

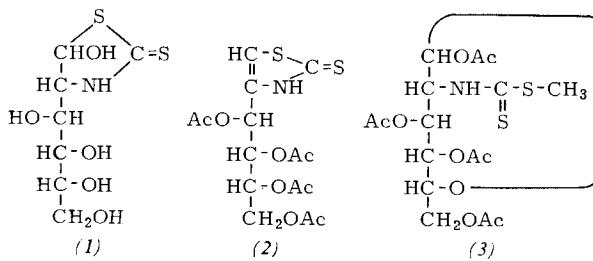
- [2] R. Kuhn u. N. A. Sörensen, Ber. dtsch. chem. Ges. 71 B, 1879 (1938); Angew. Chem. 51, 465 (1938).  
 [3] Messungen von Dr. E. Schweizer, Max-Planck-Institut für Zellchemie, München.  
 [4] H. A. Scheraga u. L. Mandelkern, J. Amer. chem. Soc. 75, 179 (1953).  
 [5] Messungen von Dr. E. Schuch, BASF, Ludwigshafen.  
 [6] Messungen von S. Knoft, 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  $\text{CS}_2$  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 zerfällt 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 fraktionierende Kristallisation aus Essigester in die Anomeren getrennt werden kann:

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

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

Beide Verbindungen gehen bei 16-stündigem Kochen in wasserfreiem Pyridin in  $\Delta^4$ -(D-arabino-Tetraacetoxybutyl)-thiazolin-2-thion (2) mit  $[\alpha]_D^{20} = -37^\circ\text{C}$  ( $c=1$ ; Dimethylformamid) und  $\text{Fp} = 169$  bis  $170^\circ\text{C}$  über<sup>[11]</sup>.

Der Thiazolidinethion-Ring in (1) läßt sich leicht öffnen. So erhält man mit Methyljodid + Triäthylamin in Pyridin ein  $\alpha$ , $\beta$ -Gemisch von D-Glucopyranose-2-dithiocarbaminsäuremethylester, isoliert als kristallines 1,3,4,6-Tetra-O-acetyl-Derivat (3) vom  $\text{Fp} = 143$  bis  $145^\circ\text{C}$  (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  $\text{CS}_2$  zu sein.

Eingegangen am 6. September 1966 [Z 323]

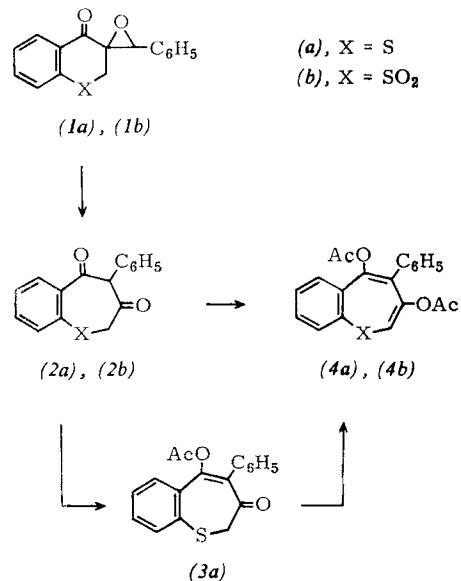
[1] J. C. Jochims, A. Seeliger u. G. Taigel, Chem. Ber., im Druck.

## 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 Bortrifluorid-Äther liefert mit 70% bzw. 90% Ausbeute 4-Phenyl-2,3,4,5-tetrahydrobenzo[b]thiepin-3,5-dion (2a),  $\text{Fp} = 93$  bis  $94^\circ\text{C}$ , bzw. dessen Dioxid (2b),  $\text{Fp} = 162$  bis  $163^\circ\text{C}$ . 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  $1673\text{ cm}^{-1}$ ) und  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum [in  $\text{CDCl}_3$ ;  $\tau = 6,5$  (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  $3550\text{ cm}^{-1}$ ; C=O-Valenzschwingungen bei  $1735$ ,  $1698$  und  $1636\text{ cm}^{-1}$ ; S=O-Valenzschwingungen bei  $1321$  und  $1160\text{ cm}^{-1}$ ) 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),  $\text{Fp} = 124$  bis  $125^\circ\text{C}$ , Ausbeute 65%; bei 15-stündigem Stehen bei Raumtemperatur entstand 3,5-Diacetoxy-4-phenylbenzo[b]thiepin (4a),  $\text{Fp} = 86$  bis  $87^\circ\text{C}$ , Ausbeute 98%. Dies ist unseres Wissens die erste Verbindung mit dem Benzo[b]thiepin-gerüst.

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),  $\text{Fp} = 140$  bis  $141^\circ\text{C}$ , Ausbeute 98%.

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

(4a): IR (in KBr): Enolacetat-C=O bei  $1768\text{ cm}^{-1}$ .

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).