丙基2-脱氧-2-[(2'S, 3'R)-2'-氟-3'-十四烷酰氧基十四烷酰氨基]-3-0-[(3''R)-3''-苄氧基十四烷酰基]-β-D-吡喃葡萄糖苷

将上述实施例10(a)中获得的4g化合物用实施例4(b)中描述的相同方法处理, 得到2.94g(产率75.4%)的标题化合物。

核磁共振谱 (CDCl₃, 60MHz) δ Ppm:

0.5–2.0 (71H, 多重峰);

2.1–2.8 (4H, 多重峰);

3.0–5.9 (18H, 多重峰);

6.3–6.6 (2H, 多重峰);

7.1–7.3 (5H, 多重峰);

10(c) 烯丙基2-脱氧-2-[(2'S, 3'R)-2'-氟-3'-十四烷酰氧基十四烷酰氨基]-3-0-[(3''R)-3''-苄氧基十四烷酰基]-6-0-苄氧甲基- β -D-吡喃葡萄糖苷

将上述实施例10(b)中获得的2.73g化合物用实施例7(c)中描述的相同方法处理, 得到1.7g(产率55.5%)的标题化合物。

核磁共振谱 (CDCl₃, 60MHz) δ Ppm:

0.7–2.0 (71H, 多重峰);

2.1–2.7 (4H, 多重峰);

2.90 (1H, 宽单峰);

3.4–5.5 (20H, 多重峰);

6.2–6.6 (2H, 多重峰);

7.1–7.4 (10H, 多重峰)。

10(d) 烯丙基2-脱氧-2-[(2'S, 3'R)-2'-氟-3'-十四烷酰氧基十四烷酰氨基]-3-0-[(3''R)-3''-苄氧基十四烷酰基]-4-0-二苯磷酰基-6-0-苄氧甲基- β -D-吡喃葡萄糖苷

将上述实施例10(c)中获得的1.65g化合物用实施例4(d)中描述的相同方法处理, 定量地得到2.0g的标题化合物。

核磁共振谱(CDCl₃, 60MHz) δ Ppm:

0.5–2.0 (71H, 多重峰);

2.1–2.7 (4H, 多重峰);

3.5–5.6 (20H, 多重峰);

6.2–6.7 (2H, 多重峰);

7.1–7.5 (20H, 多重峰)。

10(e) 2-脱氧-2-[(2'S, 3'R)-2'-氟-3'-十四烷酰氧基十四烷酰氨基]-3-0-[(3''R)-3''-苄氧基十四烷酰基]-4-0-二苯磷酰基-6-0-苄氧甲基-D-β-吡喃葡萄糖

将上述实施例10(d)中获得的1.9g化合物用实施例1(g)中描述的相同方法处理, 得到0.88g(产率47.5%)的标题化合物。

核磁共振谱(CDCl₃, 270MHz) δ Ppm:

0.88 (9H, 三重峰, J=6.2–7.0Hz);

1.15–1.70 (62H, 多重峰);

2.20–2.45 (4H, 多重峰);

3.07 (1H, 多重峰);

3.60–3.82 (3H, 多重峰);

4.20–4.90 (10H, 多重峰);

5.17 (1H, 多重峰);

5.30 (1H, 三重峰, J=3.3–3.7Hz);

5.57 (1H, 双重双峰, J=9.4和10.8Hz);

6.68 (1H, 双重双峰, J=3.5和8.6Hz);

7.1–7.35 (20H, 多重峰)。

红外吸收光谱(液膜) $\gamma_{\max} \text{cm}^{-1}$:

3450, 3300, 2920, 2860, 1740, 1680。

10(f) 2-脱氧-2-[(2'S, 3'R)-2'-氟-3'-十四烷酰氧基十四烷酰氨基]-3-0-[(3''R)-3''-羟基十四烷酰基]-4-0-二苯磷酰基-D-吡喃葡萄糖

将上述实施例10(e)中获得的0.78g化合物用实施例7(f)中描述的相同方法处理, 得到0.37g(产率51.4%)的标题化合物。

核磁共振谱(CDCl_3 , 270MHz) δ Ppm:

0.88 (9H, 三重峰, $J=6.2-7.0\text{Hz}$);

1.10-1.30 (58H, 多重峰);

1.40-1.75 (4H, 多重峰);

2.10-2.33 (4H, 多重峰);

3.50-4.10 (7H, 多重峰);

4.70-4.98 (3H, 多重峰);

5.13-5.40 (2H, 多重峰);

5.56 (1H, 三重峰, $J=9.5-10.3\text{Hz}$);

6.77 (1H, 双重双峰, $J=3.7$ 和 9.2Hz);

7.15-7.38 (10H, 多重峰)。

10(g) 2-脱氧-2-[(2'S, 3'R)-2'-氟-3'-十四烷酰氧基十四烷酰氨基]-3-0-[(3''R)-3''-羟基十四烷酰基]-D-吡喃葡萄糖基-4-磷酸酯

将上述实施例10(f)中获得的0.29g化合物用实施例5(g)中描述的相同方法处理, 定量地得到0.25g的标题化合物。

核磁共振谱 (CF_3COOD , 270MHz) δ Ppm:

- 0.87–0.98 (9H, 多重峰);
- 1.20–1.55 (58H, 多重峰);
- 1.55–2.00 (4H, 多重峰);
- 2.43–2.64 (2H, 多重峰);
- 2.73–2.94 (2H, 多重峰);
- 4.14–4.65 (5H, 多重峰);
- 4.79 (1H, 双重双峰, $J=9.3$ 和 18.5Hz);
- 5.15 (1H, 双重双峰, $J=1.0$ 和 46.9Hz);
- 5.40–5.78 (3H, 多重峰)。

FAB: 质谱, m/z : 938 $[\text{M}-\text{H}]^-$ 。

实施例11

2-脱氧-2-[(2'R, 3'S)-2'-氟-3'-十四烷酰氧十四烷酰氨基]-3-0-[(3"R)-3"-羟基十四烷酰基]-D-吡喃葡萄糖基-4-磷酸酯

11(a) 烯丙基2-脱氧-2-[(2'R, 3'S)-2'-氟-3'-十四烷酰氧十四烷酰基氨基]-3-0-[(3"R)-3"-苄氧基十四烷酰基]-4, 6-0-异亚丙基- β -D-吡喃葡萄糖苷

将3.4g烯丙基2-脱氧-2-[(2'R, 3'S)-2'-氟-3'-十四烷酰氧十四烷酰基氨基]-4, 6-0-异亚丙基- β -D-吡喃葡萄糖苷 [如在例6(a)所述制备]用例2(b)所述的相同方法处理, 得到3.8g (产率77.4%)标题化合物。

核磁共振谱 (CDCl₃, 60MHz) δ PPM:

0.5—2.0 (77H, 多重峰);

2.0—2.8 (4H, 多重峰);

3.2—5.6 (16H, 多重峰);

6.1—6.4 (2H, 多重峰);

7.1—7.4 (5H, 多重峰);

11 (b) 烯丙基2—脱氧—2—[(2'R, 3'S)—2'—氟—3'—十四烷酰氧十四烷酰基氨基]—3—0—[(3''R)—3''—苄氧基十四烷酰基]—β—D—吡喃葡萄糖苷

3.68g从例11 (a)得到的化合物用例4 (b)所述的相同方法处理, 得2.97g (产率84%)的标题化合物。

11 (c) 烯丙基2—脱氧—2—[(2'R, 3'S)—2'—氟—3'—十四烷酰氧—十四烷酰基氨基]—3—0—[(3''R)—3''—苄氧基十四烷酰基—6—0—苄氧甲基—β—D—吡喃葡萄糖苷

2.77g例11 (b)所得的化合物用例7 (c)所述相同的方法处理得2.36g (产率76%)标题化合物。

核磁共振谱 (CDCl₃, 60MHz) δ PPM:

0.6—2.0 (71H, 多重峰);

2.0—2.7 (4H, 多重峰);

3.4—6.2 (21H, 多重峰);

6.2—6.6 (2H, 多重峰);

7.1—7.5 (10H, 多重峰);

11(d) 烯丙基2-脱氧-2-[(2'R, 3'S)-2'-氟-3'-十四烷酰氧十四烷酰基氨基]-3-0-[(3''R)-3''-苄氧基十四烷酰基]-4-0-苄基磷酰基-6-0-苄氧甲基-β-D-吡喃葡萄糖苷

2. 25g例11(c)所得的化合物用例4(d)所述的相同方法处理得2.36g(产率86.4%)的标题化合物。

核磁共振谱(CDCl₃, 60MHz) δ Ppm:

0.6-2.0 (71H, 多重峰);

2.1-2.4 (4H, 多重峰);

3.5-6.1 (20H, 多重峰);

6.1-6.6 (2H, 多重峰);

7.1-7.5 (20H, 多重峰);

11(e) 2-脱氧-2-[(2'R, 3'S)-2'-氟-3'-十四烷酰氧十四烷酰基氨基]-3-0-[(3''R)-3''-苄氧基十四烷酰基]-4-0-二苄基磷酰基-6-0-苄氧甲基-D-吡喃葡萄糖

2. 2g例11(d)所得的化合物用例1(g)所述的相同方法处理得1.83g(产率85.7%)的标题化合物。

核磁共振谱(CDCl₃, 60MHz) δ Ppm:

0.5-2.0 (71H, 多重峰);

2.1-2.6 (4H, 多重峰);

3.6-5.9 (17H, 多重峰);

6.75 (1H, 宽单峰);

7.1-7.4 (20H, 多重峰);

11(f) 2-脱氧-2-[(2'R, 3'S)-2'-氟-3'-十四烷酰氧十四烷酰基氨基]-3-0-[(3''R)-3''-羟基十四烷酰基]-4-0-二苯基磷酰基-β-D-吡喃葡萄糖

1.7g例11(e)所得的化合物用例7(f)所述的相同方法处理得0.6g (产率42.1%)的标题化合物。

11(g) 2-脱氧-2-[(2'R, 3'S)-2'-氟-3'-十四烷酰氧十四烷酰基氨基]-3-0-[(3''R)-3''-羟基十四烷酰基]-D-吡喃葡萄糖基-4-磷酸酯

0.54g例11(f)所得的化合物用例5(g)所述的相同方法处理得0.45g (产率96.8%)的标题化合物。

核磁共振谱(CF₃COOD, 270MHz) δ PPM:

0.87-0.98 (9H, 多重峰);

1.27-1.60 (58H, 多重峰);

1.65-1.93 (4H, 多重峰);

2.50-2.60 (2H, 多重峰);

2.80-2.90 (2H, 多重峰);

4.12-4.62 (5H, 多重峰);

4.80 (1H, 双重双峰, J=9.5和18.3Hz);

5.18 (1H, 双重双峰, J=2.7和48.6Hz);

5.40-5.93 (3H, 多重峰);

FAB质谱, m/z: 938 [M-H]⁻

实施例12

2-脱氧-2[(R和S)-2', 2'-二氟-3'-羟基十四烷酰基氨基]-
3-0-[(R)-3-十四烷酰氧十四烷酰基]-D-吡喃型葡萄糖基-4-
磷酸酯

10(a) 烯丙基2-脱氧-2-[(RS)-2', 2'-二氟-3'-(苄氧羰
氧基)十四烷酰基氨基]-4, 6-0-异亚丙基-β-D-吡喃葡萄糖苷

2.2g (R, S)-3-苄氧羰基氧基-2, 2-二氟十四烷酸溶于20ml干燥二氯甲烷中, 并将2ml草酰氯加到所得溶液中。加入一滴二甲基甲酰胺, 混合物在室温下搅拌1小时。最后, 减压蒸发除去二氯甲烷得到酰氯。

同时, 将1.51g烯丙基2-脱氧-2-氨基-4, 6-0-异亚丙基-β-D-吡喃葡萄糖苷[如例1(d)制备的]溶于20ml干燥的二氯甲烷中, 并将700mg三乙胺加到所得溶液中, 将上述制备的酰氯在冰冷却下全部加入。混合物在室温下搅拌1小时, 然后减压蒸除二氯甲烷。残渣用乙酸乙酯稀释, 并用饱和碳酸氢钠水溶液和饱和氯化钠水溶液洗涤, (按此顺序), 然后用无水硫酸镁干燥。将乙酸乙酯减压蒸去, 残渣用硅胶柱层析, 用2:1体积的环己烷和乙酸乙酯作淋洗剂, 得到2.64g(产率75.8%)的标题化合物。

核磁共振谱(CDCl₃, 270MHz) δ PPM:

0.88 (3H, 三重峰, J=6.2-7.0Hz);

1.25-1.61 {24H, 多重峰[包括1.45 (3H, 单峰),
1.52 (3H, 单峰)]};

1.72-1.79 (2H, 多重峰);

2.95 (0.5H, 双峰, J=3.3Hz);

3.11 (0.5H, 双峰, J=3.3Hz);

3.21—3.60 (3H, 多重峰);
3.76—4.13 (4H, 多重峰);
4.23—4.33 (1H, 多重峰);
4.70 (0.5H, 双峰, $J=8.4\text{Hz}$);
4.81 (0.5H, 双峰, $J=8.4\text{Hz}$);
5.14—5.31 (5H, 多重峰);
5.75—5.91 (1H, 多重峰);
6.47—6.54 (1H, 多重峰);
7.30—7.40 (5H, 多重峰);

红外吸收光谱 (CHCl_3) $\gamma_{\text{max}}\text{cm}^{-1}$:

3430, 2925, 2850, 1755, 1705, 1535, 1380, 1263。

质谱 m/z :

655 (M^+), 640, 597, 532, 468, 385, 360, 242, 227, 184,
143, 108, 101, 91, 69, 43。

元素分析: $\text{C}_{34}\text{H}_{51}\text{F}_2\text{NO}_9$

计算值: C, 62.27%; H, 7.84%; N, 2.14%; F, 5.79%。

实测值: C, 62.20%; H, 7.76%; N, 2.06%; F, 5.74%。

12(b) 烯丙基2-脱氧-2-[(RS)-2', 2'-二氟-3'-(苄氧羰基)十四烷酰基氨基]-4, 6-0-异亚丙基-3-0-[(R)-3"-十四烷酰氧十四烷酰基]- β -D-吡喃葡萄糖苷

230mg (0.5mmol) 的 (R)-3-十四烷酰氧十四烷酸溶于4ml二氯甲烷中, 所得的溶液用0.5ml草酰氯处理2小时, 以制备相应的酰氯。剩余的草酰氯和溶剂减压蒸除, 残余物用无水硫酸镁干燥。

同时，将262mg (0.4mmol) 例12(a) 所得的化合物和50mg三乙胺溶于5ml二氯甲烷中，溶液用冰充分冷却。将上述所得的全部酰氯溶于二氯甲烷中得5ml溶液；然后将此溶液加到上述冰冷却的溶液中。3小时后原料消失，然后减压蒸去溶剂。残留物用乙酸乙酯稀释，然后将这一混合物用5% W/V的碳酸氢钠水溶液和饱和氯化钠水溶液依次处理。产生的混合物用20g硅胶柱层析纯化，用5：1体积的环己烷和乙酸乙酯作淋洗剂，得到325.8mg (产率74.3%) 的标题化合物。

核磁共振谱 (CDCl₃, 270MHz) δ Ppm:

- 0.85–0.90 (9H, 多重峰);
- 1.20–1.80 (68H, 多重峰)
- 2.20–2.31 (2H, 多重峰);
- 2.43–2.66 (2H, 多重峰);
- 3.35 (1H, 多重峰);
- 3.68–4.07 (5H, 多重峰);
- 4.26 (1H, 多重峰);
- 4.58 (1H, 多重峰);
- 5.11–5.41 (7H, 多重峰);
- 5.74 (1H, 多重峰);
- 6.58 (1H, 多重峰);
- 7.29–7.38 (5H, 多重峰)。

红外吸收光谱 (液膜) $\gamma_{\max}$ cm⁻¹:

3350, 2925, 2850, 1780, 1710。

12(c) 烯丙基2-脱氧-2-[(RS)-2', 2'-二氟-3'-(苄氧羰氧基)十四烷酰基氨基]-3-O-[(R)-3"-十四烷酰氧十四烷酰基]- β -D-吡喃葡萄糖苷

将50ml 85%乙酸加入到0.2g例12(b)所化合物中，混合物在60℃下搅拌50分钟。减压蒸去乙酸，残余物用真空泵抽干，然后混合物通过15g硅胶用柱层析提纯，用2:1体积的环己烷和乙酸乙酯混合物作淋洗剂，得到0.11g(产率57.9%)的标题化合物。

核磁共振谱(CDCl₃, 270MHz) δ PPM:

0.85-0.90 (9H, 三重峰, $J=6.4-6.8\text{Hz}$);

1.18-1.42 (47H, 多重峰);

1.43-1.80 (14H, 多重峰);

1.90-2.00 (1H, 多重峰);

2.09 (1H, 三重峰, $J=5.9-6.4\text{Hz}$);

2.25-2.32 (2H, 多重峰);

2.41-2.50 (2H, 多重峰);

3.37-3.53 (1H, 多重峰);

3.63-3.70 (2H, 多重峰);

3.78-4.08 (4H, 多重峰);

4.21-4.34 (1H, 多重峰);

4.53 (0.4H, 双峰, $J=8.3\text{Hz}$);

4.59 (0.6H, 双峰, $J=8.3\text{Hz}$);

4.92-5.36 (7H, 多重峰);

5.74-5.88 (1H, 多重峰);

6.59 (0.6H, 双峰, $J=8.8\text{Hz}$);

6.69 (0.4H, 双峰, $J=8.8\text{Hz}$);

7.35–7.39 (5H, 多重峰)。

红外吸收光谱 (Nujol—商标) $\gamma_{\max}\text{cm}^{-1}$:

3350, 3450, 3300, 2950, 1760, 1690, 1620, 1550。

元素分析: $\text{C}_{59}\text{H}_{99}\text{F}_2\text{NO}_{12}$

计算值: C, 67.33%; H, 9.48%; N, 1.33%; F, 3.61%。

实测值: C, 67.24%; H, 9.04%; N, 1.68%; F, 3.41%。

12(d) 烯丙基6-O-苄氧羰基-2-脱氧-2-[(RS)-2', 2'-二
氟-3'-(苄氧羰氧基)十四烷酰基氨基]-3-O-[(R)-3"-十四
烷酰氧十四烷酰基]- β -D-吡喃葡萄糖苷

将120mg (0.11mmol) 例12(c)所得化合物和25.4mg (1.3当量) 苄氧羰基氯溶于20ml二氯甲烷, 混合物用冰冷却。再往此溶液中加入17.2mg (1.5当量) 4-二甲基氨基吡啶, 混合物搅拌30分钟。之后, 混合物的温度可回升至室温, 然后混合物搅拌2小时。再用100g硅胶, 2:1体积比的环己烷和乙酸乙酯的混合物作淋洗剂进行柱层析纯化, 得到80mg (产率59.2%) 的标题化合物和36mg (产率26.7%) 在4-和6-位同时被保护的物质。

核磁共振谱 (CDCl_3 , 270MHz) δ Ppm:

0.88 (9H, 三重峰, $J=6.35-6.83\text{Hz}$);

1.25–1.73 (62H, 多重峰);

2.24–2.31 (2H, 多重峰);

2.41–2.48 (2H, 多重峰);

3.52–3.69 (4H, 多重峰);

3.90–4.02 (3H, 多重峰);

4.18—4.30 (1H, 多重峰);
4.42—4.57 (3H, 多重峰);
5.02—5.25 (7H, 多重峰);
5.68—5.85 (1H, 多重峰);
6.48—6.65 (1H, 双峰);
7.32—7.40 (10H, 多重峰);

红外吸收光谱 (Nujol) $\gamma_{\max} \text{cm}^{-1}$:

3500, 3300, 2900, 2850, 1720, 1690, 1540。

元素分析: $\text{C}_{67}\text{H}_{105}\text{F}_2\text{NO}_{14}$

计算值: C, 67.82%; H, 8.92%; N, 1.18%; F, 3.20%。

实测值: C, 67.19%; H, 8.75%; N, 0.89%; F, 2.99%。

12(e) 烯丙基5-0-苄氧羰基-2-[(RS)-2', 2'-二氟-3'-(苄氧羰氧基)十四烷酰基氨基]-4-0-二苯基磷酰基-2-脱氧-3-0-[(R)-3-十四烷酰氧十四烷酰基]- β -D-吡喃葡萄糖苷

0.5g例12(d)所得化合物溶于50ml四氢呋喃溶剂中, 分别将1g二苯基磷酰氯和1g4-二甲基氨基吡啶(各自过量)加入上述溶液中。混合物加热回流3小时。然后减压蒸去溶剂, 残留物用乙酸乙酯稀释。混合物再用5%碳酸氢钠水溶液和饱和氯化钠水溶液依次洗涤。所得混合的通过用30g硅胶, 3:1体积比的环己烷和乙酸乙酯作淋洗剂柱层析而纯化, 得到0.62g(产率97.5%)的标题化合物。

核磁共振谱 (CDCl_3 , 270MHz) δ PPM:

0.90 (9H, 三重峰, $J=6.8\text{Hz}$);
1.14—1.75 (62H, 多重峰);
2.12—2.41 (3H, 多重峰);

3.61—3.83 (3H, 多重峰);
 3.91—4.04 (1H, 多重峰);
 4.13—4.23 (2H, 多重峰);
 4.30—4.38 (1H, 多重峰);
 4.69 (1H, 双重双峰, $J=9.0, 9.0$ 和 18.0Hz);
 4.85 (1H, 双峰, $J=7.0\text{Hz}$);
 4.99—5.39 (7H, 多重峰);
 5.47—5.63 (2H, 多重峰);
 5.67—5.85 (1H, 多重峰);
 6.80 (0.5H, 双峰, $J=7.0\text{Hz}$);
 6.95 (0.5H, 双峰, $J=7.0\text{Hz}$);
 7.10—7.36 (20H, 多重峰)。

红外吸收光谱(液膜) $\gamma_{\text{max}}\text{cm}^{-1}$:

3300, 2900, 2850, 1750, 1700, 1590, 1540。

元素分析: $\text{C}_{79}\text{H}_{114}\text{F}_2\text{NO}_{17}\text{P}$

计算值: C, 66.88%; H, 8.10%; N, 0.99%; F, 2.68%; P, 2.15%。

实测值: C, 66.15%; H, 7.92%; N, 1.03%; F, 2.45%; P, 2.13%。

12(f) 6—O—苄氧羰基—4—O—二苯基磷酰基—2—脱氧—2—
[(RS)—2', 2'—二氟—3'—(苄氧羰氧基)十四烷酰基氨基]—3—O
—[(R)—3—十四烷酰氧十四烷酰基]—D—吡喃葡萄糖苷

50mg例12(e)所得化合物和30mg (5%摩尔) 1, 5—环辛二烯
 一双[甲基二苯基磷]铱的六氟磷酸盐溶于5ml四氢呋喃中。反应器
 先充氮气再充氢气。当溶液一变色, 反应器中的大气立即用氮气置
 换。混合物在室温下搅拌3小时, 然后加入1ml浓盐酸。混合物再在

50℃下搅拌2小时。此后，混合物用薄层层析(1mm)纯化，3：1体积比的环己烷和乙酸乙酯作展开剂，得到40mg(产率82.1%)的标题化合物(R和S异构体的混合物)。

核磁共振谱(CDCl₃, 270MHz) δ Ppm:

- 0.83—0.90 (9H, 三重峰, J=6.5—6.8Hz);
- 1.16—1.74 (62H, 多重峰);
- 2.09—2.18 (2H, 多重峰);
- 2.32—2.49 (2H, 多重峰);
- 2.73—2.74 (0.5H, 双峰, J=3.9Hz);
- 3.28—3.29 (0.5H, 双峰, J=3.9Hz);
- 4.01—4.38 (4H, 多重峰);
- 4.63—4.74 (1H, 多重峰);
- 4.89—5.23 (7H, 多重峰);
- 5.33—5.47 (1H, 多重峰);
- 6.72—6.73 (1H, 多重峰);
- 7.12—7.37 (20H, 多重峰)。

红外吸收光谱(液膜) $\gamma_{\text{max}} \text{Cm}^{-1}$:

3350, 2925, 2850, 1750, 1710, 1590, 1540, 1490, 1460。

元素分析: C₇₆H₁₁₀F₂NO₁₇P

计算值: C, 66.21%; H, 8.04%; N, 1.01%; F, 2.75%; P, 2.24%。

实测值: C, 66.73%; H, 7.37%; N, 0.71%; F, 2.43%; P, 2.05%。

12(g) 4—O—二苯基磷酰基—2—脱氧—2—[(RS)—2',2'—二氟—3'—羟基十四烷酰基氨基]—3—O—[(R)—3—十四烷酰氧十四烷酰基]—D—吡喃葡萄糖苷

30mg例12(f)所得化合物溶于2ml四氢呋喃中，加入20mg10%W/W附于碳上的钯。然后将反应器中的气氛通过吸气器用氢气置换。反应混合物在室温下搅拌6小时然后放置过夜。此后，混合物用制备薄层层析(1mm)展开，用1：1体积比的环己烷和乙酸乙酯的混合物作展开剂，得到各10mg(产率41.2%)的两种标题化合物(2一位取代，为R或S构型)。

2R化合物(低R_f值):

核磁共振谱(CDCl₃, 270MHz) δ Ppm:

0.85—0.90 (9H, 三重峰, $J=6.34-6.36\text{Hz}$);

1.20—1.68 (62H, 多重峰);

2.17—2.23 (2H, 多重峰);

2.34—2.47 (2H, 多重峰);

3.10 (1H, 双峰, $J=4.5\text{Hz}$);

3.18—3.27 (2H, 多重峰);

3.54—3.61 (1H, 多重峰);

3.92—4.03 (3H, 多重峰);

4.27—4.36 (1H, 多重峰);

4.78 (1H, 四重峰, $J=9.2\text{Hz}$);

5.02—5.11 (1H, 多重峰);

5.36 (1H, 三重峰, $J=3.4\text{Hz}$);

5.53 (1H, 三重峰, $J=9.3\text{Hz}$);

6.87—6.91 (1H, 多重峰);

7.14—7.39 (10H, 多重峰);

红外吸收光谱 (Nujol) $\gamma_{\max} \text{cm}^{-1}$,

3500, 3450, 3375, 2900, 2850, 1730, 1680, 1600。

2S化合物 (高 R_f 值):

核磁共振谱 (CDCl_3 , 270MHz) δ PPM:

0.85–0.90 (9H, 三重峰, $J=6.3-6.4\text{Hz}$);

1.21–1.68 (62H, 多重峰);

2.17–2.23 (2H, 多重峰);

2.34–2.50 (2H, 多重峰);

3.08 (1H, 双峰, $J=4.4\text{Hz}$);

3.18–3.29 (2H, 多重峰);

3.54–3.61 (1H, 多重峰);

3.94–4.00 (3H, 多重峰);

4.27–4.36 (1H, 多重峰);

4.79 (1H, 四重峰, $J=9.4\text{Hz}$);

5.02–5.12 (1H, 多重峰);

5.36 (1H, 三重峰, $J=3.4\text{Hz}$);

5.53 (1H, 三重峰, $J=9.7\text{Hz}$);

6.92–7.01 (1H, 多重峰);

7.14–7.39 (10H, 多重峰)。

红外吸收光谱 (Nujol) $\gamma_{\max} \text{cm}^{-1}$:

3500, 3450, 3375, 2900, 2850, 1730, 1680, 1600。

12(h) 2-脱氧-2-[(R或S)-2', 2'-二氟-3'-羟基十四烷酰基氨基]-3-O-[(R)-3-十四烷酰氧十四烷酰基]-D-吡喃葡萄糖基-4-磷酸酯

将例12(g)所得每种化合物各60mg分别溶于2ml四氢呋喃中，并加入5mg氧化铂。用吸气器将反应器中的气氛用氢气置换，然后混合物在室温下搅拌3小时。过后滤除氧化铂，减压除去四氢呋喃，得到在2-位取代的R-或S构型的标题化合物的。从高 R_f 值的原料可得50mg(产率95%)的高 R_f 值的化合物，从低 R_f 值的原料可得52mg(产率97%)的低 R_f 值的化合物。所用展开剂是8:5:2:1体积比的氯仿，乙醇，乙酸和水的混合物。

2R化合物(低 R_f 值):

核磁共振谱(氘代吡啶 + D_2O , 270MHz) δ PPM:

- 0.85—0.90 (9H, 多重峰);
- 1.14—2.04 (62H, 多重峰);
- 2.39—2.48 (2H, 多重峰);
- 3.05—3.14 (1H, 多重峰);
- 3.28—3.37 (1H, 多重峰);
- 4.07—4.11 (1H, 多重峰);
- 4.49—4.66 (3H, 多重峰);
- 4.88—4.98 (1H, 多重峰);
- 5.18—5.29 (1H, 多重峰);
- 5.71—5.81 (2H, 多重峰);
- 6.17—6.32 (1H, 多重峰)。

红外吸收光谱(Nujol) $\gamma_{\max} \text{cm}^{-1}$:

3500, 3350, 2900, 2850, 1720, 1680, 1590, 1540, 1490, 1460。

2S化合物(高 R_f 值)

核磁共振谱 (氘代吡啶 + D₂O, 270MHz) δ PPM:

0.88—0.97 (9H, 多重峰);
1.24—2.02 (62H, 多重峰);
2.33—2.48 (2H, 多重峰);
2.92—3.01 (1H, 多重峰);
3.36—3.59 (1H, 多重峰);
4.11—4.22 (1H, 多重峰);
4.53—4.69 (3H, 多重峰);
4.93—5.04 (1H, 多重峰);
5.49—5.56 (1H, 多重峰);
5.68—5.74 (1H, 多重峰);
5.82—5.83 (1H, 多重峰);
6.26—6.38 (1H, 多重峰)。

红外吸收光谱 (Nujol) $\gamma_{\max} \text{cm}^{-1}$:

3500, 3350, 2900, 2850, 1720, 1680, 1590, 1540, 1490,
1460。

实施例13

1, 2—二脱氧—1—氟—2—[(R)—3'—羟基十四烷酰基氨基]
—3—O—[(R)—3"—十四烷酰氧十四烷酰基]— α —D—吡喃葡萄糖基
—4—磷酸酯

13(a) 烯丙基2—脱氧—2—氨基—4, 6—O—异亚丙基— α —D—
吡喃葡萄糖苷

将10g烯丙基2-脱氧-2-三氟乙酰氨基-4, 6-0-异亚丙基- α -D-吡喃葡萄糖苷[如例1(c)所述制备]溶于200ml乙醇(99.5%)中, 加入100ml 1N氢氧化钠水溶液; 混合物加热回流4小时。之后, 将混合物减压蒸发浓缩, 残留物用乙酸乙酯稀释。乙酸乙酯层用水和饱和氯化钠水溶液依次洗涤, 然后用无水硫酸镁干燥。过滤, 将乙酸乙酯减压蒸发从滤液中除去。产生的油状残留物通过硅胶柱层析提纯, 用乙酸乙酯作淋洗剂。得到6.6g(产率90.5%)标题化合物。核磁共振谱(CDCl₃, 60MHz) δ Ppm:

- 1.42 (3H, 单峰);
- 1.50 (3H, 单峰);
- 2.98 (2H, 宽峰);
- 3.5-4.4 (5H, 多重峰);
- 4.6-6.3 (7H, 多重峰)。

元素分析: C₁₂H₂₁NO₅ (分子量259.3)

计算值: C, 55.58%; H, 8.16%; N, 5.40%。

实测值: C, 55.37%; H, 8.05%; N, 5.40%。

13(b) 烯丙基2-脱氧-2-[(3'R)-3'-苄氧基十四烷酰基氨基]-4, 6-0-异亚丙基- α -D-吡喃葡萄糖苷和烯丙基2-脱氧-2-[(3'S)-3'-苄氧基十四烷酰基氨基]-4, 6-0-异亚丙基- α -D-吡喃葡萄糖苷

将5g (19.3mmol) 例13(a)所得化合物溶于100ml二氯甲烷中。往溶液中加入6.8g(+)-3-苄氧基十四烷酸, 接着加入4.78gN, N'-二环己基碳化二亚胺, 然后将混合物于室温下搅拌1小时。此后, 将混合物过滤, 滤液减压蒸发浓缩, 残留物用乙酸乙酯稀释。乙酸

乙酯层用饱和碳酸氢钠水溶液和饱和氯化钠水溶液依次洗涤，然后用无水硫酸镁干燥，过滤，滤液中的乙酸乙酯减压蒸去。残留物通过硅胶柱层析，用9:11体积比的环己烷和乙酸乙酯的混合物作淋洗剂进行纯化分别得到4.1g标题化合物的3'-R异构体 ($R_f=0.289$) 和4.2g标题化合物的3'-S-异构体。 ($R_f=0.196$)。

3'R化合物:

红外吸收光谱 (KBr) $\gamma_{\max} \text{cm}^{-1}$:

3510, 3280, 1643。

核磁共振谱 (CDCl_3 , 270MHz) δ Ppm:

0.88 (3H, 三重峰, $J=6.9\text{Hz}$);

1.20—1.41 (18H, 多重峰);

1.45 (3H, 单峰);

1.52 (3H, 单峰);

1.56—1.70 (2H, 多重峰);

2.43 (1H, 双重双峰, $J=6.9$ 和 15.4Hz);

2.56 (1H, 双重双峰, $J=3.7$ 和 15.0Hz);

3.19—3.29 (1H, 多重峰);

3.46—3.63 (2H, 多重峰);

3.75—3.94 (5H, 多重峰);

4.18—4.24 (1H, 多重峰);

4.36 (1H, 双峰, $J=2.6\text{Hz}$);

4.45—4.62 (3H, 多重峰);

5.12—5.26 (2H, 多重峰);

5.70—5.88 (1H, 多重峰);

6.72 (1H, 双峰, $J=5.9\text{Hz}$);

7.30–7.37 (5H, 多重峰)。

3'S化合物:

红外吸收光谱 (KBr) $\gamma_{\text{max}}\text{cm}^{-1}$:

3510, 3280, 1643。

核磁共振谱 (CDCl_3 , 270MHz) δ Ppm:

0.88 (3H, 三重峰, $J=6.6\text{Hz}$);

1.15–1.73 (20H, 多重峰);

1.45 (3H, 单峰);

1.53 (3H, 单峰);

2.35–2.62 (2H, 多重峰);

3.02 (1H, 双峰, $J=2.6\text{Hz}$);

3.55–4.25 (9H, 多重峰);

4.54, 4.59 (2H, AB四重峰, $J=11.4\text{Hz}$);

4.78 (1H, 双峰, $J=3.7\text{Hz}$);

5.10–5.28 (2H, 多重峰);

5.66–5.84 (1H, 多重峰);

6.77 (1H, 双峰, $J=8.8\text{Hz}$);

7.25–7.37 (5H, 多重峰)。

13(c) 烯丙基2-[(R)-3'-苄氧基十四烷酰基氨基]-2-脱氧-3-0-[(R)-3"-十四烷酰氧十四烷酰基]-4, 6-0-异亚丙基
 α -D吡喃葡萄糖苷和烯丙基2-[(S)-3'-苄氧基十四烷酰基氨基]
-2-脱氧-3-0-[(R)-3"-十四烷酰基氧十四烷酰基]-4, 6-
0-异亚丙基- α -D-吡喃葡萄糖苷

将1g例13(b)所得化合物(3' R化合物或3' S化合物)溶于20ml四氢呋喃, 并加入0.869g3(R)-十四烷酰氧十四烷酸。再往混合物中加入0.466gN, N'-二甲基环己基碳化二亚胺和0.233g4-二甲基氨基吡啶, 然后室温下搅拌4小时。将混合物过滤, 滤液通过减压蒸发浓缩, 残余物用乙酸乙酯稀释, 然后将混合物用饱和碳酸氢钠水溶液和饱和氯化钠水溶液依次洗涤; 再用无水硫酸镁干燥。将溶液过滤, 滤液中的乙酸乙酯减压蒸发除去。残留物用硅胶柱层析纯化, 用85:15体积比的环己烷和乙酸乙酯的混合物作淋洗剂, 得1.23g(产率70%)标题化合物的3' R异构体和1.27g(产率73%)标题化合物的3' S异构体。

3' R化合物:

红外吸收光谱(液膜) $\gamma_{\max} \text{cm}^{-1}$:

3350, 1730, 1650, 1530, 1470, 1370。

核磁共振谱(CDCl_3 , 270MHz) δ PPM:

0.88—1.00 (9H, 多重峰);

1.00—1.80 (68H, 多重峰);

2.10—2.70 (6H, 多重峰);

3.60—4.40 (8H, 多重峰);

4.49, 4.54 (2H, 双峰, $J=11.7\text{Hz}$);

4.65—4.90 (1H, 多重峰);

5.03—5.35 (4H, 多重峰);

5.60—5.95 (1H, 多重峰);

6.25 (1H, 双峰, $J=9.5\text{Hz}$);

7.25—7.65 (5H, 多重峰)。

3' S化合物:

红外吸收光谱(液膜) $\gamma_{\max} \text{cm}^{-1}$:

3400, 1730, 1670, 1650。

核磁共振谱(CDCl_3 , 270MHz) δ Ppm:

0.80—0.97 (9H, 多重峰);

1.10—1.70 (68H, 多重峰);

2.12—2.64 (6H, 多重峰);

3.63—3.90 (6H, 多重峰);

3.95—4.05 (1H, 多重峰);

4.22—4.34 (1H, 多重峰);

4.49, 4.60 (2H, 双峰, $J=11.4\text{Hz}$);

4.78 (1H, 双峰, $J=3.7\text{Hz}$);

5.05—5.23 (4H, 多重峰);

5.60—5.77 (1H, 多重峰);

6.85 (1H, 双峰, $J=9.2\text{Hz}$);

7.25—7.40 (5H, 多重峰)。

13(d) 烯丙基2—[(R)—3'—苄氧基十四烷酰基氨基]—2—脱氧
3—0—[(R)—3"—十四烷酰氧十四烷酰基]— α —D—吡喃葡萄糖苷和
烯丙基2—[(S)—3'—苄氧基十四烷酰基氨基]—2—脱氧—3—0—
[(R)—3"—十四烷酰氧十四烷酰基]— α —D—吡喃葡萄糖苷

1g例13(c)所得的, 3' R异构体和3' S异构体化合物各1g分别溶于20ml 90%乙酸中, 溶液在55—60°C下搅拌1小时。然后减压蒸去乙酸, 残余物用乙酸乙酯稀释。冲稀后的混合物分别用饱和碳酸氢钠水溶液和饱和氯化钠水溶液依次洗涤, 最后用硅胶柱层析纯化,

用3:2体积比的环己烷和乙酸乙酯作淋洗剂,分别得到0.6g(产率57%)的标题化合物的3' R异构体和0.66g(产率69%)标题化合物的3' S异构体。

3' R化合物:

红外吸收光谱(Nujol) $\gamma_{\max} \text{cm}^{-1}$:

3480, 3400, 3300, 1735, 1720, 1700, 1650, 1550, 1465, 1380, 1310。

核磁共振谱(CDCl_3 , 270Mz) δ Ppm:

0.82–0.95 (9H, 多重峰);
1.15–1.70 (64H, 多重峰);
2.24–2.58 (6H, 多重峰);
3.62–3.92 (6H, 多重峰);
4.00–4.10 (1H, 多重峰);
4.20–4.30 (1H, 多重峰);
4.50–4.55 (2H, 双重, $J=11.5\text{Hz}$);
4.79 (1H, 双峰, $J=3.3\text{Hz}$);
5.03–5.24 (4H, 多重峰);
5.65–5.82 (1H, 多重峰);
6.33 (1H, 双峰, $J=9.5\text{Hz}$);
7.22–7.36 (5H, 多重峰)。

3' S 化合物:

红外吸收光谱(Nujol) $\gamma_{\max} \text{cm}^{-1}$:

3280, 1737, 1722, 1643, 1550, 1466, 1177, 1103, 1053。

核磁共振谱 (CDCl₃, 270MHz) δ Ppm:

- 0.80—0.95 (9H, 多重峰);
- 1.15—1.72 (62H, 多重峰);
- 2.24—2.50 (6H, 多重峰);
- 3.62—3.92 (6H, 多重峰);
- 4.00—4.10 (1H, 多重峰);
- 4.18—4.30 (1H, 多重峰);
- 4.50, 4.57 (2H, 双峰, $J=11.4\text{Hz}$);
- 4.86 (1H, 双峰, $J=3.3\text{Hz}$);
- 5.02—5.27 (4H, 多重峰);
- 5.64—5.81 (1H, 多重峰);
- 6.80 (1H, 双峰, $J=8.8\text{Hz}$);
- 7.25—7.40 (5H, 多重峰)。

13(e) 烯丙基6—O—苄氧羰基—2—[(R)—3'—苄氧基十四烷酰基氨基]—2—脱氧—3—O—[(R)—3"—十四烷酰氧十四烷酰基]— α —D—吡喃葡萄糖苷和烯丙基6—O—苄氧羰基—2—[(S)—3'—苄氧基十四烷酰基氨基]—2—脱氧—3—O—[(R)—3"—十四烷酰氧十四烷酰基]— α —D—吡喃葡萄糖苷

将例13(d)所得的3' R异构体和3' S异构体化合物各0.645g分别溶于10ml二氯甲烷中,再往溶液中加入0.136g苄氧羰基氯化物和1.22g4—二甲氨基吡啶,同时用冰浴冷却,然后将混合物在室温下搅拌2小时。搅完后减压蒸除二氯甲烷,残余物用乙酸乙酯稀释。冲稀后的混合物用饱和碳酸氢钠溶液洗,再用饱和氯化钠水溶液洗,然后用无水硫酸镁干燥。过滤并减压蒸除滤液中的乙酸乙酯。残余

物用硅胶柱层析纯化，用4：1体积比的环己烷和乙酸乙酯混合物作淋洗剂，分别得到0.46g (产率63%) 标题化合物的3' R异构体和标题化合物的3' S异构体。

3' R 化合物:

红外吸收光谱 (Nujol) $\gamma_{\max}\text{cm}^{-1}$:

3500, 3310, 1730, 1650, 1545, 1465, 1380, 1305, 1280。

核磁共振谱 (CDCl_3 , 270MHz) δ PPM:

0.80–0.96 (9H, 多重峰);
1.10–1.70 (62H, 多重峰);
2.22–2.60 (6H, 多重峰);
3.34 (1H, 双峰, $J=4.0\text{Hz}$);
3.53–3.66 (1H, 多重峰);
3.72–3.90 (3H, 多重峰);
3.95–4.05 (1H, 多重峰);
4.20–4.32 (1H, 多重峰);
4.35–4.52 (2H, 多重峰);
4.49, 4.56 (2H, 双峰, $J=11.7\text{Hz}$);
4.77 (1H, 双峰, $J=3.7\text{Hz}$);
5.00–5.25 (6H, 多重峰);
5.62–5.78 (1H, 多重峰);
6.29 (1H, 多重峰);
7.22–7.43 (10H, 多重峰)。

3' S 化合物:

红外吸收光谱 (Nujol) $\gamma_{\max}\text{cm}^{-1}$:

3500, 3290, 1737, 1720, 1647, 1546, 1466, 1282。

核磁共振谱 (CDCl₃, 270MHz) δ PPM:

- 0.82–0.93 (9H, 多重峰);
- 1.15–1.65 (62H, 多重峰);
- 2.22–2.50 (6H, 多重峰);
- 3.33 (1H, 双峰, $J=4.0\text{Hz}$);
- 3.55–3.67 (1H, 多重峰);
- 3.67–3.90 (3H, 多重峰);
- 3.96–4.05 (1H, 多重峰);
- 4.18–4.30 (1H, 多重峰);
- 4.37–4.52 (2H, 多重峰);
- 4.49, 4.57 (2H, 双峰, $J=11.4\text{Hz}$);
- 4.83 (1H, 双峰, $J=3.3\text{Hz}$);
- 5.00–5.22 (6H, 多重峰);
- 5.60–5.77 (1H, 多重峰);
- 6.76 (1H, 双峰, $J=8.8\text{Hz}$);
- 7.25–7.42 (10H, 多重峰)。

13(f) 烯丙基2-脱氧-6-O-苄氧羰基-2-[(R)-3'-苄氧基十四烷酰基氨基]-4-O-二苯基磷酰基-3-O-[(R)-3"-十四烷酰氧十四烷酰基]- α -D-吡喃葡萄糖苷和烯丙基2-脱氧-6-O-苄氧羰基-2-[(S)-3'-苄氧基十四烷酰基氨基]-4-O-二苯基磷酰基-3-O-[(R)-3"-十四烷酰氧十四烷酰基]- α -D-吡喃葡萄糖苷

例13(e)所得的3'R和3'S异构体化合物各11.3g分别溶于230ml二

氯甲烷，并往溶液中加入8.22g氯代磷酸二苯酯和7.48g4—二甲氨基吡啶。所得混合物在室温下搅拌1小时。然后减压蒸去二氯甲烷，残余物用乙酸乙酯冲稀。稀释后的混合物先后用饱和碳酸氢钠水溶液和饱和氯化钠水溶液洗涤，然后用无水硫酸镁干燥。过滤，滤液中的乙酸乙酯通过减压蒸发除去。剩余物用硅胶柱层析纯化，用7：3体积比的环己烷和乙酸乙酯混合物作洗脱剂，得到6.12g(产率45%)标题化合物的3' R异构体和11.34g(产率83%)标题化合物的3' S异构体。

3' R 化合物:

红外吸收光谱(Nujol) $\gamma_{\max}\text{cm}^{-1}$:

1735, 1720, 1665, 1590, 1485, 1255, 1066, 965。

核磁共振谱(CDCl_3 , 270MHz) δ PPM:

- 0.82—0.94 (9H, 多重峰);
- 1.10—1.60 (62H, 多重峰);
- 2.10—2.20 (2H, 多重峰);
- 2.30—2.46 (4H, 多重峰);
- 3.67—3.78 (1H, 多重峰);
- 3.78—3.90 (1H, 多重峰);
- 3.90—4.03 (1H, 多重峰);
- 4.15—4.37 (3H, 多重峰);
- 4.48—4.54 (2H, AB四重峰, $J=11.4\text{Hz}$);
- 4.72 (1H, 双重双峰, $J=9.2$ 和 19.1Hz);
- 4.80 (1H, 双峰, $J=3.3\text{Hz}$);
- 5.00—5.20 (5H, 多重峰);

5.40 (1H, 双重双峰, $J=9.2$ 和 10.6Hz)

5.62–5.77 (1H, 多重峰);

6.22 (1H, 双峰, $J=8.8\text{Hz}$)

7.10–7.38 (20H, 多重峰)。

3'S 化合物:

红外吸收光谱 (Nujol) $\gamma_{\text{max}}\text{cm}^{-1}$:

3350, 1745, 1650, 1590, 1490, 960。

核磁共振谱 (CDCl_3 , 270MHz) δ PPM:

0.80–0.93 (9H, 多重峰);

1.10–1.65 (62H, 多重峰);

2.08–2.20 (2H, 多重峰);

2.30–2.52 (4H, 多重峰);

3.65–3.87 (2H, 多重峰);

3.93–4.05 (2H, 多重峰);

4.16–4.35 (3H, 多重峰);

4.49, 4.61 (2H, 双峰, $J=11.4\text{Hz}$);

4.72 (1H, 双峰双峰, $J=9.2$ 和 4.7Hz);

4.85 (1H, 双峰, $J=3.3\text{Hz}$);

5.01–5.20 (5H, 多重峰);

5.39 (1H, 双重双峰, $J=9.2$ 和 10.6Hz);

5.59–5.74 (1H, 多重峰);

6.86 (1H, 双峰, $J=8.8\text{Hz}$);

7.10–7.20 (20H, 多重峰)。

13(g) 2-脱氧-6-0-苄氧羰基-2-[(R)-3'-苄氧基十四烷酰基氨基]-4-0-二苯基磷酰基-3-0-[(R)-3"-十四烷酰氧十四烷酰基]-D-吡喃葡萄糖苷和2-脱氧-6-0-苄氧羰基-2-[(S)-3'-苄氧基十四烷酰基氨基]-4-0-二苯基磷酰基-3-0-[(R)-3"-十四烷酰氧十四烷酰基]-D-吡喃葡萄糖苷

将例13(f)所得化合物的3' R异构体和3' S异构体各0.28g分别溶于5ml四氢呋喃中，并往溶液中加入8.9mg1, 5-环辛二烯双(甲基二苯基膦)铱的六氟磷酸盐。反应器用氮气清洗，接着用氢气活化铱络合物，然后将反应器中的气氛用氮气置换。混合物在室温下搅拌3小时，然后将0.5ml水，0.1g碘和0.066g吡啶加入。混合物在室温下再搅30分钟。之后减压蒸去四氢呋喃，残余物用乙酸乙酯稀释。乙酸乙酯层先后用饱和碳酸氢钠水溶液和饱和氯化钠水溶液洗涤，然后减压蒸去乙酸乙酯。剩余物用硅胶柱层析纯化，用7:3体积比的环己烷和乙酸乙酯混合物作洗脱剂，分别得到0.23g(产率84%)标题化合物的3' R异构体和0.24g(产率88%)标题化合物的3' S异构体。

3' R 化合物:

红外吸收光谱(Nujol) $\gamma_{\text{max}}, \text{cm}^{-1}$:

3320, 1735, 1650, 1590, 1535, 1490, 1455。

核磁共振谱(CDCl_3 , 270MHz) δ PPM:

0.82-0.93 (9H, 多重峰);

1.08-1.70 (62H, 多重峰);

2.10-2.22 (2H, 多重峰);

2.27-2.35 (2H, 多重峰);

2.38-2.44 (2H, 多重峰);

2.50 (1H, 双重双峰, $J=1.1$ 和 4.4Hz);
3.82—3.93 (1H, 多重峰);
4.10—4.39 (4H, 多重峰);
4.39, 4.60 (2H, AB四重峰, $J=11.0\text{Hz}$);
4.68 (1H, 双重双峰, $J=9.2$ 和 18.3Hz);
5.00—5.13 (4H, 多重峰);
5.39 (1H, 双重双峰, $J=9.2$ 和 11.6Hz);
6.22 (1H, 双峰, $J=8.8\text{Hz}$);
7.09—7.39 (20H, 多重峰)。

3'S 化合物:

红外吸收光谱(液膜) $\gamma_{\text{max}}\text{cm}^{-1}$:

3600—3200, 1748, 1640, 1540, 1490, 961。

核磁共振谱(CDCl_3 , 270MHz) δ PPM:

0.82—0.96 (9H, 多重峰);
1.07—1.65 (62H, 多重峰);
2.12—2.22 (2H, 多重峰);
2.32—2.46 (4H, 多重峰);
2.99 (1H, 双重双峰, $J=1.5$, 4.0Hz);
3.70—3.82 (1H, 多重峰);
4.13—4.38 (4H, 多重峰);
4.52, 4.57 (2H, 双峰, $J=11.0\text{Hz}$);
4.71 (1H, 双重双峰, $J=9.2$ 和 18.7Hz);
4.97—5.25 (4H, 多重峰);
5.46 (1H, 双重双峰, $J=9.2$ 和 10.6Hz);

6.86 (1H, 双峰, $J=8.4\text{Hz}$);

7.08–7.40 (20H, 多重峰)。

13(h) 6-0-苄氧羰基-2-[(R)-3'-苄氧基十四烷酰基氨基]-1, 2-二脱氧-4-0-二苯基磷酰基-1-氟-3-0-[(R)-3"-十四烷酰氧十四烷酰基]- α -D-吡喃葡萄糖苷

1.36g (8.44mmol) 二乙氨基三氟代硫 (DAST) 溶于30ml干燥的二氯甲烷中, 并将25ml由2.74g (2.11mmol) 2-脱氧-6-0-苄氧羰基-2-[(R)-3'-苄氧基十四烷酰基氨基]-4-0-二苯基磷酰基-3-0-[(R)-3"-十四烷酰氧十四烷酰基]-D-吡喃葡萄糖苷 [如例13(g)所述获得] 溶在干燥二氯甲烷中的溶液逐渐加入。在冰冷却下将混合物搅拌1小时。然后将反应混合物倒入130ml冰水中, 收集二氯甲烷层。水层用二氯甲烷提取, 并用饱和氯化钠水溶液洗涤, 然后用无水硫酸镁干燥, 并减压浓缩。残余物用硅胶快速层析纯化, 用8:2体积比的环己烷和乙酸乙酯混合物作洗脱剂, 分别得到1.10g (产率40%) 标题化合物 α -氟异构, 和1.14g (产率42%) 标题化合物的 β -氟异构, 两者都是白色固体。

α -氟化合物:

红外吸收光谱 (Nujol) $\gamma_{\text{max}}\text{cm}^{-1}$:

3380, 1740, 1660, 1590。

元素分析: $\text{C}_{75}\text{H}_{111}\text{NO}_{14}\text{FP}$

计算值: C, 69.26%; H, 8.60%; N, 1.08%; F, 1.46%; P, 2.38%。

实测值: C, 69.11%; H, 8.62%; N, 1.02%; F, 1.42%; P, 2.35%。

β -氟化合物:

红外吸收光谱 (Nujol) $\gamma_{\text{max}}\text{cm}^{-1}$,

3320, 1745, 1725; 1662, 1590。

元素分析: $C_{75}H_{111}NO_{14}FP$

计算值: C, 69.26%; H, 8.60%; N, 1.08%; F, 1.46%; P, 2.38%。

实测值: C, 69.25%; H, 8.53%; N, 1.07%; F, 1.44%; P, 2.51%。

13(i) 1, 2-二脱氧-4-O-二苯基磷酰基-1-氟-2-[(R)-3'-羟基十四烷酰基氨基]-3-O-[(R)-3"-十四烷酰氧十四烷酰基]- α -D-吡喃葡萄糖苷

0.4g例13(h)所得的吡喃葡萄糖基氟化物溶于6ml四氢呋喃中, 并往溶液中加入0.4g10%W/W附于碳上的钯。再往混合物中加入24ml甲醇和50mg甲酸, 然后混合物在氢气流中于室温下搅拌4小时。搅完后用Celite助滤剂滤除反应混合物中的附于碳上的钯, 滤液减压蒸发干燥。剩余物用硅胶快速层析纯化, 用6:4体积比的环己烷和乙酸乙酯混合物作洗脱剂, 得到0.1g(产率30%)粉末状标题化合物。红外吸收光谱(Nujol) $\gamma_{\max} \text{cm}^{-1}$:

3550, 3420, 1732, 1646, 1590。

13(j) 1, 2-二脱氧-1-氟-2-[(R)-3'-羟基十四烷酰基氨基]-3-O-[(R)-3"-十四烷酰氧十四烷酰基]- α -D-吡喃葡萄糖基-4-磷酸酯

将85mg例13(i)所得化合物溶于5ml干燥的四氢呋喃中, 并往此溶液中加入17mg氧化铂, 然后将此混合物在氢气流中于室温下搅拌4小时。反应混合物加热至45°C以使难溶物溶解, 然后用Celite助滤剂过滤。减压蒸去溶剂得72mg(产率97%)粉末状标题化合物。

核磁共振谱(氘代吡啶, 270MHz) δ PPM:

0.82—0.95 (9H, 多重峰);
 1.15—1.90 (62H, 多重峰);
 2.48 (2H, 三重峰, $J=7.3\text{Hz}$);
 2.80—2.90 (2H, 多重峰);
 3.06—3.30 (2H, 多重峰);
 4.01—4.60 (7H, 多重峰);
 5.00—5.50 (2H, 多重峰);
 5.71 (1H, 三重峰, $J=5.9\text{Hz}$);
 5.97 (1H, 双重双峰, $J=2.4$ 和 52.5Hz);
 6.06 (1H, 三重峰, $J=10.3\text{Hz}$);
 9.56 (1H, 双峰, $J=9.3\text{Hz}$)。

红外吸收光谱 (Nujol) $\gamma_{\text{max}}/\text{cm}^{-1}$:

3250, 1722, 1645, 1550。

实施例14

1, 2—二脱氧—1—氟—2—[(S)—3'—羟基十四烷酰基氨基]
—3—0—[(R)—3"—十四烷酰氧十四烷酰基]— α —D—吡喃葡萄糖基
—4—磷酸酯

14(a) 6—0—苄氧羰基—2—[(S)—3'—苄氧十四烷酰基氨基]—1,
2—二脱氧—4—0—二苯基磷酰基—1—氟—3—0—[(R)—3"—十四
烷酰氧十四烷酰基]— α —D—吡喃葡萄糖苷

将1.49g二乙基氨基三氟化硫溶于30ml干燥的二氯甲烷中, 并在冰冷却下, 往此溶液中逐渐加入30ml由3.0g (2.31mmol) 2—脱氧

—6—0—苄氧羰基—2—[(S)—3'—苄氧基十四烷酰基氨基]—4—0—二苯基磷酰基—3—0—[(R)—3"—十四烷酰氧十四烷酰基]—D—吡喃葡萄糖苷[如例13(g)所述而得]溶于干燥二氯甲烷而得的溶液。加完后，反应混合物在冰冷下搅拌1小时，再在室温下再搅30分钟。然后将反应混合物倒入150ml冰水中，收集二氯甲烷层。水层用二氯甲烷提取，有机层用饱和氯化钠溶液洗涤，并用无水硫酸镁干燥，然后将混合物减压蒸发浓缩。将5g硅胶(9385号，可从Merck得到)和100ml二氯甲烷加到剩余物中，将混合物搅拌过夜，使 α ， β —氟化合物转变成 α —氟化合物。过滤除去硅胶，减压蒸掉滤液中的二氯甲烷。剩余物用硅胶快速层析纯化，用85：15体积比的环己烷和乙酸乙酯作淋洗剂，得到2.4g(产率80%)的标题化合物。

红外吸收光谱(Nujol) $\gamma_{\max} \text{cm}^{-1}$:

3390, 1740, 1650, 1590。

14(b) 1. 2—二脱氧—4—0—二苯基磷酰基—1—氟—2—[(S)—3'—羟基十四烷酰基氨基]—3—0—[(R)—3"—十四烷酰氧十四烷酰基]— α —D—吡喃葡萄糖苷

将1.82g例14(a)所得化合物溶于12ml四氢呋喃中，并往溶液中加入1.8g10%W/W附于碳上的钯。再往混合物中加入45ml甲醇和70mg甲酸，在氢气流中将混合物在室温下搅拌5小时。用Celite助滤剂将反应混合物中附于碳上的钯滤掉，滤液减压蒸干，剩余物用硅胶快速层析纯化，用6：4体积比的环己烷和乙酸乙酯混合物作淋洗剂，得到0.38g(产率25%)固体标题化合物。

红外吸收光谱(Nujol) $\gamma_{\max} \text{cm}^{-1}$:

3600—3100, 1740, 1720, 1645, 1590。

元素分析: $C_{60}H_{99}NO_{12}FP$

计算值: C, 66.95%; H, 9.27%; N, 1.30%; F, 1.76%; P, 2.88%。

实测值: C, 67.04%; H, 8.98%; N, 1.37%; F, 1.59%; P, 3.06%。

14(c) 1, 2—二脱氧—1—氟—2—[(S) —3'—羟基十四烷酰基氨基]—3—O—[(R) —3"—十四烷酰氧十四烷酰基] — α —D—吡喃葡萄糖基—4—磷酸酯

将80mg例14(b)所得化合物溶于3ml干燥的四氢呋喃中, 并将16mg氧化铂加到此溶液中, 在氢气流中将混合物在室温下搅拌4小时。将反应混合物加热至45℃使难溶物溶解, 再用Celite助滤剂过滤。然后减压蒸去滤液中的溶剂得60mg(产率87%)固态标题化合物。

核磁共振谱(氘代吡啶, 270MHz) δ Ppm:

0.80—0.97 (9H, 多重峰);

1.10—1.90 (62H, 多重峰);

2.46 (2H, 三重峰, $J=7.3\text{Hz}$);

2.82 (2H, 双峰, $J=5.9\text{Hz}$);

3.04—3.25 (2H, 多重峰);

3.60—3.70 (1H, 多重峰);

3.80—4.55 (6H, 多重峰);

5.65—7.77 (1H, 多重峰);

6.00—6.10 (1H, 多重峰);

6.10 (1H, 双重双峰, $J=2.9$ 和 53.7Hz);

9.47 (1H, 双峰, $J=9.3\text{Hz}$);

红外吸收光谱(Nujol) $\gamma_{\text{max}}\text{cm}^{-1}$:

3550, 3300, 1730, 1650。

实施例15:

2, 6-二脱氧-6-氟-2-[(R)-3'-羟基十四烷酰基氨基]-3-0-[(R)-3"-十四烷酰氧十四烷酰基]-D-吡喃葡萄糖基-4-磷酸酯

15(a) 烯丙基2-[(R)-3'-苄氧基十四烷酰基氨基]-2-脱氧-6-0-叔丁基二甲基甲硅烷基-3-0-[(R)-3"-十四烷酰基氧十四烷酰基]- α -D-吡喃葡萄糖苷

将0.49g (0.5mmol) 烯丙基2-[(R)-2'-苄氧基十四烷酰基氨基]-2-脱氧-3-0-[(R)-3'-十四烷酰氧十四烷酰基]- α -D-吡喃葡萄糖苷 [如例13(d)所述制备] 溶于10ml干燥的二氯甲烷, 并往溶液中加入0.15g (1.25mmol) 4-二甲基氨基吡啶和0.11g (0.75mmol) 叔丁基二甲基甲硅烷基氯化物。混合物在室温下搅拌4小时, 然后减压蒸除二氯甲烷。剩余物用乙酸乙酯稀释, 并用饱和碳酸氢钠水溶液和饱和氯化钠水溶液依次洗涤, 然后用无水氯化镁干燥。将混合物减压蒸发浓缩。剩余物用硅胶快速层析纯化, 用85:15体积比的环己烷和乙酸乙酯作淋洗剂, 得0.53g (产率97%) 无色油状标题化合物。

核磁共振谱 (CDCl₃, 270MHz) δ PPM:

0.08 (6H, 单峰);

0.82–0.94 (18H, 多重峰);
 1.16–1.67 (62H, 多重峰);
 2.28 (2H, 三重峰, $J=7.6\text{Hz}$);
 2.35 (2H, 双峰, $J=5.9\text{Hz}$);
 2.42–2.63 (2H, 多重峰);
 3.30 (1H, 宽单峰);
 3.60–4.10 (7H, 多重峰);
 4.18–4.30 (1H, 多重峰);
 4.49, 4.54 (2H, AB四重峰, $J=12.0\text{Hz}$);
 4.77 (1H, 双峰, $J=3.9\text{Hz}$);
 5.04–5.22 (4H, 多重峰);
 5.65–5.82 (1H, 多重峰);
 6.27 (1H, 双峰, $J=9.3\text{Hz}$);
 7.22–7.35 (5H, 多重峰)。

红外吸收光谱 (Nujol) $\gamma_{\text{max}}/\text{cm}^{-1}$:

3550–3150, 1730, 1650。

15(b) 烯丙基2-[(R)-3'-苄氧基十四烷酰基氨基]-2-脱氧-4-0-二苯基磷酰基-6-0-叔丁基二甲基甲硅烷基-3-0-[(R)-3"-十四烷酰氧十四烷酰基]- α -D-吡喃葡萄糖苷

将100mg (0.09mmol) 例15(a)所得化合物和34mg (0.27mmol) 4-二甲基氨基吡啶溶于2ml干燥的二氯甲烷中, 并往此溶液中逐渐加入1ml由70mg (0.27mmol) 二苯基氯代磷酸酯于干燥二氯甲烷的溶液。将混合物在室温下搅拌1小时, 然后减压蒸去溶剂二氯甲烷; 剩余物用乙酸乙酯稀释, 并先后用饱和碳酸氢钠水溶液和饱和氯化钠水

溶液洗涤。然后用无水硫酸镁干燥并减压蒸发浓缩。剩余物用硅胶快速层析纯化，用9：1体积比的环己烷和乙酸乙酯混合物作淋洗剂，得到110mg (产率94%) 无色油状标题化合物。

核磁共振谱 (CDCl₃, 270MHz) δ Ppm:

- 0.013 (6H, 单峰);
- 0.82–0.95 (18H, 多重峰);
- 1.10–2.66 (62H, 多重峰);
- 2.14 (2H, 三重峰, $J=6.3-8.3\text{Hz}$);
- 2.35 (2H, 双峰, $J=5.9\text{Hz}$);
- 2.44 (2H, 双峰, $J=6.8\text{Hz}$);
- 3.65–4.12 (7H, 多重峰);
- 4.23–4.35 (1H, 多重峰);
- 4.53, 4.57 (2H, AB四重峰, $J=11.5\text{Hz}$);
- 4.67 (1H, 双重双峰, $J=9.3$ 和 18.6Hz);
- 4.80 (1H, 双峰, $J=3.4\text{Hz}$);
- 5.05–5.25 (3H, 多重峰);
- 5.43 (1H, 双重双峰, $J=9.3$ 和 10.7Hz);
- 5.67–5.85 (1H, 多重峰);
- 6.23 (1H, 双峰, $J=9.3\text{Hz}$);
- 7.12–7.40 (15H, 多重峰)。

红外吸收光谱 (液膜) $\gamma_{\text{max}}\text{cm}^{-1}$:

3350, 1740, 1675, 1590。

15(c) 烯丙基2-[(R)-3'-苄氧基十四烷酰基氨基]-2-脱氧-4-0-二苯基磷酰基-3-0-[(R)-3"-十四烷酰氧十四烷酰基]- α -D-吡喃葡萄糖苷

将100mg例15(b)所得化合物溶于2ml四氢呋喃中，并往溶液中加入0.4ml 3N盐酸，再将混合物在室温下搅拌3小时。减压蒸除四氢呋喃。剩余物溶于乙酸乙酯，并先后用饱和碳酸氢钠水溶液和饱和氯化钠水溶液洗涤，最后用无水硫酸镁干燥，再减压蒸发浓缩。剩余物用硅胶快速层析纯化，用7:3体积比的环己烷和乙酸乙酯作洗脱剂，得到90mg(产率95%)的固体标题化合物。

红外吸收光谱(Nujol) $\gamma_{\max}\text{cm}^{-1}$:

3470, 3330, 1735, 1720, 1650, 1590。

元素分析: $\text{C}_{70}\text{H}_{110}\text{O}_{13}\text{NP}$

计算值: C, 69.80%; H, 9.20%; N, 1.16%; P, 2.57%。

实测值: C, 70.07%; H, 9.20%; N, 1.21%; P, 2.30%。

15(d) 烯丙基2-[(R)-3'-苄氧基十四烷酰基氨基]-2, 6-二脱氧-4-0-二苯基磷酰基-6-氧-3-0-[(R)-3"-十四烷酰氧十四烷酰基]- α -D-吡喃葡萄糖苷

将0.7ml由70mg(0.06mmol)例15(c)所得化合物溶于干燥二氯甲烷所得的溶液逐渐加到0.8ml由40mg(0.23mmol)二乙基氨基三氟化硫溶于干燥二氯甲烷的溶液中，加入是在冰冷却下进行的，并在冰冷却下将混合物搅拌3小时。并在室温下将混合物再搅30分钟。将反应混合物倒入40ml冰水中，收集二氯甲烷层。水层用二氯甲烷提取，有机层用饱和氯化钠水溶液洗涤，并用无水硫酸镁干燥，最后将混合物减压蒸发浓缩。残余物用硅胶快速层析纯化，用8:2体积

比的环己烷和乙酸乙酯混合物作淋洗剂，得到60mg (产率87%) 的固体标题化合物。

核磁共振谱 (CDCl₃, 270MHz) δ Ppm:

- 0.88 (9H, 三重峰, $J=7.3-7.8\text{Hz}$);
- 1.10-1.65 (62H, 多重峰);
- 2.15 (2H, 三重峰, $J=7.6\text{Hz}$);
- 2.34 (2H, 双峰, $J=5.9\text{Hz}$);
- 2.42 (2H, 双峰, $J=6.3\text{Hz}$);
- 3.70-4.07 (4H, 多重峰);
- 4.27-4.55 (3H, 多重峰);
- 4.49, 4.55 (2H, AB四重峰, $J=11.5\text{Hz}$);
- 4.69 (1H, 双重双峰, $J=9.3$ 和 19.0Hz);
- 4.84 (1H, 双峰, $J=3.9\text{Hz}$);
- 5.03-5.24 (3H, 多重峰);
- 5.43 (1H, 双重双峰, $J=9.3$ 和 10.7Hz);
- 5.63-5.80 (1H, 多重峰);
- 6.25 (1H, 双峰, $J=8.8\text{Hz}$);
- 7.12-7.38 (15H, 多重峰)。

红外吸收光谱 (Nujol) $\gamma_{\text{max}}\text{cm}^{-1}$:

3330, 1740, 1730, 1660, 1600。

15(e) 2-[(R)-3'-苄氧基十四烷酰基氨基]-2,6-二脱氧-4-
-0-二苯基磷酰基-6-氟-3-0-[(R)-3"-十四烷酰氧十
烷酰基]-D-吡喃葡萄糖苷

将16mg (0.019mmol) 双(甲基二苯基磷)环辛二烯铱(I)六氟磷酸

盐加到10ml由460mg (0.37mmol) 例15 (d) 所得化合物溶于干燥四氢呋喃所得的溶液中，并将铈络合物用氢气活化，再在氮气流中将混合物搅拌3小时。然后加入0.19g (0.74mmol) 碘，1ml水和0.12g (1.48 mmol) 吡啶，产生的混合物在室温下再搅30分钟，再将混合物减压蒸发浓缩。剩余物溶于80ml乙酸乙酯，并用5% W/V的硫代硫酸钠水溶液洗涤，再先后用饱和碳酸氢钠水溶液和饱和氯化钠水溶液洗涤，然后用无水硫酸镁干燥。减压蒸去溶剂，所得剩余物用硅胶快速层析纯化，用75：25体积比的环己烷和乙酸乙酯混合物作淋洗剂，得370mg (产率85%) 的米黄色固体标题化合物。

核磁共振谱 (CDCl₃, 270MHz) δ Ppm:

- 1.07–1.72 (62H, 多重峰);
- 2.15 (2H, 三重峰, $J=7.6\text{Hz}$);
- 2.25–2.45 (5H, 多重峰);
- 3.82–4.25 (3H, 多重峰);
- 4.39, 4.62 (2H, AB四重峰, $J=11.2\text{Hz}$);
- 4.42 (2H, 双重双峰, $J=2.4$ 和 46.9Hz);
- 4.67 (1H, 双重双峰, $J=9.3$ 和 19.1Hz);
- 5.04 (1H, 双峰, $J=3.4\text{Hz}$);
- 5.04–5.15 (1H, 多重峰);
- 5.41 (1H, 双重双峰, $J=9.3$ 和 10.7Hz);
- 6.22 (1H, 双峰, $J=8.8\text{Hz}$);
- 7.12–7.40 (15H, 多重峰)。

红外吸收光谱 (Nujol) $\gamma_{\text{max}}\text{cm}^{-1}$:

3400, 1740, 1720, 1665, 1590。

15(f): 2, 6-二脱氧-4-O-二苯基磷酰基-6-氟-2-[(R) -3'-羟基十四烷酰基氨基]-3-O-[(R) -3"-十四烷酰氧十四烷酰基]-D-吡喃葡萄糖

将370mg例15(e)所得的化合物溶于4ml四氢呋喃中，并往溶液中加入0.37g10%W/W附于碳上的钯。再往混合物中加入24ml甲醇和2滴甲酸，然后将混合物加热至35℃，在氢气流中搅拌3小时。反应混合物用四氢呋喃冲稀，再用Celite助滤剂将附于碳上的钯除去。滤液减压蒸干，残余物用硅胶快速层析纯化，用65:35体积比的环己烷和乙酸乙酯作淋洗剂，得到220mg(产率65%)的固体标题化合物。

红外吸收光谱(Nujol) $\gamma_{\max} \text{cm}^{-1}$:

3450—3200, 1740, 1642, 1595。

元素分析: $\text{C}_{60}\text{H}_{99}\text{NO}_{12}\text{FP}$

计算值: C, 66.95%; H, 9.27%; N, 1.30%; F, 1.76%; P, 2.88%。

实测值: C, 67.00%; H, 9.01%; N, 1.39%; F, 1.73%; P, 2.88%。

15(g): 2, 6-二脱氧-6-氟-2-[(R) -3'-羟基十四烷酰基氨基]-3-O-[(R) -3"-十四烷酰氧十四烷酰基]-D-吡喃葡萄糖-4-磷酸酯

将0.135g例15(f)所得化合物溶于8ml干燥的四氢呋喃中，并将27mg氧化铂加到此溶液中，混合物在氢气流中于室温下搅拌1小时。将反应混合物用四氢呋喃冲稀以使难溶物溶解，滤除铂，滤液减压蒸干得107mg(产率92%)的粉末状标题化合物。

核磁共振谱(氘代吡啶, 270MHz) δ PPM:

0.80—0.98 (9H, 多重峰);
 1.12—1.95 (62H, 多重峰);
 2.47 (2H, 三重峰, $J=7.3\text{Hz}$);
 2.77—2.92 (2H, 多重峰);
 2.97—3.36 (2H, 多重峰);
 3.62—3.70 (1H, 多重峰);
 4.45—5.80 (7H, 多重峰);
 6.24 (1H, 双重双峰, $J=8.8$ 和 10.7Hz);
 8.88 (1H, 双峰, $J=9.8\text{Hz}$)。

红外吸收光谱 (Nujol) $\gamma_{\text{max}}\text{cm}^{-1}$:

3600—3200, 1730, 1640, 1380。

元素分析: $\text{C}_{48}\text{H}_{91}\text{NO}_{12}\text{FP}$

计算值: C, 62.38%; N, 9.92%; N, 1.52%; F, 2.06%; P, 3.35%。

实测值: C, 61.56%; N, 9.75%; N, 1.50%; F, 1.91%; P, 3.09%。

实施例16

2, 6—二脱氧—6—氟—2—[(S)—3′—羟基十四烷酰基氨基]
—3—0—[(R)—3″—十四烷酰氧十四烷酰基]—D—吡喃葡萄糖基4
—磷酸酯

16(a) 烯丙基2—[(S)—3′—苄氧基十四烷酰基氨基]—2—脱氧—
6—0—叔丁基二甲基甲硅烷基—3—0—[(R)—3″—十四烷酰氧十四烷
酰基— α —D—吡喃葡萄糖苷

将0.5g (0.51mmol) 烯丙基2—[(S)—3′—苄氧基十四烷酰基氨基]
 基]—2—脱氧—3—0—[(R)—3″—十四烷酰氧十四烷酰基]— α —D—

一吡喃葡萄糖苷[如例13(d)所述制备]溶于10ml干燥二氯甲烷, 并将0.16g (1.29mmol) 4-二甲基氨基吡啶(DMAP)和0.12g (0.78mmol) 叔丁基二甲基甲硅烷基氯化物加到所得溶液中, 混合物在室温下搅拌4小时。减压蒸发除去二氯甲烷, 残余物用乙酸乙酯冲稀。将混合物用饱和碳酸氢钠水溶液洗涤, 再用饱和氯化钠水溶液洗涤。用无水硫酸镁干燥, 减压蒸去溶剂。剩余物用硅胶快速层析纯化, 用9:1体积比的环己烷和乙酸乙酯混合物作淋洗剂, 得到0.56g (产率99%) 无色油状标题化合物。

红外吸收光谱(液膜) $\gamma_{\text{max}} \text{cm}^{-1}$:

3600-3150, 1730, 1650。

元素分析: $\text{C}_{64}\text{H}_{115}\text{NO}_{10}\text{Si}$

计算值: C, 70.74%; H, 10.67%; N, 1.29%。

实测值: C, 70.93%; H, 10.40%; N, 1.24%。

16(b) 烯丙基2-[(S)-3'-苄氧基十四烷酰基氨基]-2-脱氧-4-O-二苄基磷酰基-6-O-叔丁基二甲基甲硅烷基-3-O-[(R)-3"-十四烷酰氧十四烷酰基]- α -D-吡喃葡萄糖苷

将0.56g (0.51mmol) 例16(a)所得化合物和0.19g (1.54mmol) 4-二甲基氨基吡啶溶于12ml干燥的二氯甲烷里, 并往此溶液中逐渐加入4ml氯代磷酸二苄酯于干燥二氯甲烷中的溶液, 混合物在室温下搅拌4小时。减压蒸除二氯甲烷, 残余物用乙酸乙酯冲稀, 混合物先后用饱和碳酸氢钠水溶液和饱和氯化钠水溶液洗涤, 再用无水硫酸镁干燥。减压蒸去溶剂, 所得剩余物用硅胶快速层析纯化, 用9:1体积比的环己烷和乙酸乙酯混合物作淋洗剂, 得到0.63g (产率93%) 无色油状标题化合物。

红外吸收光谱(液膜) $\gamma_{\max} \text{cm}^{-1}$:

3350, 1735, 1670, 1590。

元素分析: $\text{C}_{76}\text{H}_{124}\text{NO}_{13}\text{PSi}$

计算值: C, 69.21%; H, 9.48%; N, 1.06%; P, 2.35%。

实测值: C, 69.37%; H, 9.22%; N, 1.05%; P, 2.29%。

16(c) 烯丙基2-[(S)-3'-苄氧基十四烷酰基氨基]-2-脱氧-4-0-二苯基磷酰基-3-0-[(R)-3"-十四烷酰氧十四烷酰基]- α -D-吡喃葡萄糖苷

将0.56g (0.42mmol) 例16(b) 所得化合物溶于10ml 四氢呋喃中, 并加入2ml 3N 盐酸, 混合物在室温下搅拌4小时。减压蒸去四氢呋喃, 残余物用乙酸乙酯溶解。混合物先后用饱和碳酸氢钠水溶液和饱和氯化钠水溶液洗涤, 再用无水硫酸镁干燥。减压蒸去溶剂, 残余物用硅胶快速层析纯化, 用7:3 体积比的环己烷和乙酸乙酯混合物作洗脱剂, 得到0.45g (产率89%) 粉末状标题化合物。

红外吸收光谱(Nujol) $\gamma_{\max} \text{cm}^{-1}$:

3450, 3320, 1730, 1650, 1585。

元素分析: $\text{C}_{70}\text{H}_{116}\text{NO}_{13}\text{P}$

计算值: C, 69.80%; H, 9.20%; N, 1.16%; P, 2.57%。

实测值: C, 70.07%; H, 9.13%; N, 1.16%; P, 2.53%。

16(d) 烯丙基2-[(S)-3'-苄氧基十四烷酰基氨基]-2, 6-二脱氧-4-0-二苯基磷酰基-6-氟-3-0-[(R)-3"-十四烷酰氧十四烷酰基]- α -D-吡喃葡萄糖苷

将4ml 由0.39g (0.32mmol) 例16(c) 所得化合物溶于干燥二氯甲烷所得溶液在冰冷下逐渐加到4ml 由0.21g (1.3mmol) 二乙基氨基三

氟化硫溶于干燥二氯甲烷所得溶液中，并在冰冷却下搅拌3小时；混合物在室温下再搅30分钟。然后将反应混合物倒入40ml冰水中，收集二氯甲烷层。水层用二氯甲烷提取，有机层用饱和氯化钠水溶液洗涤，并用无水硫酸镁干燥，然后将混合物减压蒸发浓缩。剩余物用硅胶快速层析纯化，用8：2体积比的环己烷和乙酸乙酯混合物作淋洗剂，得到0.36g (产率91%) 的粉末状标题化合物。

红外吸收光谱(液膜) $\gamma_{\max} \text{Cm}^{-1}$:

3350, 1740, 1675, 1590。

元素分析: $\text{C}_{70}\text{H}_{109}\text{O}_{12}\text{NFP}$

计算值: C, 69.68%; H, 9.11%; N, 1.16%; P, 1.57%; F, 2.57%。

实测值: C, 69.88%; H, 9.09%; N, 1.19%; P, 1.60%; F, 2.58%。

16(e) 2-[(S)-3'-苄氧基十四烷酰基氨基]-2,6-二脱氧-4-0-二苯基磷酰基-6-氟-3-0-[(R)-3"-十四烷酰氧十四烷酰基]-D-吡喃葡糖

将3.6mg (0.004mmol) 双(甲基二苯基磷)环辛二烯铱(I)六氟磷酸盐加到2ml由100mg (0.08mmol) 例16(d) 所得化合物溶于干燥四氢呋喃所得溶液中，铱络合物用氢气活化，然后将混合物在氮气流中于室温搅拌3小时。再将40mg (0.17mmol), 碘, 0.2ml水和30mg (0.33mmol) 吡啶加入反应混合物中，所得混合物在室温下搅拌30分钟，然后将混合物减压蒸发浓缩。剩余物溶于20ml乙酸乙酯，产生的溶液先后用5%硫代硫酸钠水溶液，饱和碳酸氢钠水溶液和饱和氯化钠水溶液洗涤；再用无水硫酸镁干燥。减压蒸去溶剂，剩余物用硅胶快速层析纯化，用3：1体积比的环己烷和乙酸乙酯混合物作淋洗剂，得到90mg (产率90%) 的米黄色粉末状标题化合物。

红外吸收光谱 (Nujol) $\gamma_{\max} \text{cm}^{-1}$:

3400, 1735, 1720, 1665, 1590。

元素分析: $\text{C}_{67}\text{H}_{105}\text{NO}_{12}\text{PF}$

计算值: C, 68.98%; H, 9.07%; N, 1.20%; F, 1.63%; P, 2.66%。

实测值: C, 69.04%; H, 9.16%; N, 1.12%; F, 1.60%; P, 2.53%。

16(f) 2, 6-二脱氧-4-O-二苯基磷酰基-6-氟-2-[(S)-3'-羟基十四烷酰基氨基]-3-O-[(R)-3"-十四烷酰氧十四烷酰基]-D-吡喃葡萄糖

将0.20g例16(e)所得化合物溶于2ml四氢呋喃, 并将0.2g10% W/W附于碳上的钯加到此溶液中。 再将12ml甲醇和一滴甲酸加到混合物中, 将混合物加热到35°C, 并在氢气流中搅拌5小时。 将反应混合的用四氢呋喃稀释, 并用Celite助滤剂将附于碳上的钯滤除。 滤液减压蒸干, 残余物用硅胶快速层析纯化, 用7:3体积比的环己烷和乙酸乙酯混合物作淋洗剂, 得到0.15g(产率81%) 固体标题化合物。

红外吸收光谱 (Nujol) $\gamma_{\max} \text{cm}^{-1}$:

3600-3100, 1730, 1660, 1590。

元素分析: $\text{C}_{60}\text{H}_{99}\text{NO}_{12}\text{PF}$

计算值: C, 66.95%; H, 9.27%; N, 1.30%; F, 1.76%; P, 2.88%。

实测值: C, 67.03%; H, 9.22%; N, 1.38%; F, 1.71%; P, 2.70%。

16(g) 2, 6-二脱氧-6-氟-2[(S)-3'-羟基十四烷酰基氨基]-3-O-[(R)-3"-十四烷酰氧十四烷酰基]-D-吡喃葡萄糖基-4-磷酸酯

将72mg例16(f)所得化合物溶于4ml干燥的四氢呋喃中, 并往溶

液中加入15mg氧化铂,混合物在氢气流中于室温下搅拌30分钟。然后将反应混合物用四氢呋喃稀释,并加热至45℃ 使类似于琼脂的物质溶解。接着滤除铂,将滤液减压蒸干定量地得62mg标题化合物。

核磁共振谱(氘代吡啶, 270MHz) δ PPM:

- 0.80—0.97 (9H, 多重峰);
- 1.10—1.90 (62H, 多重峰);
- 2.45 (2H, 三重峰, $J=7.3\text{Hz}$);
- 2.84 (2H, 双峰, $J=5.9\text{Hz}$);
- 3.11 (1H, 双重双峰, $J=6.4$ 和 16.3Hz);
- 3.27 (1H, 双重双峰, $J=6.4$ 和 16.3Hz);
- 3.62—3.70 (1H, 多重峰);
- 4.33—5.50 (7H, 多重峰);
- 6.25 (1H, 双重双峰, $J=9.3$ 和 10.9Hz)。

红外吸收光谱(Nujol) $\gamma_{\text{max}}\text{cm}^{-1}$:

3600—3200, 1730, 1700, 1650。

实施例17

2—脱氧—2—[(3'R)—3'—羟基十四烷酰基氨基]—3—O—[(3"R)—3"—(2, 2—二氟十四烷酰基)十四烷酰基]—D—吡喃葡萄糖基—4—磷酸酯

17(a) 烯丙基2-脱氧-2-[(3'R)-3'-苄氧基十四烷酰基氨基]-
-3-0-[(3''R)-3''-(2, 2-二氟十四烷酰氧基)十四烷酰基]-4,
6-0-异亚丙基-β-D-吡喃葡萄糖苷

将4.1g (7.12mmol) 烯丙基2-脱氧-2-[(3'R)-3'-苄氧基十四烷酰基氨基]-4, 6-0-异亚丙基-β-D-吡喃葡萄糖苷 [如例1 (e)所述制备] 溶于100ml 乙醚。再往此溶液中加入4.54g (9.26mmol) (3R)-3-(2', 2'-二氟十四烷酰氧)十四烷酸, 接着加入1.9g (9.26mmol) N, N'-二环己基碳化二亚胺和0.087g (0.712mmol) 4-二甲基氨基吡啶。所得混合物在室温下搅拌1小时, 然后减压蒸去溶剂, 再往混合物中加入乙酸乙酯。将产生的沉淀滤掉, 乙酸乙酯层分别用饱和碳酸氢钠水溶液和饱和氯化钠水溶液依次洗涤, 然后用无水硫酸镁干燥。减压蒸去乙酸乙酯, 剩余物用硅胶柱层析纯化, 用5:1体积比的环己烷和乙酸乙酯混合物作淋洗剂, 给出5.5g (产率74%) 标题化合物。

核磁共振谱 (CDCl₃, 270MHz) δ PPM:

- 0.88 (9H, 三重峰, J=6.6Hz);
- 1.16-1.72 (66H, 多重峰 [包含1.36 (3H, 单峰),
1.45 (3H, 单峰)]);
- 1.93-2.08 (2H, 多重峰);
- 2.32-2.45 (2H, 多重峰);
- 2.55 (1H, 双重双峰, J=5.9和16.1Hz);
- 2.69 (1H, 双重双峰, J=7.3和16.1Hz);
- 3.18-3.28 (1H, 多重峰);
- 3.64-3.82 (4H, 多重峰);

3.85—3.99 (3H, 多重峰);
 4.18—4.17 (1H, 多重峰);
 4.34 (1H, 双峰, $J=8.1\text{Hz}$);
 4.47 (1H, 双峰, $J=11.7\text{Hz}$);
 4.59 (1H, 双峰, $J=11.7\text{Hz}$);
 5.05—5.36 (3H, 多重峰);
 5.71—5.83 (1H, 多重峰);
 6.33 (1H, 双峰, $J=9.5\text{Hz}$);
 7.23—7.41 (5H, 多重峰)。

红外吸收光谱(CHCl_3) $\gamma_{\text{max}}\text{cm}^{-1}$:

1765, 1675。

质谱(m/z):

1048 ($M^+ + 1$), 1032, 1006, 941, 822, 806, 780, 742, 715, 677, 657, 634, 596, 558, 516, 502, 472, 388, 361, 334, 318, 276, 250, 209, 151, 101, 91, 55, 41。

元素分析: $\text{C}_{31}\text{H}_{33}\text{F}_2\text{NO}_{10}$ (分子量1048.5)

计算值: C, 69.88%; H, 9.90%; N, 1.34%; F, 3.62%。

实测值: C, 70.04%; H, 9.74%; N, 1.45%; F, 3.55%。

17(b) 烯丙基2-脱氧-2-[(3'R)-3'-苄氧基十四烷酰基氨基]-3-O-[(3''R)-3''-(2,2-二氟十四烷酰氧)-十四烷酰基]- β -D-吡喃葡萄糖苷

将4.8g (4.58mmol) 例17(a) 化合物悬浮于200ml 90% 乙酸水溶液中。所得悬浮液在50℃下搅拌2小时。然后减压蒸除乙酸, 残余物用硅胶柱层析纯化, 用1:1体积比的环己烷和乙酸乙酯混合物洗脱,

给出3.1g(产率67%)的标题化合物。

核磁共振谱(CDCl_3 , 270MHz) δ Ppm:

- 0.82—0.95 (9H, 多重峰);
- 1.15—1.77 (60H, 多重峰);
- 1.91—2.12 (3H, 多重峰);
- 2.31—2.48 (2H, 多重峰);
- 2.55 (1H, 双重双峰, $J=4.4$ 和 16.1Hz);
- 2.68 (1H, 双重双峰, $J=8.3$ 和 16.1Hz);
- 2.73 (1H, 双峰, $J=4.4\text{Hz}$);
- 3.29—3.38 (1H, 多重峰);
- 3.66 (1H, 双重双重双峰, $J=4.4$, 9.3 和 9.3Hz);
- 3.70—4.00 (5H, 多重峰);
- 4.18—4.28 (1H, 多重峰);
- 4.35 (1H, 双峰, $J=8.3\text{Hz}$);
- 4.47 (1H, 双峰, $J=11.7\text{Hz}$);
- 4.60 (1H, 双峰, $J=11.7\text{Hz}$);
- 4.97—5.33 (4H, 多重峰);
- 5.71—5.88 (1H, 多重峰);
- 6.34 (1H, 双峰, $J=8.8\text{Hz}$);
- 7.28—7.41 (5H, 多重峰)。

红外吸收光谱(CHCl_3) $\gamma_{\text{max}}\text{cm}^{-1}$:

1760, 1673。

元素分析: $C_{58}H_{99}F_2NO_{10}$ (分子量1008.4)

计算值: C, 69.08%; H, 9.90%; N, 1.39%; F, 3.77%。

实测值: C, 69.17%; H, 9.85%; N, 1.38%; F, 3.62%。

17(c) 烯丙基2-脱氧-2-[(3'R)-3'-苄氧基十四烷酰基氨基]-3-0-[(3''R)-3''-(2,2-二氟十四烷酰氧)十四烷酰基]-6-0-苄氧甲基-β-D-吡喃葡萄糖苷

将2.5g (2.48mmol) 例17(b) 所得化合物溶于50ml 二氯甲烷中, 往溶液中加入500mg (3.22mmol) 苄基氯甲基醚, 再加入374mg (3.22mmol) 四甲基脲。混合物在室温下搅拌过夜。减压蒸除溶剂, 所得残余物用乙酸乙酯溶解。乙酸乙酯层先后用饱和碳酸氢钠水溶液和饱和氯化钠水溶液洗涤; 再用无水硫酸镁干燥。减压蒸去乙酸乙酯, 剩余物用硅胶柱层析纯化, 用3:1 体积比的环己烷和乙酸乙酯混合物淋洗, 给出1.65g (产率59%) 标题化合物和0.95g 原料。

核磁共振谱 ($CDCl_3$, 270MHz) δ PPM:

- 0.84-0.94 (9H, 多重峰);
- 1.16-1.75 (60H, 多重峰);
- 1.91-2.11 (2H, 多重峰);
- 2.32-2.46 (2H, 多重峰);
- 2.51-2.73 (3H, 多重峰);
- 3.35-3.46 (1H, 多重峰);
- 3.60-3.99 (6H, 多重峰);
- 4.18-4.30 (1H, 多重峰);
- 4.34 (1H, 双峰, $J=8.3\text{Hz}$);
- 4.44-4.66 (4H, 多重峰);

4.79 (2H, 单峰);
4.98–5.38 (4H, 多重峰);
5.69–5.87 (1H, 多重峰);
6.89 (1H, 双峰, $J=8.8\text{Hz}$);
7.23–7.43 (10H, 多重峰)。

红外吸收光谱 (CHCl_3) $\gamma_{\text{max}}/\text{cm}^{-1}$:

1760, 1675。

元素分析: $\text{C}_{66}\text{H}_{107}\text{F}_2\text{NO}_{11}$ (分子量1128.6)

计算值: C, 70.24%; H, 9.56%; N, 1.24%; F, 3.37%。

实测值: C, 70.03%; H, 9.49%; N, 1.29%; F, 3.38%。

17(d) 烯丙基2-脱氧-2-[(3'R)-3'-苄氧基十四烷酰基氨基-3-0-[(3''R)-3''-(2,2-二氟十四烷酰氧)十四烷酰基]-4-0-二苯基磷酰基-6-0-苄氧甲基- β -D-吡喃葡萄糖苷

将610mg (0.54mmol) 例17(c) 所得化合物溶于20ml二氯甲烷中。再往溶液里加入100mg (0.59mmol) 氯代磷酸二苯酯, 接着加入33mg (0.27mmol) 4-二甲基氨基吡啶。混合物在室温下搅拌3小时。当确信反应起始后, 将总量为640mg (2.38mmol) 氯代磷酸二苯酯和198mg (1.62mmol) 的4-二甲基氨基吡啶分四批加到反应混合物中。然后将混合物先后用1N盐酸, 饱和碳酸氢钠水溶液和饱和氯化钠水溶液洗涤; 再用无水硫酸镁干燥。减压蒸发除去二氯甲烷, 残余物用硅胶柱层析纯化, 用4:1体积比的环己烷和乙酸乙酯混合物作淋洗剂, 给出530mg (产率72%) 标题化合物。

核磁共振谱 (CDCl_3 , 270MHz) δ PPM:

0.83—0.94 (9H, 多重峰);
 1.08—1.75 (60H, 多重峰);
 1.87—2.09 (2H, 多重峰);
 2.29—2.55 (4H, 多重峰);
 3.56—3.87 (4H, 多重峰);
 3.94 (1H, 双重双峰, $J=6.4$ 和 12.7Hz);
 4.24 (1H, 双重双峰, $J=5.4$ 和 12.7Hz);
 4.43—4.81 (8H, 多重峰);
 5.03—5.29 (4H, 多重峰);
 5.50 (1H, 双重双峰, $J=9.3$ 和 9.8Hz);
 5.69—5.87 (1H, 多重峰);
 6.34 (1H, 双峰, $J=8.3\text{Hz}$);
 7.18—7.39 (20H, 多重峰)。

红外吸收光谱(CHCl_3) $\gamma_{\text{max}}\text{cm}^{-1}$:

1760, 1678, 1597, 1496, 960。

元素分析: $\text{C}_{76}\text{H}_{116}\text{NO}_{14}\text{F}_2\text{P}$ (分子量1360.7)

计算值: C, 68.85%; H, 8.59%; N, 1.03%; F, 2.79%; P, 2.28%。

实测值: C, 68.15%; H, 8.32%; N, 0.92%; F, 2.60%; P, 2.72%。

17(e) 2—脱氧—2—[(3'R)—3'—苄氧基十四烷酰基氨基]—3—0
—[(3"R)—3"—(2, 2—二氟十四烷酰氧)十四烷酰基]—4—0—二
苯基磷酰基—D—吡喃葡糖

将530mg (0.39mmol) 例17(d) 所得化合物溶于5ml 四氢呋喃。往溶液中加入33mg (10%mmol) 的1, 5—环辛二烯—双(甲基二苯基膦) 铱六氟磷酸盐, 反应器中的气氛先用氮气置换, 再用氢气置换。当

确定催化剂已被活化其颜色从红色变为无色时，再将反应器中的气氛用氮气置换。反应混合的在室温下搅拌3小时，再加入2ml浓盐酸。混合物在室温下搅拌过夜再减压蒸除溶剂。将乙酸乙酯加到剩余物中，并将此混合物先后用水，饱和碳酸氢钠水溶液，饱和氯化钠水溶液洗涤；再用无水硫酸镁干燥。减压蒸发除去乙酸乙酯，剩余物用硅胶柱层析纯化，用1：2体积比的环己烷和乙酸乙酯混合物作淋洗剂，给出258mg(产率55%)的标题化合物。

核磁共振谱(CDCl₃, 270MHz) δ Ppm:

- 0.82–0.98 (9H, 多重峰);
- 1.07–1.77 (60H, 多重峰);
- 1.84–2.09 (2H, 多重峰);
- 2.21–2.50 (5H, 多重峰);
- 3.26 (1H, 三重峰, $J=7.3\text{Hz}$);
- 3.52–3.62 (2H, 多重峰);
- 3.81–3.91 (2H, 多重峰);
- 4.19–4.30 (1H, 多重峰);
- 4.39 (1H, 双峰, $J=11.2\text{Hz}$);
- 4.61 (1H, 双峰, $J=11.2\text{Hz}$);
- 4.67–4.78 (1H, 多重峰);
- 4.98 (1H, 三重峰, $J=3.9\text{Hz}$);
- 5.19–5.29 (1H, 多重峰);
- 5.41 (1H, 双重双峰, $J=9.3$ 和 10.7Hz);
- 6.23 (1H, 双峰, $J=9.3\text{Hz}$);
- 7.13–7.38 (15H, 多重峰)。

红外吸收光谱 (CHCl_3) $\gamma_{\max} \text{cm}^{-1}$:

1750, 1660。

元素分析: $\text{C}_{67}\text{H}_{104}\text{NO}_{15}\text{FP}$ (分子量1200.5)

计算值: C, 67.03%; H, 8.73%; N, 1.17%; F, 3.16%; P, 2.58%。

实测值: C, 66.91%; H, 8.61%; N, 1.13%; F, 3.04%; P, 2.46%。

17(f) 2-脱氧-2-[(3'R)-3'-羟基十四烷酰基氨基]-3-0-[(3''R)-3''-(2, 2-二氟十四烷酰氧)十四烷酰基]-4-0-二基磷酰基-D-吡喃葡萄糖

将250mg (0.21mmol) 例17(e) 所得化合物溶于10ml 甲醇。往溶液中加入100mg 10% W/W 附于碳上的钯。反应混合物在室温下，于氢气气氛中催化还原3小时。然后减压蒸去甲醇，剩余物用硅胶柱层析纯化，用乙酸乙酯作淋洗剂，给出122mg (产率53%) 标题化合物。

红外吸收光谱 (CHCl_3) $\gamma_{\max} \text{cm}^{-1}$:

3425, 2925, 2855, 1760, 1660, 1590, 1490, 1180, 1157
965。

核磁共振谱 (CDCl_3 , 270MHz) δ Ppm:

0.82-0.95 (9H, 多重峰);
1.07-1.63 (60H, 多重峰);
1.80-2.11 (2H, 多重峰);
2.17-2.53 (4H, 多重峰);
3.20-3.39 (2H, 多重峰);
3.55-3.66 (2H, 多重峰);
3.70 (1H, 双峰, $J=3.4\text{Hz}$);
3.38-4.04 (2H, 多重峰);

4.21–4.33 (1H, 多重峰);
 4.67 (1H, 双重双峰, $J=9.3$ 和 9.8Hz);
 5.18–5.28 (1H, 多重峰);
 5.31 (1H, 双重双峰, $J=3.4$ 和 3.9Hz);
 5.48 (1H, 双重双峰, $J=9.8$ 和 10.3Hz);
 6.25 (1H, 双峰, $J=8.8\text{Hz}$);
 7.13–7.42 (10H, 多重峰)。

17(g) 2-脱氧-2-[(3'R)-3'-羟基十四烷酰基氨基]-3-O-[(3''R)-3''-(2,2-二氟十四烷酰氧)十四烷酰基]-D-吡喃葡萄糖基-4-磷酸酯

将85mg (0.08mmol) 例17(f) 所得化合物溶于10ml 四氢呋喃。再往溶液中加入15mg 氧化铂, 反应混合物在室温下于氢气气氛中催化还原5小时。然后减压蒸除四氢呋喃, 给出72mg (产率98%) 的标题化合物。

红外吸收光谱(KBr) $\gamma_{\text{max}}/\text{cm}^{-1}$:

2956, 2923, 2853, 1761, 1644, 1549, 1467, 1188, 1128, 1058, 972。

实施例18

磷酸化化合物的三乙胺盐

如果需要得到前述任何实例的磷酸化化合物的水溶性三乙胺盐, 可进行下述处理。

将30mg 磷酸化化合物悬浮于8ml 0.1N 盐酸中, 再加入30ml 1

：2体积比的氯仿和甲醇混合物，将悬浮物在超声波作用下溶解。再往溶液中加入10ml氯仿和10ml0.1N盐酸，使得混合物分为两层。收集氯仿层，减压蒸除氯仿。剩余物用0.1% 三乙胺水溶液溶解得一水溶液，它可用作活性测定的样品。