

## 216. Synthese von 2-Thioaldosen über $\alpha,\beta$ -ungesättigte Nitrokörper

von P. Wirz und E. Hardegger<sup>1)</sup>

Organisch-Chemisches Laboratorium der Eidg. Technischen Hochschule Zürich

(23. VII. 71)

*Zusammenfassung.* Die basenkatalysierte Reaktion von Thiocarbonsäuren oder Benzylmercaptan mit dem aus D-Arabinose leicht zugänglichen  $\alpha,\beta$ -ungesättigten Nitrokörper III verläuft kinetisch kontrolliert bevorzugt zu Verbindungen der Reihe V mit D-manno-Konfiguration. Am Beispiel des Benzylthioäthers Vb wurde ein präparativ gangbarer Weg zur Synthese von 2-Thio-D-mannose (XIV) und 2-Thio-D-glucose (XVIII) gewiesen.

Die basenkatalysierte Anlagerung von Thioessigsäure [1], Thiobenzoessäure oder Benzylmercaptan [2] an  $\beta$ -Nitrostyrol (I) gab hohe Ausbeuten an Nitro-thio-Derivaten der Reihe II.

Analoge Reaktionen mit den erwähnten Thiosäuren an dem aus D-Arabinose leicht zugänglichen [3] Nitroolefin III führten quantitativ zu den Epimerengemischen IV + V bzw. IVa + Va.

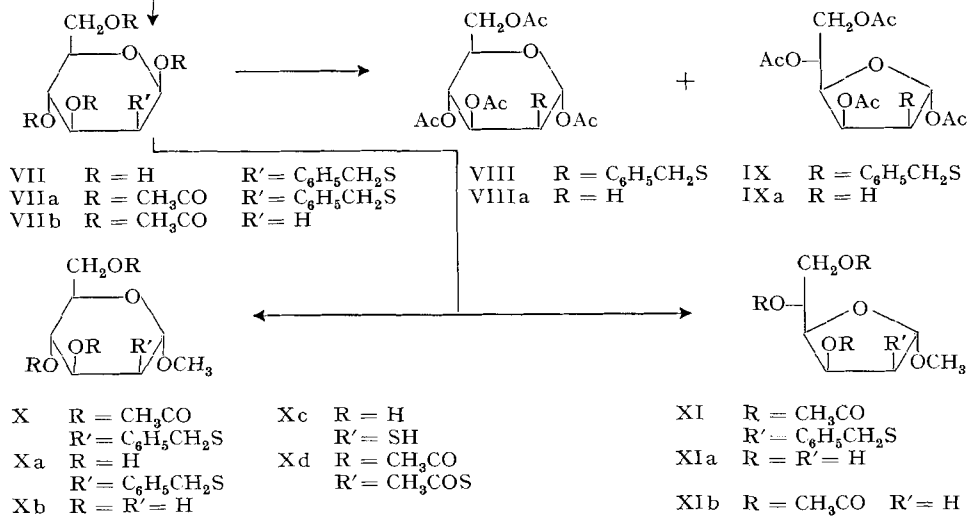
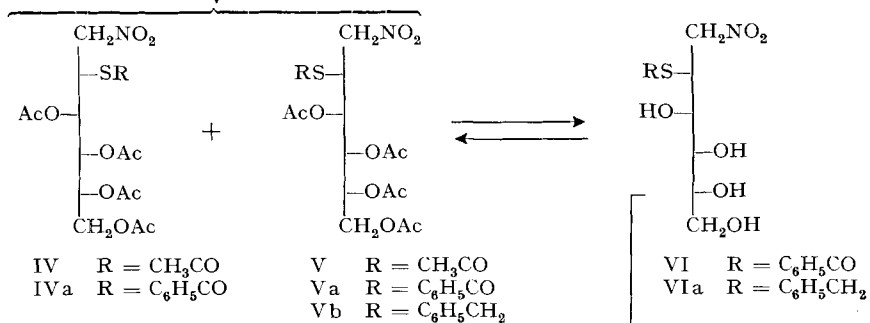
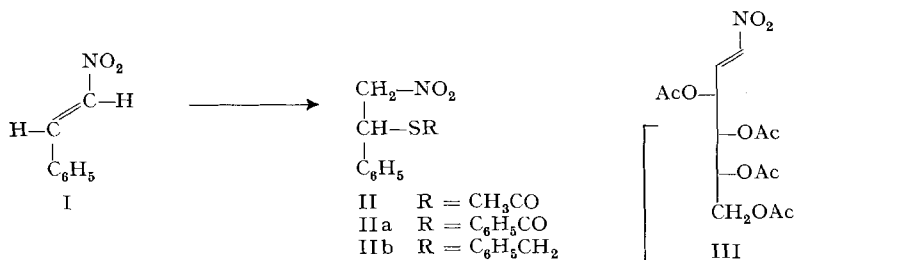
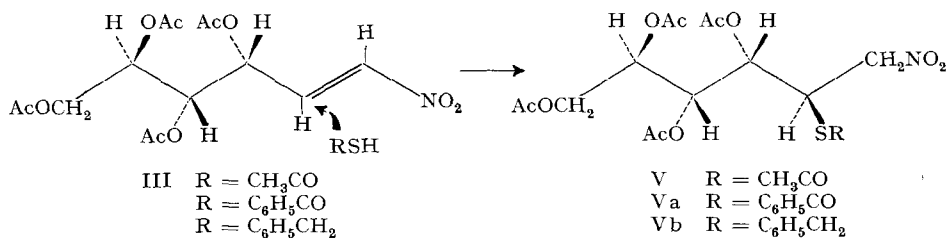
Die Mischung der Acetylthio-Derivate IV + V zeigte im IR. (liq.) die charakteristische Acetylthio-Bande bei 1710  $\text{cm}^{-1}$  und die gesättigten Nitrokörpern zukommende Streckschwingung bei 1565  $\text{cm}^{-1}$ . Die entsprechenden Signale ( $\text{CHCl}_3$ ) der Benzylthio-Verbindungen IVa + Va lagen bei 1675 und 1560  $\text{cm}^{-1}$ . Im komplexen NMR.-Spektrum der Mischung von IV + V liessen sich die Singlette bei 2,37 und 2,42 ppm den Acetylthio-Gruppen zuordnen. Ihre Intensität entsprach einem Epimerenverhältnis von 4:1. Unter der Annahme, dass die Anlagerung der Thiosäuren an das Nitroolefin III nach der Regel von Cram [4] von der Frontseite der stabilen Zickzack-Anordnung erfolgt, sollten – kinetisch bedingt – die gegenüber IV bzw. IVa thermodynamisch stabileren Derivate V bzw. Va mit D-manno-Konfiguration bevorzugt entstehen.

Diese Überlegungen scheinen bestätigt zu werden durch die Anlagerung von Benzylmercaptan an das Nitroolefin III, wobei in über 80-proz. Ausbeute das krist. Mannose-Derivat Vb isoliert wurde.

Durch saure Umesterung des Epimerengemisches IVa + Va wurde der krist. S-Benzoyl-1-desoxy-1-nitro-2-thio-D-mannit (VI) und in gleicher Weise aus Vb der ebenfalls krist. S-Benzyl-1-desoxy-1-nitro-2-thio-D-mannit (VIa) erhalten. Acetylierung von VI führte zum reinen Mannit-Derivat Va, dessen sauberes und mittels Doppelresonanz interpretierbares NMR.-Spektrum mit Kopplungen von  $J_{2,3} = 10$  Hz und  $J_{4,5} = 9$  Hz, ebenso wie das NMR.-Spektrum von Vb, mit der angenommenen Zickzack-Struktur in gutem Einklang steht.

Die Nef-Reaktion mit dem Benzylthioäther VIa gab 80% analysenreine krist. S-Benzyl-2-thio-D-mannose, die auf Grund der Mutarotation ( $+1^\circ \rightarrow +82^\circ$ ) als  $\beta$ -Anomeres VII formuliert wurde. Die Annahme eines Pyranoseringes stützt sich auf die mit Acetanhydrid-Pyridin bei  $0^\circ$  durchgeführte Acetylierung von VII, welche

<sup>1)</sup> Seniorautor.



37%  $\beta$ - und 24%  $\alpha$ -1,3,4,6-Tetra-O-acetyl-S-benzyl-2-thio-D-mannopyranose (VIIa und VIII) neben 7% des  $\alpha$ -Furanoseacetats IX und 26% Anomerengemisch lieferte. Die Isomeren VIIa, VIII, IX enthalten nach dem NMR.-Spektrum je eine Benzylthio- und je vier Acetyl-Gruppen. Die für acetylierte Pyranosen gültigen Regeln [5] erlaubten eine ziemlich genaue Abschätzung der chemischen Verschiebung der Ringprotonen. Die Signale von H-C1 und H-C2 lagen in Übereinstimmung mit diesen Regeln im  $\alpha$ -Pyranose-Derivat VIII ( $[\alpha]_D = +22^\circ$ ) bei tieferem Feld als die entsprechenden Resonanzen im  $\beta$ -Pyranose-Derivat ( $[\alpha]_D = -29^\circ$ ). Da in den beiden Anomeren VIIa + VIII H-C1 und H-C2 nur schwach koppeln ( $J_{1,2} = 2$  Hz) und  $J_{2,3}$  ebenfalls klein ist, muss sich H-C2 in äquatorialer Lage befinden, was für Mannose-, aber nicht für Glucose-Derivate zutrifft.

Die pyranoide Struktur von VIIa und VIII ergab sich auch bei der Entschwefelung mit *Raney*-Nickel zu den bekannten [6] Tetra-O-acetyl-2-desoxy-D-glucopyranosen VIIb bzw. VIIIa.

Im Furanose-Derivat IX ist die Lage der Signale von H-C4 und H-C5 im Vergleich zu den Pyranosen VIIa und VIII vertauscht. Entschwefelung von IX mit *Raney*-Nickel gab 1,3,5,6-Tetra-O-acetyl-2-desoxy- $\alpha$ -D-glucofuranose (IXa), deren Massenspektrum die für Furanosen typische Fragmentierung zeigte [7]. Die  $\alpha$ -Konfiguration ergab sich aus der stark positiven optischen Drehung ( $[\alpha]_D = +100^\circ$ ) und aus dem Vergleich der NMR.-Spektren von IX mit dem  $\alpha$ -Furanosid XI.

S-Benzyl-2-thio- $\beta$ -D-mannose (VII) wurde mit methanolischer Schwefelsäure und nachfolgender Acetylierung zu einem Gemisch von Methyl-pyranosid X (66%) und Methyl-furanosid XI (8%) umgesetzt. Das Isomerenverhältnis X:XI blieb auch bei länger dauernder Reaktion praktisch unverändert und entsprach demnach der Gleichgewichtszusammensetzung.

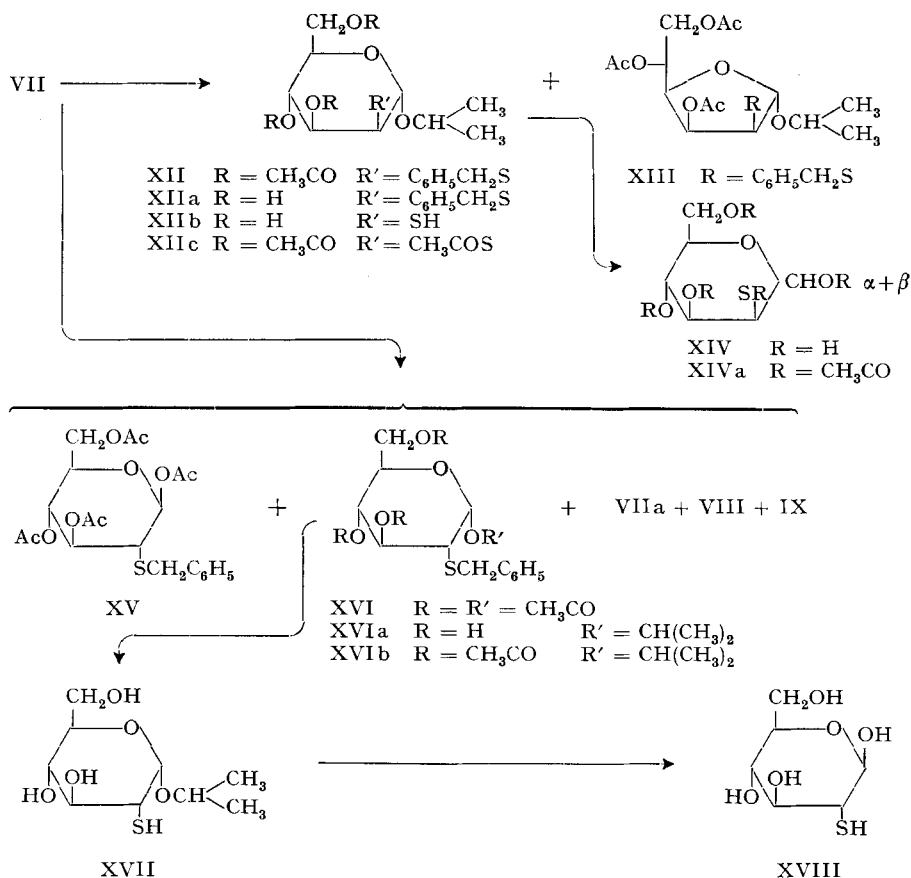
Die Konstitution des  $\alpha$ -Pyranosids X folgte aus der Entschwefelung und Verseifung zum bekannten Methyl-(2-desoxy- $\alpha$ -D-glucopyranosid) (Xb), welches sich mit einem aus D-Glucal hergestellten Präparat [8] als identisch erwies.

Das Furanosid XI wies im NMR.-Spektrum dieselbe Reihenfolge der Signale von H-C4 und H-C5 auf wie das Furanose-Derivat IX. Zur Konstitutionsermittlung wurde das Furanosid XI mit *Raney*-Nickel in das Methyl-2-desoxy- $\alpha$ -D-glucofuranosid (XIa) umgewandelt. Das Desoxyfuranosid XIa war identisch mit einem aus 2-Desoxy-D-glucose hergestellten [9] und in vereinfachter Weise über das Acetyl-Derivat XIb isolierten Präparat.

Zur Herstellung der 2-Thio-D-mannose (XIV) erwies sich das aus X über Xa hergestellte und als krist. Tetraacetyl-Derivat Xd<sup>2)</sup> charakterisierte Methyl-(2-thio- $\alpha$ -D-mannopyranosid) (Xc) als ungeeignet; XIV liess sich aber ausgehend vom leichter hydrolysierbaren [11] Isopropyl-glykosid XIIb darstellen.

Analog der Umsetzung von S-Benzyl-2-thio-D-mannose (VII) zu den acetylierten Glykosiden X + XI, führte auch die Reaktion mit Propan-2-ol und nachfolgende Acetylierung zu zwei Glykosiden, denen auf Grund der mit den analytischen Daten der Methylglykoside X und XI vergleichbaren Werte (vgl. exp. Teil) die Strukturen

<sup>2)</sup> Das ebenfalls krist., zu Xd anomere Methyl-(3,4,6-tri-O-acetyl-S-acetyl-2-thio- $\beta$ -D-mannopyranosid) (Smp. 151–153°,  $[\alpha]_D = -22^\circ$ ) wurde bereits beschrieben [10].



XII und XIII zukommen dürften. Ebenfalls analog zu den Umsetzungen in der Reihe X verlief die Bereitung der Verbindungen XIIa, XIIb, XIIc.

Das Isopropyl-(2-thio- $\alpha$ -D-mannopyranosid) (XII b) konnte in wässriger Lösung bei 65–70° mit Dowex 50W (H<sup>+</sup>) hydrolysiert werden. Die nicht krist. farblose, als Gemisch isomerer, vorwiegend pyranoider Acetylderivate XIVa analysierte 2-Thio-D-mannose (XIV) begann sich bereits nach wenigen Std. bei Raumtemperatur auch im Hochvakuum zu zersetzen.

Die Synthese der 2-Thio-D-glucose beruht auf Beobachtungen von *Coxon & Hough* [12], wonach sich 2-Acetamido-2-desoxy-D-mannose in schwach alkalischer wässriger Lösung bei Zimmertemperatur zu einem Gleichgewicht epimerisiert, das auf der Seite der thermodynamisch stabileren 2-Acetamido-2-desoxy-D-glucose liegt. Erst kürzlich wurde eine ähnliche Epimerisierung bei der Einwirkung von 0,1N Natriumhydrogencarbonat auf S-Äthyl-2-thio-D-mannopyranose beschrieben [13].

Während 0,1N Natriumhydrogencarbonat keine Umlagerung bewirkte, epimerisierte 0,1N Soda das Mannose-Derivat VII in 1 Std. bei 20°. Aus dem acetylierten Epimerisierungsprodukt wurden 57% einer Mischung der Glucopyranose-Derivate

XV und XVI im Verhältnis 2:1<sup>3)</sup> und 7% Mannose-Derivate VIIa, VIII, IX chromatographisch isoliert. Die Kopplung  $J_{1,2} = 9 \text{ Hz}$ <sup>3)</sup> beweist die *trans*-diaziale Anordnung von H-C1 und H-C2, und damit die Glucose-Konfiguration von XV. Die in beiden Anomeren XV, XVI beobachtete starke Kopplung zwischen H-C2 und H-C3 erhärtet diesen Beweis. Eine Probe des Gemisches von XV und XVI veränderte sich nach Einwirkung von Schwefelsäure-Acetanhydrid bei  $-25^\circ$  zugunsten der  $\alpha$ -Form XVI (85%) neben 15%  $\beta$ -Form XV, was in guter Übereinstimmung mit früheren Befunden steht [14].

Aus dem rohen Epimerisierungsprodukt von VII wurden nach Behandlung mit 1-proz. 2-propanolischer Schwefelsäure durch einmalige Kristallisation 37% (ber. auf VII) analysenreines Isopropyl-(S-benzyl-2-thio- $\alpha$ -D-glucopyranosid) (XVIa) isoliert. Für die  $\alpha$ -Konfiguration dieses Präparats spricht die Kopplung von  $J_{1,2} = 3,5 \text{ Hz}$  seines Acetylderivats XVIb, wogegen die optische Drehung ( $[\alpha]_D = +11^\circ$ ) wenig aussagekräftig erscheint.

Die Einwirkung von Natrium in flüssigem Ammoniak auf das Benzylderivat XVIa gab in gewohnt guter Ausbeute das krist. Mercaptan XVII, welches unter Stickstoff in Wasser bei  $80^\circ$  mit Dowex 50W ( $\text{H}^+$ ) hydrolysiert wurde. Die chromatographisch gereinigte krist. 2-Thio- $\beta$ -D-glucopyranose (XVIII) war mit einem auf anderem Wege hergestellten Präparat [14] identisch. In etwas schlechterer Ausbeute liess sich das Glykosid XVII auch durch einstündiges Erhitzen auf  $70^\circ$  in 50-proz. Trifluoressigsäure spalten.

Wir danken dem *Schweizerischen Nationalfonds* (Projekt 2.7.68) und der Firma *F. Hoffmann-La Roche & Co. AG* in Basel für die Unterstützung dieser Arbeit.

### Experimenteller Teil

*Allgemeine Bemerkungen.* Eindampfen der Lösungen erfolgte im Rotationsverdampfer im Wasserstrahlvakuum. Die Smp. sind nicht korrigiert. Bei der Kugelrohrdestillation wurden die Sdp. ausserhalb des Kugelrohrs gemessen. Für die Dünnschichtchromatographie wurden Kieselgel G, *Merck*, aktiviert bei  $140^\circ$ , und DC.-Fertigplatten, Kieselgel F 254 *Merck* verwendet; Entwicklung mit Joddämpfen, konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  oder mit einer Lösung von 5 ml Anisaldehyd und 5 ml konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  in 100 ml Äthanol, 5 Min. bei  $140^\circ$ . Präp. Chromatographie an Kieselgel *Merck*, Korngrösse 0,05–0,20 mm in 40–100facher Menge. Die Analysenpräparate wurden 48 Std. bei  $20^\circ$  im Hochvakuum getrocknet. Die NMR.-Spektren wurden bei 100 MHz aufgenommen.

*1-Acetylthio-1-phenyl-2-nitro-äthan (II).* Die gerührte Suspension von 0,89 g  $\beta$ -Nitrostyrol (I) [15], Smp.  $58^\circ$ , in 2 ml Methanol wurde unter Stickstoff mit einem Gemisch von 0,43 ml Thioessigsäure, 0,49 ml Pyridin und 3 ml Methanol tropfenweise versetzt, worauf sich sogleich ein weisser Niederschlag ausschied. Nach beendeter Zugabe wurde mit 30 ml Methanol versetzt und bis zur klaren Lösung erwärmt. Über Nacht kristallisierten 1,13 g (84%) II in Nadeln oder Prismen, Smp.  $123\text{--}125^\circ$ .

$\text{C}_{10}\text{H}_{11}\text{NO}_3\text{S}$	Ber. C 53,33	H 4,92	N 6,22	S 14,24%
	Gef. „ 53,08	„ 4,92	„ 6,14	„ 14,53%

*1-Benzoylthio-1-phenyl-2-nitro-äthan (IIa).* Die gerührte Suspension von 0,89 g  $\beta$ -Nitrostyrol (I) in 0,5 ml Methanol wurde unter Stickstoff mit einem Gemisch von 0,7 ml Thiobenzoessäure und 0,5 ml Pyridin in 1,5 ml Methanol solange tropfenweise versetzt, bis keine Entfärbung mehr eintrat. Dann wurde bei  $50^\circ$  eingedampft und der Rückstand aus Alkohol umkrist. 1,5 g (87%) weisse Nadeln, Smp.  $77\text{--}78^\circ$ .

$\text{C}_{15}\text{H}_{13}\text{NO}_3\text{S}$	Ber. C 62,71	H 4,56	N 4,88	S 11,16%
	Gef. „ 62,79	„ 4,57	„ 4,79	„ 11,10%

<sup>3)</sup> Anhand der Intensität des Dubletts bei 6,15 ppm ( $J_{1,2} = 3,5 \text{ Hz}$ ) für die  $\alpha$ -Form und des Dubletts bei 5,70 ppm ( $J_{1,2} = 9 \text{ Hz}$ ) für die  $\beta$ -Form.

*1-Benzylthio-1-phenyl-2-nitro-äthan (IIb)*. Die gerührte Suspension von 149 mg  $\beta$ -Nitrostyrol (I), 0,5 ml Methanol und 2 Tropfen Pyridin wurde unter Stickstoff tropfenweise mit 124 mg Benzylmercaptan in 1,5 ml Methanol versetzt und nach 1 Std. eingedampft. Der farblose, ölige Rückstand (276 mg, 100%) wurde zur Analyse bei 115°/0,01 Torr im Kugelrohr destilliert [2].

$C_{15}H_{15}NO_2S$  Ber. C 65,92 H 5,53 N 5,13 S 11,73%  
Gef. „ 65,91 „ 5,66 „ 5,14 „ 11,86%

*Epimerengemisch von 3,4,5,6-Tetra-O-acetyl-S-acetyl-1-desoxy-1-nitro-2-thio-D-glucit (IV) und -D-mannit (V)*. 361 mg *D-arabino*-3,4,5,6-Tetraacetoxy-1-nitro-hex-1-en (III) [3] in 0,3 ml Methanol wurden mit 0,08 ml Thioessigsäure, 0,09 ml Pyridin und 1,5 ml Methanol in Stickstoffatmosphäre bei 0° unter Rühren tropfenweise versetzt. Nach 1 Std. Rühren wurde eingedampft. Die Lösung des Rückstandes in Chloroform wurde mit 2N HCl, 2N  $KHCO_3$  und Wasser gewaschen, mit  $Na_2SO_4$  getrocknet und eingedampft: 430 mg (98%) Epimerengemisch IV + V. IR. (liq.): S-Acetyl bei 1710  $cm^{-1}$ , Nitrogruppe bei 1565  $cm^{-1}$ . NMR. ( $CDCl_3$ ): 2,37 s SAc und 2,42 s SAc, Intensität 4:1.

$C_{16}H_{23}NO_{11}S$  Ber. C 43,93 H 5,30 N 3,20 S 7,33%  
Gef. „ 43,86 „ 5,37 „ 3,25 „ 7,08%

*Epimerengemisch von 3,4,5,6-Tetra-O-acetyl-S-benzoyl-1-desoxy-1-nitro-2-thio-D-glucit (IVa) und -D-mannit (Va)*. Aus 3,61 g Nitrohexen III in 20 ml Methanol und 1,2 ml Thiobenzoesäure, 0,9 ml Pyridin, 5 ml Methanol wie Herstellung von IIa. Die Chloroformlösung des öligen Eindampfrückstandes wurde mit 2N HCl, 2N  $KHCO_3$  und Wasser gewaschen, über  $Na_2SO_4$  getrocknet und eingedampft: 4,91 g (98%) Epimerengemisch IVa + Va.

$C_{21}H_{25}NO_{11}S$  Ber. C 50,51 H 5,05 N 2,81 S 6,42%  
Gef. „ 50,71 „ 5,20 „ 2,80 „ 6,18%

*3,4,5,6-Tetra-O-acetyl-S-benzoyl-1-desoxy-1-nitro-2-thio-D-mannit (Va)*. 150 mg S-Benzoyl-1-desoxy-1-nitro-2-thio-D-mannit (VI) wurden in 4 ml Acetanhydrid mit 1 Tropfen konz.  $H_2SO_4$  18 Std. bei 20° gehalten, auf Eis gegossen, mit  $KHCO_3$  neutralisiert und in Chloroform aufgenommen. Nach Waschen mit Wasser, Trocknen mit  $Na_2SO_4$  und Eindampfen blieben 215 mg (95%) öliges Tetraacetat Va:  $[\alpha]_D = +57^\circ$  ( $c = 1$  in Chloroform). NMR. ( $C_6D_6$ ): 4,85  $d/10 + t/6$  (1) H—C2; 5,31  $d/9 + d/5,5 + d/3$  (1) H—C5; 5,78  $d/10 + d/2$  (1) H—C3; 5,86  $d/9 + d/2$  (1) H—C4.

$C_{21}H_{25}NO_{11}S$  Ber. C 50,51 H 5,05 N 2,81 S 6,42%  
Gef. „ 49,96 „ 5,04 „ 2,83 „ 6,41%

*3,4,5,6-Tetra-O-acetyl-S-benzyl-1-desoxy-1-nitro-2-thio-D-mannit (Vb)*. Die gerührte Suspension von 14,45 g Nitrohexen III in 20 ml abs. Äthanol wurde nach Zugabe von 2 Tropfen Piperidin bei 0° unter Stickstoff tropfenweise mit 5 ml Benzylmercaptan in 10 ml abs. Äthanol versetzt. Nach wenigen Minuten begann sich ein fein krist. Niederschlag abzuschneiden. Der Ansatz wurde noch 2 Std. bei 20° gerührt, mit 20 ml Petroläther verdünnt, auf 0° gekühlt und filtriert. Das Präparat wurde mit Petroläther gewaschen. Aus Äthanol und aus Äther 16,1 g (83%) glasklare Prismen, Smp. 89°,  $[\alpha]_D = +89^\circ$  ( $c = 1$  in Chloroform). NMR. ( $CDCl_3$ ): 3,53  $d/9 + d/8 + d/5$  (1) H—C2; 5,04  $d/8,5 + d/5 + d/3$  (1) H—C5; 5,20  $d/9 + d/2$  (1) H—C3; 5,71  $d/8,5 + d/2$  (1) H—C4.

$C_{21}H_{27}NO_{10}S$  Ber. C 51,95 H 5,61 N 2,89 S 6,60%  
Gef. „ 51,95 „ 5,65 „ 2,82 „ 6,70%

*S-Benzoyl-1-desoxy-1-nitro-2-thio-D-mannit (VI)*. 500 mg Epimerengemisch IVa + Va, 5 ml Methanol und 5 Tropfen konz. HCl wurden 18 Std. bei 20° gehalten und eingedampft. Aus Äthanol-Hexan und aus abs. Äthanol 162 mg Mannit-Derivat VI; Nadeln, Smp. 143–144°,  $[\alpha]_D = -35^\circ$  ( $c = 1$  in Dioxan).

$C_{13}H_{17}NO_7S$  Ber. C 47,12 H 5,17 N 4,23 S 9,68%  
Gef. „ 46,95 „ 5,27 „ 4,20 „ 9,69%

*S-Benzyl-1-desoxy-1-nitro-2-thio-D-mannit (VIa)*. 11,0 g Tetraacetat Vb, 90 ml Methanol und 0,5 ml konz. HCl wurden 6 Std. unter Rückfluss gekocht und 16 Std. bei 0° gehalten. Der weisse, watteartige Niederschlag wurde abfiltriert und mit Äther gewaschen. Aus Äthanol 6,84 g (95%) feine lange Nadeln, Smp. 162–164°<sup>4)</sup>,  $[\alpha]_D = +11,4^\circ$  ( $c = 1$  in Dioxan), Rf 0,57 (Chloroform-Äthanol 2:1).

$C_{13}H_{19}NO_6S$  Ber. C 49,21 H 6,04 N 4,41 S 10,11%  
Gef. „ 49,05 „ 6,10 „ 4,28 „ 10,04%

4) Der Smp. hängt etwas von der Erwärmungsgeschwindigkeit ab. Einige Grade unter dem Smp. beginnt das Präparat sich langsam zu zersetzen.

*S-Benzyl-2-thio-β-D-mannopyranose (VII)*. 5 g Nitrokörper VIa wurden unter Rühren bei 20° in 50 ml 1 N NaOH gelöst. Die leicht trübe Lösung wurde im Verlauf von 20–30 Min. unter energischem Rühren tropfenweise einem Gemisch von 6 ml konz. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> und 8 ml Wasser zugesetzt, wobei eine Reaktionstemperatur von 20–30° eingehalten wurde. Nach wenigen Min. wurde der Ansatz milchig weiss, später breiartig. Nach beendeter Zugabe wurde noch 2 Std. bei 20° gerührt, auf 0° abgekühlt, filtriert, der Rückstand sorgfältig mit 30 ml Eiswasser gewaschen und über Nacht im Hochvakuum getrocknet. Das analysenreine Präparat, 3,6 g (80%), war ein weisses Pulver, Smp. 106–109°, [α]<sub>D</sub> = +1° (3 Min.) → +82° (30 Std.) (c = 1 in Methanol), Rf 0,44 (Chloroform-Äthanol 2:1).

C<sub>13</sub>H<sub>18</sub>O<sub>5</sub>S Ber. C 54,54 H 6,34 S 11,20% Gef. C 54,24 H 6,30 S 10,96%

*1,3,4,6-Tetra-O-acetyl-S-benzyl-2-thio-β-D-mannopyranose (VIIa)*, *1,3,4,6-Tetra-O-acetyl-S-benzyl-2-thio-α-D-mannopyranose (VIII)* und *1,3,5,6-Tetra-O-acetyl-S-benzyl-2-thio-α-D-mannofuranose (IX)*. 1,66 g S-Benzyl-2-thio-β-D-mannopyranose (VII), 15 ml Pyridin und 15 ml Acetanhydrid wurden 16 Std. bei 0° gehalten, auf Eis gegossen und nach 3 Std. mit Chloroform ausgeschüttelt. Das Chloroform wurde mit 2 N HCl, 2 N KHCO<sub>3</sub> und Wasser gewaschen, über Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> getrocknet und eingedampft. Der Rückstand (2,55 g) wurde an Kieselgel chromatographiert. Äther-Cyclohexan 2:1 eluierte zuerst 0,184 g (7%) α-Furanose-Derivat IX, aus Äthanol-Petroläther Kristalle, Smp. 116–117°, [α]<sub>D</sub> = +100° (c = 1,2 in Chloroform), Rf 0,45 (Äther-Cyclohexan 5:1). NMR. (CDCl<sub>3</sub>): 1,96 s (3), 2,01 s (6), 2,09 s (3) OAc; 3,29 d/5,5 + d/5,0 (1) H–C2; 3,72 s (2) CH<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>; 4,33 d/9,5 + d/3 (1) H–C4; 5,17 d/9,5 + d/5,5 + d/3 (1) H–C5; 5,52 d/5 + d/3 (1) H–C3; 6,10 d/5,5 (1) H–C1; 7,26 s (5) CH<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>.

C<sub>21</sub>H<sub>26</sub>O<sub>9</sub>S Ber. C 55,49 H 5,77 S 7,06% Gef. C 55,58 H 5,85 S 7,08%

Als zweites Eluat folgten 0,631 g (24%) öliges α-Pranose-Derivat VIII, [α]<sub>D</sub> = +22° (c = 1 in Chloroform), Rf 0,36 (Äther-Cyclohexan 5:1). NMR. (CDCl<sub>3</sub>): 1,97 s (3), 2,02 s (3), 2,07 s (3) OAc; 3,26 d/4 + d/2 (1) H–C2; 3,78 s (2) CH<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>; 4,0 m (1) H–C5; 5,1–5,4 sh (2) H–C3 + H–C4; 6,11 d/2 (1) H–C1; 7,26 s (5) CH<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>.

C<sub>21</sub>H<sub>26</sub>O<sub>9</sub>S Ber. C 55,49 H 5,77 S 7,06% Gef. C 55,45 H 5,91 S 6,97%

Das dritte Eluat (1,66 g, 63%) bestand aus dem öligen Anomerengemisch (VIIa + VIII), worauf noch einige mg krist. β-Pyranose-Derivat VIIa folgten. Das in wenig Äther gelöste Anomerengemisch gab nach Animpfen mit VIIa bei 0° 0,986 g (37%) β-Pyranose-Derivat VIIa, Smp. 100–101°, [α]<sub>D</sub> = –29° (c = 1 in Chloroform), Rf 0,34 (Äther-Cyclohexan 5:1). NMR. (CDCl<sub>3</sub>): 2,03 s (6), 2,08 s (6) OAc; 3,33 d/3,5 + d/2 (1) H–C2; 3,76 s (2) CH<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>; 3,8 m (1) H–C5; 5,0–5,3 sh (2) H–C3 + H–C4; 5,84 d/2 (1) H–C1; 7,26 s (5) CH<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>.

C<sub>21</sub>H<sub>26</sub>O<sub>9</sub>S Ber. C 55,49 H 5,77 S 7,06% Gef. C 55,27 H 5,86 S 7,14%

*1,3,4,6-Tetra-O-acetyl-2-desoxy-β-D-arabino-hexopyranose (VIIb)*. 154 mg Benzylsulfid VIIa wurden mit 4 g Raney-Nickel in 40 ml Äthanol 2 Std. gerührt. Die filtrierte Lösung wurde eingedampft und der Rückstand an Kieselgel chromatographiert. Äther-Cyclohexan (1:1) eluierte 73 mg Öl, welches nach 3 Wochen kristallisierte. Aus Äthanol-Petroläther 57 mg (50%) 2-Desoxy-Derivat VIIb, Smp. 92–93°, [α]<sub>D</sub> = –3° (c = 1,5 in Chloroform), Rf 0,33 (Äther-Cyclohexan 5:1). Misch-Smp. mit authentischem Präparat [6] ohne Depression.

C<sub>14</sub>H<sub>20</sub>O<sub>9</sub> Ber. C 50,60 H 6,07% Gef. C 50,58 H 6,08%

*1,3,4,6-Tetra-O-acetyl-2-desoxy-α-D-arabino-hexopyranose (VIIIa)*. Aus dem Sulfid VIII analog der Herstellung von VIIb. Äther-Cyclohexan 2:1 eluierte 89 mg VIIIa, Smp. 109–111°, [α]<sub>D</sub> = +107° (c = 1,1 in Chloroform), Rf 0,35 (Äther-Cyclohexan 5:1). Misch-Smp. mit authentischem Präparat [6] ohne Depression.

C<sub>14</sub>H<sub>20</sub>O<sub>9</sub> Ber. C 50,60 H 6,07% Gef. C 50,44 H 6,01%

*1,3,5,6-Tetra-O-acetyl-2-desoxy-α-D-arabino-hexofuranose (IXa)*. Aus dem Sulfid IX analog der Herstellung von VIIb. Aus Äther-Petroläther, Smp. 95°, [α]<sub>D</sub> = +64° (c = 1 in Chloroform), Rf 0,36 (Äther-Cyclohexan 5:1). MS.: Pike bei m/e 289 (2%, M<sup>+</sup> – CH<sub>3</sub>CO<sup>+</sup>), 273 (15%, M<sup>+</sup> – CH<sub>3</sub>CO<sup>+</sup>), 187 (19%, M<sup>+</sup> – AcO–CH<sub>2</sub>–CHO<sup>+</sup>–Ac), 145 (10%, AcO–CH<sub>2</sub>–CHO<sup>+</sup>–Ac), 43 (100%, CH<sub>3</sub>CO<sup>+</sup>).

C<sub>14</sub>H<sub>20</sub>O<sub>9</sub> Ber. C 50,60 H 6,07% Gef. C 50,60 H 6,11%

*Methyl-(3,4,6-tri-O-acetyl-S-benzyl-2-thio-α-D-mannopyranosid) (X)* und *Methyl-(3,5,6-tri-O-acetyl-S-benzyl-2-thio-α-D-mannofuranosid) (XI)*. 3,60 g S-Benzyl-2-thio-β-D-mannopyranose (VII)

wurden in 50 ml 1-proz. methanolischer Schwefelsäure 2 Std. unter Rückfluss gekocht. Der Ansatz wurde mit Dowex 1 (OH<sup>-</sup>) neutralisiert, mit Aktivkohle aufgeköcht, filtriert, eingedampft, mit 15 ml Acetanhydrid und 15 ml Pyridin 20 Std. bei 20° gehalten und dann auf Eis gegossen. Nach 3 Std. wurde mit Chloroform ausgeschüttelt, das Chloroform mit 2N HCl 2N KHCO<sub>3</sub> und Wasser gewaschen, über Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> getrocknet und eingedampft. Der Rückstand wurde an Kieselgel chromatographiert. Äther-Cyclohexan 2:1 eluierte als erste Fraktion 0,431 g (8%) öliges *Furanosid XI*,  $[\alpha]_D = +94^\circ$  ( $c = 1$  in Chloroform), Rf 0,51 (Äther-Cyclohexan 5:1). NMR. (CDCl<sub>3</sub>) bei 60 MHz: 1,98 s (3), 2,03 s (3), 2,08 s (3) OAc; 3,18 t/5 (1) H—C2; 3,33 s (3) OCH<sub>3</sub>; 3,73 s (2) CH<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>; 4,22 d/9 + d/3 (1) H—C4; 4,91 d/5 (1) H—C1; 5,19 d/9 + d/5 + d/2,5 (1) H—C5; 5,48 d/5 + d/3 (1) H—C3; 7,26 s (5) CH<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>.

C<sub>20</sub>H<sub>26</sub>O<sub>8</sub>S Ber. C 56,33 H 6,15 S 7,52% Gef. C 56,41 H 6,11 S 7,56%

Zweite Fraktion waren 3,56 g (66%) öliges *Pyranosid X*,  $[\alpha]_D = +88^\circ$  ( $c = 1,1$  in Chloroform), Rf 0,43 (Äther-Cyclohexan 5:1). NMR. (CDCl<sub>3</sub>): 2,04 s (6), 2,08 s (3) OAc; 3,26 m (1) H—C2; 3,31 s (3) OCH<sub>3</sub>; 3,77 s (2) CH<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>; 3,9 m (1) H—C5; 4,68 d/2 (1) H—C1; 5,28 t/9 (1) H—C4; 5,40 d/9 + d/5 (1) H—C3; 7,27 s (5) CH<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>.

C<sub>20</sub>H<sub>26</sub>O<sub>8</sub>S Ber. C 56,33 H 6,15 S 7,52% Gef. C 56,54 H 6,12 S 7,61%

*Methyl-(S-benzyl-2-thio- $\alpha$ -D-mannopyranosid) (Xa)*. 3,56 g Acetylderivat X wurden in 50 ml 0,1N methanolischem Natriummethylat 2 Std. bei 20° gerührt. Der Ansatz wurde mit Amberlite IR120 (H<sup>+</sup>) neutralisiert und eingedampft. Aus Äthanol-Äther 2,21 g (88%) Pyranosid Xa, Smp. 112–113°,  $[\alpha]_D = +46^\circ$  ( $c = 1$  in Chloroform), Rf 0,55 (Chloroform-Äthanol 2:1).

C<sub>14</sub>H<sub>20</sub>O<sub>5</sub>S Ber. C 55,99 H 6,71 S 10,68% Gef. C 55,72 H 6,68 S 10,68%

*Methyl-(2-desoxy- $\alpha$ -D-arabino-hexopyranosid) (Xb)*. 750 mg S-Benzyl-Derivat X wurden mit 8 g Raney-Nickel in 50 ml Äthanol analog der Herstellung von VIIb entschwefelt. Äther-Cyclohexan 1:1 eluierte 365 mg Öl, das mit 4 mg Natrium in 40 ml Methanol 3 Std. bei 20° umgeestert wurde. Aus Essigester 131 mg (42%) Xb, Smp. 90°,  $[\alpha]_D = +134^\circ$  ( $c = 1$  in Wasser), Rf 0,40 (Chloroform-Äthanol 2:1). Ohne Depression mit einem aus D-Glucal hergestellten Präparat [8] von gleichem  $[\alpha]_D$  und Rf.

C<sub>7</sub>H<sub>14</sub>O<sub>5</sub> Ber. C 47,18 H 7,92% Gef. C 47,24 H 7,88%

*Methyl-(2-thio- $\alpha$ -D-mannopyranosid) (Xc)*. 200 mg S-Benzyl-Derivat Xa wurden bei -60° in 40 ml flüssigem Ammoniak unter Durchleiten von Stickstoff gelöst. Unter Rühren wurden portionenweise 40 mg Natrium zugegeben, worauf die blaue Farbe des gelösten Natriums ca. 10 Min. bestehen blieb. Nach Zugabe von 150 mg NH<sub>4</sub>Cl wurde das Ammoniak mit Stickstoff vertrieben, der Rückstand zweimal mit je 30 ml siedendem Chloroform ausgezogen und der filtrierte Extrakt eingedampft. Der ölige Rückstand krist. beim Anspritzen mit Äther. Aus Chloroform 120 mg (86%) Thiol Xc in Prismen, Smp. 94–95°,  $[\alpha]_D = +85^\circ$  ( $c = 1$  in Äthanol), Rf 0,46 (Chloroform-Äthanol 2:1).

C<sub>7</sub>H<sub>14</sub>O<sub>5</sub>S Ber. C 40,00 H 6,71 S 15,25% Gef. C 39,67 H 6,67 S 15,10%

*Methyl-(3,4,6-tri-O-acetyl-S-acetyl-2-thio- $\alpha$ -D-mannopyranosid) (Xd)*. Ausgehend von 200 mg Xa über Xc und nachfolgende Acetylierung mit 2 ml Acetanhydrid und 2 ml Pyridin, 20 Std. bei 20°. Impfkrist. durch Dest. einer Probe im Kugelrohr bei 145°/0,01 Torr. Aus Äthanol-Petroläther 205 mg (82%), Smp. 88–89°,  $[\alpha]_D = +71^\circ$  ( $c = 1,1$  in Chloroform) Rf 0,39 (Äther-Cyclohexan 5:1).

C<sub>15</sub>H<sub>22</sub>O<sub>9</sub>S Ber. C 47,62 H 5,86 S 8,48% Gef. C 47,47 H 5,87 S 8,44%

*Methyl-(2-desoxy- $\alpha$ -D-arabino-hexofuranosid) (XIa)*. Aus 431 mg XI, analog der Herstellung von Xb aus X. Das ölige Rohprodukt wurde an Kieselgel chromatographiert. Chloroform-Äthanol 5:1 eluierte 130 mg (73%) XIa. Aus Äthanol-Äther, Smp. 79–80°,  $[\alpha]_D = +123^\circ$  ( $c = 1$  in Äthanol), Rf 0,43 (Chloroform-Äthanol 2:1).

C<sub>7</sub>H<sub>14</sub>O<sub>5</sub> Ber. C 47,18 H 7,92% Gef. C 47,24 H 8,02%

*XIa aus 2-Desoxy-D-glucose (2-Desoxy-D-arabino-hexopyranose)<sup>5)</sup>*. 500 mg 2-Desoxy-D-glucose wurden in 20 ml 0,5-proz. methanolischer Schwefelsäure 15 Min. bei 20° gerührt, mit Dowex 1 (OH<sup>-</sup>) neutralisiert, filtriert und eingedampft. Der im Hochvakuum getrocknete ölige Rückstand wurde über Nacht mit 10 ml Acetanhydrid und 10 ml Pyridin stehengelassen, auf Eis gegossen und wie

<sup>5)</sup> Vgl. dazu [9].



üblich aufgearbeitet. Aus Kieselgel eluierte Äther-Cyclohexan 1:1 176 mg *Methyl-(3,5,6-tri-O-acetyl-2-desoxy- $\alpha$ -D-arabino-hexofuranosid)* (XIb) Rf 0,47 (Äther-Cyclohexan 5:1). Das Präparat XIb wurde in 5 ml 0,2N Natriummethylat 1 Std. bei 20° gerührt, mit Amberlite IR. 120 (H<sup>+</sup>) neutralisiert und eingedampft. Aus Äthanol-Äther 69 mg (13%) XIa, Smp. 80°. [ $\alpha$ ]<sub>D</sub> = +117° (*c* = 1 in Äthanol). Misch-Smp. mit XIa aus XI ohne Depression.

*Isopropyl-(3,4,6-tri-O-acetyl-S-benzyl-2-thio- $\alpha$ -D-mannopyranosid)* (XII) und *Isopropyl-(3,5,6-tri-O-acetyl-S-benzyl-2-thio- $\alpha$ -D-mannofuranosid)* (XIII). 0,8 g konz. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> in 100 ml 2-Propanol wurde mit 7 g S-Benzyl-2-thio- $\beta$ -D-mannopyranose (VII) 3 Std. unter Rückfluss gekocht, nach Abkühlen mit Dowex 1 (–OH) neutralisiert, mit Kohle entfärbt und eingedampft. Der Rückstand wurde mit 40 ml Acetanhydrid und 40 ml Pyridin 16 Std. bei 20° gehalten, auf Eis gegossen und wie üblich aufgearbeitet. Äther-Cyclohexan 1:1 eluierte aus Kieselgel nacheinander 0,82 g (7%) Furanosid VIII und 5,88 g (53%) Pyranosid XII.

*Furanosid XIII*: Aus Hexan, Smp. 69–71°, [ $\alpha$ ]<sub>D</sub> = +67° (*c* = 1 in Chloroform), Rf 0,55 (Äther-Cyclohexan 5:1). NMR. (CDCl<sub>3</sub>): 1,16 *d*/6 (3), 1,19 *d*/6 (3) CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>; 1,97 *s* (3), 2,02 *s* (3), 2,08 *s* (3) OAc; 3,19 *t*/5 (1) H–C2; 3,76 *s* (2) CH<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>; 3,79 Septett (1) CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>; 4,29 *d*/9 + *d*/3 (1) H–C4; 5,18 *d*/5 (1) H–C1; 5,18 *d*/9 + *d*/5 + *d*/2,5 (1) H–C5; 5,48 *d*/5 + *d*/3 (1) H–C3; 7,28 *s* (5) CH<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>.

C<sub>22</sub>H<sub>30</sub>O<sub>8</sub>S Ber. C 58,14 H 6,65 S 7,05% Gef. C 58,30 H 6,63 S 7,07%

*Pyranosid XII*. Aus Äthanol, Smp. 137–138°, [ $\alpha$ ]<sub>D</sub> = +108° (*c* = 1 in Chloroform), Rf 0,48 (Äther-Cyclohexan 5:1). NMR. (CDCl<sub>3</sub>): 1,02 *d*/6 (3), 1,15 *d*/6 (3) CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>; 2,02 *s* (6), 2,06 *s* (3) OAc; 3,20 *d*/4,5 + *d*/1,5 (1) H–C2; 3,76 *s* (2) CH<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>; 3,8 *m* (1) CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>; 3,95 *m* (1) H–C5; 4,83 *d*/1,5 (1) H–C1; 5,24 *t*/9 (1) H–C4; 5,42 *d*/9 + *d*/4,5 (1) H–C3; 7,26 *s* (5) CH<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>.

C<sub>22</sub>H<sub>30</sub>O<sub>8</sub>S Ber. C 58,14 H 6,65 S 7,05% Gef. C 58,14 H 6,70 S 7,07%

*Isopropyl-(S-benzyl-2-thio- $\alpha$ -D-mannopyranosid)* (XIIa). 5,88 g Pyranosid XII wurden 1 Std. mit 0,1N methanolischem Natriummethylat gerührt und mit Dowex 50W (H<sup>+</sup>) neutralisiert. Aus Äthanol-Hexan krist. 3,46 g (82%) XIIa in langen feinen Nadeln, Smp. 108–109°, [ $\alpha$ ]<sub>D</sub> = +161° (*c* = 1 in Äthanol), Rf 0,60 (Chloroform-Äthanol 2:1).

C<sub>16</sub>H<sub>24</sub>O<sub>5</sub>S Ber. C 58,53 H 7,37 S 9,76% Gef. C 58,57 H 7,31 S 9,78%

*Isopropyl-(2-thio- $\alpha$ -D-mannopyranosid)* (XIIb). Analog der Herstellung von Methyl-(2-thio- $\alpha$ -D-mannopyranosid) (Xc). 500 mg XIIa gaben 340 mg (94%) öliges XIIb. [ $\alpha$ ]<sub>D</sub> = +87° (*c* = 1 in Äthanol), Rf 0,52 (Chloroform-Äthanol 2:1).

C<sub>9</sub>H<sub>18</sub>O<sub>5</sub>S Ber. C 45,37 H 7,62 S 13,46% Gef. C 44,97 H 7,58 S 13,54%

*Isopropyl-(3,4,6-tri-O-acetyl-S-acetyl-2-thio- $\alpha$ -D-mannopyranosid)* (XIIc). Aus 190 mg Thiol XIIb mit Acetanhydrid-Pyridin 16 Std. bei 0°. Das ölige Rohprodukt wurde im Kugelrohr bei 145°/0,01 Torr destilliert. Aus Äther-Petroläther 213 mg (66%) XIIc, Smp. 63–65°, [ $\alpha$ ]<sub>D</sub> = +77° (*c* = 1 in Chloroform), Rf 0,44 (Äther-Cyclohexan 5:1).

C<sub>17</sub>H<sub>26</sub>O<sub>9</sub>S Ber. C 50,24 H 6,45 S 7,89% Gef. C 50,14 H 6,48 S 7,85%

*2-Thio-D-mannopyranose* (XIV). Unter Stickstoff wurden 200 mg Isopropylglykosid XIIb in 7 ml Wasser mit 1,5 g Dowex 50 (H<sup>+</sup>) 3½ Std. bei 65–70° gerührt. Eindampfen gab 140 mg (85%) 2-Thio-D-mannose (XIV) als farbloses Öl, das sich sogar im Hochvakuum nach wenigen Std. zersetzte. Rf 0,23 (Chloroform-Äthanol 2:1); IR. (liq.): SH bei 2570 cm<sup>-1</sup>.

*1,3,4,6-Tetra-O-acetyl-S-acetyl-2-thio- $\alpha$ , $\beta$ -D-mannopyranose* (XIVa). Das 1 Std. im Hochvakuum getrocknete Präparat XIV wurde bei 20° mit Acetanhydrid-Pyridin acetyliert. Aus Kieselgel mit Äther-Cyclohexan 2:1 244 mg (71%) nicht trennbares öliges Anomerengemisch. Rf 0,29 (Äther-Cyclohexan 5:1). Das Analysenpräparat wurde bei 170°/0,01 Torr im Kugelrohr destilliert.

C<sub>16</sub>H<sub>22</sub>O<sub>11</sub>S Ber. C 47,25 H 5,46 S 7,89% Gef. C 47,24 H 5,43 S 8,13%

*1,3,4,6-Tetra-O-acetyl-S-benzyl-2-thio- $\alpha$ , $\beta$ -D-glucopyranose* (XV; XVI = ca. 1:2). 400 mg S-Benzyl-2-thio- $\beta$ -D-mannopyranose (VII) in 20 ml 0,1N Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> wurden bei 20° 1 Std. gerührt, mit Dowex 50W (H<sup>+</sup>) neutralisiert und eingedampft. Das mit Acetanhydrid-Pyridin<sup>6)</sup> acetylierte Präparat wurde an Kieselgel chromatographiert. Äther-Cyclohexan 1:1 eluierte 364 mg (57%) Glucose-Derivate XV + XVI [Rf 0,41 (Äther-Cyclohexan 5:1). NMR. (CDCl<sub>3</sub>): 2,81 *t*/9 und 2,93

<sup>6)</sup> Spuren Furanosid IX, Rf 0,45, kamen vor den Pyranosen XV und XVI.

$d/11 + d/3,5$ , zusammen (1) H—C2  $\beta$  + H—C2  $\alpha$ ; 5,70  $d/9$  (0,33) H—C1  $\beta$ ; 6,15  $d/3,5$  (0,66) H—C1  $\alpha$ ] und anschliessend 47 mg (7%) der Mannosc-Derivate VIIa + VIII.<sup>6)</sup>

$C_{21}H_{26}O_9S$  Ber. C 55,49 H 5,77 S 7,06% Gef. C 55,55 H 5,76 S 7,16%

100 mg des Anomerengemisches XV + XVI wurden in 0,5 ml einer Mischung von 5 ml Acetanhydrid und 1 Tropfen konz.  $H_2SO_4$  18 Std. bei  $-25^\circ$  gehalten. Das wie üblich aufgearbeitete Präparat enthielt 15%  $\beta$ -Form XV und 85%  $\alpha$ -Form XVI<sup>7)</sup>.

*Isopropyl-(S-benzyl-2-thio- $\alpha$ -D-glucopyranosid)* (XVIa). 1,4 g S-Benzyl-2-thio- $\beta$ -D-mannopyranose (VII) wurden wie vorstehend epimerisiert und mit 0,4 g konz.  $H_2SO_4$  in 40 ml abs. 2-Propanol 3 Std. unter Rückfluss gekocht. Der Ansatz wurde mit Dowex 1 (OH<sup>-</sup>) neutralisiert, mit Kohle entfärbt und eingedampft. Der Rückstand wurde in 5 ml abs. Äthanol gelöst und auf einmal mit 30 ml heissem Hexan versetzt. Über Nacht krist. 590 mg (37%) XVIa in feinen Nadeln, Smp. 161–162°,  $[\alpha]_D = +29^\circ$  ( $c = 1$  in Chloroform), Rf 0,62 (Chloroform-Äthanol 2:1).

$C_{16}H_{24}O_5S$  Ber. C 58,53 H 7,37 S 9,76% Gef. C 58,36 H 7,43 S 9,71%

*Isopropyl-(3,4,6-tri-O-acetyl-S-benzyl-2-thio- $\alpha$ -D-glucopyranosid)* (XVIb). Aus XVIa mit Acetanhydrid-Pyridin bei  $20^\circ$ . Aus Hexan Smp.  $72^\circ$ ,  $[\alpha]_D = +11^\circ$  ( $c = 1$  in Chloroform), Rf 0,48 (Äther-Cyclohexan 5:1). NMR. (CDCl<sub>3</sub>): 1,21  $d/6$  (3), 1,23  $d/6$  (3) CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>; 2,07 s (3), 2,12 s (6) OAc; 2,82  $d/11 + d/3,5$  (1) H—C2; 3,81 s und 3,83 s (2) CH<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>; 3,86 Septett/6 (1) CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>; 4,0–4,4 sh (3) 2 H—C6 + H—C5; 4,87  $d/3,5$  (1) H—C1; 4,97  $t/9$  (1) H—C4; 5,47  $d/11 + d/9$  (1) H—C3; 7,33 s (5) CH<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>.

$C_{22}H_{30}O_8S$  Ber. C 58,14 H 6,65 S 7,04% Gef. C 58,10 H 6,67 S 7,31%

*Isopropyl-(2-thio- $\alpha$ -D-glucopyranosid)* (XVII). 400 mg Isopropyl-(S-benzyl-2-thio- $\alpha$ -D-glucopyranosid) (XVIa) wurden analog der Herstellung von Xc mit 60 mg Natrium in ca. 25 ml flüssigem Ammoniak reduziert und aufgearbeitet. Beim Einengen des Chloroforms krist. 255 mg (88%) XVII in weissen Schuppen, Smp. 171–172°,  $[\alpha]_D = +177^\circ$  ( $c = 0,8$  in Äthanol); Rf 0,54 (Chloroform-Äthanol 2:1).

$C_9H_{18}O_5S$  Ber. C 45,37 H 7,62 S 13,46% Gef. C 45,27 H 7,60 S 13,38%

*2-Thio- $\beta$ -D-glucopyranose* (XVIII). 1,5 g Dowex 50 W (H<sup>+</sup>) wurden gründlich mit heissem Wasser gewaschen und dann unter N<sub>2</sub> mit 150 mg Glucosid XVII in 5 ml Wasser 18 Std. bei  $80^\circ$  gerührt. Chloroform-Äthanol 2:1 eluierte aus Kieselgel 101 mg (82%) XVIII. Aus Äthanol, Smp. 143–145°,  $[\alpha]_D = +44^\circ$  (3 Min.)  $\rightarrow +74^\circ$  (2 Std.) ( $c = 1$  in Wasser), Rf 0,24 (Chloroform-Äthanol 2:1). Misch-Smp. mit 2-Thio- $\beta$ -D-glucose [7] ohne Depression.

$C_6H_{12}O_5S$  Ber. C 36,74 H 6,17 S 16,34% Gef. C 36,70 H 6,14 S 16,11%

Die Analysen wurden in unserer mikroanalytischen Abteilung (Leitung: W. Manser) ausgeführt.

#### LITERATURVERZEICHNIS

- [1] W. C. McCarthy & Beng-Thong Ho, J. org. Chemistry 26, 4110 (1961).
- [2] L. F. Cason & C. C. Wanser, J. Amer. chem. Soc. 73, 142 (1951).
- [3] J. C. Sowden & H. O. L. Fischer, J. Amer. chem. Soc. 69, 1048 (1947).
- [4] D. J. Cram & F. A. Elhafez, J. Amer. chem. Soc. 74, 5828 (1952).
- [5] R. U. Lemieux & J. D. Stevens, Canad. J. Chemistry 43, 2059 (1965).
- [6] W. A. Bonner, J. org. Chemistry 26, 908 (1961).
- [7] H. Budzikiewicz, D. Djerassi & D. H. Williams, «Structure Elucidation of Natural Products by Mass Spectrometry», Holden-Day, Inc., 1964.
- [8] I. W. Hughes, W. G. Overend & M. Stacey, J. chem. Soc. 1949, 2846.
- [9] K. V. Bhat & W. W. Zorbach, Carbohydrate Res. 6, 63 (1968).
- [10] K. Igarashi & T. Honma, J. org. Chemistry 32, 2521 (1967).
- [11] J. Kiss & H. Spiegelberg, Helv. 47, 398 (1964).
- [12] B. Coxon & L. Hough, Chemistry & Ind. 1960, 374.
- [13] B. Berrang & D. Horton, J. chem. Soc. D17, 1038 (1970) (frühere Bezeichnung: Chemical Commun.).
- [14] E. Hardegger & W. Schüep, Helv. 53, 951 (1970).
- [15] D. E. Worall, Org. Synth. Coll. Vol. 1, 413 (1958).

<sup>7)</sup> Vgl. dazu [14].