

SYNTHESE VON

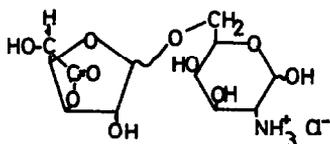
2-AMINO-2-DESOXY-6[D-GLUCOFURANOSYL-URONOLACTON]-GALACTOPYRANOSE UND
N-[D-GLUCOFURANOSYL-URONOLACTON]-2-AMINO-2-DESOXY-D-GALACTOPYRANOSE

Almuth Klemer und Gunther Müller

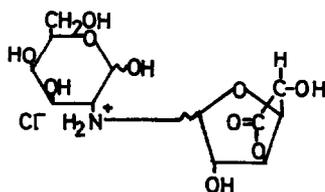
Organisch-Chemisches Institut der Universität Münster (W.)

(Received in Germany 26 April 1972; received in UK for publication 1 May 1972)

Wie wir früher ¹⁾ berichteten, findet man bei der Bausteinanalyse von Chondroitinschwefelsäuren aus menschlichen Aorten im Aminosäureanalysator unbekannte Komponenten. Modellversuche ergaben, daß 2 davon unter den Bedingungen der sauren Hydrolyse des Mucopolysaccharids auch aus 2-Amino-2-desoxy-D-galactose und D-Glucuronsäure in Ausbeuten bis zu 30 % je Komponente bezogen auf den eingesetzten Aminozucker entstehen. Die Isolierung erfolgte durch Chromatographie an Dowex 50 WX2 und Dowex 50 WX8 mit 0.1n HCl. I besitzt die Struktur einer 2-Amino-2-desoxy-6[D-glucufuranosyl-uronolacton]-galactopyranose



I



II

während II sehr wahrscheinlich zu der noch wenig bekannten Gruppe der N-Glykosyl-2-amino-2-desoxy-hexosen gehört.

Diese Angaben stützen sich auf folgende Befunde:

Zu I:

I ist im Aminosäureanalysator und im Elektropherogramm einheitlich. Es reduziert Fehlingsche Lösung. Die saure Hydrolyse liefert äquimolare Mengen 2-Amino-2-desoxy-D-galactose und D-Glucuronsäure. Mit verd. NaOH (pH 9) wird einheitlich der Lactonring am intaktbleibenden Disaccharid geöffnet und Ia erhalten, welches sich im Aminosäure-Analysator deutlich von I unterscheiden läßt. Durch Acetylierung (Pyridin/Acetanhydrid) wird I in

sein kristallines Hexa-acetat Ib übergeführt. Schmp. 278° $[\alpha]_{\text{D}} + 134^{\circ}$ ($c = 1$; CH_3CN). Ib ist unlöslich in Wasser, wenig in Chloroform und gut löslich in Acetonitril oder Dimethylsulfoxid. Die analytischen Daten entsprechen der Struktur.

D-Glucuronsäure- γ -lacton ist über sein C_1 mit dem C_6 des Aminozuckers verknüpft, denn

- a) Reduktion von I mit NaBH_4 und anschließende Hydrolyse liefert D-Glucose sowie D-Glucuronsäure.
- b) Methylierung ²⁾ von Ib und anschließende Hydrolyse ergibt N-Methyl-3.4-di-O-methyl-2-amino-2-desoxy-D-galactose. Die Identifizierung ³⁾ erfolgte durch den Aminosäureanalysator mittels authentischem Material.

Das Massenspektrum von Ib steht in Übereinstimmung mit der Struktur, wie insbesondere die Fragmentierung zwischen C_5 und C_6 am Aminozucker mit den Massenzahlen 316, 256 und 214 ergibt.

Zu II:

Bei der sauren Hydrolyse von II werden analoge Befunde erhalten. Mit verd. NaOH tritt jedoch rasch (langsamer im Neutralbereich) ebenfalls Hydrolyse unter Bildung der Ausgangskomponenten ein. Ein ähnliches Verhalten zeigt N-[β -D-Glucopyranosyl]-2-amino-2-desoxy-D-glucopyranose ⁴⁾. Vorsichtige Acetylierung von II (Pyridin/Acetanhydrid) führt unter nicht vermeidbarer teilweiser acetolytischer Spaltung zu dem kristallinen Hexa-acetat IIa mit den erwarteten analytischen Daten. Schmp. 206° $[\alpha]_{\text{D}} + 115^{\circ}$ ($c = 1$; CHCl_3). IIa ist in Wasser und Chloroform gut löslich. Das Massenspektrum von IIa schließt eine 1.3-Verknüpfung aus ⁵⁾, die ebenfalls alkalilabil sein würde.

Wir danken dem Landesamt für Forschung des Landes NRW und dem Verband der Chemischen Industrie für die finanzielle Unterstützung dieser Arbeit.

- 1) A.Klemer u. D.Mempel, Z.Naturforschung, 20b, 553 (1965)
- 2) R.Kuhn, H.Trischmann u. I.Löw, Angew. Chem., 67, 32 (1955)
- 3) P.A.J.Gorin, Carbohyd. Res., 18, 281 (1971)
- 4) F.Micheel u. Mitarbeiter, Tetrahedron Letters, 42, 3796 (1965)
- 5) K.Heyns u. D.Müller, Tetrahedron Letters, 48, 6061 (1966)