

RICHARD KUHN und GERHARD BASCHANG

Die Konfiguration der Sialinsäuren am C-Atom 4

Aus dem Max-Planck-Institut für Medizinische Forschung, Institut für Chemie, Heidelberg

(Eingegangen am 2. April 1962)

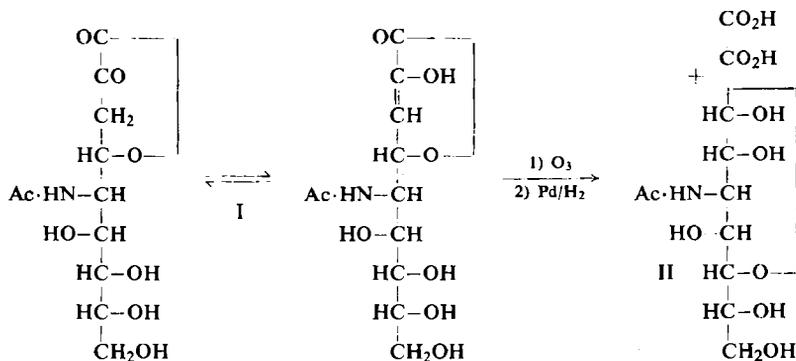
Der Ozonabbau des Lactons I ergibt die in ihrer Konfiguration gesicherte

3-Acetamino-3-desoxy-D-manno-D-gala-heptose (II).

Das von uns¹⁾ synthetisch erhaltene γ -Lacton I der Lactaminsäure (*N*-Acetyl-neuraminsäure) liefert beim Abbau mit Ozon neben Oxalsäure eine 3-Acetamino-heptose, deren C-Atom 2 dem C-Atom 4 der Ausgangssubstanz entspricht. Wäre die OH-Gruppe an C-4 der Sialinsäuren nach links zu schreiben, wie es auf Grund der Lactonregel angenommen wurde²⁾, so sollte die 3-Acetamino-3-desoxy-D-manno-D-talo-heptose³⁾ entstehen; ist aber die OH-Gruppe an C-4 nach rechts gerichtet, so muß die 3-Acetamino-3-desoxy-D-manno-D-gala-heptose⁴⁾ (II) auftreten. Die aus dem Lacton I erhaltene Heptose stimmt in allen Eigenschaften mit letzterer überein.

Heptose	Schmp. (Zers.)	$[\alpha]_D$ in Wasser	R^*
3-Acetamino-3-desoxy-D-manno-D-talo-heptose ³⁾	195°	+50° \longrightarrow + 48°	1.38
D-manno-D-gala-heptose ⁴⁾	214°	+ 150° \longrightarrow + 110°	1.00
heptose aus Lacton I	214°	\pm 158° \longrightarrow + 110°	1.00

*) in Fischer-Nebel-Gemisch (relative Werte).



1) R. KUHN und G. BASCHANG, Liebigs Ann. Chem., im Druck.

2) R. KUHN und R. BROSSMER, Angew. Chem. 69, 534 [1957]; Liebigs Ann. Chem. 624, 137 [1959].

3) G. BASCHANG, Liebigs Ann. Chem., im Druck. Die Bezeichnung *D-manno-D-talo*-heptose bedeutet dasselbe wie *D-glycero-D-talo*-heptose.4) R. KUHN und B. BASCHANG, Liebigs Ann. Chem. 636, 164 [1960]. Die Bezeichnung *D-manno-D-gala*-heptose ist gleichbedeutend mit *D-glycero-D-gala*-heptose.

Daraus folgt, daß in den Sialinsäure-Formeln das Hydroxyl am C-Atom 4 nicht nach links sondern nach rechts zu schreiben ist (in der Schreibweise von E. FISCHER). Dieselbe Schlußfolgerung hat sich aus dem Abbau des Desoxolactons der Lactaminsäure ergeben, der zu R(-)-Pentantriol-(1.4.5) geführt hat⁵⁾.

Fräulein M. SCHÖPFNER danken wir für eifrige Mitarbeit, Herrn Dr. W. OTTING für die Identifizierung der Acetamino-heptose und des Aminoheptose-hydrochlorids durch IR-Spektren.

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

Wenn nicht anders angegeben, wurden die Lösungsmittel im Rotationsverdampfer bei 30–40° Badtemperatur i. Vak. abgedampft. Schmelzpunkte wurden auf dem Monoskop (Bock) bestimmt.

Lactaminsäurelacton (Lacton der N-Acetyl-neuraminsäure): 2-Acetamino-2-desoxy-4.6-benzyliden-D-glucose wurde mit Kalium-di-tert.-butyl-oxalacetat in Methanol zum 7.9-Benzyliden-3-[carbo-tert.-butoxy]-Lacton-I umgesetzt und hydriert⁶⁾.

4.6 g sirupöses 3-[Carbo-tert.-butoxy]-Lacton-I, das noch Spuren N-Acetyl-glucosamin enthielt, löste man in 50 ccm Wasser, erhitze im kochenden Wasserbad mit Siedesteinchen, bis die Gasentwicklung (CO₂ und Isobutylen) vorüber war (15 Min.), kühlte sofort auf Raumtemperatur und engte unter Zusatz von Propanol zum Sirup ein.

Ozonisierung: Den erhaltenen roten Sirup (Lacton I) löste man in 30 ccm Eisessig und ließ 3 Stdn. lang bei 0° Ozon (1 Blase/Sek.) durch die Lösung perlen; nach 2stdg. Stehenlassen bei 0° leitete man nochmals 3 Stdn. lang Ozon ein. Darauf wurde die Lösung mit Pd hydriert, der Eisessig abgedampft und mit Wasser nachgedampft. Man erhielt 3.0 g Sirup, der in Wasser aufgenommen und zur Entfernung von Lactaminsäure über eine Säule (10 × 2 cm) mit Dowex-1-Formiat gegeben wurde. Das Eluat lieferte nach Einengen zum Sirup und mehrmaligem Nachdampfen mit Wasser 2.15 g Sirup, der nach Papierchromatogramm praktisch nur aus 3-Acetamino-3-desoxy-D-manno-D-gala-heptose neben N-Acetyl-D-mannosamin (viel) und N-Acetyl-D-glucosamin (wenig) bestand.

Isolierung der Heptose: 1.5 g des durch Ozonabbau erhaltenen Sirups gab man auf 15 Bögen (58 × 56 cm) säuregewaschenes Papier (Schleicher & Schüll, 2043 b) und trennte 2 Tage absteigend mit Essigester/Eisessig/Wasser = 9 : 2 : 2. Die Heptose-Zonen wurden ausgeschnitten und mit Wasser eluiert. Nach Eindampfen erhielt man 0.5 g Sirup, der beim Reiben durchkristallisierte. Ausb. 25% d. Th. (bez. auf Carbo-tert.-butoxylacton). Nach Umkristallisieren aus Wasser/Äthanol Schmp. 205–212°. Synthet. 3-Acetamino-3-desoxy-D-manno-D-gala-heptose⁴⁾; Schmp. 205–215° (nach einmaligem Umkristallisieren). Misch-Schmp. 214° (Zers.; im Röhrchen). $[\alpha]_D^{25}$: +158° (5 Min.) → +109.5° (16 Stdn.) (c = 0.83, in Wasser). Synthet. 3-Acetamino-3-desoxy-D-manno-D-gala-heptose⁴⁾ zeigt: $[\alpha]_D^{25}$: +149.5° (4 Min.) → +110.5° (24 Stdn.) (c = 1, in Wasser).

C₉H₁₇NO₇ (251.2) Ber. C 43.03 H 6.82 N 5.58 Gef. C 42.81 H 6.85 N 5.81

3-Amino-3-desoxy-D-manno-D-gala-heptose-hydrochlorid: 300 mg N-Acetyl-heptosamin (aus I) verseifte man mit 1 n HCl 3 Stdn. auf dem Dampfbad, entfernte die Salzsäure durch mehrmaliges Abdampfen mit Wasser und klärte mit Carboraffin. Nach Umkristallisieren aus Wasser/Äthanol Schmp. 133–140° (Zers.); $[\alpha]_D^{25}$: +53.5° (17 Min.) → +69.2° (107 Min.) (c = 1.14, in Wasser). Hydrochlorid aus synthet.⁴⁾ Heptose: Schmp. 134–139°; $[\alpha]_D^{25}$: +46.7° (2.5 Min.) → +70.5° (3 Stdn.) (c = 0.96, in Wasser).

⁵⁾ R. KUHN und R. BROSSMER, Angew. Chem. 74, 252 [1962].

⁶⁾ Ausführliche Beschreibung vgl. Zit.¹⁾.