

Aufbewahren bei -15 bis -20° Kristallkeime des Perchlordimethyltetrasulfids; nach 7 Wochen hatte sich 5.7 g farblores Tetrasulfid abgeschieden, das bei -30° durch eine Glasfritte abfiltriert und auf einem Tonteller rasch von noch anhaftender Mutterlauge befreit wurde. Aus dem Filtrat schied sich selbst nach wochenlangem Aufbewahren im Kühlschrank kein Tetrasulfid mehr ab.

Die Reinigung des Perchlordimethyltetrasulfids kann durch Umkristallisation aus heißem Alkohol erfolgen, in dem die Verbindung schwerer löslich ist als das Trisulfid. Besser und mit geringeren Verlusten verbunden ist jedoch die Methode der wiederholten Hochvakuumsublimation bei $45-50^{\circ}$. Farblose, glänzende Kristalle, die bei 37° zu einer schwach grünlich gefärbten Flüssigkeit schmelzen. Die Schmelze läßt sich bei ruhiger Aufbewahrung leicht bis zu mehreren Stunden bei Zimmertemperatur unterkühlen. Die Dichte der Verbindung beträgt im flüssigen Zustand $d_{40}^{20} = 1.7957$ (Auftriebsmethode), im festen Zustand $d_{40}^{20} = 1.9820$. Der Brechungsindex (n_D) beträgt $n_D^{20} = 1.6582$, die Molekularrefraktion $R_D = 74.88$.

$C_2Cl_6S_4$ (365.0) Ber. C 6.57 Cl 58.3 S 35.12 Gef. C 6.52 Cl 58.5 S 35.1

Leicht löslich in den meisten organischen Lösungsmitteln; Methanol und Äthanol lösen bei Zimmertemperatur nur wenig.

Die Raman-Aufnahmen wurden mit dem Drei-Prismen-Spektrographen GH der Firma Steinheil, München, ausgeführt. Für die Aufnahme des Trisulfids destillierten wir die mehrfache sublimierte reine Verbindung bei 10^{-4} Torr in einer kleinen schlifflosen Apparatur mit kurz angesetzter Brücke direkt in die Raman-Küvette, in der sie sofort erstarrte. Die Badtemperatur betrug $90-93^{\circ}$, das in Höhe des Brückenansatzes befindliche Thermometer zeigte eine Temperatur von etwa 80° . Zur Vermeidung einer Kristallisation in der Brücke wurde diese während der Destillation warm gehalten. Die Aufnahmen wurden bei 80° durchgeführt (Schmp. 57.4°). Da das Perchlordimethyltetrasulfid nicht ohne Zersetzung destilliert werden kann, wurde das mehrfach sublimierte Präparat fest in die Küvette eingefüllt und die Aufnahmen nach vorsichtigem Schmelzen der Substanz bei 42° ausgeführt.

233. Günter Henseke und Ursula Krüger: Über Osonhydrazone, VII. Mitteil.¹⁾: Über Glykothiazone und Thiazolylosazone

[Aus dem Institut für organische Chemie der Ernst-Moritz-Arndt-Universität Greifswald]
(Eingegangen am 15. Juli 1955)

Synthesen und Eigenschaften der Glykosen-dithiosemicarbazone und ihre Kondensation mit α -Halogen-ketoverbindungen zu Thiazolylosazonen werden beschrieben.

Glykothiazone

C. Neuberg und W. Neimann²⁾ fanden bereits 1902 in der Bildung von Aldehyd- bzw. Ketonthiosemicarbazonen eine Methode, um Aldehyde und Ketone zu charakterisieren. Im Verlaufe dieser Untersuchungen gelang ihnen ebenfalls die Darstellung der Thiosemicarbazone einiger Monosaccharide. Diese Autoren unterzogen auch erstmalig Dioxoverbindungen der Einwirkung von Thiosemicarbazid und erhielten auf diesem Wege die 1.2-Dithiosemicarbazone des Glyoxals³⁾ und Methylglyoxals³⁾. Erst in jüngster Zeit⁴⁾ wurden weitere 1.2-Dithiosemicarbazone beschrieben, während die entsprechenden „aliphatischen“ Osazone der Zucker bisher nicht bekannt wurden.

¹⁾ VI. Mitteil.: G. Henseke u. H. J. Binte, Chem. Ber. 88, 1167 [1955]; vergl. U. Krüger, Diplomarb., Greifswald 1954. ²⁾ Ber. dtsh. chem. Ges. 35, 2054 [1902].

³⁾ C. Neuberg u. H. Knobel, Biochem. Z. 188, 215 [1927].

⁴⁾ G. Bähr, Z. anorg. allg. Chem. 268, 351 [1952]; M. Polonovski u. M. Pesson, C. R. hebdom. Séances Acad. Sci. 232, 1260 [1951]; C. 1954, 6237.

Bei unseren Versuchen, Glykosen-dithiosemicarbazone darzustellen, konnten wir uns auf die Erfahrungen von F. Weygand und H. Bergmann⁵⁾ stützen, wonach aliphatische Hydrazine nur Ketosen oder geeignete Ketosederivate zu Osonen zu oxydieren vermögen. Wir haben deshalb für unsere Umsetzungen von Anfang an Ketosen oder Aryl-isoglykosamine verwendet und nur gelegentlich festgestellt, daß Aldosen lediglich bis zur Stufe der Aldose-thiosemicarbazone reagieren. Erwartungsgemäß findet auch zwischen Aldose-thiosemicarbazonen und überschüssigem Thiosemicarbazid keine weitere Umsetzung statt.

Dagegen kondensiert *p*-Tolyl-D-isoglucosamin mit Thiosemicarbazid unter den Bedingungen der Osazonbildung zum D-Glucoson-dithiosemicarbazon (I, R=A). Besonders glatt verläuft die Reaktion, wenn man dem Reaktionsgemisch Hydrazinhydrat zufügt. Die Verbindung kristallisiert in gelben Nadeln und weist in Pyridin einen hohen positiven Drehwert auf. In Anlehnung an einen Vorschlag von G. Bähr⁴⁾ möchten wir diese neue Verbindungsklasse der Zucker als Glyko-thiazone, das D-Glucoson-dithiosemicarbazon entsprechend als D-Gluco-thiazon bezeichnen. Bei der Acetylierung von (I, R=A) in Pyridin erhält man eine Tetraacetylverbindung, die in farblosen Nadeln kristallisiert und keine optische Aktivität zeigt. Für die Darstellung des D-Galakto-thiazons (I, R=B) geht man zweckmäßig vom *p*-Toluidin-*N*-D-galaktosid aus, das offenbar während der Reaktion eine Amadori-Umlagerung zum Isoamin erfährt. Allerdings ist die Ausbeute nur sehr mäßig. Die Substanz kristallisiert in grünlichen Nadeln und zeigt einen hohen negativen Drehwert. Die Tetraacetylverbindung des D-Galakto-thiazons kristallisiert in farblosen Stäbchen und zeigt keine optische Aktivität.

Das L-Sorbo-thiazon (I, R=C) wurde direkt aus der Keto-hexose mit Thiosemicarbazid bei Gegenwart von Hydrazinhydrat in 70-proz. Ausbeute erhalten. Die gelblichen Nadeln drehen in Pyridin schwach negativ. Die Tetraacetylverbindung bildet ein grünlich-gelbes, amorphes Pulver. Da das *p*-Tolyl-L-arabinosamin bisher nicht kristallisiert erhalten werden konnte, haben wir für die Synthese des L-Arabino-thiazons (I, R=D) den Sirup verwendet, den man erhält, wenn man L-Arabinose und *p*-Toluidin bei Gegenwart verd. Essigsäure zusammenschmilzt⁶⁾. Dieses Pentose-thiazon kristallisiert in bräunlichen Rhomben und dreht in Pyridin negativ. Sein Triacetylderivat kristallisiert in farblosen Stäbchen und zeigt ebenfalls keine optische Aktivität.

Die Glykothiazone stellen Pseudosäuren dar und bilden mit Laugen Salze echter Säuren. Dabei findet Farbvertiefung statt^{2, 4)}, und man kann unter geeigneten Versuchsbedingungen das Natriumsalz in Form gelber Nadeln erhalten. Gibt man Silbernitratlösung zu einer möglichst konzentrierten alkoholischen Glykothiazonlösung, so erhält man sofort eine leuchtend gelbe kristallisierte Verbindung, die das Silber wohl bereits komplex gebunden enthält, da eine wäßrige Suspension mit Salzsäure keine Fällung von Silberchlorid gibt. In einer Mitteilung über emprotide Schwermetall-Innerkomplexe war

⁵⁾ Chem. Ber. 80, 255 [1947].

⁶⁾ F. Weygand, Ber. dtsch. chem. Ges. 73, 1259 [1940].

von G. Bähr⁴⁾ auf die ausgeprägte Neigung der α -Diketon-thiosemicarbazone zur Komplexbildung hingewiesen worden. In gleicher Weise reagieren erwartungsgemäß auch die Glykothiazone. Es gelang, ein Kupfer- und Nickel-Komplexsalz zu isolieren, die jedoch bisher nicht kristallisiert erhalten werden konnten. Ein solcher Schwermetall-Innenkomplex ist nach G. Bähr wie II zu formulieren. Über die Innenkomplexe der Glykothiazone wird an anderer Stelle ausführlich berichtet werden.

Thiazolylosazone

Osazone aus Monosacchariden und Thiazolyl-hydrazinen wurden erstmalig durch die Arbeiten von H. Beyer und Mitarbb.^{7, 8)} zugänglich. Nunmehr ergab sich eine Möglichkeit, die Glykothiazone im Sinne einer Thiazolsynthese nach Hantzsch mit α -halogenierten Ketoverbindungen zu Thiazolyl-(2)-osazonen zu kondensieren und damit die Darstellung der Thiazolyl-(2)-hydrazine zu umgehen. Die Umsetzung von D-Glucothiazon mit α -Brom-acetophenon führt in 80-proz. Ausbeute zum D-Glucose-[4-phenyl-thiazolyl-(2)-osazon] (III, R=A, R'=H). Das Osazon ist nach Schmelzpunkt, Misch-Schmelzpunkt und optischer Drehung identisch mit dem Produkt, das aus D-Glucose, D-Fructose oder p-Tolyl-D-isoglucosamin und [4-Phenyl-thiazolyl-(2)]-hydrazin gewonnen werden konnte. Ebenfalls stimmt das amorphe Hexaacetat mit dem des auf direktem Wege gewonnenen Osazons überein^{7, 8)}. Die Umsetzung mit Desylchlorid ergibt in analoger Reaktion das in gelben Nadeln kristallisierende D-Glucose-[4,5-diphenyl-thiazolyl-(2)-osazon]⁸⁾ (III, R=A, R' = C₆H₅). Es bildet ein gelbes, amorphes Hexaacetat. Läßt man D-Glucose-thiazon mit Chloraceton reagieren, so bleibt das entstehende Osazon als Hydrochlorid in Lösung. Zur Abscheidung des D-Glucose-[4-methyl-thiazolyl-(2)-osazons] stumpft man die Mineralsäure mit Natriumacetat ab. Die Verbindung konnte bisher nur amorph erhalten werden.

In analoger Reaktion lassen sich auch die Thiazone der D-Galaktose, L-Sorbose und L-Arabinose mit α -Brom-acetophenon umsetzen. Die Bildung der entsprechenden Thiazolylosazone erfolgt meist mit über 90-proz. Ausbeute. Die gleiche Umsetzung läßt sich auch mit Desylchlorid erzielen. Auf diesem Wege wurden alle 8 Thiazolyl-osazone der allgemeinen Formel III dargestellt. Ihre Eigenschaften sind im Versuchsteil beschrieben. Sie lassen sich in die entsprechenden, gelb bis bräunlich gefärbten amorphen Acetate überführen.

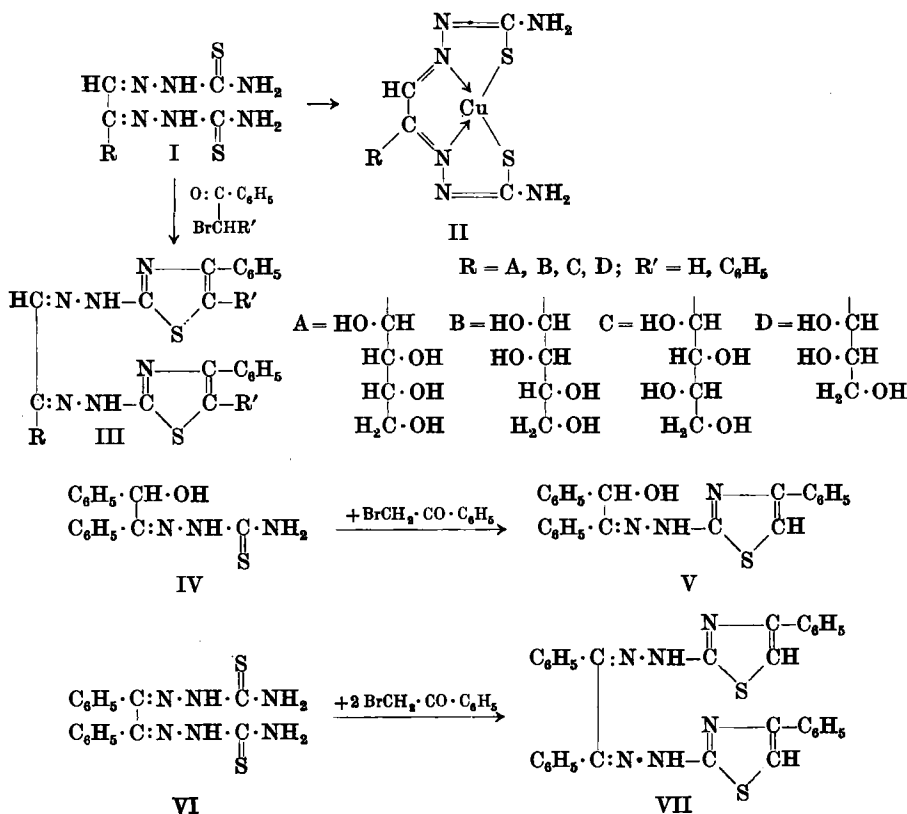
Der überraschend glatte Reaktionsverlauf der Thiazolsynthese mit Glykothiazonen ist bemerkenswert; denn bei der Umsetzung der Thiosemicarbazone einiger Monosaccharide mit α -halogenierten Ketoverbindungen gelang es uns nicht, die auf anderem Wege leicht zugänglichen und sehr beständigen Thiazolylhydrazone der Monosaccharide⁸⁾ zu erhalten. Dagegen kondensiert das Benzoin-thiosemicarbazone⁹⁾ (IV) mit α -Brom-acetophenon ohne Schwierigkeiten

⁷⁾ H. Beyer, H. Höhn u. W. Lässig, Chem. Ber. 85, 1122 [1952].

⁸⁾ H. Beyer, G. Henseke u. W. Liebenow, Chem. Ber. 86, 10 [1953].

⁹⁾ M. Gianturco u. A. Romeo, Gazz. chim. ital. 82, 429 [1952].

zum Benzoin-[4-phenyl-thiazolyl-(2)-hydrazon] (V). In gleicher Weise erhält man aus dem Benzil-dithiosemicarbazon¹⁰⁾ (VI) das gleichfalls noch nicht beschriebene Benzil-bis-[4-phenyl-thiazolyl-(2)-hydrazon]¹¹⁾ (VII).



Beschreibung der Versuche

D-Gluco-thiazon (I, R = A): 5.4 g ($\frac{2}{100}$ Mol) *p*-Tolyl-D-isoglucosamin werden in 25 ccm Wasser und 10 ccm Alkohol mit 5.5 g ($\frac{1}{100}$ Mol) Thiosemicarbazid, 1 ccm Hydrazinhydrat und 6 ccm Eisessig versetzt und 3 Stdn. am Rückflußkühler auf dem siedenden Wasserbade erhitzt. Beim Abkühlen kristallisiert das D-Gluco-thiazon in gelben Nadeln. Ausb. mehr als 40% d. Theorie. Die Substanz ist in Wasser und Pyridin gut, in Alkohol etwas weniger leicht löslich. Aus mäßig verdünntem Alkohol gelbe Nadeln vom Schmp. 224° (Zers.); $[\alpha]_D^{20} : +200^\circ$ (Pyridin, $c = 1$).

$\text{C}_8\text{H}_{16}\text{O}_4\text{N}_4\text{S}_2$ (324.4) Ber. C 29.62 H 4.97 N 25.91 Gef. C 29.85 H 5.20 N 26.39

Tetraacetylverbindung: 3.24 g ($\frac{1}{100}$ Mol) D-Gluco-thiazon werden in 15 ccm Pyridin mit 12 ccm Acetanhydrid acetyliert und nach 48 Stdn. in Eiswasser gegossen. Die sirupöse Acetylverbindung erstarrt bald kristallin. Aus 60-proz. Alkohol farblose Nadeln vom Schmp. 234°. Rohausb. 20% d. Theorie.

$\text{C}_{16}\text{H}_{24}\text{O}_8\text{N}_4\text{S}_2$ (492.5) Ber. N 17.07 4 CH_3CO 34.92 Gef. N 17.36 4 CH_3CO 34.73

¹⁰⁾ M. Polonovski u. M. Pesson, C.R. hebd. Séances Acad. Sci. **232**, 1260 [1951]; C. 1954, 6237. ¹¹⁾ Vergl. H. Dalibor, Diplomarb., Greifswald 1954.

D-Galakto-thiazon (I, R = B): Aus 5.4 g ($\frac{2}{100}$ Mol) *p*-Toluidin-*N*-D-galaktosid mit 5.4 g ($\frac{6}{100}$ Mol) Thiosemicarbazid und 1 ccm Hydrazinhydrat in 25 ccm Wasser, 10 ccm Alkohol und 6 ccm Eisessig wie bei I (R = A). Innerhalb von 24 Stdn. kristallisiert das D-Galakto-thiazon in grünlichen Nadeln aus. Rohausb. etwa 12% d. Theorie. Die Verbindung ist in Alkohol und Pyridin schwer löslich. Aus verd. Alkohol grüne Stäbchen vom Schmp. 222° (Zers.). $[\alpha]_D^{15}$: -520° (Pyridin, $c = 1$).

$C_8H_{16}O_4N_6S_2$ (324.4) Ber. C 29.62 H 4.97 N 25.91 Gef. C 29.91 H 4.91 N 25.93

Tetraacetylverbindung: Aus 1.6 g ($\frac{1}{200}$ Mol) D-Galakto-thiazon in Pyridin mit Acetanhydrid wie üblich. Farblose Stäbchen aus Alkohol vom Schmp. 245°. Rohausb. 65% d. Theorie.

$C_{16}H_{24}O_8N_6S_2$ (492.5) Ber. N 17.07 4 CH_3CO 34.92 Gef. N 17.15 4 CH_3CO 35.44

L-Sorbo-thiazon (I, R = C): Aus 3.6 g ($\frac{2}{100}$ Mol) L-Sorbose genau wie bei I (R = A). Aus verd. Alkohol gelbliche Stäbchen vom Schmp. 208° (Zers.). Löslich in Alkohol, Pyridin und Wasser. Ausb. über 70% d. Theorie. $[\alpha]_D^{15}$: -20° (Pyridin, $c = 1.0$).

$C_8H_{16}O_4N_6S_2$ (324.4) Ber. C 29.62 H 4.97 N 25.91 Gef. C 29.66 H 5.02 N 25.78

Die wie vorher dargestellte Tetraacetylverbindung scheidet sich beim Eingießen in Eiswasser zunächst als Sirup ab, der bald fest erstarrt. Rohausb. über 90% d. Th.; aus 50-proz. Alkohol grünlches, feinkristallines Pulver vom Schmp. 187° (Zers.).

$C_{16}H_{24}O_8N_6S_2$ (492.5) Ber. N 17.07 4 CH_3CO 34.92 Gef. N 17.10 4 CH_3CO 35.37

L-Arabino-thiazon (I, R = D): Der aus 4.5 g ($\frac{3}{100}$ Mol) L-Arabinose mit der Menge *p*-Toluidin dargestellte Sirup von *p*-Tolyl-L-isocarbinosamin (vergl. Fußnote ⁶)) wird in 25 ccm Wasser und 10 ccm Alkohol mit 5.46 g ($\frac{6}{100}$ Mol) Thiosemicarbazid, 1 ccm Hydrazinhydrat und 6 ccm Eisessig 3 Stdn. am Rückflußkühler erhitzt. Beim Abkühlen kristallisiert das L-Arabino-thiazon in etwa 30-proz. Ausbeute. Aus Wasser bräunliche Rhomben vom Schmp. 219°. Löslich in Wasser, Alkohol und Pyridin. $[\alpha]_D^{15}$: -90° (Pyridin, $c = 1.0$).

$C_7H_{14}O_3N_6S_2$ (294.4) Ber. C 28.56 H 4.79 N 28.55 Gef. C 28.72 H 5.13 N 28.76

Die Triacetylverbindung erhält man in der üblichen Weise in 60-proz. Ausbeute. Aus 50-proz. Alkohol farblose Stäbchen vom Schmp. 239°.

$C_{13}H_{20}O_6N_6S_2$ (420.4) Ber. N 19.99 3 CH_3CO 30.69 Gef. N 20.25 3 CH_3CO 31.81

Schwermetallverbindungen des D-Glucio-thiazons: (Diese Versuche haben nur orientierenden Charakter.)

Kupferkomplex (II): 1.6 g ($\frac{1}{200}$ Mol) D-Glucio-thiazon werden in wenig Wasser mit einigen Tropfen Natronlauge in der Hitze gelöst, filtriert und abgekühlt. Dann tropft man 15 ccm einer ammoniakalischen Lösung von 0.8 g Kupfersulfat hinzu, wobei das braune Komplexsalz amorph ausfällt. Man zentrifugiert, wäscht den Niederschlag mehrmals mit Wasser und trocknet im Exsiccator über Natriumhydroxyd.

Nickelkomplex: 1.6 g D-Glucio-thiazon werden in 30 ccm Wasser mit einigen Tropfen verd. Natronlauge gelöst und tropfenweise mit 0.7 g Nickelsulfat in wenig Wasser versetzt. Der braune Niederschlag wird abzentrifugiert, mit Wasser und Alkohol mehrmals nachgewaschen und im evakuierten Exsiccator über Natriumhydroxyd getrocknet.

Silberkomplex: Versetzt man eine Lösung von D-Glucio-thiazon in verd. Natronlauge mit $\frac{n}{10}$ $AgNO_3$, so erhält man sofort einen feinkristallinen, leuchtend gelben Niederschlag. Dieser wird abzentrifugiert, mehrmals mit Wasser und Alkohol gewaschen und i. Vak. über Natriumhydroxyd getrocknet.

D-Glucose-[4-phenyl-thiazolyl-(2)-osazon] (III, R = A, R' = H): 1.6 g ($\frac{1}{200}$ Mol) D-Glucio-thiazon werden in 30 ccm 50-proz. Alkohol in der Siedehitze gelöst und mit 2.2 g ($\frac{1}{100}$ Mol) α -Brom-acetophenon versetzt. Erhitzt man weitere 5 Min., so beginnt das Osazon sich bereits abzuscheiden. Nach dem Abkühlen saugt man ab und wäscht mit Wasser und Alkohol nach. Rohausb. mehr als 80% d. Theorie. Zum Umkristallisieren bringt man die Verbindung in 50-proz. Alkohol, erwärmt zum Sieden und fügt tropfenweise Pyridin bis zur Lösung hinzu. Gelbe Nadeln vom Schmp. 224°. $[\alpha]_D^{25}$: +8.8° (Pyridin, $c = 0.25$).

D-Glucose-[4.5-diphenyl-thiazolyl-(2)-osazon] (III, R = A, R' = C₆H₅): Entsteht analog aus D-Glucose-thiazon und Desylechlorid. Rohausb. etwa 50% d. Theorie. Aus Alkohol-Wasser-Pyridin gelbe Nadeln vom Schmp. 244° (Zers.).

Hexaacetylverbindung: 3.4 g ($\frac{1}{200}$ Mol) D-Glucose-[4.5-diphenyl-thiazolyl-(2)-osazon] in 20 ccm Pyridin werden mit 10 ccm Acetanhydrid versetzt und 2 Tage bei Raumtemp. verschlossen aufbewahrt. Beim Eingießen in Eiswasser scheidet sich die Acetylverbindung amorph ab. Zur Reinigung löst man in Benzol, trocknet mit geglühtem Natriumsulfat und dampft das Lösungsmittel i. Vak. ab. Der zurückbleibende Sirup erstarrt beim Durchkneten mit Petroläther amorph. Ausb. 65% d. Theorie. Die Substanz zersetzt sich unscharf zwischen 85–89°. Löslich in fast allen Lösungsmitteln mit Ausnahme von Wasser und Petroläther. Es dreht in Chloroform schwach nach rechts.

C₄₈H₄₄O₁₀N₆S₂ (929.0) Ber. N 9.05 CH₃CO 27.77 Gef. N 9.11 CH₃CO 27.52

D-Glucose-[4-methyl-thiazolyl-(2)-osazon]: 1.6 g ($\frac{1}{200}$ Mol) Gluco-thiazon werden in 25 ccm Alkohol und 15 ccm Wasser in der Hitze gelöst und mit 1 ccm Monochloraceton versetzt. Nach wenigen Min. färbt sich das Reaktionsgemisch dunkelrot. Stumpft man die Chlorwasserstoffsäure nunmehr mit der ber. Menge Natriumacetat ab, so scheidet sich das Osazon beim Abkühlen in etwa 60-proz. Ausbeute amorph ab. Zur Reinigung löst man in Pyridin, filtriert und fällt mit Wasser wieder aus. Das braungelbe, amorphe Osazon wird mehrfach mit Alkohol ausgekocht. Schmp. 166° (Zers.). In allen gebräuchlichen Lösungsmitteln unlöslich mit Ausnahme von Pyridin und Eisessig.

C₁₄H₂₀O₄N₆S₂ (400.5) Ber. N 20.99 Gef. N 20.94

D-Galaktose-[4-phenyl-thiazolyl-(2)-osazon] (III, R = B, R' = H): Man erhitzt eine Lösung von 1.6 g ($\frac{1}{200}$ Mol) D-Galacto-thiazon in 200 ccm 50-proz. Alkohol 5 Min. mit 2.2 g ($\frac{1}{100}$ Mol) α -Brom-acetophenon. Beim Abkühlen kristallisiert das Osazon in über 90-proz. Ausbeute aus. Zum Umkristallisieren bringt man das Osazon in 75-proz. Alkohol zum Sieden und fügt bis zur Lösung tropfenweise Pyridin hinzu. Nach dem Abkühlen gelbe Nadeln vom Schmp. 230° (Zers.).

Hexaacetylverbindung: 2.6 g ($\frac{1}{200}$ Mol) D-Galaktose-[4-phenyl-thiazolyl-(2)-osazon] werden wie üblich in Pyridin mit Acetanhydrid acetyliert und, wie vorstehend beschrieben, gereinigt. Gelbes, amorphes Pulver, das sich zwischen 75° und 79° zersetzt; $[\alpha]_D^{18}$: +20° (Chloroform, c = 1).

C₃₈H₃₆O₁₀N₆S₂ (776.8) Ber. N 10.82 CH₃CO 33.21 Gef. N 10.94 CH₃CO 33.04

D-Galaktose-[4.5-diphenyl-thiazolyl-(2)-osazon] (III, R = B, R' = C₆H₅): Man setzt 1.6 g D-Galacto-thiazon mit 2.3 g Desylechlorid um und verfährt im übrigen wie bei der Darstellung des D-Galaktose-[4-phenyl-thiazolyl-(2)-osazons]. Ausb. 70% d. Theorie. Aus Wasser, Alkohol und Pyridin gelbe Nadeln vom Schmp. 257° (Zers.).

C₃₀H₃₂O₄N₆S₂ (676.8) Ber. N 12.42 Gef. N 12.74

Hexaacetylverbindung: Man erhält die gelbe, amorphe Verbindung auf dem beschriebenen Wege in 60-proz. Ausbeute. Schmp. 86–89° (Zers.). $[\alpha]_D^{18}$: +60° (Chloroform, c = 1.0).

C₄₈H₄₄O₁₀N₆S₂ (929.0) Ber. N 9.05 CH₃CO 27.77 Gef. N 9.13 CH₃CO 27.81

L-Sorbose-[4-phenyl-thiazolyl-(2)-osazon] (III, R = C, R' = H): Zu der heißen Lösung von 1.6 g ($\frac{1}{200}$ Mol) L-Sorbo-thiazon in 30-proz. Alkohol gibt man 2.2 g ($\frac{1}{100}$ Mol) α -Brom-acetophenon und hält weitere 5 Min. im Sieden. Das Osazon kristallisiert in 50-proz. Ausbeute. Aus Wasser, Alkohol und Pyridin gelbe Stäbchen vom Schmp. 213° (Zers.).

C₂₄H₂₄O₄N₆S₂ (524.6) Ber. N 16.02 Gef. N 15.92

Die Hexaacetylverbindung erhält man auf dem beschriebenen Wege in mehr als 70-proz. Ausbeute. Grünliches, amorphes Pulver vom Schmp. 135–140° (Zers.).

C₃₀H₃₀O₁₀N₆S₂ (776.8) Ber. N 10.82 CH₃CO 33.21 Gef. N 10.88 CH₃CO 32.85

L-Sorbose-[4.5-diphenyl-thiazolyl-(2)-osazon] (III, R = C, R' = C₆H₅): 1.6 g ($\frac{1}{200}$ Mol) L-Sorbo-thiazon werden in 30 ccm 50-proz. Alkohol in der Siedehitze gelöst,

mit 2.3 g ($\frac{1}{100}$ Mol) Desylchlorid versetzt und einige Min. bis zur Abscheidung des Osazons erhitzt. Ausb. 60% d. Theorie. Aus Wasser-Alkohol-Pyridin gelbe Nadeln vom Schmp. 235° (Zers.).

$C_{36}H_{32}O_4N_6S_2$ (676.8) Ber. N 12.42 Gef. N 12.22

Die Hexaacetylverbindung bildet ein amorphes, orangefarbenes Pulver vom Schmp. 75–77° (Zers.). Ausb. mehr als 90% d. Theorie. $[\alpha]_D^{25}$: +10° (Chloroform, $c = 1$).

$C_{48}H_{44}O_{10}N_6S_2$ (929.0) Ber. N 9.05 CH_3CO 27.77 Gef. N 9.25 CH_3CO 27.38

L-Arabinose-[4-phenyl-thiazolyl-(2)-osazon] (III, R = D, R' = H): 1.5 g ($\frac{1}{200}$ Mol) L-Arabino-thiazon werden in 30 ccm 50-proz. Alkohol in der Hitze gelöst, mit 2.2 g ($\frac{1}{100}$ Mol) α -Brom-acetophenon versetzt und bis zur Abscheidung des Osazons zum Sieden erhitzt. Ausb. über 90% d. Theorie. Aus Wasser-Alkohol-Pyridin feine, gelbe Nadeln vom Schmp. 188°. Schwer löslich in allen gebräuchlichen Lösungsmitteln mit Ausnahme von Eisessig und Pyridin.

$C_{23}H_{22}O_3N_6S_2$ (494.6) Ber. N 16.99 Gef. N 17.16

Die Pentaacetylverbindung erhält man auf dem beschriebenen Wege in 80-proz. Ausbeute als amorphe, bräunlich gefärbte Substanz. Schmp. 67–70° (Zers.). Leicht löslich in allen gebräuchlichen Lösungsmitteln außer Wasser und Petroläther. $[\alpha]_D^{25}$: –40° (Chloroform, $c = 1.0$).

$C_{33}H_{32}O_8N_6S_2$ (704.8) Ber. N 11.92 CH_3CO 30.51 Gef. N 12.18 CH_3CO 30.57

L-Arabinose-[4.5-diphenyl-thiazolyl-(2)-osazon] (III, R = D, R' = C_6H_5): Aus einer Lösung von L-Arabino-thiazon und Desylchlorid kristallisieren nach 5 Min. aus dem siedenden 50-proz. Alkohol gelbe Nadeln vom Schmp. 232° (Zers.). Löslich in Pyridin und Eisessig.

$C_{35}H_{30}O_8N_6S_2$ (646.8) Ber. N 12.99 Gef. N 13.23

Die Pentaacetylverbindung erhält man in 80-proz. Ausbeute als gelbe, amorphe Substanz vom Schmp. 74–76° (Zers.).

$C_{45}H_{40}O_8N_6S_2$ (856.9) Ber. N 9.89 CH_3CO 25.11 Gef. N 9.98 CH_3CO 24.71

Benzoin-[4-phenyl-thiazolyl-(2)-hydrazon] (V): 2.85 g ($\frac{1}{100}$ Mol) Benzoin-thiosemicarbazon und 1.98 g α -Brom-acetophenon ($\frac{1}{100}$ Mol) werden in 100 ccm Alkohol einige Min. zum Sieden erhitzt. V scheidet sich nach kurzer Zeit in farblosen Kristallen ab. Aus Alkohol-Pyridin farblose Nadeln vom Schmp. 205°.

$C_{23}H_{19}ON_3S$ (385.5) Ber. N 10.90 Gef. N 10.85

Benzil-bis-[4-phenyl-thiazolyl-(2)-hydrazon] (VII): 3.56 g ($\frac{1}{100}$ Mol) Benzil-dithiosemicarbazon und 3.96 g α -Brom-acetophenon ($\frac{2}{100}$ Mol) werden in 100 ccm Alkohol einige Min. zum Sieden erhitzt, wobei sich das Osazon bereits kristallisiert abscheidet. Aus Alkohol-Pyridin gelbe Nadeln vom Schmp. 255°. Ausb. 80% d. Theorie.

$C_{32}H_{24}N_6S_2$ (556.7) Ber. N 15.10 Gef. N 15.11