Diss. Nr. 4712

Synthese von Thiozuckern

ABHANDLUNG

zur Erlangung
der Würde eines Doktors der technischen Wissenschaften
der
EIDGENÖSSISCHEN TECHNISCHEN HOCHSCHULE
ZÜRICH

vorgelegt von

PETER WIRZ
dipl. Chem. ETH
geboren am 24. März 1943
von Zürich

Angenommen auf Antrag von
Prof. Dr. E. Hardegger, Referent
Prof. Dr. W. Keller, Korreferent

Juris Druck+Verlag Zürich
1971

Zusammenfassung

Im ersten Teil der vorliegenden Dissertation wurde aufgrund von Literaturstudien über Additionsreaktionen α,β-ungesättigter Nitrokörper und eigener Ueberlegungen zum stereoselektiven Verlauf der Anlagerung von Ammoniak an Nitroalkene offenkettiger Zucker ein neuartiger Syntheseweg für 2-Thio-D-mannose und 2-Thio-D-glucose entwickelt.

Als Schlüsselprodukt für beide 2-Thiohexosen diente 2-Benzylthio-β-D-mannopyranose, die durch Anlagerung von Benzylmercaptan an D-Arabino-tetraacetoxy-1-nitro-hex-1-en und Umwandlung des desacetylierten Adduktes nach Nef erhalten worden war. Epimerisierung am C-2 in 0,1 N Sodalösung bei Raumtemperatur gab - wie vorauszusehen war - 2-Benzylthio-D-glucopyranose.

Die Spaltung der S-Benzyläther gelang auf dem Umweg über die Isopropylglykoside mit Natrium in flüssigem Ammoniak. Die Hydrolyse der 2-Thio-isopropylglykoside mit saurem Ionentauscher führte zur freien 2-Thio-D-mannose und 2-Thio-D-glucose.

Die Synthese dürfte auch zur Darstellung anderer 2-Thiozucker geeignet sein.

Der zweite Teil meiner Promotionsarbeit behandelt die Synthese von D- und von L-1-Aurothio-xylit.

D-Xylose wurde in bekannter Weise in die 5-Benzylthio-1,2-O-isopropyliden-α-D-xylofuranose umgesetzt. Hydrolyse der Isopropylidengruppe, nachfolgende Reduktion der noch unbekannten 5-Benzylthio-D-xylose mit Natriumborhydrid in Wasser und Acetylierung lieferten 2,3,4,5-Tetra-O-acetyl-1-benzylthio-L-xylit, der mit Natrium in flüssigem Ammoniak zu 1-Thio-L-xylit gespalten wurde.

Analog wurde 1-Thio-D-xylit aus L-Xylose hergestellt.

Reaktion der 1-Thiopentite mit Gold(I)-bromwasserstoffsäure ergab D- und L-1-Aurothio-xylit als amorphe 1:1-Komplexe.