

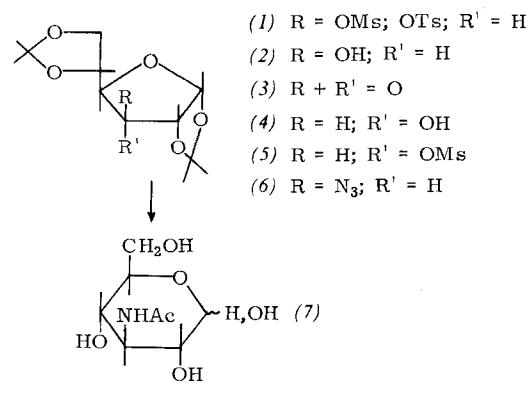
Eine einfache Synthese der 3-Amino-3-desoxy-D-glucose (Kanosamin)

Von Dr. W. Meyer zu Reckendorf

Institut für Pharmazeutische Chemie
der Universität Münster

Die nucleophile Substitution der Sulfonsäureester (1)^[1] durch rück-(α)-seitigen Angriff wird durch den 1,2-O-Iso-propyliden-Rest sterisch behindert. Das Mesylat (5) mit der umgekehrten Konfiguration an C-3 sollte also reaktionsfähiger sein, da der β -seitige Angriff nicht behindert ist. Dieses ist der Fall, wie die folgenden Versuche zeigen.

Man erhält (5), Fp = 129 bis 130 °C, $[\alpha]_D^{20} = +80,0^\circ$ (c = 1,0 in CHCl₃), mit 30% Ausbeute aus der leicht zugänglichen Verbindung (2) durch Dehydrierung^[2] mit Dimethylsulfoxid/P₂O₅ zu (3), stereospezifische Reduktion von (3) mit NaBH₄ in Methanol zu (4) und anschließende Mesylierung mit Mesylchlorid/Pyridin. Auf die Isolierung der schwierig zu kristallisierenden Zwischenprodukte (3) und (4) wird verzichtet. Erhitzen mit Natriumazid in Dimethylformamid (16 Std.,



Rückfluß) ergibt das Azid (6) als chromatographisch reines Öl (Ausbeute 90%), das nach katalytischer Hydrierung (Pd/C), Acetylierung und Hydrolyse mit Lewatit S 100 (H⁺) mit 80% Ausbeute N-Acetyl-kanosamin (7)^[3] liefert. Fp und Misch-Fp mit authentischem Material^[3d,4]: 203 bis 204 °C, $[\alpha]_D^{20} = +20,5^\circ \rightarrow +53,0^\circ$ (c = 1,0 in Wasser) (Lit.^[3d] +18,6° → +52,7°).

Ein eingegangen am 12. September 1966 [Z 332]

[1] K. Freudenberg u. A. Doser, Ber. dtsch. chem. Ges. 56, 1243 (1923); M. L. Wolfrom, J. Bernsmann u. D. Horton, J. org. Chemistry 27, 4505 (1962).

[2] K. Onodera, S. Hirano u. N. Kashimura, J. Amer. chem. Soc. 87, 4651 (1965).

[3] a) M. J. Cron et al., J. Amer. chem. Soc. 80, 2342 (1958). b) M. J. Cron et al., J. Amer. chem. Soc. 80, 4741 (1958). c) R. Kuhn u. G. Baschang, Liebigs Ann. Chem. 628, 206 (1959). d) H. H. Baer, J. Amer. chem. Soc. 83, 1882 (1961).

[4] Herrn Prof. H. H. Baer, Ottawa, danke ich für die Vergleichsprüfung.

1,3,4-Thiadiazole und 1,4,2-Oxathiazole aus Thioketenen

Von Dr. K. Dickoré und Dr. R. Wegler

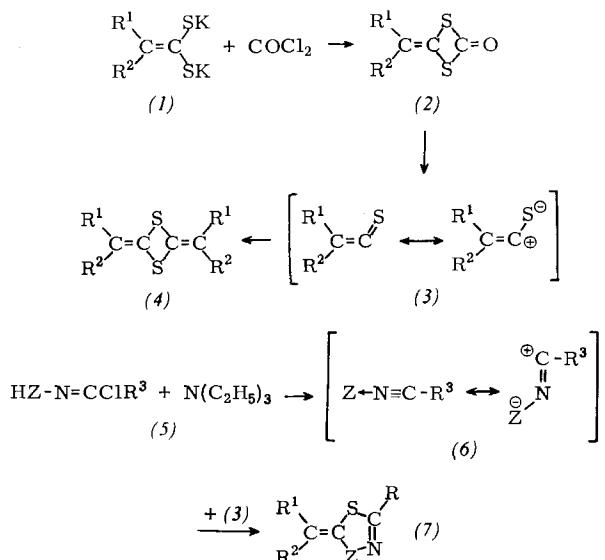
Wissenschaftliches Hauptlaboratorium
der Farbenfabriken Bayer AG, Leverkusen

Monomere Thioketene sind wenig bekannt; als Ursache dafür ist ihre große Polymerisationsneigung anzusehen. Durch Pyrolyse von Äthinylen-thioäthern kann man Thio-

ketene erhalten, doch tritt bereits oberhalb -80 °C Polymerisation ein^[1].

Wir fanden, daß Alkalosalze 2,2-disubstituierter 1,1-Dimercaptoäthylen (1)^[2,3] in Methylengchlormid-Suspension mit Phosgen zu 1,3-Dithietanen (2) reagieren. Diese gelben bis braunen Substanzen zeigen eine charakteristische starke IR-Bande bei 1790–1810 cm⁻¹ (Carbonyl-Valenzschwingung im Vierring). Katalysiert durch Lewis-Basen, oberflächenaktive Stoffe, polare Lösungsmittel oder schon beim Erhitzen erfolgt Zerfall zum Thioketene (3) und COS.

Ohne geeignete Reaktionspartner dimerisieren diese Thioketene im allgemeinen zu 2,4-Bisalkylen-1,3-dithietanen (4)^[4] („desaurin“-artigen Körpern)^[2,4,5]. Mit Nitriloxiden oder Nitriliminen (6), die aus Oximen oder Hydrazonen [(5), Z = O bzw. NC₆H₅] mit Triäthylamin in situ erzeugt werden, reagieren Thioketene (3) im Sinn einer 1,3-dipolaren Cycloaddition^[6] zu den Heterocyclen (7)^{[1*}].



(2)	R ¹	R ²	Ausb. (%)	Fp (°C)
(a)	CN	CN	78	103–106 (Zers.)
(b)	CN	COOCH ₃	93	105–107 (Zers.)
(c)	CN	COOC ₂ H ₅	89	84–87 (Zers.)

(7)	R ¹	R ²	Z	R ³	Ausb. (%)	Fp (°C)
(a)	CN	CN	NC ₆ H ₅	C ₆ H ₅	55	224–225
(b)	CN	CN	O	p-C ₆ H ₄ Cl	76	210 (Zers.)
(c)	CN	COOCH ₃	O	C ₆ H ₅	87 [a]	165–167 [b]
(d)	CN	COOCH ₃	O	p-C ₆ H ₄ Cl	56 [a]	212 (Zers.) [b]
(e)	CN	COOCH ₃	NC ₆ H ₅	C ₆ H ₅	61 [a]	216–217 [b]

[a] Ausbeute an Gemisch der geometrisch Isomeren.

[b] Fp des schwerer löslichen Isomeren (aus Aceton).

Andere stark polare Addenden, die sich zum Abfangen von in situ erzeugten Ketenen gut bewährt haben, wie Chloral^[7] oder Imido-dithiokohlensäureester, R¹N=C(SR²)SR³^[8], addieren sich nicht an Thioketene, auch wenn sie im großen Überschuß verwendet werden.

Beispiel:

In eine Suspension von 194 g (1), R¹ = R² = CN, in 1,2 l CH₂Cl₂ leitet man bei 10 bis 15 °C 92 g Phosgen ein. Man röhrt 1/2 Std. bei 20 °C, filtriert von Salzen ab und dampft das Lösungsmittel bei höchstens 30 °C im Vakuum ab. Man erhält 117 g (2a). Eine aus Cyclohexan umkristallisierte Probe bildet hellgelbe Blättchen und schmilzt bei 103–105 °C (Zers.).

33,6 g (2a) und 40,2 g 4-Chlorbenzhydroxamsäurechlorid werden in 550 ml CH₂Cl₂ gelöst und bei 0 bis 10 °C tropfenweise mit 21,2 g Triäthylamin versetzt. Nach 2-stündigem