

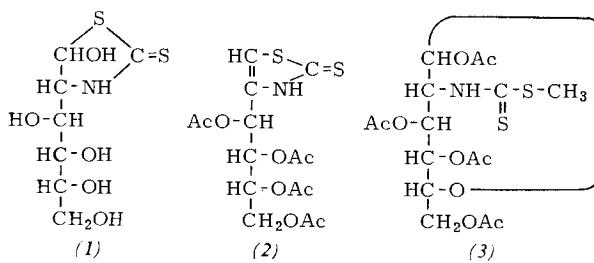
- [2] R. Kuhn u. N. A. Sörensen, Ber. dtsch. chem. Ges. 71 B, 1879 (1938); Angew. Chem. 51, 465 (1938).
  - [3] Messungen von Dr. E. Schweizer, Max-Planck-Institut für Zellchemie, München.
  - [4] H. A. Scheraga u. L. Mandelkern, J. Amer. chem. Soc. 75, 179 (1953).
  - [5] Messungen von Dr. E. Schuch, BASF, Ludwigshafen.
  - [6] Messungen von S. Knof, Institut für physikalische Biochemie und Kolloidchemie, Frankfurt/Main.

## Reaktion von D-Glucosamin mit Schwefelkohlenstoff

Von Dr. J. C. Jochims

Max-Planck-Institut für Medizinische Forschung,  
Institut für Chemie, Heidelberg

D-Glucosamin reagiert mit CS<sub>2</sub> in Methanol mit 80% Ausbeute zum 5-Hydroxy-4-(D-arabino-1,2,3,4-tetrahydroxybutyl)-thiazolidin-2-thion (1).



5-Hydroxythiazolidine scheinen bisher nicht beschrieben worden zu sein. (1) fällt als Gemisch aus etwa 80% der  $\alpha$ -Form und 20% der  $\beta$ -Form an. Das Gemisch zeigt  $[\alpha]_D^{20} = 108^\circ$  ( $c=1$ ; Dimethylformamid) und zersetzt sich ab  $146^\circ\text{C}$ . Mit der berechneten Menge Acetanhydrid in Pyridin erhält man bei  $0^\circ\text{C}$  das Penta-*O*-acetyl-Derivat, das durch fraktionsierende Kristallisation aus Essigester in die Anomeren getrennt werden kann:

$\alpha$ -5-Acetoxy-4-(D-arabino-1,2,3,4-tetraacetoxybutyl)-thiazolidin-2-thion zeigt  $[\alpha]_D^{20} = +238^\circ\text{C}$  ( $c=1$ ; Dimethylformamid) und  $F_p = 137$  bis  $138^\circ\text{C}$ .

$\beta$ -5-Acetoxy-4-(D-*arabino*-tetraacetoxybutyl)-thiazolidin-2-thion zeigt  $[\alpha]_D^{20} = -218^\circ\text{C}$  ( $c=1$ ; Dimethylformamid) und  $F_p = 165$  bis  $168^\circ\text{C}$ .

Beide Verbindungen gehen bei 16-stündigem Kochen in wasserfreiem Pyridin in  $\Delta^4 (2) mit  $[\alpha]_D^{20} = -37^\circ\text{C}$  ( $c=1$ ; Dimethylformamid) und  $F_p = 169$  bis  $170^\circ\text{C}$  über<sup>[1]</sup>.$

Der Thiazolidinthion-Ring in (1) läßt sich leicht öffnen. So erhält man mit Methyljodid + Triäthylamin in Pyridin ein  $\alpha,\beta$ -Gemisch von D-Glucopyranose-2-dithiocarbaminsäure-methylester, isoliert als kristallines 1,3,4,6-Tetra-O-acetyl-Derivat (3) vom Fp = 143 bis 145 °C (Zers.) und mit  $[\alpha]_D^{20} = +100^\circ\text{C}$  ( $c=1$ ; Dimethylformamid). Die Verbindung (1) kann wie eine Säure mit Alkali titriert werden. Es entstehen Salze der D-Glucopyranosyl-2-dithiocarbaminsäure, die beim Ansäuern (1) zurückbilden. Das gelbe Cu(II)-Salz von (1) ist in allen Lösungsmitteln praktisch unlöslich; Spuren Cu im Trinkwasser können daher mit (1) nachgewiesen werden. In Eisessig ist (1) stabil, beim Kochen mit 2 N Salzsäure erhält man quantitativ Glucosamin-hydrochlorid. Die Strukturen aller Verbindungen ergeben sich u.a. aus der Elementaranalyse, aus Molgewichtsbestimmungen, den IR- und NMR-Spektren.

Die Bildung von 5-Hydroxythiazolidin-2-thionen scheint eine allgemeine Reaktion von  $\alpha$ -Aminocarbonyl-Verbindungen mit CS<sub>2</sub> zu sein.

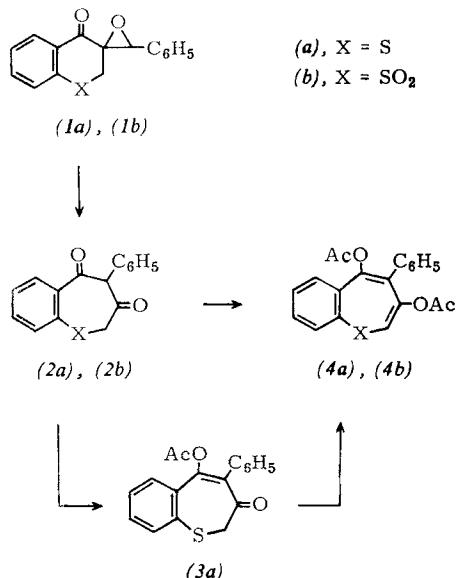
Eingegangen am 6. September 1966 [Z 323]

# Synthese von Derivaten des Benzo[*b*]thiepins und Benzo[*b*]thiepin-1,1-dioxids

Von Priv.-Doz. Dr. Hans Hofmann und  
cand. chem. H. Westernacher<sup>[1]</sup>

Institut für Organische Chemie  
der Universität Erlangen-Nürnberg

Die Behandlung von Spiro-[1-thio-4-chromanon-3,2'-(3'-phenyloxiran)] (*1a*) oder Spiro-[1-thio-4-chromanon-1,1-dioxid-3,2'-(3'-phenyloxiran)] (*1b*)<sup>[2]</sup> mit konz. Schwefelsäure oder Bor trifluorid-Äther liefert mit 70 % bzw. 90 % Ausbeute 4-Phenyl-2,3,4,5-tetrahydrobenzo[*b*]thiepin-3,5-dion (*2a*), Fp = 93 bis 94 °C, bzw. dessen Dioxid (*2b*), Fp = 162 bis 163 °C. Die Verbindungen (*2a*) und (*2b*) wurden wie die analogen Benzo[*b*]oxepine<sup>[3]</sup> isoliert.



IR-Spektrum (in KBr; C=O-Valenzschwingungen bei 1732 und 1673 cm<sup>-1</sup>) und <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum [in CDCl<sub>3</sub>;  $\tau = 6,5$  (2 H),  $\tau = 3,65$  (1 H)] zeigen, daß Verbindung (2a) in festem Zustand und in wenig polaren Lösungsmitteln ausschließlich als Diketon vorliegt. Dagegen spricht das IR-Spektrum (in KBr; OH-Valenzschwingung bei 3550 cm<sup>-1</sup>; C=O-Valenzschwingungen bei 1735, 1698 und 1636 cm<sup>-1</sup>; S=O-Valenzschwingungen bei 1321 und 1160 cm<sup>-1</sup>) von Verbindung (2b) für eine enolierte Moleköl.

Die Behandlung von Verbindung (2a) mit Acetanhydrid in Pyridin lieferte nach 45 min bei Raumtemperatur 5-Acetoxy-4-phenyl-2,3-dihydrobenzo[b]thiepin-3-on (3a), Fp = 124 bis 125 °C, Ausbeute 65 %; bei 15-stündigem Stehen bei Raumtemperatur entstand 3,5-Diacetoxy-4-phenylbenzo[b]thiepin (4a), Fp = 86 bis 87 °C, Ausbeute 98 %. Dies ist unseres Wissens die erste Verbindung mit dem Benzo[b]thiepingerüst.

Aus (2b) erhält man mit Acetanhydrid in Pyridin (10 min, Raumtemperatur) stets sofort das 3,5-Diacetoxy-4-phenylbenzo[b]thiepin-1,1-dioxid (4b), Fp = 140 bis 141 °C, Ausbeute 98 %.

Die Strukturen der Verbindungen (4a) und (4b) folgen aus den IR- und NMR-Spektren:

(4a): IR (in KBr): Enolacetat-C=O bei 1768 cm<sup>-1</sup>.

NMR (in  $\text{CDCl}_3$ ): nicht-aromatische Protonen bei  $\tau = 8,35$  und  $8,15$  (je 3 H der beiden Acetatgruppen) und bei  $\tau = 4,0$  (1 H).

(4b): IR (in KBr): Enolacetat-C=O bei  $1775\text{ cm}^{-1}$ ; S=O-Valenzschwingung bei  $1324\text{ cm}^{-1}$  (die asymmetrische S=O-Valenzschwingung wird von der C=O-Schwingung überdeckt).

NMR (in  $\text{CDCl}_3$ ): nicht-aromatische Protonen bei  $\tau = 8,28$  und  $8,20$  (je 3 H der beiden Acetatgruppen) und bei  $\tau = 3,25$  (1 H).

Eingegangen am 12. August 1966 [Z 314]

[1] Der Deutschen Forschungsgemeinschaft danken wir für eine Sachbeihilfe.

[2] O. Dann u. H. Hofmann, Chem. Ber. 95, 1446 (1962).

[3] H. Hofmann, Angew. Chem. 77, 864 (1965); Angew. Chem. internat. Edit. 4, 872 (1965).

### 3,4-Diazanorcaradien<sup>[1]</sup>

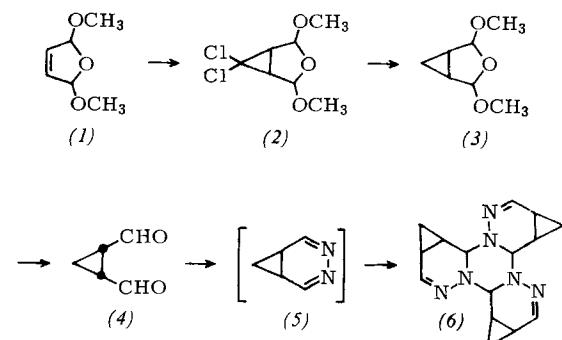
Von Priv.-Doz. Dr. G. Maier und Dipl.-Chem. T. Sayrac

Institut für Organische Chemie,  
Technische Hochschule Karlsruhe

Das Gleichgewicht zwischen den Valenztautomeren Diphenyl-diazanorcaradien und Diphenyl-diazacycloheptatrien liegt ganz auf Seiten der Norcaradienform<sup>[2]</sup>. Die Synthese des nicht substituierten Diazanorcaradiens sollte Aufschluß darüber geben, ob und in welchem Maß die Stickstoffatome oder die Phenylsubstituenten für die größere Stabilität des bicyclischen Tautomeren verantwortlich sind.

Die Reaktion zwischen Furan und Brom liefert *cis*- und *trans*-2,5-Dimethoxy-2,5-dihydrofuran (1), diese bei der Umsetzung mit Trichloressigsäure-äthylester/ $\text{CH}_3\text{ONa}$  die Verbindung (2) ( $\text{Fp} = 40^\circ\text{C}$ ; Ausbeute 11%). Wahrscheinlich reagiert dabei nur das *cis*-Isomere, denn (2) ist gaschromatographisch einheitlich und zeigt im NMR-Spektrum ( $\text{CCl}_4$ ) nur drei scharfe Singulets bei  $\tau = 4,94, 6,57$  und  $7,42$  im Verhältnis 1:3:1. Reduktion von (2) mit Li/tert.-Butanol liefert (3) ( $\text{Kp} = 65-67^\circ\text{C}/14 \text{ Torr}$ ;  $n_D^{20} = 1,4352$ ; Ausbeute 67%). Das NMR-Spektrum (ohne Lösungsmittel) weist ein AMX<sub>2</sub>-System (Dreiringprotonen;  $\tau_A = 10,04$ ,  $\tau_M = 9,44$ ,  $\tau_X = 8,32$ ,  $J_{\text{gem.}} = 4,7$ ,  $J_{\text{cis}} = 8,0$ ,  $J_{\text{trans}} = 4,0 \text{ Hz}$ ) und zwei Singulets bei  $\tau = 6,69$  und  $5,22$  im Verhältnis 1:1:2:6:2 auf. Im Gegensatz zu (2) gibt (3) sofort eine Fällung mit Dinitrophenylhydrazin-Lösung.

Erhitzen von (3) mit 0,1 N Schwefelsäure (13 min,  $100^\circ\text{C}$ ) führt zum Cyclopropan-*cis*-1,2-dicarbaldehyd (4), der sich mit Chloroform aus der wässrigen Lösung extrahieren und, wenn auch unter großen Verlusten, gaschromatographisch reinigen lässt. Der Dialdehyd ist in Chloroform bei  $-78^\circ\text{C}$  stabil. Das IR-Spektrum ( $\text{CCl}_4$ ) besitzt die für einen Aldehyd zu erwartenden Banden (1710, 2730 und  $2830 \text{ cm}^{-1}$ ), im NMR-Spektrum ( $\text{CDCl}_3$ ) erscheinen außer den Cyclopropanprotonen (Multiplett bei  $\tau = 7,4$  bis  $8,5$ ) Aldehydprotonen bei  $\tau = 0,5$ . Oxidation mit  $\text{KMnO}_4$  gibt Cyclopropan-*cis*-1,2-dicarbonsäure.



Kondensation von (4) mit Hydrazin liefert drei Substanzen, die nach Elementarzusammensetzung und Molgewicht Trimere von (5) sein müssen. Die drei Komponenten lassen sich chromatographisch ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ , Äther) trennen. Jedes Isomere gibt mit Säure das ursprüngliche Gemisch von drei Komponenten zurück. Vermutlich handelt es sich um Verbin-

dungen des Typs (6). Hierfür sprechen das IR-Spektrum ( $\text{KBr}$ ; C=N-Bande bei  $1615 \text{ cm}^{-1}$ ), das UV-Spektrum [ $\text{CH}_3\text{OH}$ ; (6a):  $\text{Fp} = 211^\circ\text{C}$ ,  $\lambda_{\text{max}} = 252,5 \mu\text{m}$  ( $\epsilon = 11500$ ); (6b):  $\text{Fp} = 184^\circ\text{C}$ ,  $\lambda_{\text{max}} = 256 \mu\text{m}$  (10600); (6c): Zersetzungspunkt:  $232^\circ\text{C}$ ,  $\lambda_{\text{max}} = 262,5 \mu\text{m}$  (8300)] und das NMR-Spektrum [ $\text{CDCl}_3$ ; 12 Cyclopropanprotonen als Multiplett bei  $\tau = 7$  bis  $9,5$ ; 3 Protonen als Multiplett zentriert bei  $\tau = 2,88$ ; (6a): je 1 Proton als Singulett bei  $\tau = 5,82, 6,33$  und  $6,62$ ; (6b): analog bei  $\tau = 5,65, 5,87$  und  $6,27$ ; (6c): 3 Protonen als Singulett bei  $\tau = 5,43$ ]. Bei der Oxidation des Isomerengemisches mit  $\text{KMnO}_4$  in 2 N Salzsäure entsteht ebenfalls Cyclopropan-*cis*-dicarbonsäure.

Die Bildung von (6) aus (4) und Hydrazin deutet darauf hin, daß auch bei dem als Zwischenprodukt anzunehmenden Diazanorcaradien (5) das bicyclische Valenztautomere stabiler ist als das monocyclische.

Eingegangen am 22. August 1966 [Z 312]

[1] Zur Valenztautomerie bei Heterocyclen, 8. Mitteilung. — 7. Mitteilung: G. Maier u. F. Seidler, Chem. Ber. 99, 1236 (1966).

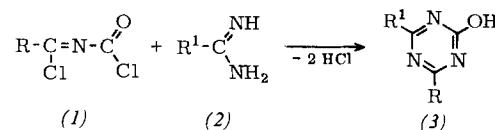
[2] G. Maier, Chem. Ber. 98, 2438, 2446 (1965).

### Ringschlußreaktionen mit N-( $\alpha$ -Chloralkylen)-carbamidsäurechloriden

Von Dr. E. Degener, Dr. H.-G. Schmelzer und Dr. H. Holtschmidt

Wissenschaftliches Hauptlaboratorium  
der Farbenfabriken Bayer AG., Leverkusen

In  $\alpha$ -Stellung perchlorierte aliphatische Isocyanate liegen, wie ihre IR-Spektren zeigen, in vielen Fällen teilweise oder vollständig als *N*-( $\alpha$ -Chloralkylen)-carbamidsäurechloride (1) vor<sup>[1]</sup>. Sie reagieren mit Verbindungen, die eine Amidin-Struktur (2) aufweisen, unter den Bedingungen der Schotten-Baumann-Reaktion mit praktisch quantitativer Ausbeute zu 2-Hydroxy-s-triazinen (3)<sup>[2]</sup>. Auf diesem Wege lassen sich auch 2-Hydroxy-s-triazine mit zwei verschiedenen Kohlenwasserstoffresten in 4- und 6-Stellung darstellen.



R	R <sup>1</sup>	(3), Ausbeute [%]	(3), Fp [°C]
$\text{CCl}_3-$	$\text{C}_6\text{H}_5-$	92	254-255
$\text{C}_6\text{H}_5-$	$\text{C}_6\text{H}_5-$	95	295
$\text{C}_6\text{H}_5-$	$2-\text{Cl}-\text{C}_6\text{H}_4-$	71	228-229
$\text{C}_6\text{H}_5-$	$4-\text{Cl}-\text{C}_6\text{H}_4-$	95	287-288
$\text{C}_6\text{H}_5-$	$4-\text{CH}_3-\text{C}_6\text{H}_4-$	95	284
$\text{C}_6\text{H}_5-$	$2-\text{CH}_3-\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4-$	90	288
$\text{C}_6\text{H}_5-$	$\text{CH}_3-$	73	238
$\text{C}_6\text{H}_5-$	$\text{C}_2\text{H}_5-$	60	230
$\text{C}_6\text{H}_5-$	$3-\text{Cyclohexenyl}-$	80	264
$\text{C}_6\text{H}_5-$	$\text{C}_6\text{H}_5-\text{CH}_2-$	95	223-224
$\text{C}_6\text{H}_5-$	$\text{CH}_3-\text{S}-$	95	275-276
$\text{C}_6\text{H}_5-$	$4-\text{Cl}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{NH}-$	94	352-354
$\text{C}_6\text{H}_5-$	$\text{C}_6\text{H}_5-\text{CH}=\text{N}-\text{NH}-$	90	262

Stickstoffheterocyclen, die eine 2-Aminogruppe tragen, reagieren mit *N*-( $\alpha$ -Chloralkylen)-carbamidsäurechloriden (1) zu kondensierten Heterocyclen<sup>[3]</sup>. So ergeben 2-Aminopyridin (4) und *N*-(Phenyl-chlormethylen)-carbamidsäurechlorid (5) das 4-Phenyl-2-H-pyrido[1,2-*a*]-[1,3,5]triazin-2-on (6),  $\text{Fp} = 179$  bis  $181^\circ\text{C}$ <sup>[4]</sup>.

