

71. Über die Struktur von Imidazolin- und Imidazolidin-Derivaten aus 2-Amino-2-desoxy-hexosen

von H. Fritz, Ch. J. Morel¹⁾ und O. Wacker

Wissenschaftliche Laboratorien der J. R. GEIGY AG, Basel

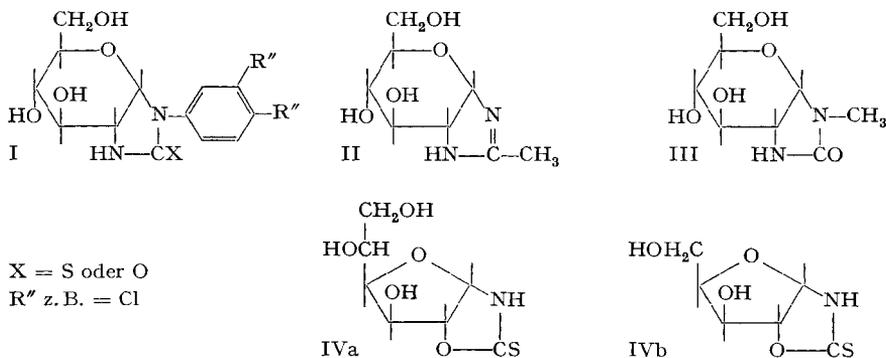
(17. I. 68)

Summary. In earlier publications [1] [2] [3] [4] a pyranoid structure has been proposed for the sugar moiety of imidazoline and imidazolidine derivatives from D-glucosamine. But by NMR.-spectra and periodate oxidation the sugar moiety of these compounds and of similar derivatives from other 2-amino-2-deoxy-sugars is now shown to be of furanoid structure.

Vor einigen Jahren hat einer von uns [1] in einer Arbeit über die Synthese von Harnstoff- und Imidazolidin-Derivaten des D-Glucosamins den Hexoseteil der Imidazolidine I übereinstimmend mit Angaben anderer Autoren [2] [3] als Pyranose formuliert. Einerseits sprach für diese Aussage die Überlegung, dass ein aus einem Fünf- mit einem Sechsring kondensiertes System gegenüber dem aus zwei Fünfringen energetisch bevorzugt ist (geringere Ringspannung); andererseits schienen die damals vorliegenden IR.-Spektren mit dieser Formulierung gut vereinbar zu sein. So wurde inzwischen auch von KRUEGER & RUDY [4] für ähnliche Verbindungen pyranoider Struktur angegeben.

In neuerer Zeit beschrieben FISCHER & LEWIS [5] die Darstellung des Imidazolins II, und HERR, JAHNKE & ARGOUDELIS [6] erhielten bei Arbeiten zur Synthese von Streptozotocin eine Verbindung, der sie die Struktur III des 2-Oxo-3-methyl-4,5-(*cis*-1,2-D-glucopyrano)-imidazolidins zuschreiben.

In einer kürzlich erschienenen Arbeit von JOCHIMS, SEELIGER & TAIGEL [7] über die Reaktion von Monosacchariden mit Rhodanwasserstoffsäure ergaben sich nun die Strukturen der erhaltenen Produkte aus Protonenresonanzuntersuchungen bei 100 MHz unter Verwendung von Spinentkopplungstechnik und Lösungsmittelleffek-



¹⁾ Anforderungen von Separata an diesen Autor erbeten.

ten z.B. für die Derivate aus D-Glucose und D-Xylose als IVa bzw. IVb, d.h. der Kohlehydratteil erwies sich als Furanose und nicht als Pyranose.

Die Ergebnisse dieser Arbeit veranlassten uns, die Struktur der in [1] beschriebenen und einiger ähnlicher Verbindungen zu überprüfen. Dabei haben wir gefunden, dass die damals beschriebenen Verbindungen keine Pyranosen sind, sondern dass auch sie furanoide Struktur besitzen (V–VIII).

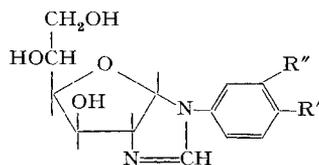
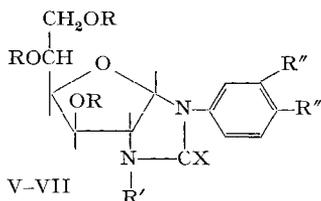
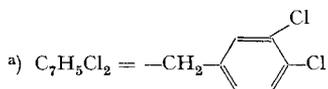


Tabelle 1. Untersuchte Imidazolidin-Derivate V–VII

Verbindung	Va	Vb	Vc	VIa	VIb	VIIa	VIIb	VIIc
X	S	S	S	S	S	O	O	O
R	H	Ac	H	H	Ac	H	Ac	H
R'	H	Ac	H	C ₇ H ₅ Cl ₂ ^{a)}	C ₇ H ₅ Cl ₂ ^{a)}	H	Ac	H
R''	Cl	Cl	H	Cl	Cl	Cl	Cl	CH ₃



Die Untersuchungen sollen am Beispiel der Verbindung Va und ihres Tetraacetats Vb erläutert werden.

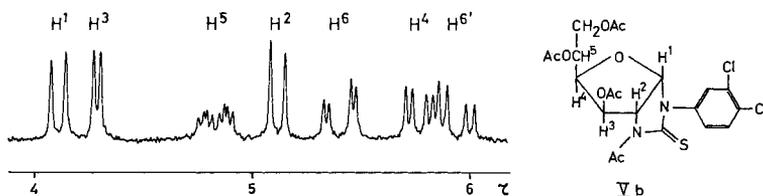


Fig. 1. NM.-RSpektrum (100 MHz) der Verbindung Vb

Fig. 1 zeigt den Bereich von ca. $\tau = 4$ bis $\tau = 6$ im 100 MHz-Protonenspektrum von Vb (in CDCl₃), in dem die Signale für die Zuckerprotonen auftreten. Die in Fig. 1 gegebene Zuordnung folgt eindeutig aus den chemischen Verschiebungen und Kopplungskonstanten der Signale. Auffällig ist das Fehlen einer Kopplung zwischen

H^2 und H^3 , wie sie auch von JOCHIMS *et al.* [7] für das Tetraacetylderivat von IVa beobachtet wurde. Ferner ist der relativ hohe τ -Wert (5,77) für H^4 schon ein Indiz für Struktur Vb, da er für das Fehlen einer O-Acetylgruppe an C-4 spricht.

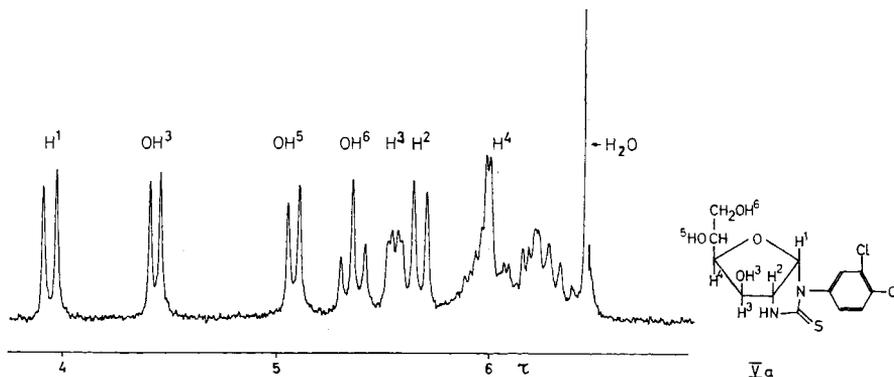


Fig. 2. NMR.-Spektrum (100 MHz) der Verbindung Va

Den Bereich von $\tau = 4$ bis ca. 6,5 im 100 MHz-Spektrum von Va [in einem Gemisch von $(CD_3)_2SO$ und C_6D_6 (1:1)] zeigt Fig. 2. Hier sind die Signale für H^1 , H^2 und H^3 sofort zuzuordnen, dagegen bilden die Signale für H^4 bis H^6 ein kompliziertes Multiplett von ca. 5,8 bis 6,5 τ . Neben diesen Signalen treten zwei Dublette bei $\tau = 4,42$ und $\tau = 5,08$ für sekundäre OH-Gruppen und ein Triplet bei $\tau = 5,36$ für eine primäre OH-Gruppe auf. Bei Zusatz von D_2O verschwinden diese Signale und das Signal H^3 fällt zu einem Dublett ($J \cong 2,5$ Hz) zusammen. Die gegebene Zuordnung der OH-Signale folgt aus Doppelresonanzexperimenten. Einstrahlung bei $\tau = 5,55$ (H^3) ergibt ein Singulett für das Signal bei $\tau = 4,42$, das somit dem OH^3 entspricht. Gleichzeitig ergibt sich für das bei $\tau = 6,02$ als Doppeldublett erscheinende Signal Verschärfung zu einem Dublett ($J \cong 8$ Hz). Dieses Signal entspricht somit H^4 . Einstrahlung bei $\tau = 6,02$ bewirkt die erwartete Verschärfung des H^3 -Multipletts zu einem Dublett ($J = 4,9$ Hz), jedoch keine Entkopplung des OH-Signals bei $\tau = 5,08$. (Dieses Signal kollabiert zu einem breiten Singulett, wenn bei $\tau = 5,9$ eingestrahlt wird.)

Aus diesen Ergebnissen folgt eindeutig, dass C-4 keine OH-Gruppe trägt. Die untersuchte Verbindung Va hat somit Furanosestruktur.

Analog durchgeführte Untersuchungen der Verbindungen Vc–VIII ergaben die gleichen Resultate (s. Verbindungen der Tabelle 1, bzw. VIIIa und VIIIb)²⁾.

Auch für die Derivate aus D-Galactosamin und D-Mannosamin können die Furanosestrukturen IXa bzw. Xa aus den NMR.-Spektren abgeleitet werden. Hier ergaben sich zwar für die Verbindungen IXa und Xa wegen der Kompliziertheit der Spektren keine so eindeutigen Befunde wie bei den D-Glucosaminderivaten, jedoch

²⁾ Nach Fertigstellung dieser Arbeit konnten wir noch die von KRUEGER & RUDY [4] als 2-Thiono-3-äthyl-4,5-(*cis*-1,2-D-glucopyrano)-imidazolidin beschriebene Verbindung in gleicher Weise wie Va untersuchen. Wie zu erwarten, hat auch diese Verbindung Furanosestruktur. – Wir danken Herrn Dr. V. D. VARSANYI für die Überlassung der Substanz.

folgt Furanosestruktur aus den Kopplungskonstanten der Ringprotonen (s. Tabelle 2) und den hohen τ -Werten der Protonen H⁴ der Tetraacetylverbindungen IXb [$\tau(\text{H}^4) = 5,9$] und Xb [$\tau(\text{H}^4) = 5,76$].

Die beobachteten Kopplungskonstanten der Verbindungen V–X sind in Tabelle 2 zusammengestellt.

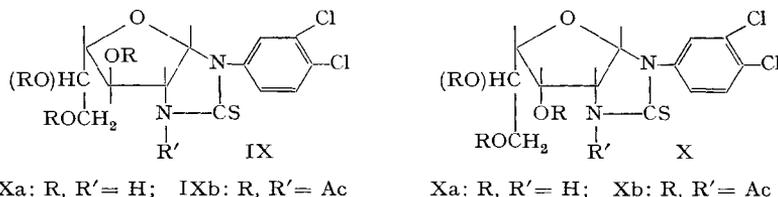


Tabelle 2. Kopplungskonstanten (in Hz) der Verbindungen V–X

Verbindung	$J_{\text{H}^i, \text{H}^j}; i, j =$							$J_{\text{X}, \text{H}^i}; \text{X}, i =$		
	1, 2	2, 3	3, 4	4, 5	5, 6	5, 6'	6, 6'	OH ³ , 3	OH ⁵ , 5	OH ⁶ , 6
Va ^a)	6,5	0	~2,5	~8	–	–	–	4,9	5,2	5,6
Vb ^b)	6,7	0	3,2	9,5	2,5	4,0	12,2	–	–	–
VIa ^a)	6,7	0	~2,5	~8	–	–	–	5,0	5,5	5,5
VIb ^b)	6,7	0	3,2	~9,0	2,5	4,5	12,0	–	–	–
VIIa ^a)	6,2	0	~2,5	~9,0	–	–	–	4,5	5,2	5,5
VIIb ^b)	6,7	0	3,2	9,5	2,5	4,5	12,5	–	–	–
VIIIa ^a)	6,0	0	~2,5	–	–	–	–	4,2	5,5	5,5
VIIIb ^b)	6,0	0	~2,5	–	–	–	–	4,0	5,5	5,5
IXb ^b)	7,4	1,2	~2,5	~4,0	–	–	–	–	–	–
Xb ^b)	7,4	5,5	3,4	9,5	2,7	5,0	12,2	–	–	–

^a) In $(\text{CD}_3)_2\text{SO}/\text{C}_6\text{D}_6$ 1:1 ^b) In CDCl_3

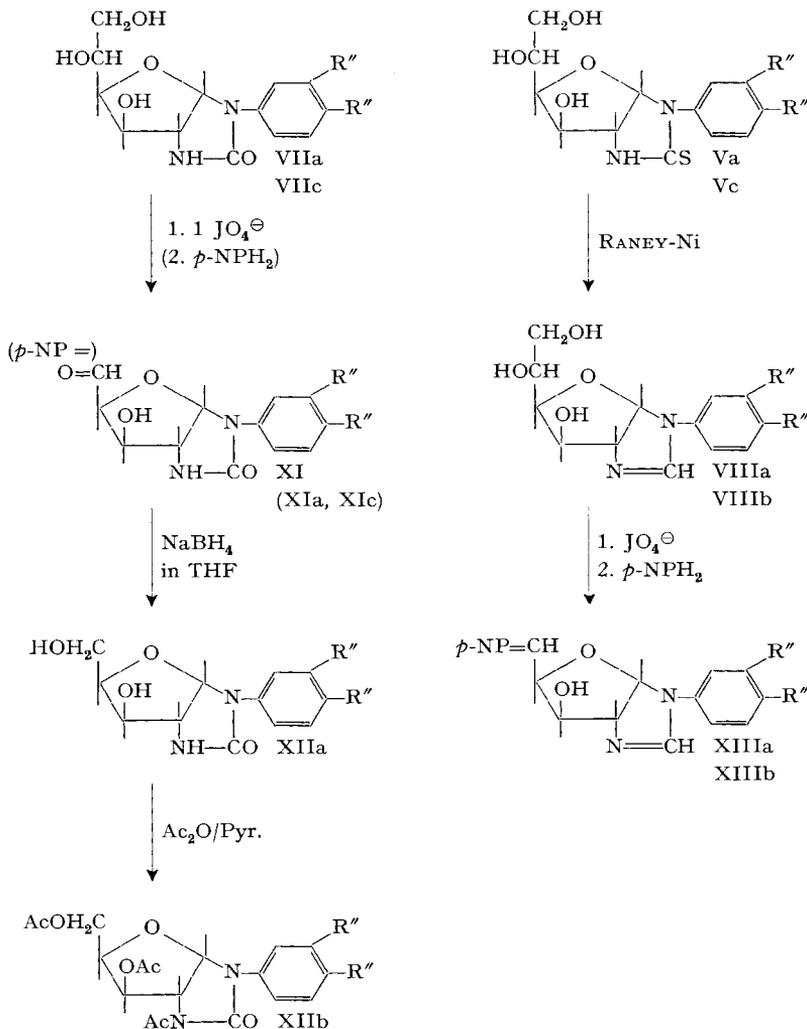
Ein weiterer Beweis für die Struktur von V, VII und VIII wurde durch Perjodsäureoxydation [8] und Abbau zum entsprechenden Pentosederivat erbracht (s. Formelschema).

Die nach der Oxydation mit Natriumperjodat (1 Mol-Äqu. Perjodat, verd. Methanol, 1 Std. Rühren bei Raumtemperatur unter Lichtausschluss) erhaltenen Aldofuranosen liegen als ein Gemisch von Acetal, Halbacetal und Hydrat vor und konnten nicht kristallisiert werden. Sie wurden in Form ihrer *p*-Nitrophenylhydrazone (XIa, XIc, XIIIa, XIIIb) identifiziert. Die Reduktion des Oxydationsproduktes XI von 2-Oxo-3-(3, 4-dichlorphenyl)-4, 5-(*cis*-1, 2-D-glucofuran)-imidazolidin (VIIa) mit Natriumborhydrid in Tetrahydrofuran ergab in 81-proz. Ausbeute das entsprechende Xylosederivat XIIa, welches noch durch Überführung mit Essigsäureanhydrid in Pyridin in sein Tri-O-acetat XIIb charakterisiert wurde. Es erwies sich als wichtig bei der Reduktion Tetrahydrofuran als Lösungsmittel zu verwenden, da in äthanolischer Lösung das *p*-Chloratom des aromatischen Ringes teilweise abgespalten wird.

Die *p*-Nitrophenylhydrazone XIa, XIc, XIIIa, XIIIb wurden in ca. 80-proz. Ausbeute erhalten. Ihre Strukturen folgen aus den NMR.-Spektren, in denen alle

Signale eindeutig zugeordnet werden können und die Zuordnung durch Doppelresonanz bestätigt ist.

Für die Pentose XIIa folgt Furanosestruktur unmittelbar aus dem Auftreten eines Dubletts ($\tau = 4,83$, $J = 4,9$ Hz) für eine sekundäre OH-Gruppe und eines Triplets ($\tau = 5,47$, $J = 5,5$ Hz) für eine primäre OH-Gruppe.



VIIa, XI, (XIa), XIIa, XIIb: $R'' = \text{Cl}$
 VIIc, XI, (XIc): $R'' = \text{CH}_3$
 $p\text{-NPH}_2 = p\text{-Nitrophenylhydrazin}$

Va, VIIIa, XIIIa: $R'' = \text{Cl}$
 Vc, VIIIb, XIIIb: $R'' = \text{H}$
 THF = Tetrahydrofuran

Die beobachteten Kopplungskonstanten der Abbauprodukte sind in Tabelle 3 angegeben.

Tabelle 3. *Kopplungskonstanten (in Hz) der Verbindungen XI–XIII*

Verbindung	$J_{H^i, H^j}; i, j =$						$J_{X, H^i}; X, i =$	
	1, 2	2, 3	3, 4	4, 5	4, 5'	5, 5'	OH ³ , 3	OH ⁵ , 5
XIa ^{a)}	6,0	0	2,5	6,5	–	–	4,0	–
XIc ^{a)}	6,0	0	2,5	6,5	–	–	5,0	–
XIIa ^{a)}	6,2	0	~ 3,0	–	–	–	4,5	5,5
XIIb ^{b)}	6,7	0	3,0	5,0	6,0	12,0	–	–
XIIIa ^{a)}	6,0	0	2,8	7,0	–	–	4,8	–
XIIIb ^{a)}	6,0	0	2,8	7,0	–	–	4,8	–

a) In (CD₃)₂SO b) In C₆D₆

Mit diesen Untersuchungen ist nach unserer Auffassung die Furanosestruktur der fraglichen Derivate eindeutig bewiesen.

Die Mikroanalysen verdanken wir unserem Mikroanalytischen Laboratorium, Leitung: Herr Dr. H. WAGNER. Für geschickte technische Mitarbeit danken wir den Herren R. JOERGER und K. BISCHOFBERGER.

Experimentelles. – Die Smp. wurden im offenen Röhrchen im Apparat nach TOTTOLI bestimmt und sind korrigiert. Die NMR-Spektren wurden auf einem VARIAN-HA-100-Spektrographen bei 100 MHz mit Tetramethylsilan als internem Standard aufgenommen. Doppelresonanzexperimente wurden im «frequency sweep» durchgeführt. Zur Analyse wurden die Proben 15 Std. im Hochvakuum bei 80–160° über P₂O₅ getrocknet.

1-(3,4-Dichlorbenzyl)-2-thiono-3-(3,4-dichlorphenyl)-4,5-(cis-1,2-D-glucofurano)-imidazolidin (VIa). Zu einer kalten Lösung von 22,5 g N-(3,4-Dichlorbenzyl)- α -D-glucosamin-hydrochlorid [9] in 60 ml 1N Natronlauge wurde eine Lösung von 12,3 g 3,4-Dichlorphenylisothiocyanat in 350 ml Äthanol gegeben. Nach 1/2 Std. Kochen unter Rückfluss wurde mit 220 ml 20-proz. Essigsäure versetzt und nochmals 1 Std. gekocht. Nach Entfärben der heissen Lösung mit Aktivkohle wurde i. V. zur Trockne eingedampft und der Rückstand aus 50-proz. Äthanol kristallisiert: 18,8 g (60%) Kristalle vom Smp. 207–209°. $[\alpha]_D^{25} = +79,4^\circ$ ($c = 1,01$; in Dimethylformamid (DMF)).

C ₂₀ H ₁₈ Cl ₄ N ₂ O ₄ S	Ber. C 45,82	H 3,46	Cl 27,05	N 5,34	S 6,12%
(524,25)	Gef. „ 45,77	„ 3,48	„ 27,19	„ 5,34	„ 6,22%

1-(3,4-Dichlorbenzyl)-2-thiono-3-(3,4-dichlorphenyl)-4,5-(3,5,6-tri-O-acetyl-cis-1,2-D-glucofurano)-imidazolidin (VIb). Eine Lösung von 2,62 g VIa in 32 ml abs. Pyridin wurde mit 16 ml Essigsäureanhydrid 4 Std. bei Zimmertemperatur gerührt, dann auf Eis gegossen und das schmierig ausfallende Produkt mit Chloroform extrahiert. Die mit Wasser gewaschene Chloroformphase wurde mit Magnesiumsulfat getrocknet und i. V. eingedampft. Aus Äther kristallisierten 3,0 g (92%) Nadeln vom Smp. 135–136°. $[\alpha]_D^{25} = +101,9^\circ$ ($c = 1,03$; in DMF).

C ₂₆ H ₂₄ Cl ₄ N ₂ O ₇ S	Ber. C 48,01	H 3,72	N 4,31	S 4,93	CH ₃ CO 19,85%
(650,4)	Gef. „ 48,24	„ 3,80	„ 4,37	„ 5,07	„ 19,38%

3-(3,4-Dichlorphenyl)-4,5-(cis-1,2-D-glucofurano)- Δ^1 -imidazolin (VIIIa). Unter Rühren wurde eine Lösung von 10 g 2-Thiono-3-(3,4-dichlorphenyl)-4,5-(cis-1,2-D-glucofurano)-imidazolidin (Va) [1] in 250 ml Äthanol mit 75 g RANEY-Nickel (alkoholfeucht) 45 Min. unter Rückfluss erhitzt. Dann wurde der Katalysator von der noch warmen Lösung abfiltriert und mit Äthanol gewaschen. Die vereinigten Filtrate wurden i. V. bei 30° eingedampft. Der Rückstand kristallisierte aus 25-proz. Äthanol: 5,84 g (64%) weisse Kristalle vom Smp. 204–206°. $[\alpha]_D^{25} = +251,8^\circ$ ($c = 1,00$; in Pyridin).

C ₁₃ H ₁₄ Cl ₂ N ₂ O ₄	Ber. C 46,86	H 4,24	Cl 21,29	N 8,41%
(333,2)	Gef. „ 46,90	„ 4,33	„ 21,22	„ 8,55%

3-Phenyl-4,5-(cis-1,2-D-glucofuran)-Δ¹-imidazolin (VIIb). Dargestellt nach [3] analog VIIa aus 2-Thiono-3-phenyl-4,5-(cis-1,2-D-glucofuran)-imidazolidin (Vc) [3].

2-Thiono-3-(3,4-dichlorphenyl)-4,5-(cis-1,2-D-galactofuran)-imidazolidin (IXa). Dargestellt analog VIa aus D-Galactosamin-hydrochlorid [10]. Kristallisiert aus Essigester: Smp. ca. 65°. Rohausbeute 50%. Wurde wegen Schwierigkeiten beim Trocknen roh zu IXb weiter verarbeitet.

1-Acetyl-2-thiono-3-(3,4-dichlorphenyl)-4,5-(3,5,6-tri-O-acetyl-cis-1,2-D-galactofuran)-imidazolidin (IXb). Darstellung analog VIb aus 1 g IXa; Reaktionszeit 24 Std. bei Zimmertemperatur. Das Rohprodukt (900 mg) wurde durch Dünnschichtchromatographie an Kieselgel PF 254 MERCK gereinigt (Fliessmittel Benzol/Methanol 100:15). Die Eluate wurden bei 30° i.V. eingedampft (höhere Temperatur zersetzt die Substanz). Der Rückstand ergab aus Äthanol 700 mg (45%) Kristalle vom Smp. 132–134°. $[\alpha]_D^{25} = +37,1^\circ$ ($c = 1,03$; in DMF).

$C_{21}H_{22}Cl_2N_2O_8S$	Ber. C 47,29	H 4,16	Cl 13,29	N 5,26	S 6,01%
(533,4)	Gef. „ 47,24	„ 3,93	„ 13,55	„ 5,34	„ 5,97%

2-Thiono-3-(3,4-dichlorphenyl)-4,5-(cis-1,2-D-mannofuran)-imidazolidin (Xa). Dargestellt analog VIa aus D-Mannosamin-hydrochlorid [11]. Kristalle vom Smp. 194–196° (Zers.; aus 50-proz. Äthanol). $[\alpha]_D^{25} = -146,9^\circ$ ($c = 1,07$; in DMF). Ausbeute 60%.

$C_{13}H_{14}Cl_2N_2O_4S$	Ber. C 42,75	H 3,86	Cl 19,42	N 7,67	S 8,78%
(365,2)	Gef. „ 43,01	„ 3,78	„ 19,41	„ 7,77	„ 8,87%

1-Acetyl-2-thiono-3-(3,4-dichlorphenyl)-4,5-(3,5,6-tri-O-acetyl-cis-1,2-D-mannofuran)-imidazolidin (Xb). Eine Lösung von 170 mg Xa in 2 ml abs. Pyridin wurde mit 1 ml Essigsäureanhydrid 24 Std. bei Zimmertemperatur gerührt, dann 1 Std. auf dem siedenden Wasserbad erhitzt, auf Eis gegossen und das schmierig ausfallende Produkt mit Chloroform extrahiert. Die mit Wasser gewaschene Chloroformphase wurde mit Natriumsulfat getrocknet und i.V. eingedampft. Der Rückstand kristallisierte aus Äther: 170 mg (68,5%) Kristalle vom Smp. 154–155°. $[\alpha]_D^{25} = -28,1^\circ$ ($c = 1,01$; in DMF).

$C_{21}H_{22}Cl_2N_2O_8S$ (533,4)	Ber. CH_3CO 32,28%	Gef. CH_3CO 32,33%
-----------------------------------	----------------------	----------------------

p-Nitrophenylhydrazon des 2-Oxo-3-(3,4-dichlorphenyl)-4,5-(5-oxo-cis-1,2-D-xylofuran)-imidazolidins (XIa). Zu einer Lösung von 1,16 g 2-Oxo-3-(3,4-dichlorphenyl)-4,5-(cis-1,2-D-glucofuran)-imidazolidin (Va) [1] in 100 ml Methanol wurde bei Raumtemperatur eine Lösung von 0,71 g Natriumperjodat in 70 ml Wasser gegeben. Das Gemisch wurde 1 Std. unter Lichtabschluss gerührt (nur noch Anilinphthalat-Reaktion positiv), dann i.V. bei 40° eingedampft und der Rückstand noch zweimal mit Äthanol abgedampft. Der feste Rückstand wurde nun mit ca. 150 ml warmem Essigester extrahiert. Aus dem Extrakt resultierten nach Eindampfen i.V. 1,0 g eines farblosen, glasigen Schaumes (XI), der in 10 ml Äthanol gelöst und mit 0,5 g *p*-Nitrophenylhydrazin unter Zusatz von 0,5 ml 50-proz. Essigsäure 5 Min. auf dem siedenden Wasserbad erhitzt wurde. Die noch warme Lösung versetzte man bis zur Trübung mit Wasser und erhielt beim Abkühlen das *p*-Nitrophenylhydrazon, das noch zweimal aus Äthanol/Wasser umkristallisiert wurde: 1,3 g (79%) gelbe Kristalle vom Smp. 255° (Zers.). $[\alpha]_D^{25} = +364,3^\circ$ ($c = 0,62$; in DMF).

$C_{18}H_{16}Cl_2N_5O_5$	Ber. C 47,80	H 3,34	Cl 15,68	N 15,49	O 17,69%
(452,25)	Gef. „ 47,60	„ 3,10	„ 15,64	„ 15,16	„ 17,70%

p-Nitrophenylhydrazon des 2-Oxo-3-(3,4-dimethylphenyl)-4,5-(5-oxo-cis-1,2-D-xylofuran)-imidazolidins (XIc). Dargestellt analog XIa aus 2-Oxo-3-(3,4-dimethylphenyl)-4,5-(cis-1,2-D-glucofuran)-imidazolidin (VIIc) [1]. Smp. 238° (Zers.; aus Äthanol). $[\alpha]_D^{25} = +310,7^\circ$ ($c = 1,02$; in DMF). Ausbeute 80%.

$C_{20}H_{21}N_5O_5$	Ber. C 58,39	H 5,14	N 17,02	O 19,45%
(411,4)	Gef. „ 58,27	„ 5,07	„ 16,83	„ 19,72%

2-Oxo-3-(3,4-dichlorphenyl)-4,5-(cis-1,2-D-xylofuran)-imidazolidin (XIa). Zu einer Lösung von 1,6 g des Oxydationsproduktes XI des 2-Oxo-3-(3,4-dichlorphenyl)-4,5-(cis-1,2-D-glucofuran)-imidazolidins (Va) in 20 ml abs. Tetrahydrofuran wurde bei Zimmertemperatur eine Suspension von 400 mg Natriumborhydrid in 20 ml abs. Tetrahydrofuran unter Rühren getropft. Das Gemisch wurde 4 Std. bei Zimmertemperatur gerührt, i.V. eingedampft und der Rückstand

zur Entfernung der Borsäure mehrmals mit Methanol abgedampft. Der Rückstand wurde zweimal aus Wasser umkristallisiert: 1,3 g (81%) weisse Nadeln vom Smp. 175–176°. $[\alpha]_D^{25} = +115,8^\circ$ ($c = 1,06$; in DMF).

$C_{12}H_{12}Cl_2N_2O_4$	Ber. C 45,16	H 3,79	Cl 22,22	N 8,78	O 20,05%
(319,15)	Gef. ,, 45,10	,, 3,79	,, 22,25	,, 8,79	,, 19,97%

1-Acetyl-2-oxo-3-(3,4-dichlorphenyl)-4,5-(3,5-di-O-acetyl-cis-1,2-D-xylofuran)-imidazolidin (XIIb). Eine Lösung von 640 mg XIIa in 8 ml abs. Pyridin wurde mit 4 ml Essigsäureanhydrid über Nacht bei Zimmertemperatur gerührt und dann 1½ Std. auf ca. 140–150° erhitzt. Anschließend wurde die Lösung auf Eiswasser gegossen, das ausgefallene Produkt abgesaugt und mit Wasser gewaschen. Aus Äthanol kristallisierten 0,77 g (86%) weisse Nadeln vom Smp. 129–130°. $[\alpha]_D^{25} = +66,6^\circ$ ($c = 1,11$; in DMF).

$C_{18}H_{18}Cl_2N_2O_7$	Ber. C 48,55	H 4,08	Cl 15,93	N 6,29	CH ₃ CO 29,00%
(445,25)	Gef. ,, 48,50	,, 4,08	,, 15,97	,, 6,28	,, 29,68%

p-Nitrophenylhydrazon des 3-(3,4-Dichlorphenyl)-4,5-(5-oxo-cis-1,2-D-xylofuran)-Δ¹-imidazolins (XIIIa). Darstellung analog XIa aus VIIIa. Smp. 230–231° (Zers.; aus Äthanol). $[\alpha]_D^{25} = +648,5^\circ$ ($c = 0,89$; in DMF). Ausbeute 80%.

$C_{18}H_{15}Cl_2N_5O_4$	Ber. C 49,55	H 3,47	Cl 16,26	N 16,05%
(436,25)	Gef. ,, 49,44	,, 3,65	,, 15,99	,, 15,81%

p-Nitrophenylhydrazon des 3-Phenyl-4,5-(5-oxo-cis-1,2-D-xylofuran)-Δ¹-imidazolins (XIIIb). Darstellung analog XIa aus 3-Phenyl-4,5-(cis-1,2-D-glucosfuran)-Δ¹-imidazolin (VIIIb) [3]. Smp. 216° (Zers.; aus Methanol). $[\alpha]_D^{25} = +550,8^\circ$ ($c = 1,01$; in DMF). Ausbeute 80%.

$C_{18}H_{17}N_5O_4$	Ber. C 58,85	H 4,66	N 19,07	O 17,42%
(367,35)	Gef. ,, 58,85	,, 4,79	,, 18,75	,, 17,61%

LITERATURVERZEICHNIS

- [1] CH. J. MOREL, *Helv.* **44**, 403 (1961).
- [2] F. MICHEEL & E. DRESCHER, *Chem. Ber.* **91**, 668 (1958).
- [3] Zusammenfassende Arbeit: J. FERNÁNDEZ-BOLAÑOS, F. GARCÍA GONZÁLEZ, J. GASCH GÓMEZ & M. MENÉNDEZ GALLEGU, *Tetrahedron* **19**, 1883 (1963); siehe auch dort zitierte frühere Arbeiten, sowie *Chem. Abstr.* **67**, 73791b (1967).
- [4] F. KRUEGER & H. RUDY, *Liebigs Ann. Chem.* **669**, 146 (1963).
- [5] M. H. FISCHER & B. A. LEWIS, *Chemistry & Ind.* **1967**, 192.
- [6] R. R. HERR, H. K. JAHNKE & A. D. ARGOUDELIS, *J. Amer. chem. Soc.* **89**, 4808 (1967).
- [7] J. CH. JOCHIMS, A. SEELIGER & G. TAIGEL, *Chem. Ber.* **100**, 845 (1967).
- [8] J. M. BOBBIT (zusammenfassender Artikel), *Advances of Carbohydrate Chemistry* **11**, 1 (1956).
- [9] O. WACKER & H. FRITZ, *Helv.* **50**, 2481 (1967).
- [10] R. KUHN & W. KIRSCHENLOHR, *Liebigs Ann. Chem.* **600**, 126 (1956).
- [11] R. KUHN & W. BISTER, *Liebigs Ann. Chem.* **602**, 217 (1957).