

# Herstellung der 4-Thio-D-glucose und der 4-Desoxy-1-thio-D- glucose

**Doctoral Thesis**

**Author(s):**

Vegh, Ladislav

**Publication date:**

1971

**Permanent link:**

<https://doi.org/10.3929/ethz-a-000089169>

**Rights / license:**

[In Copyright - Non-Commercial Use Permitted](#)

**Diss. Nr. 4715**

# **Herstellung der 4-Thio-D-glucose und der 4-Desoxy-1-thio-D-glucose**

**ABHANDLUNG**

zur Erlangung  
der Würde eines Doktors der technischen Wissenschaften

der  
**EIDGENÖSSISCHEN TECHNISCHEN HOCHSCHULE  
ZÜRICH**

vorgelegt von

**LADISLAS VEGH**

dipl. Chem. ETH

geboren am 14. Mai 1944

französischer Staatsangehöriger

Angenommen auf Antrag von  
Prof. Dr. E. Hardegger, Referent  
Prof. Dr. K. Schaffner, Korreferent

Juris Druck + Verlag Zürich  
1971

## ZUSAMMENFASSUNG

In vorliegender Dissertation wurden die Synthesen der 4-Thio-D-glucose und der 4-Desoxy-1-thio-D-glucose beschrieben. Trotz vieler anfänglicher Schwierigkeiten konnten beide noch unbekannt Thiozucker auf einem einfachen Weg in guten Ausbeuten hergestellt werden. Aus Lävoglucosan konnte die 4-Thio-D-glucose in rund 20-proz., die 4-Desoxy-1-thio-D-glucose in rund 15-proz. Ausbeute erhalten werden.

Die zwei Versuchsreihen zur Synthese der 4-Thio-D-glucose, die in den zwei ersten Abschnitten des theoretischen Teiles beschrieben wurden, brachten eine Reihe von interessanten und unerwarteten Vorkommnissen mit sich.

In der erfolgreichen Synthese der 4-Thio-D-glucose wurde die durch Photolyse von 1,6-3,4-Dianhydro-2-O-tosyl- $\beta$ -D-galactopyranose 15 leicht zugängliche 1,6-3,4-Dianhydro- $\beta$ -D-galactopyranose 38 verwendet. Die Oeffnung des 3,4-Epoxydrings in 38 mit Natriumthiobenzylat führte in guter Ausbeute zur 1,6-Anhydro-4-thiobenzyl- $\beta$ -D-glucopyranose 40. Hydrogenolyse des Thiobenzylrests in 40 mit Natrium in flüssigem Ammoniak und anschliessende Spaltung des 1,6-Anhydro-Ringes mit konz. Schwefelsäure in Acetanhydrid gaben das 4-Thiogluucose-pentaacetat 47, das zur freien 4-Thio-D-glucose 50 umgewandelt werden konnte. Der freie Zucker lag vorzugsweise in seiner stabilsten Form als 4-Thia-D-glucofuranose 50b vor und war im Gegensatz zu seinem Gold(I)-komplex 54 besonders an der Luft unstabil.

Die Synthese der 4-Desoxy-1-thio-D-glucose wurde aus der 4-Desoxy-D-glucose 12 grösstenteils in Analogie zur Synthese der 1-Thio-D-glucose durchgeführt. Hierbei konnte die Herstellung der bekannten 4-Desoxy-D-glucose vereinfacht werden. Die aus der Photolyse des Tosylats 15 erhaltene 1,6-3,4-Dianhydro- $\beta$ -D-galactopyranose 38 wurde mit Raney-Nickel katalytisch hydriert und führte zur 1,6-Anhydro-4-desoxy- $\beta$ -D-glucopyranose 63. Der 1,6-Anhydro-ring in 63 konnte mit saurem Ionentauscher zur 4-Desoxy-D-glucose aufgespalten werden. Die Einführung des Schwefels als Aethylxanthogenatrest erfolgte über das reaktive 1- $\alpha$ -Bromid 67 und gab das 4-Desoxy-1-thio-D-glucosederivat 68, welches quantitativ zur freien 4-Desoxy-1-thio-D-glucose 70 umgesetzt wurde. Der freie Thiozucker konnte als  $\beta$ -Anomeres kristallin erhalten werden. Sein Gold(I)-komplex 72 war unstabil.