

## HELMUT ZINNER und KLAUS PESEKE

Benzazole, XIX<sup>1)</sup>

## Glykoside des Benzthiazolthions

Aus dem Institut für Organische Chemie der Universität Rostock

(Eingegangen am 26. April 1965)

Bei der Reaktion von  $\alpha$ -Acetobromhexosen mit Benzthiazolthion-yl-natrium in Äthanol werden nur *S*-[Tetraacetyl- $\beta$ -glykosyl]-benzthiazolthione gebildet. Diese Verbindungen erhält man auch durch Umsetzen von  $\alpha$ -Acetobromhexosen mit Bis-[benzthiazolthion-yl]-quecksilber in Dimethylformamid; als Nebenprodukte treten hier kleine Mengen an *N*-[Tetraacetyl-glykosyl]-benzthiazolthionen auf. Die genannten Tetraacetate lassen sich zu freien *S*- bzw. *N*-[Glykosyl]-benzthiazolthionen entacetylieren. Die Strukturen der Verbindungen gehen aus den UV-Absorptionsspektren hervor.

Kürzlich wurde in orientierenden Versuchen gezeigt<sup>1)</sup>, daß bei der Umsetzung von Halogen-acyl-aldosen mit Bis-[benzoxazolthion-yl]-quecksilber in Dimethylformamid als Hauptprodukte *N*-[Acyl-glykosyl]-benzoxazolthione entstehen. Bringt man Benzoxazolthion-yl-natrium in Äthanol zur Reaktion, so bilden sich bevorzugt *S*-[Acyl-glykosyl]-benzoxazolthione. Nebenprodukte wurden zunächst nicht isoliert, doch weisen die isolierten Hauptprodukte darauf hin, daß bei den genannten Umsetzungen die Regel von Kornblum<sup>2,3)</sup> zumindest grob erfüllt wird.

Das Schwefelanalogon des Benzoxazolthions, das Benzthiazolthion, liefert bei der Glykosidierung teilweise andere Ergebnisse. Nur die Reaktion von Benzthiazolthion-yl-natrium (BTT-Na) mit Halogen-acyl-aldosen verläuft in der gleichen Richtung. Wir setzten das Natriumsalz bei +5° in Äthanol mit  $\alpha$ -Acetobromglucose und  $\alpha$ -Acetobromgalaktose um und erhielten nach dem Aufarbeiten *S*-[Tetraacetyl- $\beta$ -D-glucopyranosyl]- (1a) bzw. *S*-[Tetraacetyl- $\beta$ -D-galaktopyranosyl]-benzthiazolthion (1b) mit Ausbeuten von 73%. *N*-Glykoside ließen sich in der Mutterlauge selbst papierchromatographisch nicht nachweisen.

Die Umsetzung der beiden Acetobromhexosen mit Bis-[benzthiazolthion-yl]-quecksilber (BTT-Hg) in Dimethylformamid liefert im Gegensatz zur analogen Umsetzung mit Bis-[benzoxazolthion-yl]-quecksilber<sup>1)</sup> als Hauptprodukt (Ausb. 34 bzw. 21%) ebenfalls die *S*-Glykoside 1a bzw. 1b. Nach sorgfältigem Aufarbeiten des Rohproduktes durch fraktioniertes Auflösen und fraktionierte Kristallisation<sup>4)</sup>

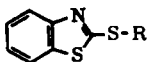
<sup>1)</sup> XVIII. Mitteil.: H. Zinner und M. Pfeifer, Chem. Ber. 96, 432 (1963).

<sup>2)</sup> N. Kornblum, R. A. Smiley, R. K. Blackwood und D. C. Iffland, J. Amer. chem. Soc. 77, 6269 (1955).

<sup>3)</sup> R. Gompper, Angew. Chem. 76, 412 (1964); Angew. Chem. internat. Edit. 3, 560 (1964).

<sup>4)</sup> Die Anreicherung der *N*-Glykoside in den einzelnen Fraktionen wird am besten papierchromatographisch verfolgt.

konnten wir als Nebenprodukte das *N*-[Tetraacetyl-D-glucopyranosyl]- (3a) zu 3.8%, das *N*-[Tetraacetyl-D-galaktopyranosyl]-benzthiazolthion (3b) zu 11% isolieren. Die Reaktionen führten wir nicht wie früher<sup>1)</sup> bei 20°, sondern bei 50° durch. Die Umsetzungen sind hier schon nach etwa 8 Stdn. beendet, die Ausbeuten liegen etwas höher.

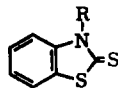


1a: R = Tetraacetyl-β-D-glucosyl

1b: R = Tetraacetyl-β-D-galaktosyl

2a: R = β-D-Glucosyl

2b: R = β-D-Galaktosyl



3a: R = Tetraacetyl-D-glucosyl

3b: R = Tetraacetyl-D-galaktosyl

4a: R = D-Glucosyl

4b: R = D-Galaktosyl

In siedendem Xylol verläuft die Reaktion der Acetobromhexosen mit BTT-Hg anders als in Dimethylformamid bei 50°; die Anteile der gewonnenen *N*-Glykoside sind wesentlich größer. Nach der gleichen Aufarbeitung wie zuvor isoliert man 19% *N*-Glucosid 3a neben 29% *S*-Glucosid 1a. In der Galaktose-Reihe ist das *N*-Galaktosid 3b sogar Hauptprodukt (55%), das *S*-Galaktosid 1b läßt sich nur mit 1.7% Ausbeute isolieren. Zweifellos entsteht bei der Umsetzung etwas mehr 1b, es läßt sich aus der großen Menge von *N*-Galaktosid aber nur schwer und unter Verlust abtrennen.

Die bevorzugte Bildung der *N*-Glykoside in siedendem Xylol beruht auf einer sekundären Umlagerung. Wagner und Heller<sup>5)</sup> haben gezeigt, daß sich acetylierte *S*-Glykoside der 3-Mercapto-pyridazine und der 1-Mercapto-phthalazine beim Erhitzen mit Quecksilber(II)-bromid in Toluol in acetylierte *N*-Glykoside umlagern. Einer analogen Umlagerung unterliegen auch die *S*-Glykoside 1a und 1b. Wenn man diese in Xylol mit Quecksilber(II)-bromid 30 Min. kocht und dann wie üblich aufarbeitet, erhält man das *N*-Glucosid 3a mit 16% Ausbeute; die Ausbeute an *N*-Galaktosid 3b beträgt 29%. Es kann also angenommen werden, daß bei der Reaktion der Acetobromhexosen mit BTT-Hg in Xylol primär hauptsächlich *S*-Glykoside entstehen, die dann unter dem Einfluß von Quecksilber(II)-bromid (das bei der Primärreaktion gebildet wird) teilweise in die *N*-Glykoside übergeführt werden. Anstelle von Quecksilber(II)-bromid wurden auch Quecksilber(II)-chlorid, Quecksilber(II)-acetat, Zinn(IV)-chlorid, Zinn(IV)-bromid, Titan(IV)-chlorid und Bortrifluorid-ätherat als Katalysatoren für die Umlagerung in siedendem Xylol (Reaktionszeit 30 Min.) ausgetestet. Diese Verbindungen zeigten jedoch keine Wirksamkeit, lediglich das Quecksilber(II)-chlorid wirkte schwach umlagernd, die Ausbeute an isoliertem *N*-Glykosid beträgt nur etwa 2%.

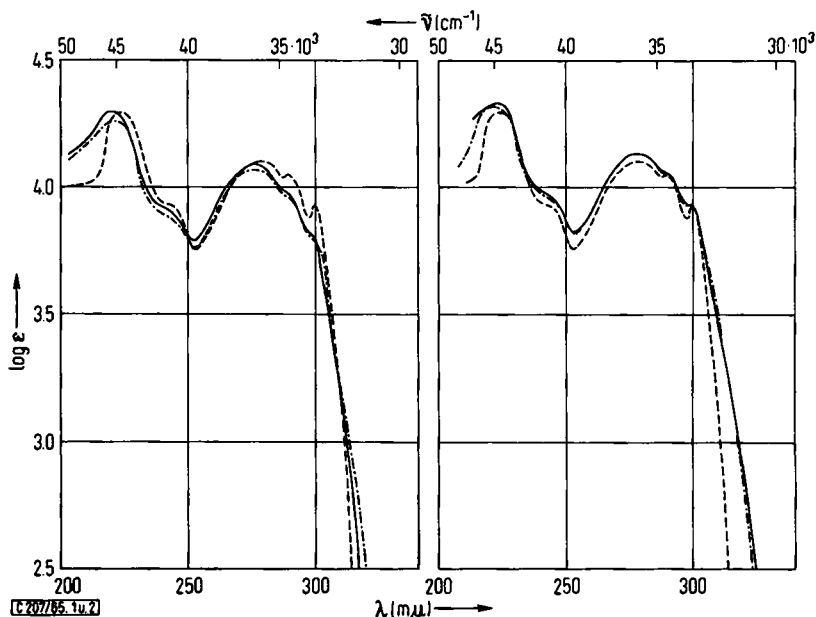
In Dimethylformamid findet beim Erwärmen der *S*-Glykoside 1a,b mit Quecksilber(II)-bromid auf 50° innerhalb von 8 Stdn. (oben genannte Reaktionsbedingungen) keine Umlagerung zu den *N*-Glykosiden 3a,b statt. Die spezif. Drehung bleibt nahezu konstant. Bei wesentlich längerer Reaktionszeit tritt teilweise Zersetzung auf, ohne daß *N*-Glykoside isolierbar sind. Die oben genannte Bildung der *N*-Glykoside (3.8 bzw. 11%) bei der Umsetzung von Acetobromhexosen mit BTT-Hg in Dimethylformamid dürfte daher auf die Primärreaktion zurückzuführen sein.

<sup>5)</sup> G. Wagner und D. Heller, Z. Chem. 4, 71 (1964).

Die acetylierten *S*-Glykoside **1a** und **1b** können mit Bariummethylat in Methanol zum kristallisierten *S*-[ $\beta$ -D-Glucopyranosyl]- (**2a**) bzw. *S*-[ $\beta$ -D-Galaktopyranosyl]-benzthiazolthion (**2b**) entacetyliert werden. Dabei ist darauf zu achten, daß die Konzentration an Bariummethylat nicht zu hoch ist, sonst tritt teilweise Zersetzung ein. Beim Entacetylieren der Acetyl-*N*-glykoside **3a** und **3b** erhält man ohne Schwierigkeit das kristallisierte *N*-[D-Glucopyranosyl]- (**4a**) bzw. das amorphe, aber reine *N*-[D-Galaktopyranosyl]-benzthiazolthion (**4b**).

Für die genannten Glykoside ist die Struktur noch zu beweisen. Die spezif. Drehung der *S*-Glykoside **1a**, **2a** und **2b** nach links und die nur schwache Drehung des *S*-Glykosids **1b** nach rechts deuten auf eine *S*- $\beta$ -Glykosid-Struktur hin. Das wird durch eine Synthese des *S*-Glykosids **1a** aus Tetraacetyl- $\beta$ -D-thioglucosyl-kalium<sup>6)</sup> und 2-Chlorbenzthiazol in Aceton/Wasser nach *Sabalitschka*<sup>7)</sup> bestätigt. Da bei der Reaktion das asymmetrische C-Atom 1 des Thiozuckers unberührt bleibt, dürfte das entstandene *S*-Glykosid **1a** die gleiche Konfiguration wie das eingesetzte Tetraacetyl- $\beta$ -D-thioglucosyl-kalium aufweisen.

Aus der spezif. Drehung der *N*-Glykoside **3a**, **3b**, **4a** und **4b** ist die Zugehörigkeit zur Reihe der  $\alpha$ - oder  $\beta$ -Glykoside nicht zu ersehen. **3a** und **3b** drehen schwach nach

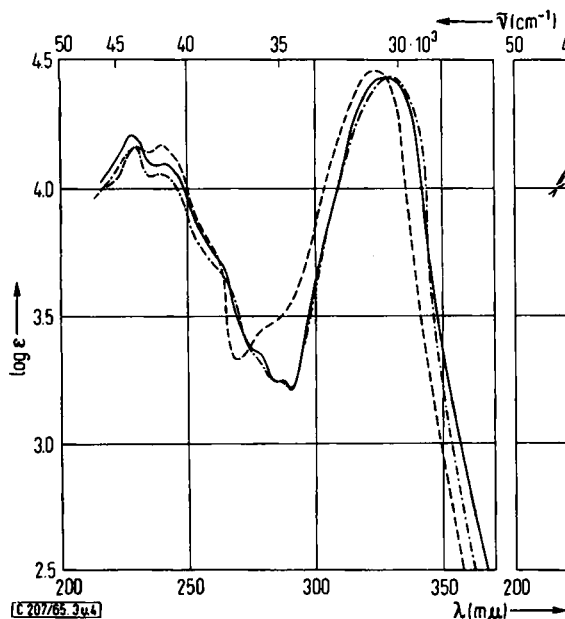


Abbild. 1. UV-Absorptionsspektren der acetylierten *S*-Glykoside in Äthanol.  
 — *S*-[Tetraacetyl- $\beta$ -D-glucopyranosyl]-benzthiazolthion (**1a**), - - - *S*-[Tetraacetyl- $\beta$ -D-galaktopyranosyl]-benzthiazolthion (**1b**), - - - *S*-Methyl-benzthiazolthion

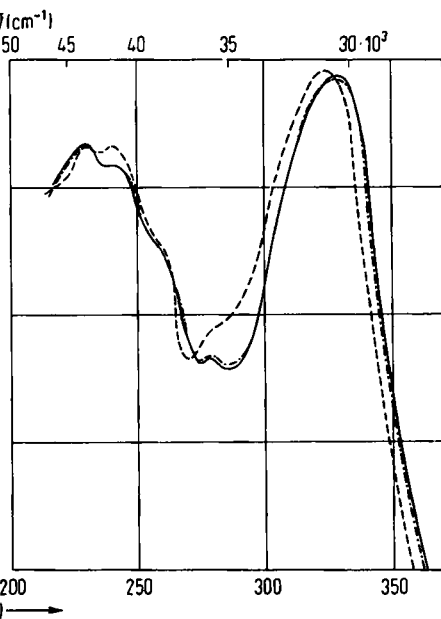
Abbild. 2. UV-Absorptionsspektren der *S*-Glykoside in Äthanol.  
 — *S*-[ $\beta$ -D-Glucopyranosyl]-benzthiazolthion (**2a**), - - - *S*-[ $\beta$ -D-Galaktopyranosyl]-benzthiazolthion (**2b**), - - - *S*-Methyl-benzthiazolthion

<sup>6)</sup> M. Černý und J. Pacák, Collect. czechoslov. chem. Commun. 26, 2084 (1961).

<sup>7)</sup> Th. Sabalitschka, Arch. Pharmaz. Ber. dtsh. pharmaz. Ges. 267, 675 (1929).



Abbild. 3. UV-Absorptionsspektren der acetylierten *N*-Glykoside in Äthanol.  
 — *N*-[Tetraacetyl-*D*-glucopyranosyl]-benzthiazolthion (3a), - - - *N*-[Tetraacetyl-*D*-galaktopyranosyl]-benzthiazolthion (3b),  
 - · - *N*-Methyl-benzthiazolthion



Abbild. 4. UV-Absorptionsspektren der *N*-Glykoside in Äthanol.  
 — *N*-[*D*-Glucopyranosyl]-benzthiazolthion (4a), - - - *N*-[*D*-Galaktopyranosyl]-benzthiazolthion (4b),  
 - · - *N*-Methyl-benzthiazolthion

rechts, 4a und 4b schwach nach links. Nach der „*trans*-Regel“<sup>8)</sup> müßten die Verbindungen *N*- $\beta$ -Glykoside sein. Ein sicherer Beweis steht jedoch noch aus.

Die Zugehörigkeit der Verbindungen zur Reihe der *S*- oder *N*-Glykoside kann mit Hilfe der UV-Absorptionsspektren ermittelt werden. Aus Abbild. 1 und 2 ist zu ersehen, daß die Spektren der acetylierten Glykoside 1a und 1b und die der nicht acetylierten Verbindungen 2a und 2b gut mit dem bekannten Spektrum des *S*-Methylbenzthiazolthions<sup>9,10)</sup> übereinstimmen. Die Verbindungen müssen daher *S*-Glykoside sein. Die *S*-Glykosid-Struktur geht auch aus der oben genannten Synthese von 1a aus Tetraacetyl- $\beta$ -*D*-thioglucosyl-kalium mit 2-Chlor-benzthiazol hervor. Die Spektren von 3a,b und 4a,b (Abbild. 3 und 4) stimmen weitgehend mit dem Spektrum des *N*-Methyl-benzthiazolthions überein, die Verbindungen sind daher als *N*-Glykoside anzusehen. Auffällig ist, daß das Minimum der Absorption bei den *N*-Glykosiden gegenüber dem des *N*-Methyl-benzthiazolthions nach längeren Wellenlängen verschoben ist.

Die *S*-Glykoside 2a,b und die *N*-Glykoside 4a,b unterscheiden sich in Analogie zu den *S*- und *N*-Glykosiden des Benzoxazolthions<sup>1)</sup> auch in ihrem Verhalten gegen

<sup>8)</sup> J. J. Fox und I. Wempen, *Advances Carbohydrate Chem.* **14**, 336 (1959).

<sup>9)</sup> C. G. Moore und E. S. Waight, *J. chem. Soc. [London]* **1952**, 4237.

<sup>10)</sup> K. J. Morgan, *J. chem. Soc. [London]* **1958**, 854.

Säuren. Wenn man die *S*-Glykoside 3 Stdn. in 0.1 *n* H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (0.10 g *S*-Glykosid in 25 ccm Säure) auf 50° erwärmt, werden sie quantitativ zu Benzthiazolthion und Hexose gespalten. Die *N*-Glykoside werden unter den gleichen Bedingungen nicht hydrolysiert, man kann sie anschließend unverändert zurückgewinnen.

## BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

*Bis-[benzthiazolthion-yl]-quecksilber (BTT-Hg)*: Man löst 3.34 g (20 mMol) *Benzthiazolthion* in einer heißen Lösung von 2.5 g *Natriumcarbonat* (wasserfrei) in 50 ccm Wasser, kühlt auf 20° ab, läßt unter Rühren eine Lösung von 2.72 g (10 mMol) *Quecksilber(II)-chlorid* und 2.0 g *Natriumchlorid* in 30 ccm Wasser zutropfen, saugt den gelben Niederschlag ab, wäscht mehrmals mit Wasser und anschließend mit Äthanol und Äther. Nach dem Umkristallisieren aus Dimethylformamid/Wasser erhält man gelbe Nadeln. Ausbeute 4.82 g (90%), Schmp. 192°. In der Literatur<sup>11)</sup> wird für die Verbindung kein Schmp. angegeben.

C<sub>14</sub>H<sub>8</sub>HgN<sub>2</sub>S<sub>4</sub> (533.1) Ber. N 5.26 Gef. N 5.22

*Darstellung der S- und N-[Tetraacetyl-hexopyranosyl]-benzthiazolthione*: Bei den unten unter 1. bis 8. beschriebenen Umsetzungen werden folgende Verbindungen isoliert:

*S-[Tetraacetyl-β-D-glucopyranosyl]-benzthiazolthion (1a)*: Nadeln aus Methanol/Wasser, Schmp. 138–139°, [α]<sub>D</sub><sup>20</sup>: –21.2° (*c* = 2.54, in Dimethylformamid), *R<sub>F</sub>* 0.33.

C<sub>21</sub>H<sub>23</sub>NO<sub>9</sub>S<sub>2</sub> (497.6) Ber. C 50.69 H 4.66 N 2.82 Gef. C 50.92 H 4.95 N 2.93

*S-[Tetraacetyl-β-D-galaktopyranosyl]-benzthiazolthion (1b)*: Nadeln aus Äther, Schmp. 110–111°, [α]<sub>D</sub><sup>20</sup>: +10.1° (*c* = 1.00, in Dimethylformamid), *R<sub>F</sub>* 0.32.

C<sub>21</sub>H<sub>23</sub>NO<sub>9</sub>S<sub>2</sub> (497.6) Ber. C 50.69 H 4.66 N 2.82 Gef. C 50.50 H 4.80 N 2.91

*N-[Tetraacetyl-D-glucopyranosyl]-benzthiazolthion (3a)*: Prismen aus Methanol, Schmp. 195–196°, [α]<sub>D</sub><sup>20</sup>: +34.8° (*c* = 2.58, in Dimethylformamid), *R<sub>F</sub>* 0.24.

C<sub>21</sub>H<sub>23</sub>NO<sub>9</sub>S<sub>2</sub> (497.6) Ber. C 50.69 H 4.66 N 2.82 Gef. C 50.79 H 4.80 N 2.94

*N-[Tetraacetyl-D-galaktopyranosyl]-benzthiazolthion (3b)*: Prismen aus Methanol, Schmp. 203–204°, [α]<sub>D</sub><sup>20</sup>: +28.2° (*c* = 1.75, in Dimethylformamid), *R<sub>F</sub>* 0.21.

C<sub>21</sub>H<sub>23</sub>NO<sub>9</sub>S<sub>2</sub> (497.6) Ber. C 50.69 H 4.66 N 2.82 Gef. C 50.79 H 4.65 N 3.03

1. *Umsetzung von α-Acetobromglucose mit BTT-Na in Äthanol*: In 100 ccm absol. Äthanol löst man nacheinander 0.45 g *Natrium*<sup>12)</sup>, 3.34 g (20 mMol) *Benzthiazolthion* und 4.11 g (10 mMol) *α-Acetobromglucose*, läßt 20 Stdn. bei +5° stehen, filtriert das ausgefallene Rohprodukt ab, engt das Filtrat i. Vak. ein und fällt weiteres Rohprodukt durch Zugabe von Wasser aus. Die Rohprodukte werden mit einer Lösung von 5-proz. *Natriumcarbonat* sowie mit Wasser gewaschen und aus Methanol/Wasser umkristallisiert. Ausb. an **1a** 3.65 g (73%).

2. *Umsetzung von α-Acetobromgalaktose mit BTT-Na in Äthanol*: 4.11 g (10 mMol) *α-Acetobromgalaktose* werden zunächst zur Reaktion gebracht, wie zuvor angegeben. Das Rohprodukt kristallisiert jedoch nicht aus, man engt daher die Reaktionslösung i. Vak. ein, verreibt den zurückbleibenden Sirup mit 100 ccm Wasser, gibt bis zur Sättigung *Natriumchlorid* hinzu, extrahiert dreimal mit je 50 ccm Äther, wäscht die vereinigten Extrakte je dreimal mit einer 5-proz. *Natriumcarbonat*lösung und mit Wasser, trocknet mit *Natriumsulfat* und engt auf etwa 30 ccm ein. Beim Stehenlassen in einer Eis/Kochsalz-Mischung fallen feine Nadeln aus, die aus Äther umkristallisiert werden. Ausb. an **1b** 3.62 g (73%).

<sup>11)</sup> G. Spacu und M. Kuraš, J. prakt. Chem. **144**, 106 (1936).

<sup>12)</sup> Man muß hier etwas weniger als 20 mg-Atom (0.46 g) *Natrium* einsetzen, weil sonst das gebildete **1a** teilweise entacetyliert wird.

3. *Umsetzung von  $\alpha$ -Acetobromglucose mit BTT-Hg in Dimethylformamid*: Man löst 2.67 g (5 mMol) *BTT-Hg* in 30 ccm Dimethylformamid, gibt 30 ccm Benzol hinzu und destilliert das Benzol ab, bis der Sdp.  $140^\circ$  erreicht hat, um die Spuren von Wasser zu entfernen. Dann läßt man abkühlen, gibt 4.11 g (10 mMol)  $\alpha$ -Acetobromglucose hinzu, läßt 8 Stdn. bei  $50^\circ$  stehen, gießt in 200 ccm Wasser, extrahiert dreimal mit je 50 ccm Chloroform, wäscht die vereinigten Extrakte je dreimal mit Lösungen von Kaliumjodid (30-proz.) und Natriumcarbonat (5-proz.) sowie mit Wasser, trocknet mit Natriumsulfat und dampft (zuletzt i. Vak.) zu einem Sirup ein. Dieser wird in heißem Methanol gelöst, die Lösung mit Aktivkohle entfärbt und dann bei  $+5^\circ$  aufbewahrt. Die ausgefallenen Kristalle filtriert man ab, engt das Filtrat ein und läßt erneut bei  $+5^\circ$  auskristallisieren. So fährt man fort und erhält mehrere Fraktionen, von denen kleine Proben papierchromatographisch (s. unten) auf ihren Gehalt an *S*- und *N*-Glucosid untersucht werden. Auch aus der Schmelzpunktbestimmung erhält man Anhaltspunkte über die Mengenverhältnisse von *S*- und *N*-Glucosid in den einzelnen Fraktionen, da das *N*-Glucosid beim Schmp. des *S*-Glucosids nahezu ungeschmolzen zurückbleibt. Die Fraktionen, die fast nur *S*-Glucosid enthalten, werden aus wäßr. Methanol umkristallisiert. Die Fraktionen mit größerem Gehalt an *N*-Glucosid schlämmt man in kaltem Methanol auf, wobei sich das *S*-Glucosid weitgehend löst, und filtriert. Aus dem Filtrat wird durch Zugabe von Wasser das *S*-Glucosid gewonnen; den Rückstand löst man in heißem Methanol und läßt die Lösung stehen, das *N*-Glucosid kristallisiert in Prismen aus, die von feinen Nadelchen (*S*-Glucosid) umgeben sind. Unter Umschütteln erwärmt man vorsichtig, bis sich die Nadelchen aufgelöst haben, filtriert dann die Prismen schnell ab und kristallisiert sie bis zur Reinheit aus Methanol um. Ausb. an **1a** 1.67 g (34%), an **3a** 0.19 g (3.8%).

4. *Umsetzung von  $\alpha$ -Acetobromgalaktose mit BTT-Hg in Dimethylformamid*: Man bringt 4.11 g  $\alpha$ -Acetobromgalaktose zur Reaktion und arbeitet auf, wie zuvor beschrieben. Ausb. an **1b** 1.06 g (21%), an **3b** 0.53 g (11%).

5. *Umsetzung von  $\alpha$ -Acetobromglucose mit BTT-Hg in siedendem Xylol*: Man schlämmt 2.67 g *BTT-Hg* in 100 ccm Xylol auf, destilliert zum Trocknen 50 ccm des Xylols ab, wobei *BTT-Hg* in Lösung geht, gibt 4.11 g  $\alpha$ -Acetobromglucose hinzu, kocht 30 Min. unter Rückfluß, kühlt auf  $20^\circ$  ab, filtriert die unlöslichen Bestandteile ab, dampft das Filtrat bei  $50$ – $60^\circ$  Badtemp. i. Vak. ein, extrahiert beide Rückstände dreimal mit je 50 ccm warmem Chloroform und arbeitet auf, wie unter 3. beschrieben. Ausb. an **1a** 1.45 g (29%), an **3a** 0.95 g (19%).

6. Die analoge Umsetzung von  $\alpha$ -Acetobromgalaktose (4.11 g) mit *BTT-Hg* in siedendem Xylol liefert 0.085 g (1.7%) **1b**, 2.72 g (55%) **3b**.

7. *Umlagerung der S-Glykoside 1a und 1b in die N-Glykoside 3a bzw. 3b*: Man gibt 0.45 g (1.25 mMol) Quecksilber(II)-bromid zu 75 ccm Xylol, destilliert 25 ccm des Xylols ab, fügt 1.24 g (2.5 mMol) **1a** oder **1b** hinzu, kocht 30 Min. unter Rückfluß, dampft i. Vak. ein, extrahiert den Rückstand dreimal mit je 50 ccm warmem Chloroform und arbeitet auf, wie unter 3. beschrieben. Ausb. an **3a** 0.20 g (16%), an **3b** 0.36 g (29%).

8. *Darstellung von 1a aus Tetraacetyl- $\beta$ -D-thioglucose und 2-Chlor-benzthiazol*: Man löst 1.70 g (10 mMol) 2-Chlor-benzthiazol<sup>13)</sup> und 3.64 g (10 mMol) Tetraacetyl- $\beta$ -D-thioglucose<sup>5)</sup> in 10 ccm Aceton, gibt eine Lösung von 0.56 g (10 mMol) Kaliumhydroxyd in 3 ccm Wasser hinzu, schüttelt 24 Stdn. bei  $15$ – $20^\circ$ , destilliert das Aceton weitgehend ab, fügt 50 ccm Wasser hinzu, extrahiert dreimal mit je 50 ccm Äther, wäscht die vereinigten Extrakte mit 10-proz. Natronlauge sowie mit Wasser, trocknet mit Natriumsulfat, destilliert den Äther ab, löst den Rückstand in 20 ccm Methanol, läßt im Eisschrank auskristallisieren, filtriert das Rohprodukt

<sup>13)</sup> Eastman Kodak Co. (Erf. N. S. Moon), Amer. Pat. 2469697; zit. nach C. A. 43, 6670c (1949).

ab, fällt aus dem Filtrat durch Zugabe von Wasser weiteres Rohprodukt aus und kristallisiert aus Methanol um. Ausb. an **1a** 2.98 g (60%).

*Darstellung der S- und N-[Hexopyranosyl]-benzthiazolthione*

1. *S*-[*D*-Glucopyranosyl]-benzthiazolthion (**2a**): Man löst 4.97 g (10 mMol) **1a** in 160 ccm Methanol, gibt 2.00 ccm 0.1 *n* Ba(OCH<sub>3</sub>)<sub>2</sub> in Methanol hinzu, läßt 3 Std. bei 20° stehen, neutralisiert mit 0.1 *n* H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, schüttelt mit etwas Bariumcarbonat und Aktivkohle, filtriert, engt ein, löst den Rückstand in etwa 4 ccm Wasser, läßt bei +5° auskristallisieren und kristallisiert noch einmal aus Wasser um. Ausb. 2.48 g (75%), Nadeln, [α]<sub>D</sub><sup>20</sup>: -68.3° (*c* = 1.56, in Dimethylformamid), *R<sub>F</sub>* 0.72. Die Verbindung hat keinen definierten Schmp., sie sintert ab 110° und zersetzt sich bei 180°.

C<sub>13</sub>H<sub>15</sub>NO<sub>5</sub>S<sub>2</sub> (329.4) Ber. C 47.40 H 4.59 N 4.25 Gef. C 47.32 H 4.87 N 4.53

2. *S*-[*D*-Galaktopyranosyl]-benzthiazolthion (**2b**) wird aus 4.97 g **1b** dargestellt, wie zuvor beschrieben. Ausb. 2.61 g (79%), Nadeln aus Wasser, [α]<sub>D</sub><sup>20</sup>: -54.5° (*c* = 1.11, in Dimethylformamid), *R<sub>F</sub>* 0.71. Die Verbindung sintert ab 100°, zersetzt sich bei 195°.

C<sub>13</sub>H<sub>15</sub>NO<sub>5</sub>S<sub>2</sub> (329.4) Ber. C 47.40 H 4.59 N 4.25 Gef. C 47.54 H 4.87 N 4.30

3. *N*-[*D*-Glucopyranosyl]-benzthiazolthion (**4a**): Man löst 4.97 g **3a** in 300 ccm heißem Methanol, kühlt auf 20° ab, gibt 5.00 ccm 0.1 *n* Ba(OCH<sub>3</sub>)<sub>2</sub> hinzu, läßt 5 Std. bei 20° stehen und arbeitet auf, wie unter 1. angegeben. Ausb. 2.85 g (87%), Nadeln aus Wasser, [α]<sub>D</sub><sup>20</sup>: -16.5° (*c* = 1.87, in Dimethylformamid), *R<sub>F</sub>* 0.76. Sintern ab 110°, Schmp. 201–202° (unter Gelbfärbung).

C<sub>13</sub>H<sub>15</sub>NO<sub>5</sub>S<sub>2</sub> (329.4) Ber. C 47.40 H 4.59 N 4.25 Gef. C 47.45 H 4.90 N 4.49

4. *N*-[*D*-Galaktopyranosyl]-benzthiazolthion (**4b**) wird aus 4.97 g **3b** dargestellt, wie zuvor angegeben. Durch Eindampfen der methanol. Lösung erhält man die Verbindung als festen Schaum, der i. Vak. getrocknet wird. Ausb. 2.91 g (88%), [α]<sub>D</sub><sup>20</sup>: -16.9° (*c* = 1.91, in Dimethylformamid), *R<sub>F</sub>* 0.81.

C<sub>13</sub>H<sub>15</sub>NO<sub>5</sub>S<sub>2</sub> (329.4) Ber. C 47.40 H 4.59 N 4.25 Gef. C 47.29 H 4.54 N 4.21

Die *Papierchromatographie* wird nach der Keilstreifenmethode<sup>14)</sup> bei 20° ausgeführt. Für die Chromatographie der acetylierten Glykoside **1a, b** und **3a, b** wird das Papier „Schleicher & Schüll 2043b acetyliert“ und das Lösungsmittelgemisch Butylacetat/Pyridin/Wasser (1 : 5 : 10) benutzt, für die Chromatographie der Glykoside **2a, b** und **4a, b** das Papier „FN4“ der Spezialpapierfabrik Niederschlag/Erzgeb. und die obere Phase des Lösungsmittelgemisches *n*-Butanol/Wasser/konz. Ammoniak (10 : 5 : 1). Die acetylierten *N*-Glykoside **3a, b** und die *N*-Glykoside **4a, b** erscheinen im UV-Licht auf dem Papier als dunkle Flecken auf fluoreszierendem Hintergrund. Die acetylierten *S*-Glykoside **1a, b** und die *S*-Glykoside **2a, b** werden gut sichtbar, wenn man die Chromatogramme mit einer 2-proz. alkohol. Kaliumhydroxydlösung besprüht und im Trockenschrank 20 Min. auf 120° erwärmt. Die Verbindungen erscheinen dann im UV-Licht ebenfalls als dunkle Flecken auf fluoreszierendem Hintergrund.

Die *UV-Absorptionsspektren* werden mit dem Universalspektrometer des VEB Carl Zeiss Jena in 2-mm-Quarzküvetten bei 20° aufgenommen. Es werden 10<sup>-4</sup> bis 10<sup>-3</sup>-molare Lösungen in Äthanol benutzt.

<sup>14)</sup> W. Matthias, Naturwissenschaften 41, 17 (1954); 43, 351 (1956).