

Johannes Christian Jochims, Annemarie Seeliger und Gisela Taigel

## Über die Reaktion der Monosaccharide mit Rhodanwasserstoffsäure

Aus dem Max-Planck-Institut für medizinische Forschung, Institut für Chemie, Heidelberg  
(Eingegangen am 17. September 1966)

D-Glucose, D-Galaktose, D-Fructose sowie D-Ribose, L-Arabinose, D-Xylose und D-Lyxose werden mit HSCN in saurer Lösung zu den Verbindungen **1** bis **6**, **8** und **9** umgesetzt, D-Mannose zu **10**. Die Strukturen dieser Substanzen und ihrer Acetylierungsprodukte ergeben sich aus den NMR-Spektren. Hexahydro-*cis*-furo[2.3-*d*]oxazol-thione-(2) entstehen nur dann, wenn höchstens ein Substituent *endo*-ständig ist. Aus den Kopplungskonstanten wird auf die Gestalt der kondensierten Ringsysteme geschlossen.

Glucose setzt sich in salzsaurer Lösung mit Rhodanwasserstoffsäure unter Austritt von Wasser zum Oxazolidinthion-(2) **1** um.

Diese Reaktion<sup>1,2)</sup> haben Zemplén, Gerecs und Illés<sup>3)</sup> auf D-Fructose und Bromund und Herbst<sup>4)</sup> auf D-Galaktose, L-Arabinose und D-Xylose ausgedehnt. Die Natur der einzelnen Reaktionsprodukte ist nicht exakt geklärt worden.

Beim Perjodatabbau von „I“<sup>3)</sup> konnte Formaldehyd nachgewiesen werden<sup>5,6)</sup>. „I“ bildet leicht ein Orthoformiat<sup>5)</sup>, mit Phenylhydrazin Glucosazon<sup>2)</sup>. Dies und die IR- und UV-Spektren<sup>6)</sup> sprechen für den Oxazolidinthion-(2)-Ring. Umstritten ist die Stellung des Stickstoffs. Bromund und Herbst<sup>4)</sup> konnten nach saurer Hydrolyse von „I“ kein Glucosamin isolieren, glaubten den Aminozucker jedoch kolorimetrisch (nach Elson-Morgan) nachgewiesen zu haben. Edward und Martlew<sup>7)</sup> fanden nach der Hydrolyse papierchromatographisch 1-Amino-glucose und Diglucosylamin, jedoch keine 2-Amino-glucose. Danach gab man die Vorstellung von Zemplén<sup>2)</sup>, wonach der Stickstoff am C-2 der Zuckerkette sitzen soll, zugunsten der Formel **1** auf. Ein neuer Versuch<sup>8)</sup>, **1** zu synthetisieren, führte nicht zum Ziel. Für die aus verschiedenen Zuckern mit HSCN entstehenden Produkte nimmt man zu **1** analoge Strukturen an<sup>6)</sup>.

Wir haben nach der Methode von Bromund und Herbst<sup>4)</sup> die Hexosen D-Glucose, D-Mannose, D-Galaktose und D-Fructose und die vier Pentosen D-Ribose, L-Arabinose, D-Xylose und D-Lyxose mit KSCN in konzentrierter wäßrig-salzsaurer Lösung umgesetzt und die Struktur der erhaltenen Substanzen und deren Acetylierungspro-

1) Kali-Chemie AG Berlin, Dtsch. Reichs. Pat. 590 580, C. 1934 I, 2160.

2) G. Zemplén, A. Gerecs und M. Rados, Ber. dtsch. chem. Ges. **69**, 748 (1936).

3) G. Zemplén, A. Gerecs und E. Illés, Ber. dtsch. chem. Ges. **71**, 590 (1938).

4) W. Bromund und R. M. Herbst, J. org. Chemistry **10**, 267 (1945).

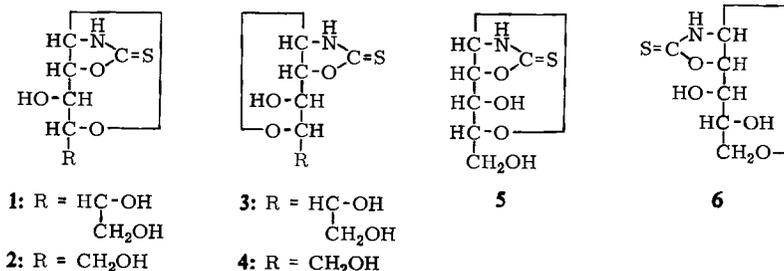
5) J. C. P. Schwarz, J. chem. Soc. [London] **1954**, 2644.

6) A. Wickström und J. K. Wold, Acta chem. scand. **13**, 1129 (1959).

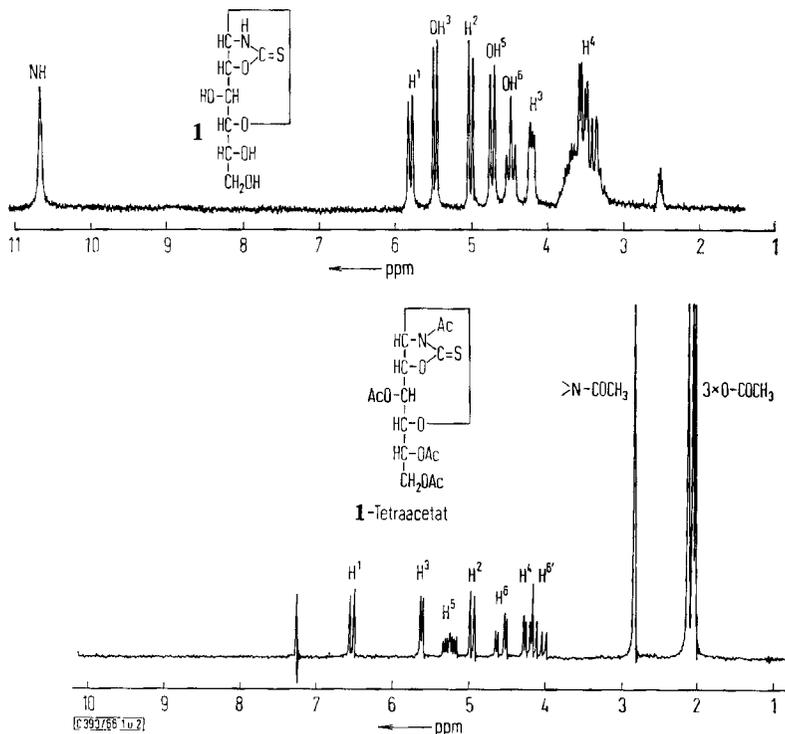
7) J. T. Edward und E. F. Martlew, Chem. and Ind. **1952**, 1034.

8) P. R. Steyermark, J. org. Chemistry **27**, 1058 (1962).

dukte mit der Protonenresonanz bei 100 MHz unter Verwendung der Spinentkoppelungstechnik und von Lösungsmittelleffekten aufgeklärt. Aus Glucose, Xylose, Galaktose, Arabinose und Ribose bilden sich die 5-substituierten 2-Thioxo-6-hydroxyhexahydro-*cis*-furo[2.3-*d*]oxazole **1** bis **5**. Aus D-Lyxose entsteht dagegen die Pyranose **6**.



Als Beispiel zeigt Abbild. 1 das NMR-Spektrum von **1** und Abbild. 2 das des Tetraacetylprodukts von **1**.



Abbild. 1 und 2. NMR-Spektren von D-Gluco-oxazolidinthion-(2) **1** in Hexadeuterodimethylsulfoxid und dem Tetraacetylderivat von **1** in  $\text{CDCl}_3$

Die mit NH, OH<sup>3</sup>, OH<sup>5</sup> und OH<sup>6</sup> bezeichneten Banden verschwinden bei Zusatz von  $\text{D}_2\text{O}$ . Aus der Multiplizität der austauschbaren Signale folgt, daß OH<sup>6</sup> ein

primäres, OH<sup>3</sup> und OH<sup>5</sup> sekundäre Hydroxylprotonen sein müssen. **1** und **3** bilden Tetraacetyl-, **2**, **4**, **5** und **6** Triacetylderivate, wobei eine Acetylgruppe bei auffällig tiefem Feld um 2.8 ppm erscheint. Die vier Pentosen bilden außerdem Diacetylprodukte, denen die Acetylbande bei 2.8 ppm fehlt. Dafür findet sich ein mit D<sub>2</sub>O austauschbares breites Signal bei Feldern tiefer als 7 ppm. Das IR-Spektrum dieser Substanzen zeigt im Gegensatz zu den Triacetylderivaten eine NH-Bande. Danach ordnen wir das austauschbare Signal bei <7 ppm einer NH-Gruppe und die Acetylbande der peracetylierten Verbindungen bei 2.8 ppm einer *N*-Acetylgruppe zu.

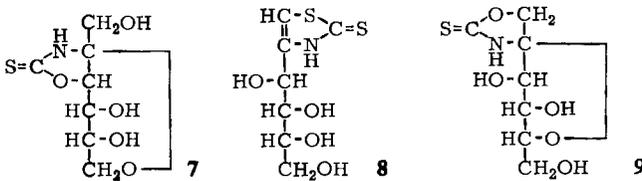
Die Sequenz der Protonen an der Zuckerkette wird durch sukzessive Spinentkopplung eindeutig festgelegt. Im Falle **1** ist allerdings die Kopplung H<sup>2</sup>, H<sup>3</sup> Null. Die Zuordnung der Banden zu H<sup>1</sup> und H<sup>2</sup> könnte also auch umgekehrt sein, jedoch erscheint in den anderen Fällen, wie auch sonst bekannt, das anomere Proton bei tieferem Feld als das Epimere. H<sup>1</sup> und H<sup>2</sup> koppeln mit keinem OH-Signal, jedoch verschärft sich das H<sup>1</sup>-Dublett bei Spinentkopplung von NH. Bei allen anderen Substanzen konnte die gleiche Verschärfung des H<sup>1</sup>-Signals bei Einstrahlen der NH-Frequenz beobachtet werden, im Falle der Ribose **5** und Lyxose **6** ließ sich die NH-H<sup>1</sup>-Kopplung mit 1.2 Hz sogar auflösen. Damit ist bewiesen, daß die NH-Gruppe nicht am C-2, sondern am C-1 der Zuckerkette sitzt.

Bei D<sub>2</sub>O-Austausch fällt das Signal H<sup>3</sup> zum scharfen Dublett mit kleiner Kopplungskonstante zusammen. In den Fällen mit  $J_{H^2, H^3} > 0$  erhält man Quartetts. Aus der Spinentkopplung von H<sup>3</sup> folgt die Zuordnung OH<sup>3</sup>. Strahlt man bei 3.50 ppm ein, so fällt H<sup>3</sup> zum scharfen Dublett mit großer Kopplungskonstante zusammen. Gleichzeitig bleiben alle OH-Signale unverändert. H<sup>4</sup> erscheint also bei 3.50 ppm und C-4 trägt keine OH-Gruppe. Also muß das letzte austauschbare Proton OH<sup>5</sup> am C-5 der Zuckerkette sitzen und **1** ist eine Furanose. Bei den Pentosederivaten ließ sich die Frage Furanose oder Pyranose noch einfacher entscheiden, da Ribo-, Arabo- und Xylo-oxazolidinthion-(2) je ein primäres (Triplet) und ein sekundäres (Dublett) OH-Signal zeigen. Überraschend ist der Befund, daß das Lyxo-oxazolidinthion-(2) zwei sekundäre OH-Gruppen hat und somit, wie auch die Spinentkopplung beweist, die Pyranose-Struktur **6** besitzt.

Auch die Verbrennungsanalysen und IR-Spektren<sup>6)</sup> (NH-, aber keine C=N-Bande) stimmen mit den Strukturen **1** bis **6** überein. In einigen Fällen bereitete die Aufnahme der NMR-Spektren der nicht acetylierten Zucker in Hexadeuterodimethylsulfoxid Schwierigkeiten, da die OH-Banden als nicht aufgelöste breite Buckel erschienen. In allen Fällen können diese Buckel jedoch durch Verdünnen aufs doppelte Volumen mit Hexadeuterobenzol in scharfe Multipletts verwandelt werden. In den meisten Fällen mußten zur eindeutigen Zuordnung übereinanderliegende Signale mehrerer Protonen durch Zusatz von perdeutერიertem Aceton oder Benzol auseinandergezogen werden.

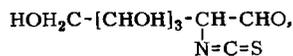
Aus Fructose erhielten *Zemplén* und Mitarbb.<sup>3)</sup> zwei Substanzen vom Schmp. 218 und 189°, die keine kristallisierten Acetylderivate gaben und laut Analyse aus 1 Mol. Fructose + 1 Mol. HSCN bzw. 1 Mol. Fructose + 1 Mol. HSCN - 1 Mol. H<sub>2</sub>O entstanden sein sollen. *Wickström* und *Wold*<sup>6)</sup> hatten Schwierigkeit, wenigstens eine der *Zemplénschen* Substanzen rein zu erhalten. Die Verbindung vom Schmp. 189°

soll nach Perjodatabbau und Bromoxydation mit nachfolgender saurer Hydrolyse die Struktur 7 haben.



Wir haben die Umsetzung von Fructose mit HSCN dünnstschichtchromatographisch verfolgt. Die Reaktion war bereits nach 3 Tagen und nicht erst nach 6 Wochen<sup>3)</sup> beendet. Die Fructose war quantitativ verschwunden. Es hatten sich jedoch mindestens 7 Substanzen gebildet, von denen wir die beiden Hauptsubstanzen in geringer Ausbeute isolieren konnten, nämlich eine Verbindung vom Schmp. 216° (Zers.) der Struktur 8 und eine Verbindung vom Schmp. 196° (Zers.), die sich als 9 erwies.

Beide Verbindungen geben wohlkristallisierte Acetylderivate, 8 ein Tetra-*O*-acetat vom Schmp. 171°. 8 enthält 4 Sauerstoff- und 2 Schwefelatome. Im NMR-Spektrum der Tetraacetylverbindung fehlt ein Proton der ursprünglichen Zuckerkette. Ein Vinylproton erscheint in CDCl<sub>3</sub> als Singulett bei 6.62 ppm, ein mit D<sub>2</sub>O austauschbares breites Signal bei 11.87 ppm wird als NH gedeutet. Dieses Signal ist nicht mit dem Proton bei 6.62 ppm gekoppelt. Ferner konnte die vollständige Sequenz CH—CH—CH—CH<sub>2</sub> gesichert werden. Die nicht acetylierte Verbindung zeigt vier OH-Resonanzen und ein NH-Signal. Schließlich konnte das Tetraacetat von 8 auf unabhängigem Wege aus dem pentaacetylierten Umsetzungsprodukt von Glucosamin mit CS<sub>2</sub> durch Abspaltung von 1 Mol. Essigsäure synthetisiert werden<sup>9)</sup>. 8 könnte man sich entstanden denken durch eine Amadori-artige Umlagerung des Kondensationsproduktes von Fructose mit HSCN zu

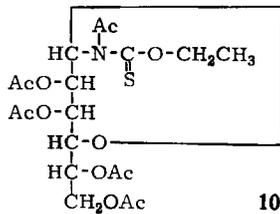


Anlagerung von H<sub>2</sub>S, welches als Nebenprodukt aus HSCN mit Salzsäure entsteht, intramolekularen Ringschluß und Wasserabspaltung.

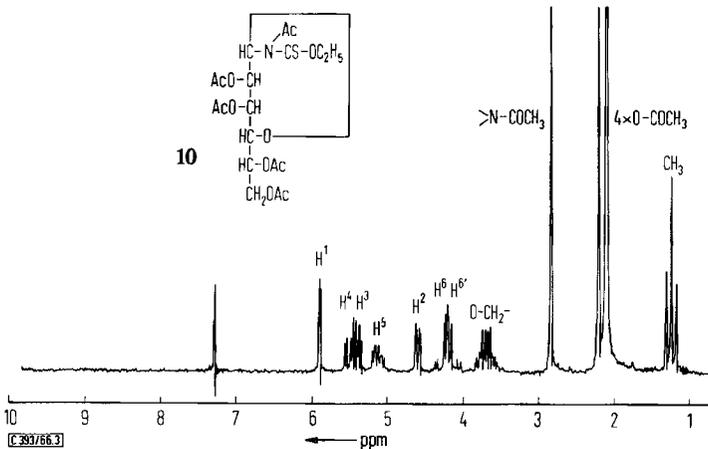
9 bildet eine *N*-Acetyl-tri-*O*-acetyl-Verbindung vom Schmp. 102°. Die Protonen der ursprünglichen Zuckerkette sind unverändert vorhanden, es gibt Signale für eine primäre, zwei sekundäre OH- und eine NH-Gruppe. Die Methylengruppe, an der die primäre OH-Gruppe sitzt, koppelt mit einem weiteren Proton, eine zweite Methylengruppe gibt dagegen ein reines AB-Spektrum. Bei der „Verbindung 7“ von Wickström und Wold<sup>6)</sup> sollte es gerade umgekehrt sein. Das NH-Proton koppelt mit keinem Proton. Ungeklärt bleibt die Frage, ob 9  $\alpha$ - oder  $\beta$ -Konfiguration hat.

Aus dem Reaktionsprodukt von Mannose mit HSCN konnten wir keine kristallisierte Verbindung isolieren. Das sirupöse Reaktionsprodukt zeigt im IR eine starke Bande bei 2050/cm, die für eine —N=C=S-Gruppe spricht und bei den anderen Zuckern nicht beobachtet wurde. Nach Erwärmen mit Äthanol und anschließender Acetylierung wurde eine Pentaacetylverbindung der Struktur 10 erhalten.

<sup>9)</sup> J. C. Jochims, Angew. Chem. 78, 980 (1966).



Das NMR-Spektrum (Abbild. 3) zeigt das charakteristische Bild für  $\text{CH}_3\text{CH}_2$ , eine *N*-Acetyl-, 4 *O*-Acetyl-Gruppen und die Sequenz der Protonen an der Zuckerkette.  $J_{\text{H}^3, \text{H}^4} = 2.6 \text{ Hz}$  und  $J_{\text{H}^4, \text{H}^5} = 8.2 \text{ Hz}$  stehen im Einklang mit dem Fünfring. Diese Kopplungskonstanten sollten nämlich bei Manno-pyranosen wie bei Gluco-pyranosen entweder *beide* etwa 8 Hz betragen (C1-Form) oder aber *beide* klein sein (1C-Form). Die kleine Kopplungskonstante  $J_{\text{H}^1, \text{H}^2} = 1.3 \text{ Hz}$  zeigt das Vorliegen der  $\alpha$ -Form.



Abbild. 3. NMR-Spektrum des Pentaacetats **10** in  $\text{CDCl}_3$

Die Reaktion der Mannose mit  $\text{HSCN}$  unter den bisher angewandten Bedingungen verläuft also nicht einheitlich. Sie läßt sich jedoch unter der Annahme verstehen, daß der Oxazolidin- und der Tetrahydrofuran-Ring in **1–5** satteldachartig *cis*-verknüpft sind (*trans*-Verknüpfung dürfte zu sehr starken Spannungen führen) und *endo*-Substituenten außer Protonen destabilisierend wirken (**11**).

In Tab. 1 sind diese *endo*-ständigen Gruppen für alle möglichen 2-Thioxo-hexahydro-furo-oxazole der Hexosen und Pentosen zusammengestellt.

Tab. 1. *endo*-ständige Gruppen in Hexahydro-furo-oxazolen entsprechend **1–5**

2-Thioxo-hexahydro-*cis*-furo-  
[2.3-*d*]oxazol, gebildet aus

*endo*-ständig

Glucose, Idose, Xylose

—

Allose, Talose, Ribose

—OH an C-3

Altrose, Galaktose, Arabinose

—CHOH— $\text{CH}_2\text{OH}$  bzw. — $\text{CH}_2\text{OH}$

Mannose, Gulose, Lyxose

—OH an C-3 und —CHOH— $\text{CH}_2\text{OH}$  bzw. — $\text{CH}_2\text{OH}$

Die stabilsten Oxazolidinthione sollten Glucose, Idose und Xylose bilden. Dies kann für Glucose und Xylose bestätigt werden.

Die sterisch ungünstigsten Oxazolidinthione sollten Mannose, Gulose und Lyxose bilden, da beide möglichen Reste *endo*-ständig stehen. Tatsächlich konnte weder von Mannose noch von Lyxose ein „normales“ Oxazolidinthion-(2) isoliert werden. Das Lyxose-oxazolidinthion-(2) ist pyranoid (6). Ein analoges Mannopyrano-oxazolidinthion-(2) hätte eine dem Oxazolidin-Ring sehr nahe kommende CH<sub>2</sub>OH-Gruppe. Ein solches Produkt bildet sich daher nicht, sondern statt dessen **10** mit Furanose-Ring, aber nicht cyclisierter Isothiocyanat-Gruppe. Alle anderen Zucker haben eine *endo*-Gruppe, die in den untersuchten Fällen nicht hinreicht, die Ausbildung des bicyclischen 5-Ringsystems zu verhindern. 1,2-*O*-Isopropyliden-galaktose<sup>10)</sup> ist wie alle anderen Acetale der Galaktose pyranoid. Eine 1,2-*O*-Isopropyliden-galaktofuranose hätte außer der -CHOH-CH<sub>2</sub>OH-Gruppe eine weitere *endo*-ständige Methylgruppe des Isopropylidenringes. Es ist also verständlich, daß sich hier, ähnlich wie bei **6**, nicht der Furanose-, sondern der Pyranosering bildet.

Im Fructosederivat **9** sind die beiden Fünfringe spiroartig verknüpft.  $\alpha$ - und  $\beta$ -Form sollten sich energetisch nicht sehr unterscheiden. Das von Wickström und Wold<sup>6)</sup> postulierte Fructose-oxazolidinthion **7** hätte eine sterisch sehr ungünstig über dem pyranoiden Ring gelegene CH<sub>2</sub>OH-Gruppe.

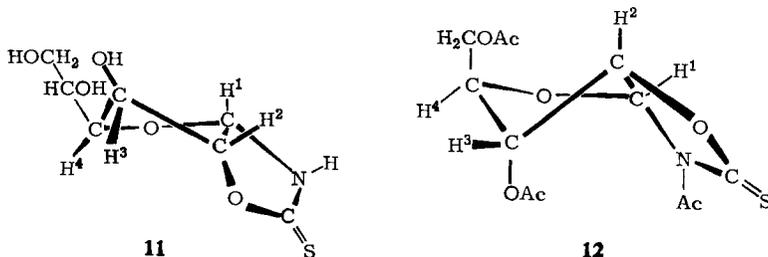
Die beobachteten Kopplungskonstanten aller untersuchten Verbindungen sind in Tab. 2 zusammengestellt.

Wenn die Gleichung

$$J = 9.26 \cos^2 \varphi - 0.28 \quad \text{für } 0 \leq \varphi \leq 90^\circ$$

$$J = 10.35 \cos^2 \varphi - 0.28 \quad \text{für } 90 \leq \varphi \leq 180^\circ$$

wenigstens größenordnungsmäßig die Abhängigkeit der Kopplungskonstanten vom Diederwinkel  $\varphi$  vicinaler Protonen wiedergibt<sup>11)</sup>, können die beiden Fünfringe in **1** bis **6** nicht eben gebaut sein. Im Furanose-Ring liegt C-2 unter und C-3 über der durch O, C-1 und C-4 gegebenen Ebene (11).



Im Oxazolidinring liegt der Sauerstoff unterhalb, der Stickstoff oberhalb der Ebene durch C-1, C-2 und C=S. Der Diederwinkel zwischen H<sup>1</sup> und H<sup>2</sup> beträgt 30–50°. Alle beobachteten Kopplungskonstanten sind mit dieser Ringstruktur im Einklang.

<sup>10)</sup> A. N. De Belder, *Advances Carbohydrate Chem.* **20**, 257 (1965).

<sup>11)</sup> z. B. L. D. Hall, L. Hough, K. A. McLaughlan und K. Pachler, *Chem. and Ind.* **1962**, 1465.

Tab. 2. Kopplungskonstanten der untersuchten Verbindungen

Verbindung*)	$J_{\text{HbHj}}; i, j =$				$J_{\text{X}_i\text{H}^i}; \text{X}_i, i =$											
	1,1'	1,2	2,3	3,4	4,5	4,5'	5,5'	5,6	5,6'	6,6'	OH <sup>3,3</sup>	OH <sup>4,4</sup>	OH <sup>5,5</sup>	OH <sup>6,6</sup>	NH <sup>1,1</sup>	
<b>1</b>																
N.3.5.6-Tetraacetyl(-b)	—	5.2	0	2.3	—	—	—	—	—	—	—	4.9	—	5.9	5.9	<1
<b>2</b>																
a)	—	5.1	0	2.9	9.2	—	—	~2.8	~5.7	12.3	—	—	—	—	—	—
N.3.5-Triacetyl(-b)	—	5.6	0	1.6	—	—	—	—	—	—	—	5.0	—	5.1	—	<1
<b>5</b>																
a)	—	5.4	0	2.2	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
3.5-Diacetyl(-b)	—	5.1	5.1	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
N.3.5-Triacetyl(-b)	—	5.1	5.1	8.2	—	13.4	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
<b>3</b>																
a)	—	5.5	0	~0.8	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
N.3.5.6-Tetraacetyl(-b)	—	5.9	1.6	~4.4	~4.4	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	<1
<b>4</b>																
a)	—	5.6	0	1.8	~5.9	~5.9	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
3.5-Diacetyl(-b)	—	5.7	0	~1.5	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	<1
<b>6</b>																
a)	—	5.2	0	~1.5	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	<1
3.4-Diacetyl(-b)	—	5.8	2.9	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
N.3.4-Triacetyl(-b)	—	6.2	~2.6	~7.3	~4.8	~1.5	14.0	—	—	—	—	—	—	—	—	1.2
<b>8</b>																
a)	—	5.8	2.7	7.3	~4.5	~2.4	13.6	—	—	—	—	—	—	—	—	—
3.4.5.6-Tetraacetyl(-b)	—	—	—	~1	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
<b>9</b>																
a)	—	—	—	3.4	8.3	—	—	~2.9	~4.4	12.6	—	—	—	—	—	—
N.3.4.6-Tetraacetyl(-b)	—	10.1	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
<b>10</b>																
b)	—	10.0	—	7.1	7.1	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
	—	1.3	4.3	2.6	8.2	—	—	~4.9	~2.9	12.5	—	—	—	—	—	—

55\*

\*) Die Bezifferung entspricht der in den Ausgangshexosen bzw. -pentosen.

a) in  $\text{D}_2\text{O}-\text{S}-\text{CD}_3$ , b) in  $\text{CDCl}_3$ .

Eine Ausnahme macht lediglich Triacetyl-D-ribo-oxazolidinthion-(2), welches ganz andere Kopplungskonstanten als das Diacetylderivat, aus dem es gewonnen wurde, und der freie Zucker hat. Im Triacetyl-ribo-oxazolidinthion-(2) muß C-2 über und C-3 unter der durch O, C-1 und C-4 gegebenen Ebene liegen (12).

Die Gestalt der Pyranose 6 ergibt sich nicht eindeutig aus den Kopplungskonstanten.

Tab. 3. Schmelzpunkte und spezif. Drehungen der dargestellten Verbindungen

Verbindung	Schmp.	$[\alpha]_D^{20}$ ( $c = 1$ in Dimethylformamid)	$[\alpha]_{578}^{20}$
D-Gluco-oxazolidinthion-(2) <b>1</b>	173° (Zers.)	+96°	+100°
N.3.5.6-Tetraacetyl-Derivat	120°	+134°	+139°
D-Xylo-oxazolidinthion-(2) <b>2</b>	129–130° (Zers.)	+59°	+61°
N.3.5-Triacetyl-Derivat	185–187°	+98°	+101°
D-Ribo-oxazolidinthion-(2) <b>5</b>	167–168° (Zers.)	+188°	+195°
3.5-Diacetyl-Derivat	172–173°	+240°	+250°
N.3.5-Triacetyl-Derivat	Sirup	+78°	+80°
D-Galacto-oxazolidinthion-(2) <b>3</b>	169–170° (Zers.)	+33°	+34°
N.3.5.6-Tetraacetyl-Derivat	Sirup	+66°	+68°
L-Arabo-oxazolidinthion-(2) <b>4</b>	132–133° (Zers.)	+102°	+104°
3.5-Diacetyl-Derivat	167–168°	+94°	+98°
D-Lyxo-oxazolidinthion-(2) <b>6</b>	178° (Zers.)	–225°	–235°
3.4-Diacetyl-Derivat	208–209°	–240°	–250°
N.3.4-Triacetyl-Derivat	112–113°	–222°	–241°
4-[D-arabo-1.2.3.4-Tetrahydroxybutyl]- $\Delta^4$ -thiazolinthion-(2) ( <b>8</b> )	216° (Zers.)	–75°	–79°
3.4.5.6-Tetraacetyl-Derivat	171°	–37°	–39°
D-Fructo-oxazolidinthion-(2) <b>9</b>	196° (Zers.)	–80°	–84°
N.3.4.6-Tetraacetyl-Derivat	101–102°	–39°	–41°
1-Äthoxythiocarbonylamino-N.2.3.5.6-pentaacetyl-1-desoxy- $\alpha$ -D-mannofuranose ( <b>10</b> )	140–141°	+9°	+9°

In Tab. 3 sind Schmelzpunkte und opt. Drehungen der dargestellten Verbindungen zusammengestellt.

Herrn Prof. Dr. R. Kuhn danken wir herzlich für die Förderung dieser Arbeit.

## Beschreibung der Versuche

Die Protonenresonanzspektren wurden mit einem HA-100-Gerät der Firma Varian aufgenommen, die nicht acetylierten Zucker in Hexadeuterodimethylsulfoxid mit wechselnden Zusätzen von Hexadeuterobenzol und Hexadeuteroaceton. Als innere Standards dienten Tetramethylsilan oder Aceton. Die acetylierten Zucker wurden in Deuteriochloroform mit wechselnden Zusätzen von Hexadeuterobenzol aufgenommen. Für die Spinentkopplungsexperimente im „frequency sweep“ benutzten wir zwei Meßsender der Firma Wandel und Goldermann, Reutlingen.

*D-Gluco-oxazolidinthion*-(2) **1** und sein Tetraacetylderivat wurden nach l. c.<sup>2)</sup> dargestellt.

*Umsetzung von D-Fructose mit HSCN*: 64 g *D-Fructose* wurden nach der Vorschrift von Zemplén<sup>3)</sup> für „Fructose-Rhodanverbindung I“ umgesetzt. Wir erhielten allerdings das gleiche Ergebnis auch nach der Vorschrift für „Fructose-Rhodanverbindung II“. Das Dünnschichtchromatogramm (Kieselgel G, CHCl<sub>3</sub>/CH<sub>3</sub>OH 4 : 1) der Ansätze ändert sich nach dem dritten Reaktionstag nicht mehr. Im Laufe der ersten Woche fällt neben KCl die Substanz **8** in feinen Nadeln aus. Das Rohprodukt wird mit wenig Eiswasser gewaschen, um KCl zu entfernen. Es hinterbleiben 1 bis 2 g, die zweimal aus Wasser umkristallisiert werden. Das resultierende **8** ist chromatographisch nahezu einheitlich.

$C_7H_{11}NO_4S_2$  (237.2) Ber. C 35.45 H 4.68 N 5.91 S 26.99  
Gef. C 35.73 H 4.57 N 5.66 S 26.99

*Tetraacetat von 8*: 1.0 g **8** wird in 10 ccm *Pyridin* und 5 ccm *Acetanhydrid* 12 Stdn. bei 20° belassen. Man gibt in 50 ccm eiskalte 2*n* HCl, filtriert, wäscht den Rückstand mit wenig Äther/Methanol und erhält 0.6 g, die aus 6 ccm Methanol umkristallisiert werden.

$C_{15}H_{19}NO_8S_2$  (405.3) Ber. C 44.45 H 4.73 N 3.46 S 15.79  
Gef. C 44.10 H 4.76 N 3.23 S 15.47

Die Substanz ist identisch mit einer auf unabhängigem Wege aus Glucosamin synthetisierten Verbindung<sup>9)</sup>.

Aus den Mutterlaugen von **8** kristallisieren im Laufe von 8 Wochen weitere 21 g, die nach dem Dünnschichtchromatogramm mindestens 7 Komponenten enthalten, aber keine Fructose, und nach zweimaliger Umkristallisation aus Wasser nahezu reines **9** darstellen.

$C_7H_{11}NO_5S$  (221.2) Ber. C 38.00 H 5.01 N 6.33 S 14.49  
Gef. C 38.08 H 5.12 N 6.04 S 14.30

*Tetraacetat von 9*: 6.5 g rohes **9** werden in 70 ccm *Pyridin* und 40 ccm *Acetanhydrid* 12 Stdn. bei 20° acetyliert. Es wird in 300 ccm eiskalte 2*n* HCl gegossen, das Wasser dekantiert und das zurückbleibende Öl mit wenig Methanol zerrieben. Es kristallisieren 6.1 g, die aus 10 ccm 80-proz. Methanol umkristallisiert werden.

$C_{15}H_{19}NO_9S$  (389.3) Ber. C 46.27 H 4.92 N 3.60 S 8.22  
Gef. C 46.90 H 5.00 N 3.47 S 8.62

*Umsetzung von D-Mannose mit HSCN*: *D-Mannose* wird, wie für *D-Glucose* beschrieben<sup>2)</sup>, umgesetzt. Nach 6 Wochen wird filtriert und i. Vak. zum Sirup eingeeengt. Dieser zeigt im IR (direkt auf die NaCl-Platten gestrichen) eine starke Bande bei 2050/cm. Der Sirup wird mehrfach in warmem absol. Äthanol aufgenommen und die Lösung jedesmal i. Vak. abgedampft. Schließlich wird in *Pyridin* mit *Acetanhydrid* acetyliert. Nach üblicher Aufarbeitung erhält man einen Sirup, der aus wenig Äthanol bei 0° kristallisiert: 4% der Verbindung **10**, die aus Methanol, anschließend aus Benzol umkristallisiert wird.

$C_{19}H_{27}NO_{11}S$  (477.4) Ber. C 47.80 H 5.70 N 2.93 S 6.71  
Gef. C 47.74 H 5.63 N 2.84 S 6.70

*D-Galacto-oxazolidinthion-(2)* **3** wurde nach *Bromund* und *Herbst*<sup>4)</sup> dargestellt. Acetylierung in Pyridin/*Acetanhydrid* gibt ein nahezu einheitliches sirupöses *Tetraacetat*.

$C_{15}H_{19}NO_9S$  (389.3) Ber. C 46.27 H 4.92 N 3.60 S 8.22  
Gef. C 45.50 H 4.78 N 3.28 S 7.56

*D-Ribo-* (**5**), *L-Arabo-* (**4**), *D-Xylo-* (**2**) und *D-Lyxo-oxazolidinthion-(2)* **6** wurden nach *Bromund* und *Herbst*<sup>4)</sup> in Ausbeuten von 80, 50, 80 und 80% dargestellt und aus Äthanol umkristallisiert.

*D-Ribo-oxazolidinthion-(2)* **5**:

$C_6H_9NO_4S$  (221.2) Ber. C 37.68 H 4.74 N 7.33 S 16.77  
Gef. C 37.22 H 4.73 N 7.12 S 16.35

*D-Lyxo-oxazolidinthion-(2)* **6**:

$C_6H_9NO_4S$  (221.2) Ber. C 37.68 H 4.74 N 7.33 S 16.77  
Gef. C 37.39 H 4.42 N 7.25 S 16.58

Acetylierung mit Pyridin/*Acetanhydrid* bei 20° ergibt in allen Fällen ein Gemisch des Diacetyl- und Triacetylproduktes. Im Falle der Ribose und Arabinose trennten wir dieses über eine Kieselgelsäule mit Benzol/Methanol (95 : 5). Die schneller wandernde Substanz ist das Triacetylderivat.

*Triacetyl-D-ribo-oxazolidinthion-(2)* (**5-Triacetat**): Sirup.

$C_{12}H_{15}NO_7S$  (317.3) Ber. C 45.43 H 4.77 N 4.42 S 10.09  
Gef. C 44.50 H 4.87 N 4.38 S 10.68

*Diacetyl-D-ribo-oxazolidinthion-(2)* (**5-Diacetat**): Aus Methanol.

$C_{10}H_{13}NO_6S$  (275.2) Ber. C 43.63 H 4.76 N 5.09 S 11.63  
Gef. C 43.44 H 4.89 N 5.03 S 11.03

*Triacetyl-L-arabo-oxazolidinthion-(2)* (**4-Triacetat**): Sirup, nicht weiter untersucht.

*Diacetyl-L-arabo-oxazolidinthion-(2)* (**4-Diacetat**): Aus Methanol.

$C_{10}H_{13}NO_6S$  (275.2) Ber. C 43.63 H 4.76 N 5.09 S 11.63  
Gef. C 43.86 H 4.76 N 4.81 S 11.71

*Triacetyl-D-xylo-oxazolidinthion-(2)* (**2-Triacetat**): Dieses fällt direkt kristallin aus, wenn man den Acetylierungsansatz in Eiswasser gießt. Zweimal aus Essigester.

$C_{12}H_{15}NO_7S$  (317.3) Ber. C 45.43 H 4.77 N 4.42 S 10.09  
Gef. C 45.62 H 4.72 N 4.20 S 10.08

*Triacetyl-D-lyxo-oxazolidinthion-(2)* (**6-Triacetat**): Gibt man den Acetylierungsansatz in Eiswasser, dekantiert und zerreibt den Rückstand mit wenig Äthanol, so kristallisiert das Triacetylderivat, welches aus Äthanol umkristallisiert wird.

$C_{12}H_{15}NO_7S$  (317.3) Ber. C 45.43 H 4.77 N 4.42 S 10.09  
Gef. C 45.68 H 4.38 N 4.35 S 10.69

*Diacetyl-D-lyxo-oxazolidinthion-(2)* (**6-Diacetat**): Die vom Triacetylprodukt dekantierte wäßr. Schicht wird mit  $CHCl_3$  extrahiert, der Extrakt getrocknet und i. Vak. abgedampft. Es kristallisiert das *Diacetyl-D-lyxo-oxazolidinthion-(2)*, welches aus Methanol umkristallisiert wird.

$C_{10}H_{13}NO_6S$  (275.2) Ber. C 43.63 H 4.76 N 5.09 S 11.63  
Gef. C 43.97 H 4.85 N 4.66 S 11.96