P. Nuhn und G. Wagner

Über Glucoside von Imidazol-, Oxazol- und Thiazolthionen-(2)

30. Mitt. über „Glykoside von Heterocyclen“ [1])

Aus dem Pharmazeutischen Institut der Karl-Marx-Universität Leipzig

(Eingegangen am 15. September 1967)

Es wurde der Einfluß sterischer Faktoren auf die Synthese acetylierter S- und N-Glucoside von Imidazol-, Oxazol- und Thiazolthionen-(2) untersucht. In 4-Stellung unsubstituierte Verbindungen bilden sowohl nach dem Quecksilber-Verfahren als auch durch Umglykosidierung der acetylierten S-β-Glucoside mit $HgBr_2$ in Xylol in guten Ausbeuten acetylierte N-Glucoside. Bei den 4-Methylverbindungen sind die Ausbeuten an N-Glucosid bedeutend geringer. Durch die Anwesenheit noch größerer Substituenten in 4-Stellung (Phenylreste) wird die Bildung von N-Glucosid unmöglich gemacht; dafür tritt bei der Behandlung der acetylierten S-β-Glucoside mit $HgBr_2$ eine S(β)→S-(α)-Anomerisierung ein. Zum Unterschied zu den 4-Phenylverbindungen läßt sich 2-(Tetraacetyl-1-β-D-glucopyranosylmercapto)-4,5-diphenyloxazol zum acetylierten N-Glucosid umglykosidieren. In diesem N-Glucosid befindet sich der Phenylring in 4-Stellung etwa senkrecht zur Ebene des restlichen Moleküls. Die Konstitution der Verbindungen wurde durch UV- und NMR-Spektren aufgeklärt.

Steric effects were studied by the conversion of imidazole-, oxazole- and thiazolethiones-(2) into acetylated S- and N-glucosides. The 4-unsubstituted compounds give the acetylated N-glucosides in good yields by the mercury procedure and by transglycosylation of acetylated S-β-glucosides with $HgBr_2$ in xylene. The 4-methyl compounds give the N-glucosides in smaller yields. In presence of bulky groups (phenyl) in the 4-position, the formation of N-glucosides is not possible and S(β)→S(α) anomerisation occurs by the treatment of acetylated S-β-glucosides with $HgBr_2$. In contrast to the 4-phenyl compounds, 2-(tetraacetyl-1-β-D-glucopyranosylmercapto)-4,5-diphenyloxazole gives the acetylated N-glucoside by transglycosylation. In this N-glucoside the 4-phenyl group is nearly perpendicular to the rest of molecule. The structure of the compounds was established by UV and NMR spectra.

Von verschiedenen Autoren wurde bereits darauf hingewiesen, daß es unter dem Einfluß benachbarter Substituenten zu einer sterischen Behinderung der Glykosidierung am Stickstoff kommt. So berichteten *Wagner* und *Schmidt*[2]), daß 2-Mercaptochinolin weder durch direkte Glykosidierung noch durch S→N-Umglykosidierung ein N-Glucosid bildet. Auch bei weiteren Verbindungen konnten *Wagner*

[1]) 29. Mitt. *G. Wagner* und *F. Süß*, Arch. Pharmaz. *300*, 1027 (1967).

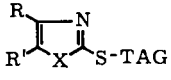
[2]) *G. Wagner* und *R. Schmidt*, Pharmazie *20*, 549 (1965).

und Mitarb. zeigen, daß sowohl die direkte Glykosidierung[3]) als auch die Umglykosidierung[4]) sterisch behindert sein können. *Bühler* und *Pfleiderer*[5]) wiesen darauf hin, daß es durch die Methylgruppe in 3-Stellung nicht zur Bildung des 9-β-D-Glucosyltheophyllins durch direkte Glykosidierung kommt. Der sterische Einfluß bei der N-Glykosidierung sollte am Beispiel der Synthese verschiedener Glucoside von 2-Mercapto-π-Überschuß-Heteroaromaten untersucht werden. Aus dieser Reihe wurden bereits Glucoside von Benzoxazolthion-(2)[6]) und Benzthiazolthion-(2)[7]) von *Zinner* und *Peseke* synthetisiert.

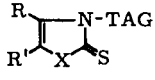
Zur Darstellung der Tetraacetylglucoside dienten folgende 4 Verfahren: a) Synthese nach *Sabalitschka*[8]), b) Synthese aus den Hg-Salzen, c) Synthese aus den Silylverbindungen und d) Umglykosidierung der Tetraacetyl-S-β-D-glucoside. Die nach Verfahren a—d erhaltenen Ausbeuten sind in Tab. 1 zusammengestellt.

Tabelle 1

Dargestellte Tetraacetylglucoside



A

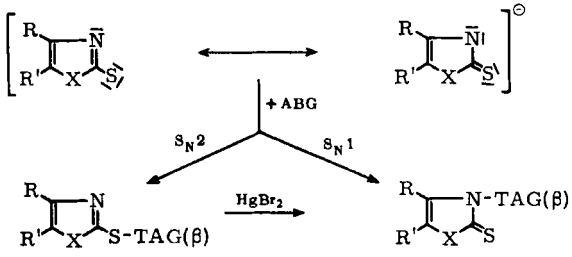


B

Bezeichnung	X	Struktur (Konfiguration)	R	R'	Verfahren (Ausbeute in %) a	b	c	d
I	N-CH_3	A (β)	H	H	55	—	—	—
II	N-CH_3	B (β)	H	H	—	25	30	73
III	S	A (β)	H	H	65	—	61	—
IV	S	B (β)	H	H	—	50	—	95
V	O	A (β)	CH_3	H	59	12	*)	—
VI	O	B (β)	CH_3	H	—	3	*)	20
VII	S	A (β)	CH_3	H	80	31	*)	—
VIII	S	B (β)	CH_3	H	—	2	*)	25
IX	O	A (β)	C_6H_5	H	88	25	72	—
X	O	A (α)	C_6H_5	H	—	—	—	30
XI	S	A (β)	C_6H_5	H	65	28	*)	—
XII	S	A (α)	C_6H_5	H	—	5	*)	5
XIII	O	A (β)	C_6H_5	C_6H_5	55	21	*)	—
XIV	O	B (β)	C_6H_5	C_6H_5	—	—	*)	55

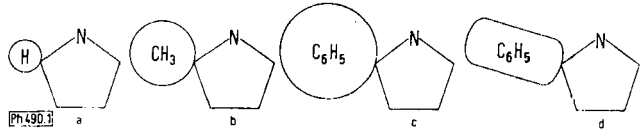
*) nicht durchgeführt.

[3]) *G. Wagner* und *H. Frenzel*, Z. Chem. *5*, 104 (1965).
[4]) *G. Wagner*, Z. Chem. *6*, 367 (1966).
[5]) *E. Bühler* und *W. Pfleiderer*, Chem. Ber. *100*, 492 (1967).
[6]) *H. Zinner* und *K. Peseke*, Chem. Ber. *98*, 3515 (1965).
[7]) *H. Zinner* und *K. Peseke*, Chem. Ber. *98*, 3508 (1965).
[8]) *Th. Sabalitschka*, Arch. Pharmaz. *267*, 675 (1929).



Bei Verfahren a) handelt es sich um eine Glykosidsynthese unter S_N2-Bedingungen. Dabei reagiert entsprechend der *Kornblum*-Regel[9]) das elektronegativste Atom des ambifunktionellen Anions (Schwefel). Unter Konfigurationsumkehr wurden in jedem Falle die Tetraacetyl-S-β-D-glucopyranoside erhalten.

Nach Verfahren b) wurden die Quecksilber-Salze (R—S—Hg—S—R) in Dimethylformamid mit α-Acetobromglucose (ABG) umgesetzt[7]); es handelt sich also um eine Synthese unter S_N1-Bedingungen. Hier müßte es entsprechend der *Kornblum*-Regel zu einer Substitution am nucleophilsten Atom (Stickstoff), also zur Bildung von Tetraacetyl-N-glucosiden kommen. In den Fällen, in denen sich in 4-Stellung des Aglykons ein Wasserstoffatom befindet (1-Methylimidazolthion-(2)*) und Thiazolthion-(2)), kommt es in recht hohen Ausbeuten zur Bildung der N-Glucoside (vgl. Tab. 1). Bei einer Methylgruppe in 4-Stellung [4-Methyloxazolthion-(2) und 4-Methylthiazolthion-(2)] überwiegt dagegen infolge des wesentlich größeren Raumbedarfs der Methylgruppe (Abb. 1b) die Bildung der S-β-Glucoside. N-Glucoside konnten nur noch in geringer Menge isoliert werden. Bei einem Phenylrest in 4-Stellung, der einen noch wesentlich größeren Raum einnimmt [4-Phenyloxazolthion-(2) und 4-Phenylthiazolthion-(2)], ist die N-Glucosidbildung aus sterischen Gründen unmöglich geworden (Abb. 1c). Bei der Umsetzung des Quecksilbersalzes vom 4-Phenylthiazolthion-(2) konnte als Hauptprodukt das S-β-Glucosid isoliert werden. Daneben kam es wie bei der Umsetzung des Quecksilbersalzes des Benzox-



a) in 4-Stellung unsubst. Verb. b) 4-Methyl-Verb. c) 4-Phenyl-Verb. d) 4,5-Diphenyl-Verb.

Abb. 1. Ungefährer Raumbedarf eines Substituenten in 4-Stellung (Zeichnung nach Kalottenmodellen)

*) Methimazol®.

[9]) *N. Kornblum, R. A. Smiley, R. K. Blackwood* und *D. C. Iffland*, J. Amer. chem. Soc. 77, 6269 (1955).

azolthions-(2)[6]) zur Bildung des entsprechenden S-α-Glucosides (XII). Bei der Umsetzung des Quecksilbersalzes vom 4-Phenyloxazolthion-(2) konnte nur das S-β-Glucosid isoliert werden. Auch vom 4,5-Diphenyloxazolthion-(2) ausgehend kam es ebenso wie bei der Alkylierung[10]) zu einer Abweichung von der *Kornblum*-Regel. Aus dem Ansatz konnte nur das S-β-Glucosid isoliert werden.

Nach Verfahren c) wurden zunächst aus den Aglykonen mit Hexamethyldisilazan die Silylverbindungen synthetisiert[11]), die analog[12]) mit ABG zusammengeschmolzen wurden. Die Ergebnisse nach Verfahren c) sind ähnlich wie beim vergleichbaren *Hilbert-Johnson*-Verfahren[13]) uneinheitlich. Während ausgehend vom 1-Methylimidazolthion-(2) das N-Glucosid erhalten wurde, kam es überraschenderweise beim Thiazolthion-(2) ebenso wie beim 4-Phenyloxazolthion-(2) zur Bildung des S-β-Glucosides.

Nach Verfahren d) wurden die Tetraacetyl-S-β-glucoside in absol. Xylol mit $HgBr_2$ behandelt. I und III ließen sich unter diesen Bedingungen in recht hoher Ausbeute (73 bzw. 95%) in die entsprechenden N-Glucoside II bzw. IV umlagern. Sobald sich jedoch eine Methylgruppe in 4-Stellung des Aglykons befindet, ist die Ausbeute an N-Glucosid wesentlich geringer (VI: 20%, VIII: 25%). Bei den 4-Phenylderivaten IX und XI unterbleibt auch unter den härteren Bedingungen der Umglykosidierung die Bildung eines N-Glucosides, da der Raumbedarf des koplanaren Phenylrestes zu groß ist (Abb. 1c). Als Ausweichreaktion tritt hier eine bisher noch nicht beobachtete S(β)→S(α)-Anomerisierung ein. IX ließ sich in recht guter Ausbeute (30%) in das entsprechende S-α-Glucosid X umlagern, während die Anomerisierung von XI wesentlich schlechter verlief. Eine derartige S(β)→S(α)-Anomerisierung ist hier möglich, da IX und XI nicht in die sonst wesentlich stabileren N-Glucoside umgelagert werden können und die S-β-glucosidische Bindung relativ leicht durch $HgBr_2$ spaltbar ist. Da die Anomerisierung sicher über die Anlagerung von $HgBr_2$ an das glucosidische Brückenatom erfolgt, ergeben sich Zusammenhänge zwischen der Anomerisierung und der säurekatalysierten Hydrolyse[14]). Die durch Entacetylierung[15]) aus IX und XI dargestellten Glucoside IXa und XIa wurden bei 50° mit 0,1 n HCl behandelt. Unter diesen Bedingungen ließ sich das auch relativ leicht umzulagernde Oxazolderivat IXa am leichtesten spalten ($k > 8[h^{-1}]$). Beim Thiazolderivat XIa, bei dem das glucosidische S-Atom stärker in die Mesomerie des heteroaromatischen Systems einbezogen wird, erfolgt die Spaltung wesentlich schwerer ($k = 0{,}87[h^{-1}]$). Entsprechend schwerer erfolgte auch beim Tetraacetylderivat XI die Anomerisierung. Bei größerer $HgBr_2$-Konzentration und längerem Erhitzen tritt weitgehende Zersetzung des acetylierten β-Glucosides

---

[10]) *R. Gompper*, Chem. Ber. *98*, 1762 (1956).
[11]) *L. Birkofer* und *A. Ritter*, Chem. Ber. *93*, 424 (1960).
[12]) *H. Bräuniger* und *A. Koine*, Arch. Pharmaz. *296*, 668 (1963).
[13]) *G. E. Hilbert* und *T. B. Johnson*, J. Amer. chem. Soc. *52*, 2001, 4489 (1930).
[14]) *G. Wagner* und *H. Frenzel*, Arch. Pharmaz. *300*, 591 (1967).
[15]) *G. Zemplén* und *E. Pacsu*, Ber. dtsch. chem. Ges. *62*, 1613 (1929).

ein, ohne daß die Ausbeute an S-α-Glucosid erhöht werden konnte. 2-(1-β-D-Glucopyranosylmercapto)-chinolin, dessen Acetylderivat sich weder zum N-Glucosid noch zum S-α-Glucosid umlagern ließ[2]), ist noch wesentlich stabiler ($k = 0{,}197[h^{-1}]$). Wie nach der erfolgreichen S(β)→S(α)-Anomerisierung zu erwarten war, erwies sich 2-(1-α-D-Glucopyranosylmercapto)-4-phenyloxazol (Xa) als stabiler ($k = 3{,}6[h^{-1}]$) als das entsprechende β-Anomer IXa. Die anomeren S-Glucopyranoside von π-Überschuß-Heteroaromaten scheinen danach in ihrem Verhalten gegenüber der säurekatalysierten Hydrolyse ähnlich wie die anomeren O-Glucopyranoside von π-Mangel-Heteroaromaten[14]) den anomeren Alkyl-D-glucopyranosiden, nicht jedoch den anomeren Phenyl-D-glucopyranosiden zu entsprechen[16]).

XIII ließ sich in recht guter Ausbeute (55%) in das N-β-Glucosid XIV umlagern. Das ist für ein 4-Phenylderivat zunächst überraschend, zumal auch nach Verfahren b) das S-β-Glucosid isoliert wurde.

Bei 4-Phenyloxazolthion-(2) sowie 4-Phenylthiazolthion-(2) und deren Derivaten wird sich der Phenylrest zur Erreichung einer größtmöglichen Konjugation in einer Ebene mit dem Fünfring befinden und dadurch das N-Atom weitgehend abschirmen (Abb. 1c). Bei den 4,5-Diphenylderivaten, die als Derivate des cis-Stilbens aufgefaßt werden können, ist es dagegen aus sterischen Gründen unmöglich, daß sich beide Phenylringe in einer Ebene befinden. Bei dem S-Glucosid XIII werden ähnlich wie beim cis-Azobenzol und cis-Stilben[17]) beide Phenylringe etwas von der koplanaren Lage abweichen, da diese sogen. Propeller-Konformation die energieärmste Form darstellt[18]). Unter den Bedingungen der Umglykosidierung wird dagegen mit XIV ein Derivat des cis-Stilbens gebildet, bei dem ein Phenylring etwa koplanar mit dem restlichen Ringsystem angeordnet ist, während der andere durch die Substituenten in 5- und 3-Stellung entsprechend stärker aus der Ebene herausgedreht ist. Ein etwa senkrecht zur Ebene des Oxazolrings stehender Phenylring in 4-Stellung schirmt aber das N-Atom wesentlich weniger ab (Abb. 1d), so daß eine Glykosidierung erfolgen kann.

Die Abweichung von der Koplanarität läßt sich durch die UV-Absorptionsspektren nicht nachweisen, da es unter dem Einfluß des heterocyclischen Ringes zu einer bathochromen Verschiebung des Absorptionsmaximums gegenüber dem des cis-Stilbens kommt[19]) (cis-Stilben: $\lambda_{max} = 280$ nm, $\varepsilon_{max} = 10450$; trans-Stilben: $\lambda_{max} = 295{,}5$ nm, $\varepsilon_{max} = 29000$[20]). Dagegen läßt sich die Abweichung von der Koplanarität recht gut durch die Kernresonanzspektren nachweisen. Bei einem Vergleich der ^{1}H-NMR-Spektren von cis- und trans-Stilben[21]) fällt auf, daß

---

[16]) *P. Nuhn* und *G. Wagner*, Pharmazie *21*, 261 (1966).
[17]) *D. L. Beveridge* und *H. H. Jaffé*, J. Amer. chem. Soc. *87*, 5340 (1965); *88*, 1948 (1966).
[18]) *L. L. Ingraham* in: *M. S. Newman*, Steric Effects in Organic Chemistry, New York 1956, S. 490.
[19]) *R. Gompper* und *H. Herlinger*, Chem. Ber. *98*, 2816 (1956).
[20]) *H. A. Staab*, Einführung in die Theoretische Organische Chemie, Verlag Chemie 1962, S. 381.
[21]) High-resolution Nuclear Magnetic Spectra Catalog (I), Varian Associates, California, Palo Alto.

es beim cis-Stilben infolge Abweichung von der koplanaren Lage und Einschränkung der Mesomerie zu einer Verschmälerung der Signale der aromatischen Protonen kommt. *Crossland*[22]) benutzte die auffallend geringe Aufspaltung der Signale der aromatischen Protonen bei sterisch behinderten Phenylresten dazu, um auf eine Abweichung von der Koplanarität bei 5-substituierten 6-Phenylpyridazinen mittels ^{1}H-NMR-Spektroskopie zu schließen. Das Kernresonanzspektrum von XIV (Abb. 2)

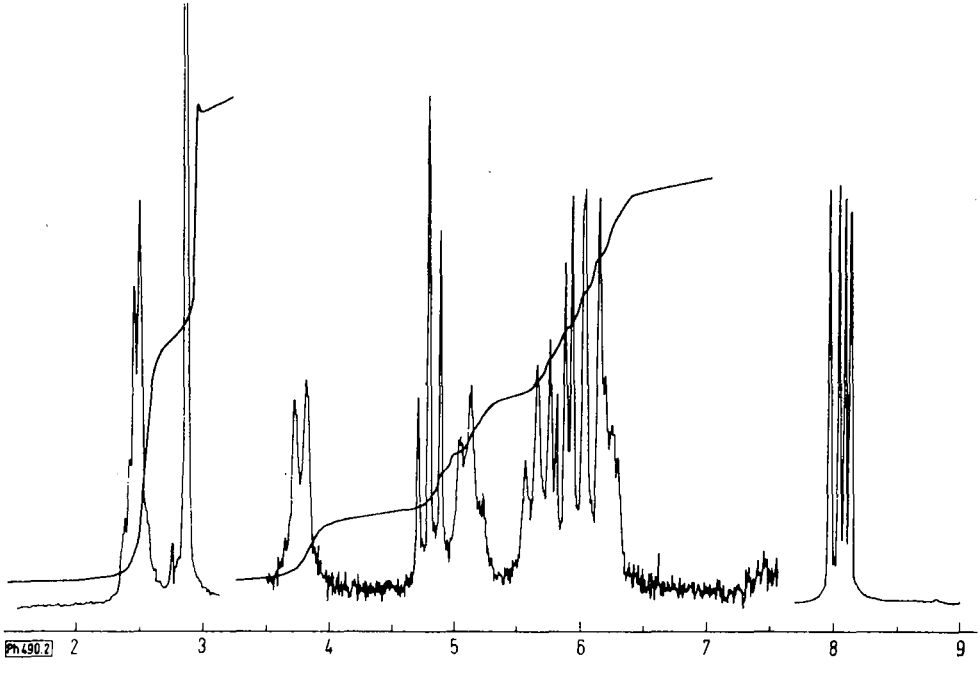


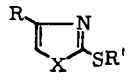
Abb. 2. ^{1}H-NMR-Spektrum von XIV in $CDCl_3$ bei 100 MHz. Die einzelnen Abschnitte des Spektrums wurden bei unterschiedlicher Verstärkung aufgenommen

läßt deutlich die Signale zweier Phenylreste erkennen. Die Protonen eines Phenylrestes liegen zwischen $\tau = 2{,}30$ und $\tau = 2{,}64$, während die des anderen Phenylrestes ein scharfes Signal bei höherem Felde ($\tau = 2{,}87$) ergeben. Dieses Signal wird dem Phenylrest in 4-Stellung zugeordnet, der durch den Phenylrest in 5-Stellung und den Tetraacetylglucosylrest in 3-Stellung aus der Ebene herausgedrängt wurde und daher nicht mehr in Konjugation zum restlichen Ringsystem steht.

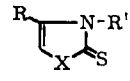
[22]) *J. Crossland*, Acta chem. scand. *20*, 258 (1966).

Tabelle 2

UV-Absorptionsmaxima (in $CHCl_3$)



A



B

X	Struktur	R	R'	λ_{max} (nm)	log ε_{max}
N-CH_3	A	H	CH_3	243	3,62
		H	β-TAG	244	3,96
	B	H	H	273	4,19
		H	β-TAG	277	4,27
S	A	H	CH_3	276	3,83*)
		H	β-TAG	273	3,86*)
	B	H	H	317	4,21*)
		H	β-TAG	322	4,06*)
O	A	CH_3	CH_3	247	4,14
		CH_3	β-TAG	247	3,82
	B	CH_3	H	278	4,20
		CH_3	β-TAG	279	4,26
S	A	CH_3	CH_3	282	3,95
		CH_3	β-TAG	277	3,81
	B	CH_3	CH_3	322	4,39
		CH_3	β-TAG	329	4,21
O	A	C_6H_5	CH_3	257	4,12
		C_6H_5	β-TAG	256	4,23
		C_6H_5	α-TAG	256	4,15
	B	C_6H_5	H	279	4,36
S	A	C_6H_5	CH_3	244	4,70
				266	4,80
		C_6H_5	β-TAG	245	4,27
				266	4,18
		C_6H_5	α-TAG	244	4,24
				266	4,16
	B	C_6H_5	CH_3	243	3,83
				326	4,20

*) in Äthanol

Die Konstitution der Verbindungen ergibt sich aus einem Vergleich der UV-Absorptionsspektren von I–XIV mit denen entsprechender Derivate der Thiol- und Thionform der Aglykone. Die Absorptionsmaxima sind in Tab. 2 zusammengefaßt. In einigen Fällen standen entsprechende N-Methylderivate nicht zur Verfügung. Es wurde hier als Derivat der Thionform das Aglykon selbst eingesetzt. Im Falle des 1-Methylimidazolthion-(2) wurde dessen Thionstruktur bereits durch UV-[23])

[23]) *A. Lawson* und *H. V. Morley*, J. chem. Soc. (London) *1956*, 1103.

und IR-Spektren[24]) nachgewiesen. Auch beim Thiazolthion-(2) wurde bereits nachgewiesen, daß es in der Thionform vorliegt[24]). Bei 4-Methyloxazolthion-(2) und 4-Phenyloxazolthion-(2) wurde davon ausgegangen, daß auch diese Verbindungen wie andere Oxazolthione-(2) und Thiazolthione-(2) in der Thionform vorliegen[25]). Diese Annahme wird beim 4-Methyloxazolthion-(2) auch durch das UV-Spektrum des N-Glucosides (VI) bestätigt. Die UV-Absorptionsmaxima des S- und N-substituierten 4,5-Diphenyloxazolthions-(2) unterscheiden sich nur unwesentlich[19]). Die Konstitution der Verbindungen XIII und XIV läßt sich aber durch Vergleich der UV-Absorptionskurven mit denen entsprechender Methylderivate ermitteln (Abb. 3).

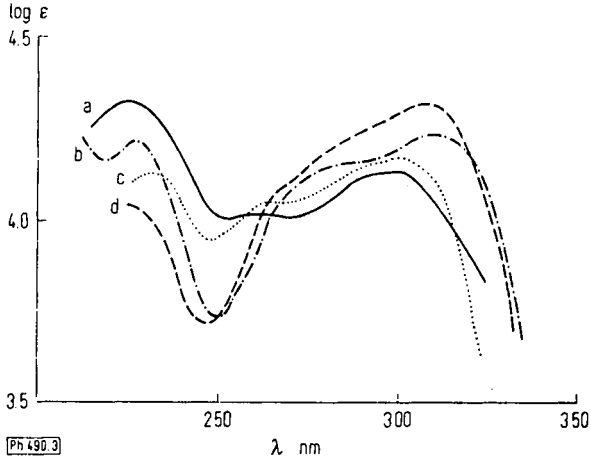


Abb. 3. UV-Absorptionsspektrum von 2-Methylmercapto-4,5-diphenyloxazol (a), 3-Methyl-4,5-diphenyloxazolthion-(2) (b), XIII (c) und XIV (d) in Methanol

Die Konstitution der Glucoside XIII und XIV wird noch durch die Kernresonanzspektren bestätigt. Das ^{1}H-NMR-Spektrum von XIII (Abb. 4) ähnelt sehr dem anderer Tetraacetyl-S-β-D-glucoside (z. B. dem Spektrum von IX und XI). Das Proton am C-1 des Zuckerrestes liegt bei $\tau = 4{,}49$. Die Kopplungskonstante J beträgt etwa 10 Hz. Das ^{1}H-NMR-Spektrum von XIV (Abb. 2) dagegen unterscheidet sich infolge des stark abschirmenden Effektes der C=S-Gruppierung[26]) grundsätzlich von dem von XIII.

Das Proton am C-1 liegt bei wesentlich tieferem Feld ($\tau = 3{,}76$). Die Kopplungskonstante J beträgt etwa 9 Hz. Die Kopplungskonstanten von 9–10 Hz beweisen, daß das axiale Proton am C-2 mit einem ebenfalls axialen Proton am C-1 koppelt, so daß beide Glucoside β-Konfiguration besitzen müssen. Über die Bestimmung der

[24]) *M. G. Ettlinger*, J. Amer. chem. Soc. *72*, 4699 (1950).
[25]) *A. R. Katritzky* und *J. M. Lagowski* in: Advances Heterocycl. Chem. *2*, 61 (1963).
[26]) *R. Greenhalgh* und *M. A. Weinberger*, Canad. J. Chem. *43*, 3340 (1965).

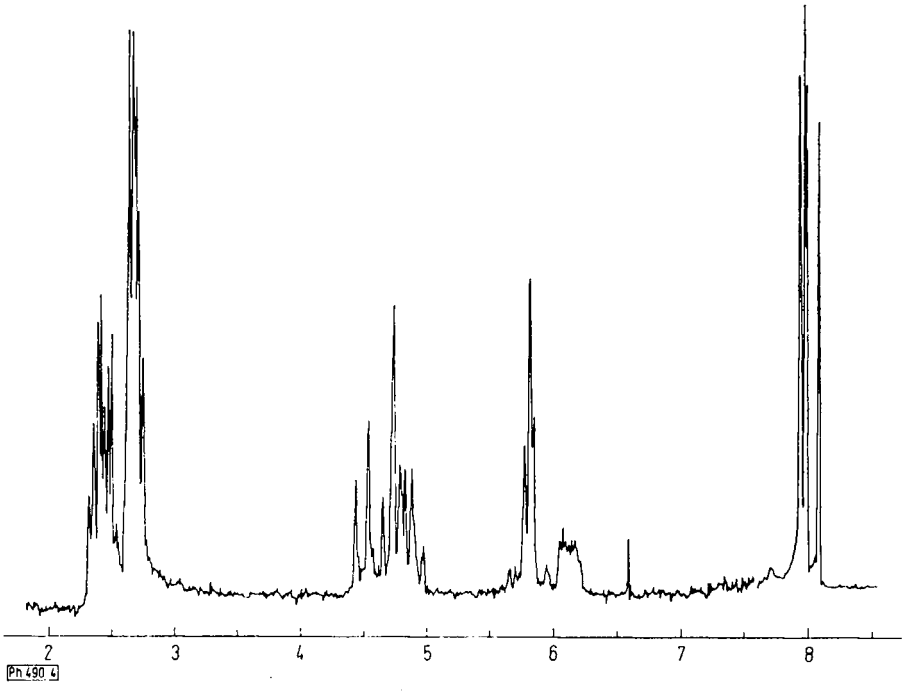


Abb. 4. ^{1}H-NMR-Spektrum von XIII in $CDCl_3$ bei 100 MHz

Konfiguration der S-α-Glucoside wurde bereits in einer anderen Mitteilung berichtet[27]). Die α-Konfiguration von X geht außerdem noch aus der Untersuchung des Circulardichroismus hervor. IX und X zeigen bei etwa 290 nm einen schwachen Cottoneffekt mit jeweils entgegengesetztem Vorzeichen (IX: $\Delta\varepsilon = -0{,}03$, c = 6,65 mg/3,3873 g Dioxan; X: $\Delta\varepsilon = +0{,}06$, c = 3,06 mg/2,2984 g Dioxan)*). Das unterschiedliche Vorzeichen des Cottoneffektes bei gleicher Konstitution weist auf einen Wechsel der Konfiguration am C-1 des Zuckerrestes hin[28]).

Mit Hilfe der Kernresonanzspektren konnte festgestellt werden[29]), daß der α-glucosidisch gebundene Aglykonrest axial angeordnet ist, die α-Glucoside also in der C 1-Konformation vorliegen.

Die acetylierten Glucoside I–XIV ließen sich durch katalytische Entacetylierung mit Na-methylat[15]) in die freien Glucoside Ia–XIVa überführen. Ia, IIa, IIIa, VIa, VIIIa, Xa und XIIa konnten allerdings nur als Sirup erhalten werden.

*) Eine genaue Messung war wegen der starken UV-Absorption nicht möglich.

[27]) *P. Nuhn* und *G. Wagner*, Z. Chem. *7*, 154 (1967).

[28]) *T. L. V. Ulbricht*, *T. R. Emerson* und *R. J. Swan*, Biochem. biophysic. Res. Commun. *19*, 643 (1965).

[29]) *P. Nuhn*, *W. Bley* und *G. Wagner*, Arch. Pharmaz. *300*, 926 (1967).

Beschreibung der Versuche

I. Darstellung der Aglykone und Methylderivate

1. 4-Methyloxazolthion-(2)

3 g Acetol[30]) wurden analog[31]) mit 5,8 g KSCN in 40 ml Äthanol und 3 ml konz. HCl 24 Std. auf dem Wasserbad erhitzt. Nach dem Abkühlen wurde das gebildete KCl abgefrittet und das Filtrat i. Vak. abdestilliert. Der Rückstand wurde aus Methanol umkristallisiert. Schmp. 149—152°. Ausbeute: 65%.

C_4H_5NOS (115,2)	Ber.: C 41,72	H 4,38	S 27,85
	Gef.: C 41,33	H 4,38	S 28,29

2. Thiazolthion-(2)[32]), 4-Methylthiazolthion-(2)[33]), 4-Phenyloxazolthion-(2)[31]), 4-Phenylthiazolthion-(2)[34]) und 4,5-Diphenyloxazolthion-(2)[10])

wurden nach der Literatur hergestellt. Als 1-Methylimidazolthion-(2) wurde Methimazol® (VEB Philopharm) eingesetzt.

3. 2-Methylmercaptothiazol

2 g Thiazolthion-(2) wurden mit 5 g Ag_2O und 15 g CH_3J 8 Std. unter Rückfluß erhitzt. Danach wurden 20 ml Äther zugesetzt, filtriert und der Äther abdestilliert. Der Rückstand wurde i. Vak. fraktioniert destilliert. Ausbeute: 80%. $Sdp._{26}$ 59—62°.

$C_4H_5NS_2$ (131,2)	Ber.: C 36,61	H 3,84	N 10,67
	Gef.: C 37,21	H 4,15	N 10,88

4. 2-Methylmercapto-4-methyloxazol

2 g 4-Methyloxazolthion-(2) wurden analog 3. umgesetzt. Ausbeute: 85%. $Sdp._8$ 44—45°.

C_5H_7NOS (129,2)	Ber.: C 46,49	H 5,46	S 24,81
	Gef.: C 46,08	H 5,74	S 24,20

5. 2-Methylmercapto-1-methylimidazol[31]), 2-Methylmercapto-4-methylthiazol[33]), 2-Methylmercapto-4-phenyloxazol[36]), 2-Methylmercapto-4-phenylthiazol[34]), 3-Methyl-4-phenylthiazolthion-(2)[37]), 2-Methylmercapto-4,5-diphenyloxazol[10]) und 3-Methyl-4,5-diphenyloxazolthion-(2)[10])

wurden nach der Literatur dargestellt.

II. Darstellung der Hg-Salze

6. 0,01 Mol Aglykon wurden in einer Lösung von 0,56 g KOH in 10 ml Wasser gelöst. Zu dieser Lösung wurde eine Lösung von 2,72 g $HgCl_2$ und 2,0 g NaCl in 40 ml Wasser unter Rühren zugetropft. Der Niederschlag wurde abgefrittet und gründlich mit Wasser gewaschen. Ausbeute: 90—95%.

Bis(thiazolmercapto)-quecksilber. Schmp. 182—190° (Zers.).

$C_6H_4N_2S_4Hg$ (433,0)	Ber.: S 29,62	Gef.: S 28,65

[30]) Org. Synth. *10*, 5.
[31]) *J. F. Willems* und *A. Vandenberghe*, Bull. Soc. chim. belges *70*, 745 (1961).
[32]) *M. O. Kolossowa*, J. angew. Chem. [UdSSR] *36*, 931 (1963).
[33]) *J. N. Scheinker*, *I. J. Posstowski* und *N. M. Woronina*, J. physik. Chem. [UdSSR] *33*, 302 (1959).
[34]) *G. Vernin* und *J. Metzger*, Bull. Soc. chim. France *1963*, (11), 2498.
[35]) *A. Wohl* und *W. Marckwald*, Ber. dtsch. chem. Ges. *22*, 1353 (1889).
[36]) *J. D. Ssytsch* und *S. N. Belaja*, J. allg. Chem. [UdSSR] *33*, (95), 1507 (1963).
[37]) *W. J. Humphlett* und *R. W. Lamon*, J. org. Chemistry *29*, 2146 (1964).

Bis(1-methylimidazolmercapto)-quecksilber. Schmp. 220—225° (Zers.).

$C_8H_{10}N_4S_2Hg$ (426,9) Ber.: C 21,40 H 2,30
Gef.: C 22,50 H 2,36

Bis(4-methyloxazolmercapto)-quecksilber. Schmp. 115—125° (Zers.).

$C_8H_8N_2O_2S_2Hg$ (428,9) Ber.: S 14,95 Gef.: S 15,65

Bis(4-methylthiazolmercapto)-quecksilber. Schmp. 184—188° (Zers.).

$C_8H_8N_2S_4Hg$ (461,0) Ber.: S 27,82 Gef.: S 28,60

Bis(4-phenyloxazolmercapto)-quecksilber. Schmp. 170—179° (Zers.).

$C_{18}H_{12}N_2O_2S_2Hg$ (553,1) Ber.: S 11,60 Gef.: S 12,07

Bis(4-phenylthiazolmercapto)-quecksilber. Schmp. 173—176° (Zers.).

$C_{18}H_{12}N_2S_4Hg$ (585,2) Ber.: S 21,90 Gef.: S 22,50

Bis(4,5-diphenyloxazolmercapto)-quecksilber. Schmp. 108—113° (Zers.).

$C_{30}H_{20}N_2O_2S_2Hg$ (705,3) Ber.: S 9,09 Gef.: S 8,91

III. Darstellung der Silylverbindungen

7. 0,02 Mol Aglykon wurden mit 6 ml Hexamethyldisilazan 8 Std. unter Rückfluß erhitzt. Die Flüssigkeit wurde anschließend i. Vak. fraktioniert. Die Ausbeuten an Silylverbindung lagen zwischen 80 und 90%.

1-Methyl-3-trimethylsilylimidazolthion-(2), Sdp.$_9$ 142—143°.

$C_7H_{14}N_2SSi$ (184,4) Ber.: C 45,09 H 7,57
Gef.: C 45,05 H 7,15

2-Trimethylsilylmercaptothiazol, Sdp. 143—145°.

2-Trimethylsilylmercapto-4-phenyloxazol, Sdp.$_9$ 147—151°.

IV. Darstellung der Tetraacetylglucoside

Verfahren a): Zu einer Lösung von 0,01 Mol Aglykon und 0,56 g KOH in 5 ml Wasser wurden 4,11 g ABG in 15 ml Aceton gegeben. Die Mischung wurde bis zur neutralen Reaktion geschüttelt. Anschließend wurden 50 ml Wasser zugesetzt und fünfmal mit je 20 ml Chloroform ausgeschüttelt. Die Chloroformlösung wurde dreimal mit je 20 ml 5proz. Na_2CO_3-Lösung ausgeschüttelt, mit Wasser neutral gewaschen und mit $CaCl_2$ getrocknet. Das Chloroform wurde i. Vak. abdestilliert und der Rückstand mit Methanol behandelt.

Verfahren b): 0,005 Mol der nach 6. dargestellten Hg-Salze wurden in 30 ml Dimethylformamid gelöst und mit 30 ml Benzol versetzt. Zur Entfernung des Wassers wurde das Benzol abdestilliert. Nach dem Abkühlen versetzt man mit 4,11 g ABG und läßt 14 Std. bei 50° stehen. Die Lösung wird danach in 200 ml Wasser gegossen und fünfmal mit je 30 ml Chloroform extrahiert. Die Extrakte wurden dreimal mit je 20 ml 30proz. KJ-Lösung sowie dreimal mit je 20 ml 5proz. Na_2CO_3-Lösung ausgeschüttelt, mit H_2O neutral gewaschen und mit $CaCl_2$ getrocknet. Das Lösungsmittel wurde i. Vak. abdestilliert.

Verfahren c): Die nach 7. dargestellten Silylverbindungen wurden zunächst vom Überschuß an Hexamethyldisilazan durch Destillation befreit und danach in eine Vorlage destilliert, die 8,2 g ABG enthielt. Die Mischung wurde i. Vak. auf 120—130° erhitzt.

Verfahren d): 0,0025 Mol I, III, V, VII, IX, XI bzw. XIII und 0,9 g $HgBr_2$ wurden mit 50 ml Xylol versetzt. Nach dem Abdestillieren von 10 ml Xylol wurde 5 Std. unter Rückfluß erhitzt. Nach dem Abkühlen wurde die Lösung abgegossen und dreimal mit je 20 ml 30proz. KJ-Lösung, danach dreimal mit je 20 ml 5proz. Na_2CO_3-Lösung ausgeschüttelt und mit H_2O neutral gewaschen. Das Xylol wurde nach dem Trocknen mit $CaCl_2$ i. Vak. abdestilliert und der Rückstand aus Methanol umkristallisiert.

8. 1-Methyl-2-(tetra-O-acetyl-1-β-D-glucopyranosylmercapto)-imidazol (I)

Verfahren a): Ausbeute: 55%.

Schmp. 99—102° (aus 70proz. Äthanol). $[\alpha]_D^{22}$ 0° (c = 5,0; $CHCl_3$).

$C_{18}H_{24}N_2O_9S$ (444,5)	Ber.:	N 6,31	S 7,22
	Gef.:	N 6,19	S 7,17

9. 1-Methyl-3-(tetra-O-acetyl-1-β-D-glucopyranosyl)-imidazolthion-(2) (II)

Verfahren b): Der Rückstand wurde mit 5 ml Methanol behandelt. II kristallisierte in der Kälte aus. Ausbeute: 25%.

Verfahren c): Die Schmelze wurde 2 Std. erhitzt und nach dem Abkühlen in 100 ml $CHCl_3$ gelöst. Die Lösung wurde dreimal mit je 50 ml 5proz. Na_2CO_3-Lösung ausgeschüttelt, mit H_2O neutral gewaschen und mit $CaCl_2$ getrocknet. Das $CHCl_3$ wurde i. Vak. abdestilliert und der Rückstand mit 5 ml abs. Methanol behandelt. II kristallisierte in der Kälte aus. Ausbeute: 30%.

Verfahren d): Ausbeute: 73%. Schmp. 148—149° (aus Methanol). $[\alpha]_D^{23}$ + 36° (c = 5,0; $CHCl_3$).

$C_{18}H_{24}N_2O_9S$ (444,5)	Ber.:	C 48,64	H 5,45	N 6,31
	Gef.:	C 48,88	H 5,51	N 6,11

10. 2-(Tetra-O-acetyl-1-β-D-glucopyranosylmercapto)-thiazol (III)

Verfahren a): Ausbeute: 65%.

Verfahren c): Die Schmelze wurde 5 Std. auf die angegebene Temperatur erhitzt und danach analog 9c) aufgearbeitet. Ausbeute: 61%. Schmp. 119—122° (aus Methanol). $[\alpha]_D^{22}$ — 10,7° (c = 5,0; $CHCl_3$).

$C_{17}H_{21}NO_9S_2$ (447,5)	Ber.:	C 45,64	H 4,74	N 3,13
	Gef.:	C 45,82	H 5,09	N 3,19

11. 3-(Tetra-O-acetyl-1-β-D-glucopyranosyl)-thiazolthion-(2) (IV)

Verfahren b): Der Rückstand wurde durch Behandeln mit Methanol kristallin. Ausbeute: 50%.

Verfahren d): Ausbeute: 95%. Schmp. 179—182° (aus Methanol). $[\alpha]_D^{22}$ + 68,3° (c = 5,0; $CHCl_3$).

$C_{17}H_{21}NO_9S_2$ (447,5)	Ber.:	C 45,64	H 4,74	N 3,13
	Gef.:	C 45,45	H 4,52	N 2,77

12. 2-(Tetra-O-acetyl-1-β-D-glucopyranosylmercapto)-4-methyloxazol (V)

Verfahren a): Ausbeute: 59%.

Verfahren b): Der Rückstand wurde in etwa 5 ml Methanol gelöst. Nach einiger Zeit begann V in der Kälte auszukristallisieren. Ausbeute: 12%. Schmp. 105—110° (aus Methanol). $[\alpha]_D^{22}$ — 17,1° (c = 5,0; $CHCl_3$).

$C_{18}H_{23}NO_{10}S$ (445,4)	Ber.:	C 48,53	H 5,21	S 7,20
	Gef.:	C 48,22	H 5,13	S 7,40

13. 3-(Tetra-O-acetyl-1-β-D-glucopyranosyl)-4-methyloxazolthion-(2) (VI)

Verfahren b): Aus der Mutterlauge von 12b) kristallisierte VI nach längerem Stehen in einer Ausbeute von 3% aus.

Verfahren d): Ausbeute: 20%. Schmp. 163—166° (aus Methanol). $[\alpha]_D^{22}$ + 73,8° (c = 5,0; $CHCl_3$).

$C_{18}H_{23}NO_{10}S$ (445,4)	Ber.:	C 48,53	H 5,21	S 7,20
	Gef.:	C 48,40	H 5,51	S 6,82

14. 2-(Tetra-O-acetyl-1-β-D-glucopsyranoylmercapto)-4-methylthiazol (VII)

Verfahren a): Ausbeute: 80%.

Verfahren b): Der Rückstand wurde in etwa 10 ml Methanol gelöst. Aus dieser Lösung kristallisierte zunächst VIII aus. Aus der Mutterlauge kristallisierte VII nach dem Einengen auf etwa 5 ml aus. Ausbeute: 31%. Schmp. 107—108° (aus 50proz. Methanol). $[\alpha]_D^{23}$ — 11,7° (c = 5,0; $CHCl_3$).

$C_{18}H_{23}NO_9S_2$ (461,5)	Ber.:	N 3,03	S 13,89
	Gef.:	N 3,34	S 13,59

15. 3-(Tetra-O-acetyl-1-β-D-glucopyranosyl)-4-methylthiazolthion-(2) (VIII)

Verfahren b): Aufarbeitung wie unter 14b) angegeben. Ausbeute: 2%.

Verfahren c): Ausbeute: 25%. Schmp. 192—194° (aus Methanol). $[\alpha]_D^{23}$ + 66° (c = 5,0; $CHCl_3$).

$C_{18}H_{23}NO_9S_2$ (461,5)	Ber.:	C 46,85	H 5,02	S 13,89
	Gef.:	C 46,67	H 5,32	S 14,35

16. 2-(Tetra-O-acetyl-1-β-D-glucopyranosylmercapto)-4-phenyloxazol (IX)

Verfahren a): Ausbeute: 88%.

Verfahren b): Der Rückstand wurde in der Kälte in 10 ml abs. Methanol gelöst. IX kristallisierte in einer Ausbeute von 25% aus.

Verfahren c): Die Schmelze wurde 2 Std. auf die angegebene Temperatur erhitzt und nach dem Abkühlen in 100 ml Chloroform gelöst. Die Aufarbeitung erfolgte analog 9c. Ausbeute: 72%. Schmp. 160—163° (aus Methanol). $[\alpha]_D^{23}$ — 22,0° (c = 5,0; $CHCl_3$).

$C_{23}H_{25}NO_{10}S$ (507,5)	Ber.:	S 6,31	N 2,76
	Gef.:	S 6,55	N 2,66

17. 2-(Tetra-O-acetyl-1-α-D-glucopyranosylmercapto)-4-phenyloxazol (X)

Verfahren d): Ausbeute: 30%. Schmp. 138—140° (nach mehrmaligem Umkristallisieren aus Methanol). $[\alpha]_D^{23}$ + 228° (c = 5,0; $CHCl_3$).

$C_{23}H_{25}NO_{10}S$ (507,5)	Ber.:	N 2,76	S 6,31
	Gef.:	N 2,76	S 6,12

18. 2-(Tetra-O-acetyl-1-β-D-glucopyranosylmercapto)-4-phenylthiazol (XI)

Verfahren a): Ausbeute: 65%.

Verfahren b): Der Rückstand wurde in etwa 10 ml Methanol gelöst. XI begann in der Kälte in einer Ausbeute von 28% auszukristallisieren. Schmp. 151—153° (aus Methanol). $[\alpha]_D^{23}$ — 31,7° (c = 5,0; $CHCl_3$).

$C_{23}H_{25}NO_9S_2$ (523,6)	Ber.:	N 2,67	S 12,29
	Gef.:	N 2,83	S 12,60

19. 2-(Tetra-O-acetyl-1-α-D-glucopyranosylmercapto)-4-phenylthiazol (XII)

Verfahren b): Die Mutterlauge von 18b) wurde weiter eingeengt. Die zuletzt ausfallenden Fraktionen wurden mehrmals aus Methanol umkristallisiert. Ausbeute: 5%.

Verfahren d): Aus der methanol. Lösung kristallisierte zunächst XI aus. Durch weiteres Einengen der Mutterlauge gelang es XII in einer Ausbeute von etwa 5% zu isolieren. Schmp. 102—106° (aus Methanol). $[\alpha]_D^{23}$ + 156° (c = 5,0; $CHCl_3$).

$C_{23}H_{25}NO_9S_2$ (523,6)	Ber.:	C 52,75	H 4,81	S 12,29
	Gef.:	C 53,26	H 4,81	S 12,59

20. 2-(Tetra-O-acetyl-1-β-D-glucopyranosylmercapto)-4,5-diphenyloxazol (XIII)

Verfahren a): Ausbeute: 55%.

Verfahren b): Ausbeute: 21%. Schmp. 117—119° (aus Methanol). $[\alpha]_D^{22}$ — 13,9° (c = 5,0; $CHCl_3$).

$C_{29}H_{29}NO_{10}S$ (583,6)	Ber.: C 59,69	H 5,01	S 5,49
	Gef.: C 60,58	H 5,31	S 5,63

21. 3-(Tetra-O-acetyl-1-β-D-glucopyranosyl)-4,5-diphenyloxazolthion-(2) (XIV)

Verfahren d): Ausbeute: 55%. Schmp. 143—145° (aus Methanol). $[\alpha]_D^{22}$ — 47,4° (c = 5,0; $CHCl_3$).

$C_{29}H_{29}NO_{10}S$ (583,6)	Ber.: C 59,69	H 5,01	S 5,49
	Gef.: C 60,37	H 5,33	S 5,92

V. Darstellung der entacetylierten Glucoside

22. 3-(1-β-D-Glucopyranosyl)-thiazolthion-(2) (IVa)

0,5 g IV wurden in 10 ml abs. Methanol gelöst und mit 1 ml 0,2 m $NaOCH_3$ versetzt. Nach 3 Std. bei Raumtemperatur wurde die Lösung mit Wofatit KPS p. a. neutralisiert, filtriert und i. Vak. vom Lösungsmittel befreit. Der Rückstand wurde nach längerer Zeit kristallin. Ausbeute: 65%. Schmp. 173—183°. $[\alpha]_D^{22}$ + 35° (c = 2,0; H_2O).

$C_9H_{13}NO_5S_2$ (279,3)	Ber.: C 38,71	H 4,70
	Gef.: C 38,92	H 4,89

23. 2-(1-β-D-Glucopyranosylmercapto)-4-methyloxazol (Va)

0,5 g V wurden analog 22. entacetyliert. Der Rückstand kristallisierte nach längerem Stehen. Ausbeute: 70%. Schmp. 125—128°. $[\alpha]_D^{22}$ — 49,5° (c = 2,0; H_2O).

$C_{10}H_{15}NO_6S$ (273,3)	Ber.: C 43,31	H 5,45
	Gef.: C 42,73	H 5,45

24. 2-(1-β-D-Glucopyranosylmercapto)-4-methylthiazol (VIIa)

0,5 g VII wurden analog 22. entacetyliert. Der Rückstand kristallisierte beim Behandeln mit Wasser. Ausbeute: 80%. Schmp. 152—155°. $[\alpha]_D^{22}$ — 66,8° (c = 2,0; H_2O).

$C_{10}H_{15}NO_5S_2$ (293,4)	Ber.: C 40,95	H 5,15	S 21,86
	Gef.: C 41,28	H 4,82	S 22,32

25. 2-(1-β-D-Glucopyranosylmercapto)-4-phenyloxazol (IXa)

0,5 g IX wurden analog 22. entacetyliert. IXa kristallisierte nach längerem Stehen. Schmp. 137—140°. $[\alpha]_D^{22}$ — 63,2° (c = 2,0; H_2O).

$C_{15}H_{17}NO_6S$ (339,4)	Ber.: C 53,09	H 5,05
	Gef.: C 53,17	H 5,26

26. 2-(1-α-D-Glucopyranosylmercapto)-4-phenyloxazol (Xa)

0,2 g X wurden analog 22. entacetyliert. Die anfallende amorphe, pc einheitliche Substanz wurde für die säurekatalysierte Hydrolyse eingesetzt. $[\alpha]_D^{22}$ + 226° (c = 2,0; H_2O).

27. 2-(1-β-D-Glucopyranosylmercapto)-4-phenylthiazol (XIa)

0,5 g XI wurden analog 22. entacetyliert. Der Rückstand kristallisierte mit Wasser. Ausbeute: 85%. Schmp. 87—90° (aus Wasser). $[\alpha]_D^{22}$ — 62,9° (c = 2,0; H_2O).

$C_{15}H_{17}NO_5S_2$ (355,5)	Ber.: N 3,94	S 18,01
	Gef.: N 4,02	S 17,36

28. 2-(1-β-D-Glucopyranosylmercapto)-4,5-diphenyloxazol (XIIIa)

0,5 g XIII wurden analog 22. entacetyliert. Der Rückstand kristallisierte beim Behandeln mit Wasser. Ausbeute: 80%. Schmp. 85—90° (unscharf). $[\alpha]_D^{25}$ —54,5° (c = 1,5; Aceton).

$C_{21}H_{21}NO_6S$ (415,5)	Ber.: C 60,72	H 5,10	S 7,72
	Gef.: C 60,42	H 4,84	S 7,73

29. 3-(1-β-D-Glucopyranosyl)-4,5-diphenyloxazolthion-(2) (XIVa)

0,5 g XIV wurden analog 22. entacetyliert. Der Rückstand kristallisierte nach längerem Stehen. Ausbeute: 70%. Schmp. 200—205°. $[\alpha]_D^{20}$ — 3,5° (c = 2,0; Dimethylformamid).

$C_{21}H_{21}NO_6S$ (415,5)	Ber.: C 60,72	H 5,10
	Gef.: C 60.91	H 5,09

VI. DC und PC

I–XIV wurden dc auf Kieselgel D (VEB Chemiewerk Greiz-Dölau) untersucht. Als Steigflüssigkeit diente Chloroform/Äthanol 95 : 5 v/v (I–VIII) bzw. Chloroform/Äthanol 98 : 2 v/v (IX–XIV). Der Nachweis erfolgte durch Besprühen mit 1proz. äthanol. Jodlösung. Ia–XIVa wurden auf Papier FN 4 (VEB Spezialpapierfabrik Niederschlag/Erzgeb.) untersucht. Der Nachweis erfolgte ebenfalls durch Besprühen mit äthanol. Jodlösung. Als Verteilungsmittel diente n-Butanol/Xylol/Essigsäure/Wasser 6 : 4 : 2 : 8 v/v/v/v (Rf-Werte: IIIa: 0,26; IVa: 0,21; Va: 0,36; VIa: 0,21; VIIa: 0,43; VIIIa: 0,25) bzw. n-Butanol/Essigsäure/Wasser 12 : 2 : 8 v/v/v (Rf-Werte: Ia: 0,77; IIa: 0,37; IXa: 0,60; Xa: 0,63; XIa: 0,75; XIIa: 0,79; XIIIa: 0,78; XIVa: 0,82).

VII. Säurekatalysierte Spaltung

Die säurekatalysierte Hydrolyse wurde von IXa (0,025 m), Xa (0,025 m), XIa (0,0125 m) und 2-(1-β-D-Glucopyranosylmercaptochinolin[2]) (0,025 m) analog [38]) in 0,1 n HCl bei 50° im Ultrathermostat durchgeführt. Die Spaltung wurde polarimetrisch verfolgt und pc kontrolliert.

Sämtliche Schmp. wurden auf dem Heiztisch „Boetius" bestimmt. Für die Ausführung der Mikroelementaranalysen danken wir Herrn Dipl. Chem. *R. Martin*. Für die Aufnahme der UV-Spektren danken wir Herrn Doz. Dr. *Borsdorf* (Institut für Org. Chemie der Karl-Marx-Universität Leipzig).

Die NMR-Spektren wurden am Physikalischen Institut der Karl-Marx-Universität Leipzig von Herrn Dipl. Phys. *W. Bley* aufgenommen, dem wir dafür danken.

Die Untersuchung des CD wurde am Circulardichrographen der Universität Bonn durchgeführt. Für die Aufnahme der Spektren danken wir Frl. *G. Wollenberg* und Herrn Priv.-Doz. Dr. *G. Snatzke*.

Frl. *S. Martin* danken wir für ihre gewissenhafte Mitarbeit.

[38]) *G. Wagner* und *R. Metzner*, Pharmazie *20*, 752 (1965).

Anschrift: Prof. Dr. G. Wagner, 701 Leipzig, Brüderstr. 34. [Ph 490]