

## ISOCYANATO- UND ISOTHIOCYANATO-DERIVATE DES D-GLUCOSAMINS

J. C. JOCHIMS und A. SEELIGER

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

(Received 27 March 1965)

**Zusammenfassung**—Aus 1,3,4,6-Tetraacetyl- $\beta$ -D-glucosamin-HCl<sup>1</sup> erhielten wir mit Phosgen bzw. Thiophosgen in 90-proz. Ausbeute 1,3,4,6-Tetraacetyl-2-desoxy-2-isocyanato- $\beta$ -D-glucose (IIa) und 1,3,4,6-Tetraacetyl-2-desoxy-2-isothiocyano- $\beta$ -D-glucose (IIb). Die Verbindungen (IIa und IIb) wurden in hohen Ausbeuten zu Urethanen, Harnstoffen, Semicarbaziden und N-Hydroxy-harnstoffen umgesetzt.

**Abstract**—1,3,4,6-Tetraacetyl-2-desoxy-2-isocyanato- $\beta$ -D-glucose (IIa) and 1,3,4,6-tetraacetyl-2-desoxy-2-isothiocyano- $\beta$ -D-glucose (IIb) were prepared in 90% yield by the action of phosgene or thiophosgene on 1,3,4,6-tetraacetyl- $\beta$ -D-glucosamin-HCl.<sup>1</sup> Compounds IIa and IIb were converted in high yields to urethanes, ureas, semicarbazides, and N-hydroxy-ureas.

Zu [1,3,4,6-Tetraacetyl- $\beta$ -D-glucosyl-(2)]-harnstoffen bzw. -thioharnstoffen gelangte Morel<sup>2</sup> durch Umsetzung von 1,3,4,6-Tetraacetyl- $\beta$ -D-glucosamin<sup>1</sup> (I) mit aromatischen und aliphatischen Isocyanaten bzw. aromatischen Senfölen. Nach unseren Erfahrungen reagieren jedoch aliphatische Senföle nicht oder unvollständig. Offensichtlich ist die Aminogruppe von I durch die benachbarten Acetylgruppen zu sehr behindert. Deshalb und weil einige Isocyanate und Senföle nicht herstellbar sind, gingen wir den umgekehrten Weg und setzten das Hydrochlorid von I mit Phosgen in siedendem Benzol bzw. Thiophosgen in wässriger, mit Äthylenchlorid unterschichteter Suspension zu 1,3,4,6-Tetraacetyl-2-desoxy-2-isocyanato- $\beta$ -D-glucose (IIa) bzw. 1,3,4,6-Tetraacetyl-2-desoxy-2-isothiocyano- $\beta$ -D-glucose (IIb) um. Verbindungen IIa und IIb entstehen in 90-proz. Ausbeute und sind nicht mutarotierende, gut kristallisierende, im Exsikkator haltbare Substanzen, die mit Wasser, Alkoholen, Aminen, Hydrazinen und Hydroxylaminen in hohen Ausbeuten zu den entsprechenden Carbonamid-Derivaten reagieren (Tabelle 1). Die Harnstoffe und Thioharnstoffe, die schon Morel<sup>2</sup> beschrieben hat, sind mit den von uns auf unabhängigem Wege hergestellten Verbindungen identisch. IIa und b reagieren auch mit weniger reaktionsfähigen aliphatischen Aminen wie z.B. mit (I) zu Bis-[1,3,4,6-tetraacetyl- $\beta$ -D-glucosyl-(2)]-harnstoff (IIIa) bzw. -thioharnstoff (IIIb). Mit N-Cyclohexylhydroxylamin<sup>3</sup> erhielten wir einen Vertreter der bisher wenig untersuchten N-Hydroxy-harnstoffe<sup>4</sup> bzw. -thioharnstoffe.<sup>5</sup> N-[Tetraacetyl- $\beta$ -D-glucosyl-(2)]-N'-hydroxy-N'-cyclohexylthioharnstoff (XIIb) färbt sich bei längerem Stehen am Licht oder beim Umkristallisieren aus heißem Äthanol violett.

<sup>1</sup> M. Bergmann und L. Zervas, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **64**, 975 (1931).

<sup>2</sup> CH. J. Morel, *Helv. Chim. Acta* **44**, 403 (1961).

<sup>3</sup> G. Vavon und A. L. Berton, *Bull. Soc. Chim. Fr.* [4], **37**, 301 (1925).

<sup>4</sup> E. Fischer, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **22**, 1930 (1889).

<sup>5</sup> F. Tiemann, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **22**, 1939 (1889).

TABELLE 1

Nummer	R	Schmp. [°C]	[α] <sub>D</sub> <sup>20</sup> (c = 1; Dimethyl- formamid)				Ausbeute [%]
			R'				
		O	S	O	S	O	S
IIa, b	N=C=R'	71-72	72-73	+35.9	+73.0	90	90
IIIa, b	NH-C-NH-[1,3,4,6-Tetra-    R' acetyl-β-D-glucosyl-(2)]	230 (Zers.)	172	+44.7	+4.2	94	98
IVa	NH-C-NH-CH    R' CH <sub>3</sub>	185	—	+31.8	—	89	—
Va, b	NH-C-NH-	206 (Zers.)	119 (Zers.)	+31.4	+11.4	92	99
VIa, b	NH-C-NH-CH <sub>2</sub> -	124	134	+33.1	+13.0	89	87
VIIa, b	NH-C-NH-	236 (Zers.)	160 (Zers.)	+40.4	+17.6	96	99
VIIIa, b	NH-C-NH-CH-	170	94-98	+31.6	+6.5	91	95
IXa, b	NH-C-NH-	200 (Zers.)	160	+39.1	+40.3	97	95

TABELLE 1 (cont.)

Nummer	R	Schmp. [°C]	[ $\alpha$ ] <sub>D</sub> <sup>20</sup> (c = 1; Dimethyl- formamid)		Ausbeute [%]	
			R'			
		O	S	O	S	O S
Xa, b	$\begin{array}{c} \text{NH}-\text{C}-\text{NH}-\text{NH}-\text{C}_6\text{H}_5 \\ \parallel \\ \text{R}' \end{array}$	221 (Zers.)	161 (Zers.)	+50.7	+32.5	97 98
XIa	$\begin{array}{c} \text{NH}-\text{C}-\text{OC}_6\text{H}_5 \\ \parallel \\ \text{R}' \end{array}$	145	—	+29.9	—	89 —
XIIa, b	$\begin{array}{c} \text{NH}-\text{C}-\text{N}-\text{C}_6\text{H}_{11} \\ \parallel \quad   \\ \text{R}' \quad \text{OH} \end{array}$	203 (Zers.)	147 (Zers.)	+29.9	+8.8	99 95

Die Umsetzungen mit Phosgen bzw. Thiophosgen konnten wir bisher nicht auf das unacetylierte Glucosamin·HCl übertragen. Hierbei erhält man kein echtes Isocyanat oder Senföl, sondern deren Reaktionsprodukte mit der OH-Gruppe am C-Atom-1 des Zuckerrestes, die offensichtlich sehr leicht hydrolysieren. Man erhält schließlich Glucosamin zurück. Hierüber wird später ausführlich berichtet.

## EXPERIMENTELLES

Alle Drehungen wurden mit dem Perkin-Elmer Polarimeter 141 gemessen.

1,3,4,6-Tetraacetyl-2-desoxy-2-isocyanato- $\beta$ -D-glucose (IIa). Auf eine unter Rückfluss siedende Suspension von 30 g 1,3,4,6-Tetraacetyl- $\beta$ -D-glucosamin·HCl<sup>1</sup> in 300 ccm absol. Benzol leitet man unter kräftigem Rühren 24 Stdn. lang trockenes Phosgen. Dann wird i. Vak. unter Feuchtigkeitsausschluss eingedampft, der ölige Rückstand in 80 ccm absol. Äther gelöst, die Lösung filtriert und das Filter mit 20 ccm absol. Äther gewaschen. Bei 3° kristallisieren im Laufe von 24 Stdn. 22.2 g farblose Nadeln vom Schmp. 70–71°. Aus den Mutterlaugen kristallisieren nach portionsweiser Zugabe von 60 ccm Benzin (30–40°) im Eisschrank noch 4 g ebenso reines Isocyanat. Die Gesamtausbeute beträgt 90%. Eine Probe wird in wenig Äther gelöst und mit Benzin (30–40°) bis zur Trübung versetzt. Farblose Nadeln vom Schmp. 71–72° und [ $\alpha$ ]<sub>D</sub><sup>20</sup> = +35.9°, [ $\alpha$ ]<sub>D</sub><sup>20</sup> = +37.5° (c = 1.0; Dimethylformamid). (Gef: C, 48.30; H, 5.25; N, 3.83. Ber. für C<sub>18</sub>H<sub>19</sub>NO<sub>10</sub>: C, 48.26; H, 5.13; N, 3.75%; M.G. 373.3.)

1,3,4,6-Tetraacetyl-2-desoxy-2-isothiocyanato- $\beta$ -D-glucose (IIb). Zu einer Lösung von 60 g 1,3,4,6-Tetraacetyl- $\beta$ -D-glucosamin·HCl<sup>1</sup> in 300 ccm H<sub>2</sub>O gibt man 50 g CaCO<sub>3</sub>, unterschichtet mit 600 ccm Äthylenchlorid, kühlt auf 15° und tropft innerhalb ½ Stde. unter kräftigem Rühren 25 g Thiophosgen hinzu. Es wird 48 Stdn. bei Zimmertemperatur gerührt und abgesaugt. Der Rückstand wird mit etwas Äthylenchlorid gewaschen, die Äthylenchloridschicht abgetrennt und mit Wasser gewaschen, über Sikkon getrocknet und i. Vak. zum Sirup eingeeengt. Das rohe Senföl wird in 300 ccm trockenem Äther gelöst, die Lösung mit Carboraffin aufgehellt und nach Filtration i. Vak. eingeeengt. Man erhält einen bläugelben Sirup, der in 100 ccm trockenem Äther gelöst wird. Man gibt Benzin (30–40°) bis zur beginnenden Trübung hinzu und bewahrt 24 Stdn. im Eisschrank. Es kristallisieren nach gelegentlicher Zugabe von weiterem Benzin 55 g (90%) des Isothiocyanates als farblose, harte Prismen. Nach zweimaligem Umlösen aus Äther-Benzin (30–40°) fanden wir Schmp. 72–73° und [ $\alpha$ ]<sub>D</sub><sup>20</sup> = +73.0°, [ $\alpha$ ]<sub>D</sub><sup>20</sup> = +75.5° (c = 1.1; Dimethylformamid). (Gef: C, 46.17; H, 4.98; N, 3.52; S, 8.65. Ber. für C<sub>18</sub>H<sub>19</sub>NO<sub>9</sub>S: C, 46.28; H, 4.92; N, 3.60; S, 8.22%; M.G. 389.3.)

N,N'-Bis-[1,3,4,6-tetraacetyl- $\beta$ -D-glucosyl-(2)]-harnstoff (IIIa). Zu 2 g IIa in 20 ccm absol. Äther gibt man eine warme Lösung von 1.86 g I in 20 ccm Benzol. Nach 3 Stdn. bei 22° wird abgesaugt und mit Äther gewaschen. Man erhält 3.62 g (94%) vom Schmp. 224° (Zers.), die aus 50 ccm Äthanol + 10 ccm H<sub>2</sub>O umkristallisiert werden. 3.31 g feine Nadeln vom Schmp. 230–232° (Zers.) und  $[\alpha]_D^{20} = +44.7$ ,  $[\alpha]_{578}^{20} = +45.4$  ( $c = 0.95$ ; Dimethylformamid). (Gef: C, 48.24; H, 5.59; N, 3.96. Ber. für C<sub>30</sub>H<sub>40</sub>N<sub>2</sub>O<sub>10</sub>: C, 48.33; H, 5.60; N, 3.89%; M.G. 720.6.)

N,N'-Bis-[1,3,4,6-tetraacetyl- $\beta$ -D-glucosyl-(2)]-thioharnstoff (IIIb). Verbindung IIb (10 g) werden mit 9 g I in 50 ccm absol. Benzol + 125 ccm Äther eine Stde, unter Rückfluß gekocht. Nach Abkühlen versetzt man mit 25 ccm Benzin (30–40°), bewahrt 12 Stdn. bei 0° und erhält 18.5 g (98%) vom Schmp. 172°, welche aus 300 ccm siedendem 95-proz. Äthanol umkristallisiert werden. 15 g feine Nadeln vom Schmp. 172–173° und  $[\alpha]_D^{20} = +4.2$ ;  $[\alpha]_{578}^{20} = +4.1^\circ$  ( $c = 0.9$ ; Dimethylformamid). (Gef: C, 46.94; H, 5.41; N, 3.96; S, 4.50. Ber. für C<sub>28</sub>H<sub>40</sub>N<sub>2</sub>O<sub>8</sub>S: C, 47.28; H, 5.47; N, 3.80; S, 4.35%; M.G. 736.6.)

N-[1,3,4,6-Tetraacetyl- $\beta$ -D-glucosyl-(2)]-N'-isopropyl-harnstoff (IVa)<sup>3</sup>. Zu einer Lösung von 2 g IIa in 25 ccm absol. Äther gibt man 0.51 ccm Isopropylamin, saugt nach 3 Stdn. ab und wäscht mit Äther. Man erhält 2.07 g (89%) vom Schmp. 174°, nach Umkristallisieren aus 7 ccm 95-proz. Äthanol 1.4 g Nadeln vom Schmp. 185–186° und  $[\alpha]_D^{20} = +31.8^\circ$ ,  $[\alpha]_{578}^{20} = +33.6^\circ$  ( $c = 1.0$ ; Dimethylformamid). (Gef: C, 49.87; H, 6.41; N, 6.72. Ber. für C<sub>18</sub>H<sub>28</sub>N<sub>2</sub>O<sub>10</sub>: C, 49.98; H, 6.53; N, 6.48%; M.G. 432.4.)

N-[1,3,4,6-Tetraacetyl- $\beta$ -D-glucosyl-(2)]-N'-cyclohexyl-harnstoff (Va)<sup>3</sup>. Zu einer Lösung von 2 g IIa in 25 ccm absol. Äther gibt man 0.67 ccm Cyclohexylamin, saugt nach 3 Stdn. ab und wäscht mit Äther. Man erhält 2.33 g (92%) vom Schmp. 185°, welche aus 10 ccm 95 proz. Äthanol umkristallisiert werden. 1.9 g feine Nadeln vom Schmp. 206–207° (Zers.) und  $[\alpha]_D^{20} = +31.4^\circ$ ;  $[\alpha]_{578}^{20} = +32.3^\circ$  ( $c = 1.2$ ; Dimethylformamid). (Gef: C, 53.34; H, 6.70; N, 5.92. Ber. für C<sub>21</sub>H<sub>33</sub>N<sub>2</sub>O<sub>10</sub>: C, 53.38; H, 6.83; N, 5.93%; M.G. 472.5.)

N-[1,3,4,6-Tetraacetyl- $\beta$ -D-glucosyl-(2)]-N'-cyclohexyl-thioharnstoff (Vb). Eine auf 3° gekühlte Lösung von 10 g IIb in 125 ccm absol. Äther wird mit 2.7 g Cyclohexylamin versetzt. Nach 12 Stdn. bei 3° wird i. Vak. zum Sirup eingedampft, der mit 50 ccm Benzin (30–40°) verrieben wird und dabei zu einer amorphen festen Masse erstarrt. Es werden 12.4 g (99%) vom Schmp. 85–92° abgesaugt. Man löst in 50 ccm warmem Äther, filtriert, versetzt langsam mit 50 ccm Benzin (30–40°), dekantiert das Lösungsmittel ab und verreibt den zurückbleibenden Sirup mit 50 ccm Benzin (30–40°), wobei er erstarrt. 11.4 g eines farblosen amorphen Pulvers vom Schmp. 118–119° (Zers.) und  $[\alpha]_D^{20} = +11.4^\circ$ ;  $[\alpha]_{578}^{20} = +12.3^\circ$  ( $c = 1.0$ ; Dimethylformamid). (Gef: C, 51.55; H, 6.78; N, 5.95; S, 6.54. Ber. für C<sub>31</sub>H<sub>38</sub>N<sub>2</sub>O<sub>8</sub>S: C, 51.63; H, 6.60; N, 5.74; S, 6.55%; M.G. 488.5.)

N-[1,3,4,6-Tetraacetyl- $\beta$ -D-glucosyl-(2)]-N'-benzyl-harnstoff (VIa)<sup>3</sup>. Zu 2 g IIa in 10 ccm absol. Benzol gibt man 0.57 ccm Benzylamin und nach 3 Stdn. in Portionen 20 ccm Äther. Nach 12 Stdn. werden 2.3 g (89%) abgesaugt und aus 5 ccm Äthanol umkristallisiert. Man erhält 2.1 g Schuppen vom Schmp. 123–125°<sup>6</sup> und  $[\alpha]_D^{20} = +33.1^\circ$ ;  $[\alpha]_{578}^{20} = +34.7^\circ$  ( $c = 0.9$ ; Dimethylformamid). (Gef: C, 55.05; H, 5.96; N, 5.96. Ber. für C<sub>25</sub>H<sub>33</sub>N<sub>2</sub>O<sub>10</sub>: C, 54.99; H, 5.87; N, 5.83%; M.G. 480.5.)

N-[1,3,4,6-Tetraacetyl- $\beta$ -D-glucosyl-(2)]-N'-benzyl-thioharnstoff (VIb). Zu 10 g IIb in 125 ccm absol. Äther gibt man 3.0 g Benzylamin. Der zuerst ausfallende Sirup ist nach 24 Stdn. durchkristallisiert. Man saugt 11.1 g (87%) vom Schmp. 133° ab und kristallisiert aus 25 ccm Äthanol um. 9.6 g farbloses Pulver vom Schmp. 134–135° und  $[\alpha]_D^{20} = +13.0^\circ$ ;  $[\alpha]_{578}^{20} = +13.5^\circ$  ( $c = 1.5$ ; Dimethylformamid). (Gef: C, 53.28; H, 5.59; N, 5.77; S, 6.61. Ber. für C<sub>33</sub>H<sub>38</sub>N<sub>2</sub>O<sub>8</sub>S: C, 53.21; H, 5.69; N, 5.64; S, 6.46%; M.G. 496.5.)

N-[1,3,4,6-Tetraacetyl- $\beta$ -D-glucosyl-(2)]-N'-[fluorenyl-(9)]-harnstoff (VIIa). Zu 10 g IIa in 125 ccm absol. Äther gibt man 4.9 g 9-Aminofluoren<sup>7</sup> in 40 ccm Äther. Nach 12 Stdn. bei 0° wird abgesaugt und mit Äther gewaschen. Man erhält 14.3 g (96%) die aus 600 ccm Äthanol umkristallisiert werden. 10.8 g farblose Lamellen vom Schmp. 236–238° (Zers.) und  $[\alpha]_D^{20} = +40.4^\circ$ ;  $[\alpha]_{578}^{20} = +41.8^\circ$  ( $c = 0.9$ ; Dimethylformamid). (Gef: C, 60.65; H, 5.48; N, 5.14. Ber. für C<sub>38</sub>H<sub>30</sub>N<sub>2</sub>O<sub>10</sub>: C, 60.64; H, 5.45; N, 5.05%; M.G. 554.5.)

N-[1,3,4,6-Tetraacetyl- $\beta$ -D-glucosyl-(2)]-N'-[fluorenyl-(9)]-thioharnstoff (VIIb). Die Darstellung

<sup>6</sup> CH. J. Morel, Zit.<sup>3</sup> gibt Schmp. 206–207° an.

<sup>7</sup> J. C. Jochims, *Mh. Chem.* **94**, 677 (1963).

erfolgt analog wie bei VIIa. 14.7 g (100%) des Rohproduktes werden aus 50 ccm 95-proz. Äthanol umkristallisiert. Man erhält 13.0 g derbe farblose Prismen vom Schmp. 159–161° (Zers.) und  $[\alpha]_D^{20} = +17.6^\circ$ ;  $[\alpha]_{178}^{20} = +18.3^\circ$  ( $c = 1.2$ ; Dimethylformamid). (Gef: C, 59.00; H, 5.25; N, 4.92; S, 5.98. Ber. für  $C_{28}H_{38}N_4O_8S$ : C, 58.94; H, 5.30; N, 4.91; S, 5.61%; M.G. 570.6.)

N-[1,3,4,6-Tetraacetyl- $\beta$ -D-glucosyl-(2)]-N'-[diphenylmethyl]-harnstoff (VIIIa). Zu 2 g IIa in 25 ccm absol. Äther gibt man 1 g Diphenylmethyamin.<sup>7</sup> Das ausfallende Öl kristallisiert beim Verreiben. Nach 3 Stdn. werden 2.7 g (91%) abgesaugt und mit Äther gewaschen. Nach Umkristallisation aus 12 ccm Äthanol 2.2 g feine Nadeln vom Schmp. 169–170° und  $[\alpha]_D^{20} = +31.6^\circ$ ;  $[\alpha]_{178}^{20} = +32.7^\circ$  ( $c = 2.0$ ; Dimethylformamid). (Gef: C, 60.63; H, 5.69; N, 5.02. Ber. für  $C_{28}H_{32}N_4O_{10}$ : C, 60.42; H, 5.80; N, 5.04%; M.G. 556.6.)

N-[1,3,4,6-Tetraacetyl- $\beta$ -D-glucosyl-(2)]-N'-[diphenylmethyl]-thioharnstoff (VIIIb). Zu 10 g IIb in 125 ccm absol. Äther gibt man 5 g Benzhydrolamin,<sup>7</sup> dampft nach 12 Stdn. i. Vak. ein und verreibt den zurückbleibenden Sirup mit 15 ccm Methanol. Nach 3 Stdn. bei 0° werden 14.0 g (95%) abgesaugt und mit wenig kaltem Methanol gewaschen. Nach Umkristallisation aus 25 ccm Äthanol 12.0 g derbe, hygroskopische Kristalle vom Schmp. 94–98° und  $[\alpha]_D^{20} = +6.5^\circ$ ;  $[\alpha]_{178}^{20} = +7.0^\circ$  ( $c = 2.0$ ; Dimethylformamid). (Gef: C, 58.81; H, 5.38; N, 4.60; S, 5.88. Ber. für  $C_{28}H_{38}N_4O_8S$ : C, 58.73; H, 5.63; N, 4.89; S, 5.59%; M.G. 572.6.)

N-[1,3,4,6-Tetraacetyl- $\beta$ -D-glucosyl-(2)]-N'-[p-tolyl]-harnstoff (IXa).<sup>8</sup> Zu 10 g IIa in 125 ccm absol. Äther gibt man 3.1 g p-Toluidin, bewahrt 12 Stdn. bei 0°, saugt ab und wäscht mit Äther. Man erhält 12.6 g (97%), die aus 150 ccm 95-proz. Äthanol umkristallisiert werden. 11.5 g feine Nadeln vom Schmp. 199–200° (Zers.) und  $[\alpha]_D^{20} = +39.1^\circ$ ;  $[\alpha]_{178}^{20} = +40.8^\circ$  ( $c = 0.8$ ; Dimethylformamid). (Gef: C, 55.27; H, 5.86; N, 5.87. Ber. für  $C_{23}H_{28}N_4O_{10}$ : C, 54.99; H, 5.87; N, 5.83%; M.G. 480.5.)

N-[1,3,4,6-Tetraacetyl- $\beta$ -D-glucosyl-(2)]-N'-[p-tolyl]-thioharnstoff (IXb).<sup>8</sup> Darstellung analog IXa. Man erhält 12.2 g (95%) Rohprodukt vom Schmp. 159–160°. Nach Umkristallisation aus 75 ccm Äthanol fanden wir Schmp. 164–165° und  $[\alpha]_D^{20} = +40.3^\circ$ ;  $[\alpha]_{178}^{20} = +42.6^\circ$  ( $c = 0.7$ ; Dimethylformamid). (Gef: C, 53.40; H, 5.79; N, 5.79; S, 6.48. Ber. für  $C_{23}H_{28}N_4O_9S$ : C, 52.21; H, 5.69; N, 5.64; S, 6.46%; M.G. 496.5.)

1-[1,3,4,6-Tetraacetyl- $\beta$ -D-glucosyl-(2)]-4-phenyl-semicarbazid (Xa). Zu 10 g IIa in 200 ccm absol. Äther gibt man 3 ccm Phenylhydrazin, bewahrt 12 Stdn. bei 0°, saugt ab, wäscht mit Äther und erhält 12.6 g (97%), welche aus 170 ccm 95-proz. Äthanol umkristallisiert werden. 10.0 farblose Plättchen vom Schmp. 220–221° (Zers.) und  $[\alpha]_D^{20} = +50.7^\circ$ ;  $[\alpha]_{178}^{20} = +52.5^\circ$  ( $c = 1.0$ ; Dimethylformamid). (Gef: C, 52.20; H, 5.62; N, 8.78. Ber. für  $C_{21}H_{27}N_5O_{10}$ : C, 52.39; H, 5.65; N, 8.73%; M.G. 481.5.)

1-[1,3,4,6-Tetraacetyl- $\beta$ -D-glucosyl-(2)]-4-phenyl-thiosemicarbazid (Xb). Zu 10 g IIb in 150 ccm absol. Äther gibt man bei 0° 2.9 g Phenylhydrazin, bewahrt 2 Stdn. bei –15°, saugt ab, wäscht mit Äther und erhält 12.5 g (98%), welche in 100 ccm siedendem absol. Äthanol gelöst werden. Nach dem Abkühlen gibt man 100 ccm Äther hinzu, bewahrt 48 Stdn. bei 0° und saugt 11.9 g schwach gelbliche Nadeln ab. Dieses Produkt wird einmal aus 100 ccm absol. Äthanol, dann aus 150 ccm absol. Äthanol umkristallisiert. 7.8 g farblose Prismen vom Schmp. 161–162° (Zers.) und  $[\alpha]_D^{20} = +32.5^\circ$ ;  $[\alpha]_{178}^{20} = +33.6^\circ$  ( $c = 1.7$ ; Dimethylformamid). (Gef: C, 50.88; H, 5.42; N, 6.74. Ber. für  $C_{21}H_{27}N_5O_9S$ : C, 50.70; H, 5.47; N, 8.45; S, 6.44%; M.G. 497.5.)

N-[1,3,4,6-Tetraacetyl- $\beta$ -D-glucosyl-(2)]-äthylurethan (XIa).<sup>8</sup> Verbindung IIa (10 g) werden in 25 ccm absol. Äthanol 1 Min. gekocht. Nach 6 Stdn. bei 22° gibt man 25 ccm Benzin (30–40°) hinzu, bewahrt 12 Stdn. bei 0°, saugt ab, wäscht mit wenig Äthanol-Benzin und erhält 10.0 g (89%), die aus 25 ccm absol. Äthanol umkristallisiert werden. 9.2 g feine Prismen vom Schmp. 145–146° und  $[\alpha]_D^{20} = +29.9^\circ$ ;  $[\alpha]_{178}^{20} = 31.0^\circ$  ( $c = 1.3$ ; Dimethylformamid). (Gef: C, 48.70; H, 6.13; N, 3.06. Ber. für  $C_{17}H_{22}NO_{11}$ : C, 48.68; H, 6.01; N, 3.34%; M.G. 419.4.)

N-[1,3,4,6-Tetraacetyl- $\beta$ -D-glucosyl-(2)]-N'-cyclohexyl-N'-hydroxy-harnstoff (XIIa). Zu 10 g IIa in 200 ccm absol. Äther gibt man 3.2 g N-Cyclohexylhydroxylamin<sup>8</sup> in 60 ccm absol. Tetrahydrofuran, bewahrt 12 Stdn. bei 0° und saugt 13.0 g (99%) ab, die aus 150 ccm absol. Äthanol umkristallisiert werden. 10.6 g farbloses Pulver vom Schmp. 203–204° (Zers.) und  $[\alpha]_D^{20} = +29.9^\circ$ ;  $[\alpha]_{178}^{20} = +31.1^\circ$  ( $c = 0.8$ ; Dimethylformamid). (Gef: C, 51.49; H, 6.79; N, 5.82. Ber. für  $C_{21}H_{32}N_4O_{11}$ : C, 51.63; H, 6.60; N, 5.73%; M.G. 488.5.)

<sup>8</sup> W. H. Bromund und R. M. Herbst, *J. Org. Chem.* 10, 267 (1945).

N-[1,3,4,6-Tetraacetyl- $\beta$ -D-glucosyl-(2)]-N'-cyclohexyl-N'-hydroxy-thioharnstoff (XIIb). Zu 10 g IIb in 150 ccm absol. Äther gibt man 3.1 g N-Cyclohexylhydroxylamin<sup>8</sup> und erwärmt 5 Min, bewahrt dann 48 Stdn. im Eisschrank, saugt ab, wäscht mit Äther und erhält 12.25 g (95%) vom Schmp. 135–139° (Zers.). Man löst in 50 ccm heissem absol. Äthanol, wobei sich die Lösung schwach violett färbt und bewahrt nach Zugabe von 50 ccm Äther und 100 ccm Benzin (30–40°) 24 Stdn. im Eisschrank. 6.2 g farblose Nadeln vom Schmp. 146–147° (Zers.) und  $[\alpha]_D^{20} = +8.8^\circ$ ,  $[\alpha]_{578}^{20} = +9.1^\circ$  ( $c = 0.8$ ; Dimethylformamid). Aus den Mutterlaugen lassen sich weitere 4.3 g ebenso reine Substanz gewinnen. Der Thioharnstoff färbt sich am Licht mit der Zeit violett. (Gef: C, 50.17; H, 6.58; N, 5.61; S, 6.58. Ber. für  $C_{21}H_{28}N_2O_{10}S$ : C, 49.99; H, 6.39; N, 5.55; S, 6.35%; M.G. 504.5.)

Herrn Prof. Dr. R. Kuhn danken wir herzlich für die Förderung dieser Arbeit, Fräulein G. Taigel für präparative Hilfe. Den Farbwerken Bayer, Leverkusen, danken wir für die Überlassung von Thiophosgen.