

CHIROPTISCHE EIGENSCHAFTEN VON ZUCKER- BENZTHIAZOL- UND BENZTHIAZOLIN-DERIVATEN*

G. SNATZKE und F. WERNER-ZAMOJSKA†

Organisch-chemisches Institut der Universität Bonn (BRD)

und

L. SZILÁGYI, R. BOGNÁR und I. FARKAS

Organisch-chemisches Institut der Universität Debrecen (Ungarn)

(Received in the UK for publication 24 April 1972)

Abstract—Benzthiazol derivatives of aldoses and their acetates give five to six CD-bands; for 2D-configuration the Cotton effect around 217 nm is negative, around 258 nm positive. Substitution at C-5 of the benzthiazol ring does not essentially change the CD-pattern. Benzthiazoline derivatives also show five to six Cotton effects. The free polyhydroxyalkyl compounds as well as their acetates give positive CD-bands around 330, 290 and 237 nm, negative ones around 260 and 217 nm, if they have (1*R*)-configuration. Free polyhydroxyalkyl derivatives with (1*R*), 2*L*-configuration have an additional positive CD around 202 nm, those with (1*S*), 2*D*-configuration a negative one; other diastereomers with the exception of **18a** do not show a CD in this range.

DIE Konfiguration der Chiralitätszentren eines Zuckers bestimmt man heute vorteilhafterweise mithilfe chiroptischer Methoden (CD, ORD)³. Um z.B. die Konfiguration an C-x festzulegen, stellt man ein (meist heterocyclisches) Derivat dar, das einen geeigneten Chromophor enthält und in dem die Chiralitätszentren C-1 bis C-(x-1) zerstört sind. Sein Cotton-Effekt wird dann nach dem Tschugaeff-schen Entfernungssatz⁴ im wesentlichen durch das dem Chromophor nächste Chiralitätszentrum, also durch C-x, determiniert. Weiter entfernte asymmetrische Kohlenstoffatome werden sich—zumindest in Abwesenheit von Wasserstoffbrücken—nicht mehr auf das Vorzeichen, sondern höchstens auf die Grösse der intensiveren Cotton-Effekte auswirken. Die leichte Zugänglichkeit von Zucker-Benzthiazol-Derivaten^{1, 5, 6} hat uns veranlasst, deren CD für die Bestimmung der Konfiguration an C-2 heranzuziehen, ähnlich wie dies für die Benzimidazol-Derivate von Chilton und Krahn⁸ durchgeführt wurde.

Benzthiazol-Derivate

Benzthiazole weisen im UV-Spektrum (methanolische Lösung, Fig. 1) Banden bei 293/282 (*I/I'*), 254 (II), 235 (III, meist nur als Schulter erkennbar), 218 (IV) und 197 nm (V) auf. Soweit ausmessbar, sind alle bei den untersuchten Verbindungen optisch aktiv, und zwar fallen die CD-Maxima (Fig 1) praktisch mit den UV-Maxima

*5. Mitteilung der Debrecener Autoren über heterocyclische Verbindungen aus Zuckern; 4. Mittlg.: Lit.¹ 55. Mitteilung der Bonner Autoren über Circular dichroismus; 54. Mitteilung: Lit.²

† Gast aus dem Organisch-chemischen Institut der Polnischen Akademie der Wissenschaften, Warschau.

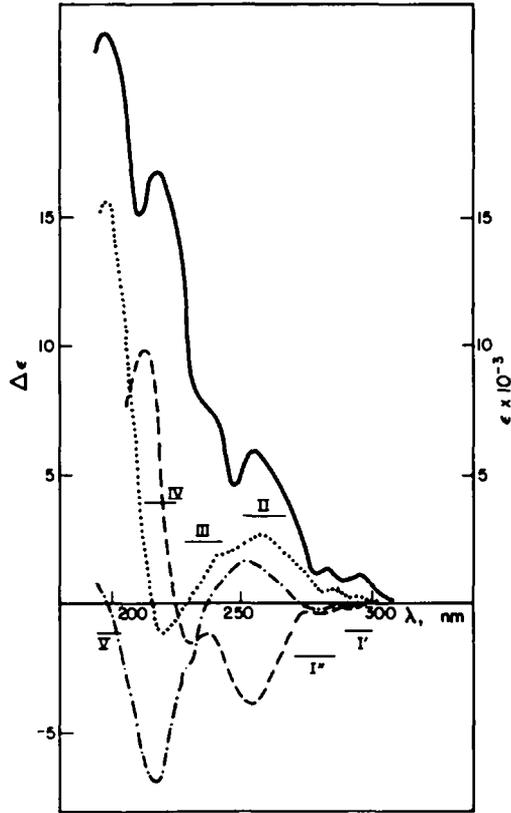


FIG 1. UV-Spektrum von 5 (Methanol, —), sowie CD-Spektren von 1 (Methanol, ·····), 5 (Methanol, - - - -) und 7 (Acetonitril, ·-·-·-)

zusammen, wie für erlaubte Banden zu erwarten ist (Fall I von Moffitt und Moscowitz⁹) (vgl. Tab. 1).

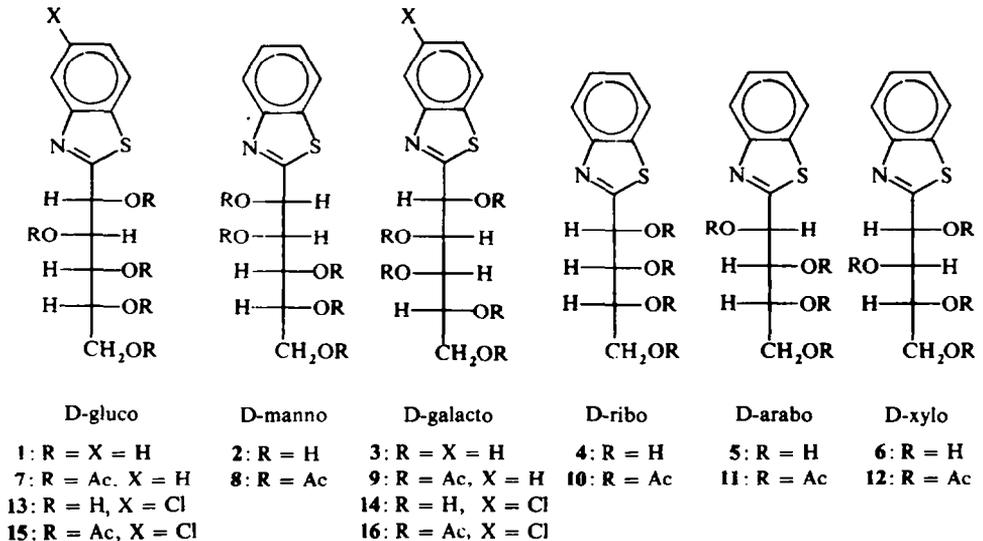


TABELLE 1. CD VON BENZTHIAZOL-DERIVATEN VON ALDOSEN. ALLE ANGABEN IN $\lambda_{\text{max}}(\Delta\epsilon)$, "j" BEDEUTET INFLEXION

Formel	Aldose	Lösungsmittel ^a	I'	I''	CD-Maxima				
					II	III	IV	V	
1	D-Glucose	M	294(-0.14)	284(-0.17) 270(-0.26)	250(+1.67)	230(-2.3)j 234(-0.86)	217(-6.94) 221(-2.19)		positiv
2	D-Mannose	M	309(-0.03)	288(+0.28)	254(-1.66)	243(-0.81)j	217(+8.20)		negativ
3	D-Galaktose	M		286(+0.40)	253(+4.63)	227(+2.66)	213(-5.77)		positiv
4	D-Ribose	M	schwach negativ	schwach negativ	252(+2.30)		217(-4.05)		positiv
5	D-Arabinose	M	289(-0.18)j	279(-0.37)j	253(-3.99)	230(-1.63)	213(+9.77)		positiv
E-5	L-Arabinose	M		287(+0.15)	253(+4.48)	299(+1.73)	213(-9.48)		199(+8.0)
6	D-Xylose	M	293(-0.7)j	287(-0.07)j	250(+2.25)		215(-6.26)		negativ
E-6	L-Xylose	M		286(+0.04)	252(-2.47)		215(+7.62)		198(+15.4)
7	D-Glucoseacetat	A	298(+0.22)j	283(+0.35)	258(+2.71)	242(+1.87)j	220(-1.20)		197(+14.5)
8	D-Mannoseacetat	A	294(+0.35)	285(+0.35)	266(-0.36)	243(-1.36)	220(+4.46)		
9	D-Galaktoseacetat	A	291(+0.52)	288(+0.45)	256(+1.37)j	241(+1.89)	220(-6.75)		
10	D-Ribroseacetat	A			260(+2.13)	243(+1.90)	222(-2.05)		
					und				
11	D-Arabinoseacetat	A	296(-0.24)	287(-0.24)j	253(+2.41)		218(+6.70)		
E-11	L-Arabinoseacetat	A	297(+0.24)	285(+0.24)	255(-1.05)	241(-1.47)	220(-4.10)		
12	D-Xyloseacetat	A	296(+0.22)j	287(+0.34)	255(+0.98)j	242(+1.40)	220(-1.74)		
E-12	L-Xyloseacetat	A	295(-0.25)j	288(-0.32)j	251(-2.65)	243(+1.91) b	220(-1.74) b		

^a A = Acetonitril, M = Methanol^b Wegen hoher Absorption (Verunreinigung?) CD nicht ausmessbar

Bei I'/I'' handelt es sich um die Feinstrukturbanden der bathochrom verschobenen 1L_b -Bande des Benzolchromophors; ihr Cotton-Effekt ist sehr schwach und sie sind nicht in jedem CD-Spektrum deutlich erkennbar. Es ist nicht ausgeschlossen, dass hier auch die ebenfalls bathochrom verschobene $n_{\pi} \rightarrow \pi^*$ -Bande des "Azomethin-Chromophors" liegt, da die längstwelligsten Banden auf Säurezusatz verschwinden. Dies könnte aber auch rein messtechnisch bedingt sein, da die Rotationsstärken in saurem Medium viel kleiner sind, als in neutralem. Nur die *galakto*-Verbindung 3 und die *arabo*-Verbindung 5 zeigen im CD-Spektrum die Bande III um 230 nm deutlich aufgelöst, in den übrigen Fällen ist sie höchstens als Schulter erkennbar.

Die CD-Banden II und IV haben in allen Beispielen zueinander entgegengesetzte Vorzeichen; das Vorzeichen der Bande I' und I'' steht dazu in keiner einfachen Beziehung. Bande III hat meist gleiches Vorzeichen wie Bande II. Sowohl für Hexose- wie für Pentose-Derivate gilt, dass Zuckerbenzthiazole mit D-Konfiguration an C-2 einen negativen Cotton-Effekt um 217 nm geben, solche mit L-Konfiguration einen positiven. Das *D-gluco*- und das *D-xyl*- Derivat, die in der Konfiguration an C-2, C-3 und C-4 übereinstimmen, haben fast gleich grosse CD-Banden II und IV, unterscheiden sich aber in den beiden Cotton-Effekten I' und I''. Offenbar spielt die bevorzugte Konformation der Zuckerkette eine wesentliche Rolle, wie zu erwarten ist, da es sich um Verbindungen mit achiraler 1. und 2. Sphäre¹⁰ handelt. Ähnliches gilt für das Paar 3 und E-5.*

Von 1 wurde der CD auch in N/10 wässrig-methanolischer HCl gemessen. Er ist wesentlich kleiner, als in neutralem Medium, ausserdem liegt die längstwellige Absorption wie im UV-Spektrum¹¹ bei 270 nm. Wegen des geringen g-Faktors und der vergleichswisen Bandenarmut der CD-Spektren haben wir den Einfluss der Protonierung nicht näher untersucht.

Der CD der Acetate dieser Benzthiazol-Derivate wurde in Acetonitril gemessen, die Feinstruktur innerhalb der Bande I ist hierbei nur mehr schwach zu erkennen. Die Polyhydroxyalkyl-benzthiazole haben im allgemeinen für alle Banden grössere Elliptizitäten, als deren Acetate. Diese Unterschiede in den CD-Spektren freier Polyalkohole und ihrer Acetate sind nicht durch das andere Lösungsmittel bedingt, da in den überprüfaren Fällen der Wechsel von Methanol gegen Acetonitril fast keinen Einfluss auf die Kurvenform hatte.

Für die CD-Spektren der Acetate gilt dieselbe Gesetzmässigkeit, wie für die der freien Polyalkohole: Verbindungen mit D-Konfiguration an C-2 geben eine negative Bande IV, solche mit L-Konfiguration eine positive. Aus dieser Übereinstimmung kann man ableiten, dass Wasserstoffbrücken in Methanollösung keine wesentliche Rolle spielen können.

Zusammenfassend lässt sich somit die folgende Regel aufstellen. Benzthiazol-Derivate von Aldosen sowie ihre Acetate mit D-Konfiguration an C-2 geben einen negativen CD innerhalb der Bande IV (213–22 nm) und einen positiven innerhalb Bande II (250–266 nm).

Diese "Benzthiazol-Regel" stimmt formal mit der "Benzimidazol-Regel" von Chilton und Krahn⁸ überein, die ebenfalls um 245 nm einen positiven CD bei 2D-Konfiguration fanden. Auch für die $[\alpha]_D$ -Werte dieser Benzthiazole gilt die gleiche

* Wie üblich bezeichnen wir das Enantiomere von X mit E-X.

TABELLE 2. CD VON CHLOR BENZTHIAZOL- DERIVATEN VON ALDOSEN. ALLE ANGABEN IN $\lambda_{\text{max}}(\Delta\epsilon)$. "I" BEDEUTET INFLEXION

Formel	Aldose	Lösungsmittel ^a	CD-Maxima					
			I'	I''	II	III	IV	V
13	D-Glucose	M	297(+0.13)j	287(+0.12)j	256(+2.19)	238(+2.08)	221(-7.98)	positiv
14	D-Galaktose	M	297(+0.24)j	287(+0.29)j	257(+5.17)	234(+5.19)	219(-14.01)	197(-7.8)
15	D-Glucoseacetat	A	306(+0.31)j	295(0.41)j	258(+3.31)	242(+3.44)	217(-3.31)	202(+9.1)
16	D-Galaktoseacetat	A	302(+0.35)j	295(+0.44)j	261(+2.75)j	242(+4.00)	225(-4.93)	201(+9.5)

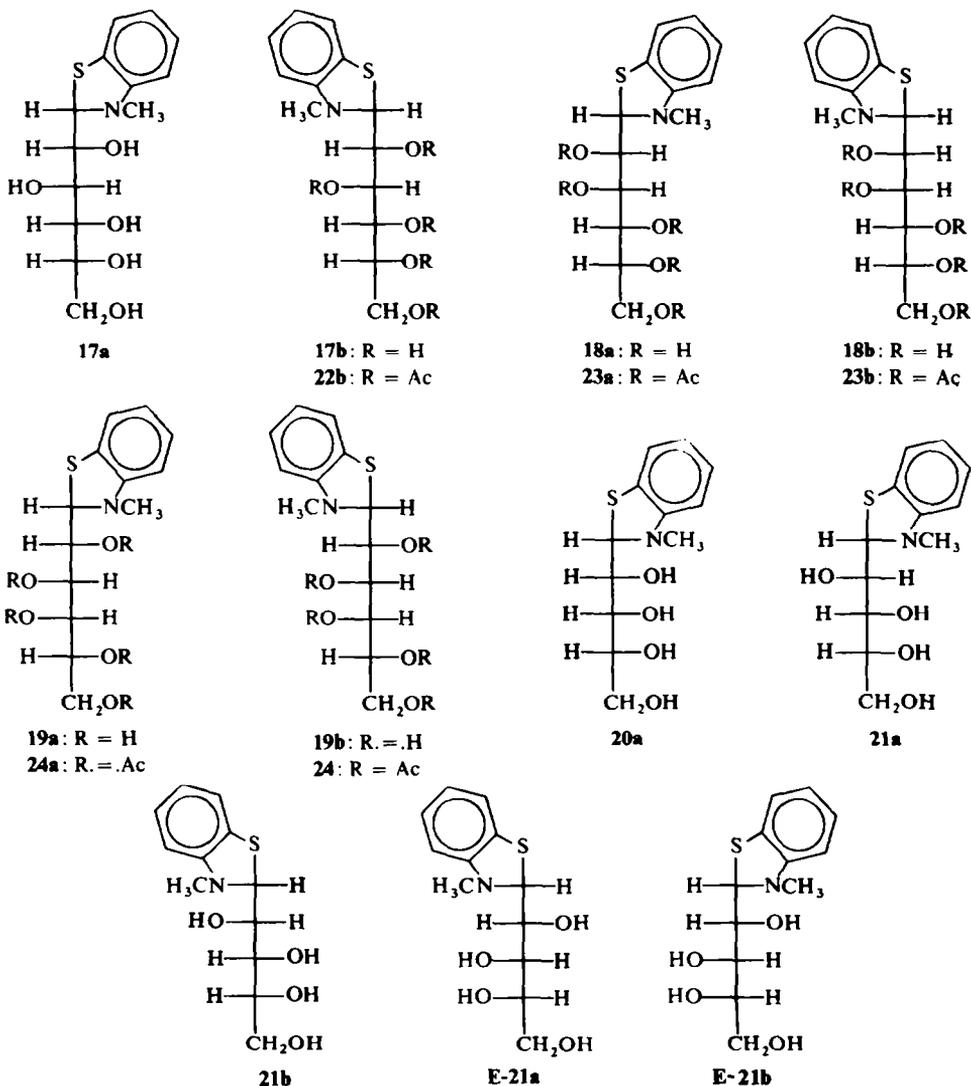
^a A = Acetonitril, M = Methanol

Regel,⁶ wie sie von Richtmyer und Hudson¹² für die Benzimidazole beschrieben wurde.

Die vier 5-Chlorderivate **13-16** geben einen CD, der dem der nicht chlorierten Analogon **1, 3, 7** und **9** sehr ähnlich ist (vgl. Tab. 2). Nur das Bandenpaar I'/I'' von **1** hat zu dem von **13** das entgegengesetzte Vorzeichen. Eine solche Vorzeichenumkehr des CD der ¹L_b-Bande bei weiterer Substitution des aromatischen Ringes ist aufgrund der allgemeinen Regeln für solche Chromophore leicht verständlich.¹³

Benzthiazolin-Derivate

Die beim Umsatz von N-Methyl-*o*-amino-thiophenol mit Aldosen zugänglichen N-Methyl-benzthiazoline¹ haben an C-1 ein zusätzliches Chiralitätszentrum, es sind also jeweils zwei Diastereomere möglich. Der heterocyclische Ring ist nicht koplanar aufgebaut und damit ist die zweite Sphäre¹⁰ chiral. Ihre Konformation wird



im wesentlichen dadurch bestimmt, dass die Polyhydroxyalkyl-kette quasi-äquatorial angeordnet ist, sie wird daher von der Konfiguration der einzelnen OH-Gruppen weitgehend unabhängig sein. Es ist daher zu erwarten, dass das Vorzeichen der einzelnen CD Banden nur durch die Konfiguration am neu eingeführten Chiralitätszentrum C-1 bestimmt wird, die Grösse der Cotton-Effekte könnte hingegen durch die Konfiguration innerhalb der Polyhydroxyalkylkette beeinflusst werden. Die absolute Konfiguration an C-1 lässt sich dem CD allerdings mangels Vergleichsprodukte bekannter Stereochemie nicht entnehmen. Dies ist jedoch aus den NMR-Spektren möglich, die später diskutiert werden.

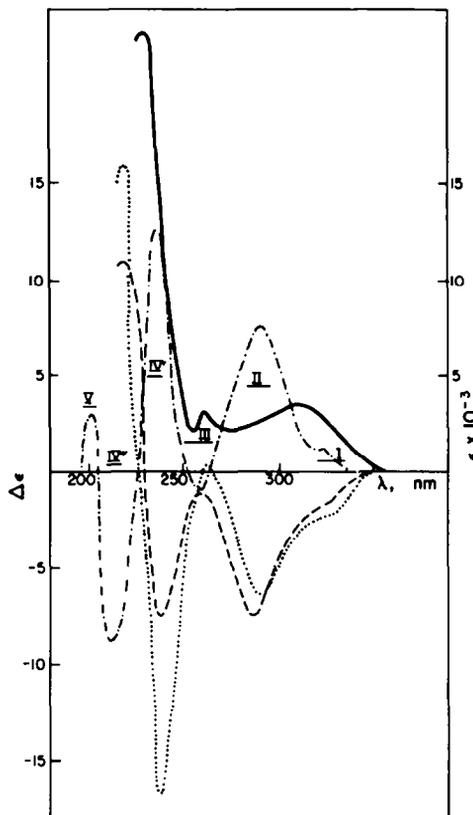


Fig 2. UV-Spektrum von **21b** (Methanol, —), sowie CD Spektren von **21a** (Methanol, ·····), **21b** (Methanol, - - - -) und **24a** (Acetonitril, - · - · -).

Die UV-Spektren (Fig 2) der Benzthiazolin-Derivate weisen ein sehr intensives Maximum bei 228 nm auf, daneben findet man noch schwächere Banden bei 260 und 313 nm. In Ermangelung genauerer Berechnungen für den Benzthiazolin-Chromophor möchten wir diese Spektren als solche substituierter Aniline¹⁴ diskutieren. Danach sollte die längstwellige Bande im wesentlichen 1L_b -Charakter haben, während an der 260 nm-Bande 1L_a - und CT_a -Übergänge beteiligt sein sollten; für die 218 nm-Bande wird eine Beteiligung von 1B - und CT_a -Übergängen angenommen. Erstaunlich ist die geringe Intensität der mittleren Bande, was eben-

TABELLE 3. CD VON BENZTHIAZOLIN-DERIVATEN VON ALDOSEN, ALLE ANGABEN IN λ_{max} ($\Delta\epsilon$), "i" BEDEUTET INFLEXION

Formel	Aldose	Konfiguration an C-1 des ursprünglichen Zuckers	Lösungsmittel ^a	[α] _D	CD-Maxima					
					I	II	III	IV ^b	IV ^c	V
17a	D-Glucose	S	M	-162 ^{b,c}	330(+1.63)i	290(-3.69)	256(+0.34)	235(-4.28)	218(+3.81)	202(-1.8)
17b	D-Glucose	R	M	+205 ^b		288(+5.34)	261(-0.14)	237(+13.61)	217(-13.88)	
			n/10 HCl			286(+0.40)		229(+1.11)		
18a	D-Mannose	S	M	-82 ^b	335(-0.48)i	294(-3.92)	264(+0.94)	239(-8.15)	218(+8.12)	203(-1.8)
18b	D-Mannose	R	M	+124 ^b	332(+0.93)i	293(+2.82)	267(-0.64)	237(+2.12)	218(-5.58)	203(+2.7)
						und				
						253(-1.06)				
19a	D-Galaktose	S	M	-295 ^b	316(-2.59)i	290(-6.66)	259(+0.81)	237(-11.05)	218(+9.03)	202(-2.9)
19b	D-Galaktose	R	M	+261 ^b	331(+1.91)i	290(+6.70)	262(-0.26)	237(+17.50)	218(-14.54)	
20a	D-Ribose	S	M	-187 ^b	335(-0.61)i	292(-2.96)	250(+0.44)	237(-2.96)	218(+4.42)	203(-5.1)
21a	D-Arabinose	S	M	-264 ^b	329(-2.19)i	290(-6.36)	261(+0.32)	237(-16.83)	217(+15.98)	
21b	D-Arabinose	R	M	+305 ^b	325(+1.42)i	290(+7.54)	259(-0.96)	236(+12.75)	217(-8.86)	201(+2.9)
E-21a	l-Arabinose	R	M	+266 ^b	332(+2.70)i	289(+9.71)	262(-0.39)	237(+24.21)	217(-24.26)	
E-21b	l-Arabinose	S	M	-304 ^b	327(-1.26)i	290(-7.60)	258(+0.82)	236(-12.88)	217(+9.42)	203(-1.6)
22b	D-Glucoseacetat	R	A	+198 ^d	326(+3.10)i	290(+8.93)	260(-2.83)	238(+14.63)	216(-21.46)	
23a	D-Mannoseacetat	R	A	-88 ^d	328(-1.60)i	287(-5.27)	260(+0.91)	237(-15.30)	217(+6.54)	204(-3.8)
23b	D-Mannoseacetat	R	A	+219 ^d	320(+5.42)i	292(+8.11)	260(-6.71)	236(+13.03)	216(-16.15)	
24a	D-Galaktoseacetat	S	A	-125 ^d	326(-1.82)i	286(-4.80)		237(-7.52)	218(+10.90)	
24b	D-Galaktoseacetat	R	A	+250 ^d	326(+4.95)i	291(+9.11)	260(-4.92)	236(+18.36)	215(-19.14)	

^a A = Acetonitril, M = Methanol^b in Pyridin^c Diastereomer-Mischung (vgl. Lit.¹)^d in Chloroform

falls auf eine Nichtkoplanarität des Heteroringes hinweist, ähnlich wie es für viele *o*-substituierte Aniline bewiesen ist.¹⁴

Im CD-Spektrum (Vgl. Tabelle 3 und Fig 2) hingegen findet man mehr Banden. Eine kurzweilige um 202 nm (Bande V) tritt nicht immer auf, bei 217 und 237 nm erscheinen zwei Banden entgegengesetzten Vorzeichens, aber etwa gleicher Rotationsstärke (Couplet,¹⁵ Banden IV'' und IV'), um 260 nm hat man einen weiteren meist schwachen Cotton-Effekt (Bande III), und darauf folgt eine sehr intensive Bande bei 292 nm (Bande II), die um 330 nm noch eine Schulter aufweist (Bande I).

Der Nulldurchgang des Couplets IV'/IV'' fällt mit λ_{\max} der intensivsten UV-Bande zusammen. Dies stimmt damit überein, dass ihr im wesentlichen ¹B-Charakter zukommt, da das ¹B-Niveau des Benzols entartet ist, diese Entartung aber im (chiral) substituierten Molekül aufgehoben wird, was zur Ausbildung eines Couplets führen muss.¹⁶ Die Banden I und III des CD-Spektrums liegen hingegen etwa an der gleichen Stelle, wie die UV-Maxima, sie könnten also im wesentlichen ¹L_b- und ¹L_a-Charakter haben. Die intensive CD-Bande II hat keine Entsprechung im UV-Spektrum, muss also einem verbotenen Übergang zugehören ($n_{\text{N}} \rightarrow \pi_{\text{ar}}^*$ oder $n_{\text{S}} \rightarrow \pi_{\text{ar}}^*$?). Auch die CD-Bande V liegt an einer Stelle, wo das UV-Spektrum nur ein Minimum aufweist.

Die Vorzeichen der Banden II, III, IV', IV'' und V wechseln in dieser Reihenfolge ab, Bande I hat das gleiche Vorzeichen, wie II. Bei **18b** ist III zu einem Dublet aufgespalten. Wie zu erwarten, zeigen die zwei zusammengehörenden diastereomeren Benzthiazolin-Derivate einer Aldose CD-Kurven von enantiomorphem Typus, und wir bezeichnen das D-Enantiomere mit negativem Couplet¹⁷ IV'/IV'' als der a-Reihe, das zweite als der b-Reihe angehörend.* Damit lässt sich die Stereochemie an C-1 auch dann bestimmen, wenn nur ein einziges der beiden möglichen Diastereomeren vorliegt.

Das Auftreten der Bande V ist von der relativen Konfiguration an C-1 und C-2 abhängig: man findet sie in der D-Reihe im allgemeinen nur bei 1b, 2L- und 1a, 2D-Konfiguration, nicht hingegen bei 1b, 2D- und 1a, 2L-Konfiguration. Die einzige Ausnahme ist bisher **18a** (1a, 2L).† In saurem Medium sinken die Rotationsstärken sehr stark ab, so dass auch hier keine weiteren Schlüsse aus den Kurven gezogen wurden.

Die Acetate dieser Benzthiazolin-Derivate zeigen sehr ähnliche CD-Spektren, wie die ihnen entsprechenden freien Polyole, allerdings fehlt die Bande V bei **23b** und **24a**. Überdies wird die Bande III von **24a** durch II und IV'' überkompensiert, so dass sie nur als Minimum zwischen diesen Banden zu erkennen ist.

NMR-Spektren der Benzthiazoline E-21a und E-21b

Zur Bestimmung der Stereochemie an C-1 (der ursprünglichen Zuckerkette) wurden die NMR-Spektren von E-21a und E-21b (in d₆-DMSO-Lösung) verglichen. Das Signal des Protons an C-1 erscheint als Dublet um $\tau = 4.9$, danach folgt bei höherem Feld ein Dublet für 1 Proton, das dem H der Hydroxylgruppe an C-2 zugehören muss, da es auf Zusatz von Trifluoressigsäure verschwindet. Um 5.5 findet man die Signale der übrigen OH-Protonen, und um 6.1 tritt ein Triplet auf,

* In der L-Reihe hat dementsprechend die α -Verbindung das positive Couplet.

† Für die L-Reihe ist 1a mit 1b zu vertauschen.

das dem H an C-2 zuzuschreiben ist. Die Signale der übrigen aliphatischen Protonen fallen wenig aufgelöst zusammen, bei höchstem Feld liegt das Signal der N-Methylgruppe.

Trifluoressigsäure-Zusatz bringt nicht nur die OH-Signale zum Verschwinden, sondern vereinfacht auch die erwähnten Triplets zu Dublets, deren Linien jeweils noch ganz schwach weiter aufgespalten sind ($J < 1$ Hz). Das gesonderte Auftreten des Signals für das OH an C-2 zeigt an, dass diese Hydroxylgruppe eine H-Brücke zum Stickstoff ausbildet. Die N-Methylgruppe ist dabei immer als quasi-äquatorial anzunehmen, da die H-Brücke zu einem axial-stehenden freien Elektronenpaar hin gerichtet sein muss. Zumindest beim (LS)-Derivat wäre eine quasi-axiale Anordnung wegen der Wechselwirkung mit der Seitenkette auch nicht möglich.

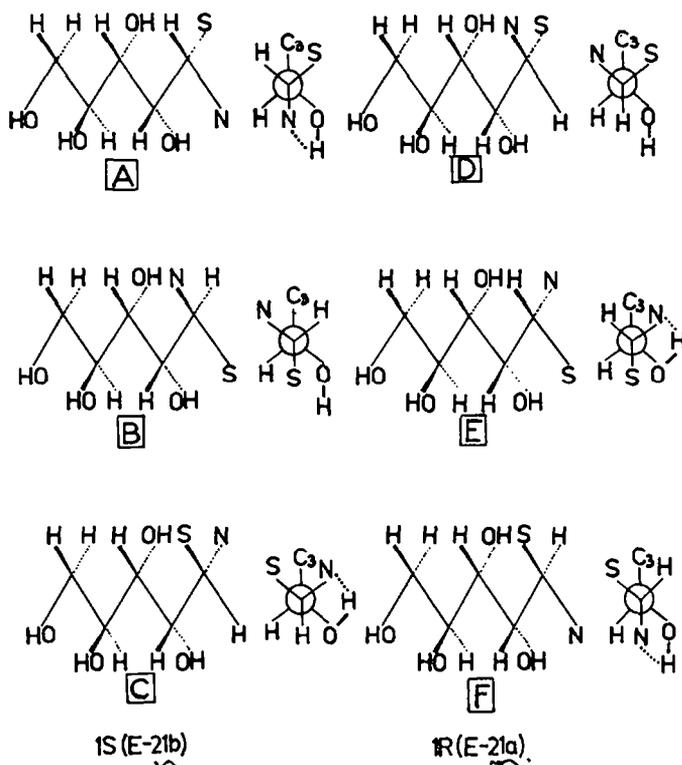


Fig 3. "Sägebock"- und Newman-Projektionen (entlang der C-1/C-2-Bindung des ursprünglichen Zuckers) des (1S)- und des (1R)-Benzthiazolin-Derivates von L-Arabinose

Die diastereomere Verbindung E-21b mit $[\alpha]_D -304^\circ$ besitzt eine Koppelkonstante von $J_{H1,H2} = 6.5$ Hz. Dieser Wert liegt zwischen denen, die man für vicinale Protonen in gauche (≈ 2 Hz) bzw. anti-Anordnung (≈ 9 Hz) in ähnlichen Systemen findet.⁷ Von den drei Diastereomeren mit (1S)-Konfiguration ist keines der drei Rotameren um die C-1/C-2-Bindung A, B und C (Fig 3) mit gestaffelter Konformation energetisch besonders begünstigt. In den Rotameren A und C wirkt die 1,3-dipolare Wechselwirkung¹⁸ zwischen dem OH an C-3 und dem S bzw. dem N der stabilisieren-

den H-Brücke entgegen. Im Rotameren B kommen weder stabilisierende (H-Brücken) noch destabilisierende (1,3-dipolare Wechselwirkungen) Faktoren zur Geltung. Aufgrund dieser Überlegung ist es plausibel, anzunehmen, dass im Gleichgewicht alle drei Rotameren in etwa gleicher Konzentration vorliegen, was die mittlere Koppelkonstante von 6.5 Hz verständlich macht. Hingegen kann man im Falle einer (1R)-Konfiguration schliessen, dass von den drei Rotameren D, E und F (Fig 3) F energetisch begünstigter ist als D und E, da in F eine stabilisierende H-Brücke vorhanden ist, aber keine ungünstige 1,3-dipolare Wechselwirkung vorliegt. Wenn somit Rotamer F im Gleichgewicht dominiert, dann ist eine grössere Koppelkonstante zu erwarten. Der gefundene Wert von 8.8 Hz stimmt tatsächlich gut mit dem für solche vicinale anti-ständige Protonen beschriebenen^{7, 18} bestens überein.

Aufgrund dieser Abschätzung ist es wahrscheinlich, dass die Verbindung E-21b die (1S)- und das Diastereomere E-21a mit $[\alpha]_D +266^\circ$ die (1R)-Konfiguration besitzt.

Kleine Unterschiede in der Konformation der N-Methylgruppe können aber zwischen E-21a und E-21b bestehen, da das entsprechende NMR-Signal für erstere Verbindung bei $\tau = 6.97$, für letztere bei $\tau = 7.10$ liegt. Dies beeinflusst die obige Diskussion aber nicht. Die kleine Koppelkonstante zwischen den Protonen an C-2 und C-3 der Zuckerkette zeigt einen Torsionswinkel von etwa 90° an, was nach den Molekülmodellen durchaus plausibel erscheint.

Für die Benzthiazolin-Derivate von Aldosen gilt daher folgende Regel: bei einem freien Alkohol sowie einem Acetat mit (1R)-Konfiguration sind die Cotton-Effekte innerhalb der Banden I, II und IV' positiv, für III und IV'' negativ, bei (1S)-Konfiguration findet man den dazu enantiomorphen Kurventyp. Die freien Polyalkohole mit (1R), 2L-Konfiguration weisen zusätzlich bei 203 nm eine positive, solche mit (1S), 2D-Konfiguration eine negative CD-Bande auf. Auch Benzthiazolin-Derivate können demnach zur Bestimmung der Konfiguration an C-2 eines Zuckers herangezogen werden, doch ist diese Regel nicht mehr so sicher, wie die für die Benzthiazol-Derivate, da bei 18a diese zusätzliche Bande ebenfalls auftritt, obwohl es sich hierbei um die (1S), 2L-Konfiguration handelt.

EXPERIMENTELLES

Der CD wurde mit dem Dichrographen Modell 185 von Roussel-Jouan bei 20° und einer Konzentration von etwa 1 mg/g gemessen. Die NMR-Spektren wurden mit dem KIS 90 (Spektrospin) bei 90 MHz aufgenommen.

Danksagung—G.S. dankt der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie für die finanzielle Unterstützung dieser Arbeit, F.W.-Z. dem Deutschen Akademischen Austauschdienst für die Gewährung eines Stipendiums. R.B., L.Sz. und I.F. danken für die Unterstützung der Ungarischen Akademie der Wissenschaften.

LITERATUR

- 1 L. Szilágyi und R. Bognár, *Carbohydr. Res.* **15**, 371 (1970)
- 2 G. Snatzke, L. Lábler und Ch. Tamm, *Helv. Chim. Acta* **55**, 886 (1972)
- 3 vgl. z.B. G. Snatzke, *V. Internat. Symposium on Carbohydrate Chemistry*, August, Paris (1970)
- 4 L. Tschugaeff, *Ber. dtsh. chem. Ges.* **31**, 360 (1898)
- 5 R. Bognár, Z. Kołodynska, L. Somogyi, Z. Györgydeák, L. Szilágyi und E. N. Nemes, *Acta Chim. Acad. Sci. Hung.* **62**, 65 (1969)
- 6 R. Bognár, I. Farkas, L. Szilágyi, M. Menyhárt, E. N. Nemes und I. F. Szabó, *Ibid.* **62**, 179 (1969)

- ⁷ J. B. Lee und B. F. Scanlon, *Tetrahedron* **25**, 3413 (1969)
- ⁸ W. S. Chilton und R. C. Krahn, *J. Am. Chem. Soc.* **89**, 4129 (1967)
- ⁹ W. Moffitt und A. Moscowitz, *J. Chem. Phys.* **30**, 648 (1959)
- ¹⁰ G. Snatzke, *Tetrahedron* **21**, 413 (1965)
- ¹¹ A. E. Lutskii und I. A. Siderov, *Zh. Obshch. Khim.* **17**, 141 (1947)
- ¹² N. K. Richtmyer und C. S. Hudson, *J. Am. Chem. Soc.* **64**, 1612 (1942)
- ¹³ G. Snatzke, M. Kajtár und F. Werner-Zamojska, *Proc. XXIII. Internat. Congr. Pure Appl. Chem.* Band 7, S. 117. Butterworth, London (1971)
- ¹⁴ H. Suzuki, *Electronic Absorption Spectra and Geometry of Organic Molecules* S. 478. Academic Press, New York (1967)
- ¹⁵ J. A. Schellman, *Acc. Chem. Res.* **1**, 144 (1968)
- ¹⁶ vgl. z.B. die Diskussion bei D. W. Miles, M. J. Robins, R. K. Robins, M. W. Winkley und H. Eyring, *J. Am. Chem. Soc.* **91**, 824 (1969)
- ¹⁷ Zur Definition des Vorzeichens eines Couplets vgl. G. Haas, P. B. Hulbert, W. Klyne, V. Prelog und G. Snatzke, *Helv. Chim. Acta* **54**, 491 (1971)
- ¹⁸ vgl. z.B. D. Horton und J. D. Wander, *Carbohydr. Res.* **15**, 271 (1970); G. A. Jeffrey, H. S. Kim, *Ibid.* **14**, 207 (1970)