

Die Hydrolyse von Phosphorsäureestern der Terpenalkohole.

Modellreaktionen zur Biosynthese der Terpene

W. Rittersdorf, Göttingen

GDCh-Ortsverband Göttingen, am 17. Dezember 1964

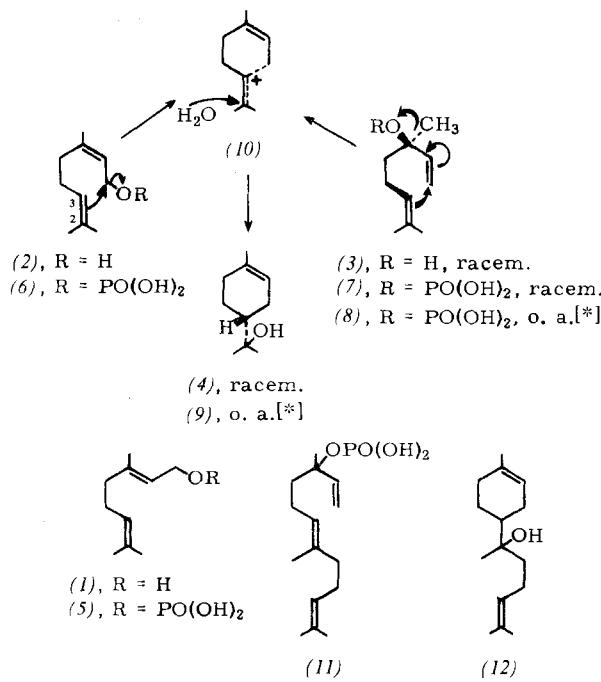
Die Aufklärung der Rolle des Geranylpyrophosphats bei der Biosynthese des Squalens [1] war Anlaß, die Hydrolyse dieses und ähnlicher Phosphate zu studieren, um ein Modell für die Biosynthese der Monoterpene zu erhalten.

Die Ortho- und Pyrophosphorsäuremonoester von Geraniol (1), Nerol (2), Linalool (3) und α -Terpineol (4) (nach [2] dargestellt) wurden mit 1N H_2SO_4 bei Zimmertemperatur hydrolysiert. Die entstandenen Terpene wurden kapillargas-chromatographisch an Polyglykol-Säulen analysiert (siehe Tab. 1). Die aus Terpenylphosphat und -pyrophosphat entstandenen Gemische waren qualitativ und quantitativ sehr ähnlich, was auf den S_N1 -Mechanismus der Hydrolyse hinweist. Bicyclische Terpene wurden nicht gefunden.

Tabelle 1. Zusammensetzung der Gemische nach Hydrolyse der Phosphorsäureester einiger Terpenalkohole.

Phosphat	Kohlenwasserstoff [%]	(3) [%]	(4) [%]	(2) [%]	(1) [%]
Geranyl-	2	75	—	—	20
Neryl-	3	28	60	7	—
Linaloyl-	2	65	15	6	10
Terpinyl-	15	—	80	—	—

Die Hydrolysenergebnisse von Geranyl- (5) und Nerylphosphat (6) bestätigen die konfigurative Stabilität des intermediären Geranyl- und Neryl-Kations. Die Cyclisierung von (6) und Linaloylphosphat (7) zu (4) erfolgt durch nucleophile Verdrängung des Phosphatrestes durch die 2,3-Doppelbindung aus folgenden Gründen: a) Der Vergleich der Hydrolysengeschwindigkeit von (6) und 2,3-Dihydronerylphosphat zeigte eine anchimere Beschleunigung der Reaktion durch die Doppelbindung um ungefähr den Faktor 2. b) $(-)(R)$ -Lina-



[1] F. Lynen, B. W. Agranoff, H. Eggerer, U. Henning u. E. M. Mösllein, Angew. Chem. 71, 657 (1959).

[2] F. Cramer, W. Rittersdorf u. W. Böhm, Liebigs Ann. Chem. 654, 180 (1962).

[*] o. a. ≡ optisch aktiv.

loylphosphat (8) lieferte $(+)-(R)$ -Terpineol (9) in 40-proz. optischer Reinheit in Übereinstimmung mit der Stereochemie von S_N2' -Reaktionen bei Allylverbindungen [3].

Die Wasseranlagerung an das intermedäre cyclische Kation (10) scheint nicht stereospezifisch zu verlaufen, denn vorläufige Versuche deuten darauf hin, daß bei der Hydrolyse von trans-Nerolidylphosphat (11) Bisabolol (12) in beiden diastereomeren Formen entsteht. Die gaschromatographische Trennung der diastereomeren Bisabole gelang nach Überführen in die Trimethylsilyäther.

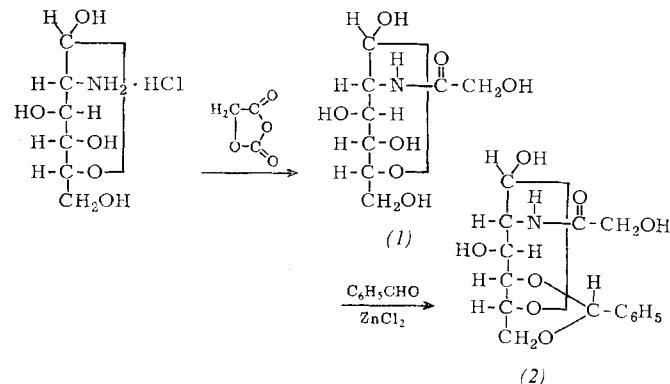
[VB 903]

Synthese der N-Glykolyl-neuraminsäure; Biochemie neuraminsäurehaltiger Glykoproteine

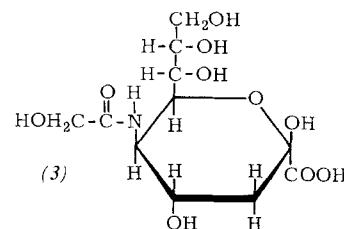
H. Faillard, Köln

GDCh-Ortsverband Mülheim-Ruhr, am 6. Januar 1965

N-Glykolyl-D-glucosamin (1) wurde durch Umsetzung von D-Glucosamin-hydrochlorid mit 1,3-Dioxolan-2,4-dion, hergestellt aus Glykolsäure und Phosgen in Dioxan-Lösung [4], gewonnen (Untersuchungen mit M. Blohm). In Anlehnung an die Methode von Okujama und Sinohara [5] konnte das N-Glykolyl-D-glucosamin mit Benzaldehyd und $ZnCl_2$ in das 4,6-Benzyliden-Derivat (2) übergeführt werden.



Das 4,6-Benzyliden-N-glykolyl-glucosamin (2) läßt sich mit dem Kaliumsalz des Di-tert.butylesters der Enoloxalessigsäure zum tert.Butoxycarbonyl-lacton kondensieren [6]. Aus



diesem konnte durch Abspalten von CO_2 und Isobutylen sowie durch Abhydrieren des Benzylidenrestes das N-Glykolyl-neuraminsäure- γ -lacton erhalten werden, das sich in alkalischer Milie zu N-Glykolyl-neuraminsäure (3) öffnen ließ. Sowohl das 4,6-Benzyliden-N-glykolyl-glucosamin ($[\alpha]_D^{20} = +32,3^\circ$) als auch die N-Glykolyl-neuraminsäure ($[\alpha]_D^{20} = -33,5^\circ$) konnten kristallin erhalten werden.

[3] G. Stork u. W. N. White, J. Amer. chem. Soc. 78, 4609 (1956).

[4] G. W. Jourdan u. S. Roseman, J. biol. Chemistry 237, 2442 (1962).

[5] T. H. Okujama u. H. Sinohara, Tohoku J. exp. Med. 68, 181 (1958).

[6] R. Kuhn u. G. Baschang, Liebigs Ann. Chem. 659, 156 (1962).