

6. Notiz zur optischen Drehung der 2-Desoxy-D-galaktose und ihrer Methylglykoside.

Desoxyzucker, 26. Mitteilung¹⁾

von Ch. Tamm und T. Reichstein.

(10. XI. 51.)

Vor einiger Zeit beschrieben wir²⁾ die Bereitung von krist. 2-Desoxy- α -methyl-D-galaktosid- $\langle 1, 5 \rangle$ (I)³⁾ mit dem Smp. 109—110° und der spez. Drehung $[\alpha]_D^{18} = +71,8^\circ$ (in Methanol). Es wurde vermutet, dass in I und seinen Derivaten α -Methylpyranoside vorlagen, da sowohl I als auch sein Monomethyläther⁴⁾ eine stärker positive Drehung als die entsprechenden freien Zucker 2-Desoxy-D-galaktose (II), bzw. 2-Desoxy-D-galaktose-3-methyläther⁴⁾ aufwiesen. *Overend, Shafizadeh & Stacey*⁵⁾ berichteten kürzlich über die direkte Herstellung von krist. 2-Desoxy- α -methyl-D-galaktosid- $\langle 1, 5 \rangle$ aus 2-Desoxy-D-galaktose (II). Ihr Glykosid schmolz bei 112—113° und zeigte die spez. Drehung $[\alpha]_D^{18} = +169,6^\circ$ (in Methanol⁶⁾). Da dieser Wert sehr stark vom unsrigen abwich, haben wir die Bestimmung an unserem damals bereiteten Präparat von I wiederholt und fanden jetzt dafür in Methanol $[\alpha]_D^{24} = +177,8^\circ \pm 3,5^\circ$; $+176,3^\circ \pm 2,5^\circ$. Dieser Drehungswert steht in erträglicher Übereinstimmung mit demjenigen von *Overend et al.*⁷⁾ Nach Smp. und Drehung dürften somit die beiden Substanzen identisch sein. Der von uns ursprünglich mitgeteilte falsche Drehungswert ist dementsprechend zu korrigieren.

Für die Bereitung des Gemisches der 2-Desoxy-methylgalaktoside hatten wir auch 2-Desoxy-D-galaktose (II) und, nach unserer Kenntnis

¹⁾ 25. Mitteilung: *H. Hauenstein & T. Reichstein*, *Helv.* **33**, 446 (1950).

²⁾ *Ch. Tamm & T. Reichstein*, *Helv.* **31**, 1630 (1948).

³⁾ Krist. I wurde aus 2-Desoxy-4,6-benzal- α -methyl-D-galaktosid- $\langle 1, 5 \rangle$ durch Abspaltung der Benzalgruppe mit Wasserstoff und *Raney-Ni* unter Druck gewonnen. Dieses Resultat, das dem normalen Verlaufe dieser in der Zuckerreihe längst bekannten Reaktion entspricht, zeigt, dass die von *Foster et al.*⁶⁾ in einer soeben erschienenen Arbeit gemachte Behauptung „Using *Raney-nickel catalyst Tamm and Reichstein succeeded in saturating the benzyldene substituent by shaking 2-desoxy-4,6-benzyldene- α -methyl-D-galactopyranoside in hydrogen under pressure...; they did not observe any cleavage of the benzyldene residue under the conditions used“ nicht richtig ist. Die entsprechende Hexahydrobenzalverbindung wurde nur als Nebenprodukt in geringer Menge erhalten.*

⁴⁾ $[\alpha]_D^{18} = +112,2^\circ \pm 2^\circ$ ($c = 2,086$ in Methanol), bzw. $[\alpha]_D^{17} = +69,1^\circ \pm 3^\circ$ ($c = 0,514$ in Wasser, Endwert) (*Tamm & Reichstein*, loc. cit.).

⁵⁾ *W. G. Overend, F. Shafizadeh & M. Stacey*, *Soc.* **1950**, 671.

⁶⁾ In Wasser wurde $[\alpha]_D^{20} = +155^\circ$ ($c = 1,0$) gefunden (*A. B. Foster, W. G. Overend & M. Stacey*, *Soc.* **1951**, 974).

⁷⁾ Loc. cit.

⁸⁾ *A. B. Foster, W. G. Overend & M. Stacey*, *Soc.* **1951**, 980.

erstmal, direkt das Glykal D-Galaktal-⟨1, 5⟩ (III) mit methanolischer Salzsäure behandelt¹⁾. Da die Angaben der Literatur über Smp. und Drehung von II²⁾ und III³⁾ merklich voneinander abweichen⁴⁾, insbesondere was die Mutarotation von II betrifft, haben wir die Drehungen an unsern Original-Präparaten wiederholt und ergänzt. Wir fanden jetzt für diese alten Präparate für D-Galaktal-⟨1, 5⟩ (III) die spez. Drehung $[\alpha]_D^{24} = -14,1^\circ$ (in Methanol) und für die 2-Desoxy-D-galaktose (II) in Wasser eine schwache Mutarotation: $[\alpha]_D^{24} = +49,5^\circ$ (nach 4 Min.) $\rightarrow +58,3^\circ$ (Endwert nach 29 Min.). Eine Anomalie wurde dabei nicht beobachtet (siehe *Isbell & Pigman*). 2-Desoxyzucker zeigen in feuchtem Pyridin eine wesentlich langsamer verlaufende und deshalb genauer messbare Mutarotation⁵⁾. II zeigte in Pyridin $[\alpha]_D^{25} = +4,6^\circ$ (nach 7 Min.; bzw. nach 4 Min., wenn vom Moment der vollständigen Lösung der Kristalle an gerechnet) $\rightarrow +56,5^\circ$ (Endwert nach 18 Std.). II dürfte demnach in unserem Präparat in der Hauptsache als β -2-Desoxy-D-galaktose vorgelegen haben. Zur Kontrolle wurden II und III mit 2,4-proz. methanolischer Salzsäure bei 24° behandelt (Bedingungen, unter welchen vornehmlich die pyranoiden 2-Desoxy-methylgalaktoside gebildet werden) und

¹⁾ Bekannt ist, dass Glykale mit Alkoholen in Gegenwart von Perbenzoesäure in Glykoside übergehen; siehe *M. Bergmann & H. Schotte*, B. **54**, 440, 1564 (1924).

²⁾ *M. S. Isbell & W. W. Pigman*, J. Res. Nat. Bur. Stand. **22**, 397 (1939), fanden für β -2-Desoxy-D-galaktose den Smp. 120—121°; $[\alpha]_D^{20} = +41^\circ$ (Anfangswert) $\rightarrow +60,5^\circ$ (Endwert nach 30 Min.; c = 4,0 in Wasser). Die Mutarotation verlief am Anfang sehr unregelmässig, was der Bildung von verschiedenen Ringstrukturen zugeschrieben wurde. — *Tamm & Reichstein*, loc. cit.: Smp. 105—106° (krist. aus Äthanol-Aceton) $[\alpha]_D^{18} = +60,7^\circ \pm 2^\circ$ (Endwert, keine Mutarotation beobachtet; c = 2,699 in Wasser). — *Overend et al.*, loc. cit.: Smp. 110° (krist. aus Methanol). In Methanol: $[\alpha]_D^{22} = +3,44^\circ$ (nach 1,5 Min.) $\rightarrow +32,2^\circ$ (Endwert nach 5,5 Min.; c = 0,58). In Wasser: $[\alpha]_D^{17} = +33,6^\circ$ (nach 2 Min.) $\rightarrow +37^\circ$ (nach 4,5 Min.) $\rightarrow +54,5^\circ$ (nach 30 Min.) $\rightarrow +57^\circ$ (Endwert nach 46 Min.; c = 1,19). — *A. B. Foster, W. G. Overend & M. Stacey*, Soc. **1951**, 974: Smp. 120—121° (krist. aus Methanol). In Methanol: $[\alpha]_D^{20} = +8^\circ$ (Anfangswert) $\rightarrow +38^\circ \pm 2^\circ$ (Endwert nach 70 Min.; c = 2,0). In Wasser: $[\alpha]_D^{20} = +24^\circ$ (Anfangswert) $\rightarrow +56^\circ \pm 2^\circ$ (Endwert nach 2 Std.; c = 2,0).

³⁾ *P. A. Levene & R. S. Tipson*, J. Biol. Chem. **93**, 631 (1931): Smp. 100° (krist. aus Äthylacetat). Keine Drehung angegeben. — *T. Komada*, Bull. Jap. Chem. **7**, 211 (1932); **19**, 204 (1937): Smp. 100°. Keine Drehung angegeben. — *C. Montigel*, Diss. ETH. Zürich 1940: Smp. 108—112° (krist. aus Äthylacetat). Keine Drehung angegeben. — *Tamm & Reichstein*, loc. cit.: Smp. 90—92° (krist. aus Äthylacetat). Keine Drehung angegeben. — *Overend et al.*, loc. cit.: Smp. 104° (krist. aus Äthylacetat); $[\alpha]_D^{18} = +5^\circ$ (c = 1,2 in Methanol). — *A. B. Foster et al.*, loc. cit.: Smp. nicht angegeben. $[\alpha]_D^{20} = -29^\circ$ (c = 2,0 in Methanol).

⁴⁾ Die verschiedenen für II gefundenen Werte für Smp. und Anfangsdrehung können natürlich davon herrühren, dass Präparate mit verschiedenem Gehalt an α - bzw. β -Form vorlagen. Der Endwert der Drehung in Wasser stimmt innerhalb der Fehlergrenze gut überein.

⁵⁾ *M. Bergmann, H. Schotte & W. Lechinsky*, B. **55**, 158 (1922); *F. Micheel*, B. **63**, 347 (1930).

die Drehungsänderung verfolgt. II zeigte zu Beginn $[\alpha]_D^{24} = +10,8^0$ (nach 4,5 Min.) und erreichte nach 33 Min. den Endwert $[\alpha]_D^{24} = +108,5^0$. Etwa gleich schnell wurde die Einstellung des Isomerisierungsgleichgewichts von III erreicht: $[\alpha]_D^{24} = +116,3^0$ (nach 3 Min.) $\rightarrow +104,6^0$ (Endwert nach 35 Min.). Bemerkenswert ist die starke Rechtsdrehung nach 3 Min. Die Endwerte stehen in guter Übereinstimmung mit denjenigen, die für die Isomerisierung des reinen 2-Desoxy- α -methyl- und 2-Desoxy- β -methyl-D-galaktosid- $\langle 1,5 \rangle$ gefunden wurden¹⁾, während der Endwert des Isomerisierungsgleichgewichts für die entsprechenden Furanoside $[\alpha]_D^{17} = -68^0$ war.

Da die britischen Autoren für I nicht nur die α -Konfiguration sicherstellten, sondern auch die pyranoide Ringstruktur in verschiedener Weise eindeutig festlegten, ist auch die Formulierung aller weiterer von uns damals bereiteten Abkömmlinge von I als Derivate des 2-Desoxy- α -methyl-D-galaktopyranosids entsprechend der damaligen Formulierung endgültig bewiesen.

Experimenteller Teil.

Alle Smp. sind auf dem Kofler-Block bestimmt und korrigiert, Fehlergrenze $\pm 1^0$. Der Apparat wurde frisch mit Testsubstanzen geeicht. Zur Drehung wurden die Substanzproben 2–3 Std. im Hochvakuum bei 50^0 über P_2O_5 getrocknet.

2-Desoxy- α -methyl-D-galaktosid- $\langle 1,5 \rangle$ (I). (Smp. jetzt 113–114⁰).

Drehung:

5,85 mg zu 1,00 cm³; $l = 1$ dm; $\alpha_D^{24} = +1,04^0 \pm 0,02^0$; $[\alpha]_D^{24} = +177,8^0 \pm 3,5^0$

8,45 mg zu 1,00 cm³; $l = 1$ dm; $\alpha_D^{24} = +1,49^0 \pm 0,02^0$; $[\alpha]_D^{24} = +176,3^0 \pm 2,5^0$

2-Desoxy-D-galaktose (II). (Smp. jetzt 110–112⁰).

Drehung in Wasser: 13,75 mg zu 1,00 cm³; $l = 1$ dm.

Zeit (Min.)	4	7	9	14	29	104	
$[\alpha]_D^{24}$	+49,5 ⁰	+53,3 ⁰	+57,4 ⁰	+57,8 ⁰	+58,3 ⁰	+58,3 ⁰	Fehlergrenze $\pm 1,5^0$

Drehung in Pyridin: 8,25 mg zu 1,00 cm³; $l = 1$ dm.

Zeit (Min.)	7	13	29	60	18 Std.	
$[\alpha]_D^{25}$	+4,6 ⁰	+4,3 ⁰	+4,3 ⁰	+8,5 ⁰	+56,5 ⁰	Fehlergrenze $\pm 2^0$

Drehung in 2,4-proz. methanolischer Salzsäure: 6,45 mg zu 1,00 cm³; $l = 1$ dm.

Zeit (Min.)	4,5	5	6	7,5	9	22	33	
$[\alpha]_D^{24}$	+10,8 ⁰	+26,3 ⁰	+37,2 ⁰	+55,7 ⁰	+62,0 ⁰	+102,2 ⁰	+108,5 ⁰	
		51	78						
		+110,0 ⁰	+107,0 ⁰						Fehlergrenze $\pm 3^0$

¹⁾ Overend et al., loc. cit.: α -Isomeres $[\alpha]_D^{20} = +170^0 \rightarrow +102^0$ (Endwert nach 124 Min.); β -Isomeres $[\alpha]_D^{20} = \pm 0^0 \rightarrow +98^0$ (Endwert nach 110 Min.). — Vgl. auch A. B. Foster, W. C. Overend & M. Stacey, Soc. 1951, 974, die für ihre 2-Desoxy-D-galaktose in 3-proz. methanolischer HCl den Endwert $[\alpha]_D^{20} = +114^0$ fanden, was erst nach Abschluss unserer Messungen zu unserer Kenntnis kam.

D-Galaktal-⟨1,5⟩ (III). (Smp. jetzt 103—106°).

Drehung in Methanol: 9,05 mg zu 1,00 cm³; *l* = 1 dm; $\alpha_D^{24} = -0,130 \pm 0,02^\circ$.

Drehung in 2,4-proz. methanolischer Salzsäure: 16,15 mg zu 1,00 cm³; *l* = 1 dm.

Zeit (Min.)	3	5	7	14	22	35
$[\alpha]_D^{24}$	+116,3°	+113,3°	+112,7°	+108,4°	+105,8	+104,6°
	50					
	+104,0°					Fehlergrenze $\pm 1,5^\circ$

Der eine von uns (*Ch. T.*) dankt Herrn Dr. *O. Wintersteiner* vom *Squibb Institute for Medical Research*, New Brunswick, N. J., für die Erlaubnis zur Benutzung seines Polarimeters.

Summary.

The wrong value formerly given for the specific optical rotation of 2-deoxy- α -methyl-D-galactoside-⟨1,5⟩ has been redetermined and corrected. Supplementary measurements of the rotations of some related compounds are reported.

Department of Biochemistry
Columbia University, College of Physicians & Surgeons
und Organisch-chemische Anstalt der Universität Basel.

7. Die Glykoside der Samen von *Strophanthus nicholsonii* Holmes. Nachtrag. Glykoside und Aglykone, 86. Mitteilung¹⁾

von **T. Reichstein**.

(12. XI. 51.)

Vor einiger Zeit wurde über die Glykoside der Samen von *Strophanthus nicholsonii* Holmes berichtet²⁾. Es war damals nicht möglich, einen näheren Beweis dafür anzugeben, dass das untersuchte Material wirklich von der genannten Art abstammt, und es wurde in Aussicht gestellt, einen solchen nachzuliefern. Dies kann jetzt geschehen.

Herr *Usher*³⁾, der die früher untersuchten Samen geliefert hatte, sandte uns Ende 1950 ein weiteres Quantum frischer Samen sowie Herbarmaterial (Zweige mit Blättern

¹⁾ 85. Mitteilung: *P. R. O. Bally, K. Mohr & T. Reichstein*, *Helv.* **35**, 45 (1952).

²⁾ *J. v. Euw & T. Reichstein*, *Helv.* **31**, 883 (1948).

³⁾ Herrn *R. B. Usher*, Blantyre, Nyasaland, sei auch hier für dieses Material und seine nützlichen Angaben bestens gedankt. Ferner danke ich den Herren des dortigen Forestry Department für ein besonders schön gepresstes Herbarmuster (*Topham* 1803) von *S. nicholsonii* mit Blüten und Muster von 3 weiteren *Strophanthus*-Arten.