

KURT HEYNS, GÜNTHER RÜDIGER und HANS PAULSEN

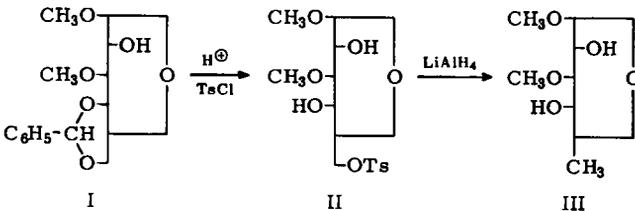
**Notiz zur Synthese von kristallisiertem  
3-O-Methyl-6-desoxy-methyl- $\beta$ -D-galaktopyranosid  
( $\beta$ -Methyldigitalosid)**

Aus dem Chemischen Staatsinstitut, Institut für Organische Chemie,  
Universität Hamburg

(Eingegangen am 28. Februar 1964)

Zur Darstellung des von uns für weitere Untersuchungen benötigten  $\beta$ -Methyldigitalosids (III) haben E. REBER und T. REICHSTEIN<sup>1)</sup> zwei vielstufige Synthesewege beschrieben, die beide zu Produkten nicht befriedigender Reinheit führen. P. DESAI und G. F. SPRINGER<sup>2)</sup> hatten Digitalose aus Digitalisglykosiden isoliert und diese mit Methanol/Salzsäure zu einem Gemisch von  $\alpha$ - und  $\beta$ -Glykosid umgesetzt. Das Gemisch der beiden Anomeren ließ sich an einer Cellulosesäule auftrennen und lieferte als Hauptprodukt  $\alpha$ -Methyl- neben  $\beta$ -Methyldigitalosid, beide erstmals in kristallisierter Form. Nach Angaben von DESAI und SPRINGER<sup>2)</sup> sind die so dargestellten Verbindungen nicht mit den oben beschriebenen Syntheseprodukten identisch.

Wir sind dem Syntheseweg von REBER und REICHSTEIN<sup>1)</sup> bis zur Stufe des 3-O-Methyl-4.6-benzyliden-methyl- $\beta$ -D-galaktopyranosids (I) gefolgt und konnten diese Substanz auf einem abgekürzten Weg direkt in kristallisiertes  $\beta$ -Methyldigitalosid (III) überführen. Durch kontrollierte Hydrolyse ließ sich selektiv die Benzylidengruppe von I zum 3-O-Methyl-methyl-



$\beta$ -D-galaktopyranosid absplalten, das bei tiefen Temperaturen selektiv in das 6-Monosylat II überführbar ist. Die anschließende Reduktion mit  $\text{LiAlH}_4$  in Tetrahydrofuran liefert  $\beta$ -Methyldigitalosid (III), das aus dem Ätherextrakt ohne Schwierigkeiten kristallisiert. Das Produkt ist mit dem von DESAI und SPRINGER<sup>2)</sup> aus natürlicher Digitalose dargestelltem Glykosid identisch; somit ist dieser Methyldeoxyzucker synthetisch gut zugänglich.

Wir danken Herrn Prof. Dr. G. SPRINGER hiermit für die freundliche Überlassung kleiner Kristallproben des  $\alpha$ - und  $\beta$ -Methylzuckers.

<sup>1)</sup> Helv. chim. Acta 29, 343 [1946].

<sup>2)</sup> Abstr. of Papers 141st. Meeting, Amer. chem. Soc. 9 D [1962].

## BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

*3-O-Methyl-6-desoxy-methyl- $\beta$ -D-galaktopyranosid (III)*: 7.2 g I<sup>1)</sup> (Schmp. 209–211°) wurden unter gutem Rühren mit 50 ccm 0.05 *n* HCl bei 65° 45 Min. hydrolysiert. Der Benzaldehyd wurde durch Schütteln mit Äther entfernt, die Lösung durch Schütteln mit Lewatit MN (OH<sup>⊖</sup>-Form) entsäuert und i. Vak. zum Sirup eingeengt. Ausb. 4.8 g (95% d. Th.) *3-O-Methyl-methyl- $\beta$ -D-galaktopyranosid*,  $[\alpha]_D^{20}$ : +27.1° (*c* = 2.6, in Wasser). Der gut über P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> i. Vak. getrocknete Sirup wurde, in 30 ccm absol. Pyridin gelöst, auf –20° abgekühlt und mit 5.0 g *Toluolsulfochlorid* versetzt. Nach 48 Stdn. wurde von –20° auf 0° erwärmt und 2 Stdn. bei dieser Temperatur gehalten. Unter diesen Bedingungen treten praktisch keine höher tosylierten Produkte auf. Nach dem Dünnschichtchromatogramm war neben II nur noch etwas I vorhanden, welches infolge seiner guten Wasserlöslichkeit leicht abgetrennt werden kann. Die Reaktionslösung wurde in die dreifache Menge Wasser gegossen, mit Natriumcarbonat alkalisch gemacht und mit Chloroform mehrfach extrahiert. Die Chloroformschicht wurde mit Wasser gewaschen, getrocknet und i. Vak. zum Sirup eingeengt. 5.3 g (64% d. Th.) *Monotosylat II*.

5.3 g II wurden, gut getrocknet, in 200 ccm Tetrahydrofuran mit 3.0 g LiAlH<sub>4</sub> 7 Stdn. unter Rückfluß erhitzt. Es wurde portionsweise 40 ccm Essigester zur Zerstörung des überschüss. LiAlH<sub>4</sub> eingetroppt, 250 ccm Wasser und 45 g Kaliumnatriumtartrat zugefügt, die Mischung sodann 50 Stdn. mit Äther kontinuierlich extrahiert. Beim Einengen des Äthers kristallisierten als erste Fraktion 650 mg III. Die gesamte wäßr. Lösung wurde zur Trockne gebracht und der Rückstand mehrmals mit 100 ccm Aceton extrahiert. Die eingeengten Extrakte und die Mutterlauge der ersten Fraktion wurden vereinigt und an einer Kieselgelsäule durch Elution mit Benzol/Äthanol (2:1) gereinigt. Die III-haltigen Fraktionen ergaben beim Einengen weitere 350 mg kristallisiertes III. Ausb. 1.1 g (40% d. Th.), Schmp. 98–101°,  $[\alpha]_D^{20}$ : +21.8° (*c* = 2.25, in Wasser).

C<sub>8</sub>H<sub>16</sub>O<sub>5</sub> (192.2) Ber. C 49.99 H 8.39 Gef. C 49.66 H 8.32

Bei der Dünnschichtchromatographie (Kieselgel; Laufmittel Benzol/Äthanol (2:1); Anfärbung: mit Phenylendiamin (2%) in 20-proz. Schwefelsäure 10 Min. bei 110° entwickeln) erhielten wir folgende *R<sub>F</sub>*-Werte: I 0.65; II 0.56; III 0.45; *3-O-Methyl-methyl- $\beta$ -D-galaktopyranosid* 0.14.