ETH zürich

ETH Library

Zur Kenntnis der Diels'schen Anhydro-hexosazone

Doctoral Thesis

Author(s):
Stöhr, Georges

Publication date:
1953

Permanent link:
https://doi.org/https://doi.org/10.3929/ethz-a-000090232

Rights / license:
In Copyright - Non-Commercial Use Permitted

This page was generated automatically upon download from the ETH Zurich Research Collection.
For more information, please consult the Terms of use.

Zur Kenntnis der *Diels*'schen Anhydro-hexosazone

VON DER

EIDGENÖSSISCHEN TECHNISCHEN HOCHSCHULE IN ZÜRICH

ZUR ERLANGUNG

DER WÜRDE EINES DOKTORS DER TECHNISCHEN WISSENSCHAFTEN

GENEHMIGTE

PROMOTIONSARBEIT

VORGELEGT VON

GEORGES STÖHR
dipl. Ing.-Chem. ETH.
von Basel und Zürich.

Referent: Herr Prof. Dr. V. Prelog
Korreferent: Herr P.-D. Dr. E. Hardegger

BASEL
Buchdruckerei E. Birkhäuser & Cie., AG.
1953

Zusammenfassung.

Vor kurzem wurden aus unserem Laboratorium Untersuchungen über die Konstitution der Anhydro-hexose-phenylosazone, der Anhydro-hexose-phenylosotriazole und über den Verlauf der nach *Diels* vorgenommenen Wasserabspaltung aus den Hexose-phenylosazonen publiziert. Auf Grund dieser Untersuchungen war anzunehmen, dass die Einwirkung von Methanol-Schwefelsäure weitgehend unabhängig von der Konfiguration der Hexose-osazone bzw. Hexose-triazole stets zu je zwei Mono-anhydro-Derivaten führt, die sich nur durch entgegengesetzte Konfiguration am C-Atom 3 des Zuckergerüstes voneinander unterscheiden. Aus D-Fructose-phenylosazon bzw. -phenylosotriazol waren das 3,6-Anhydro-D-psicose- und das 3,6-Anhydro-D-fructose-phenylosazon bzw. -phenylosotriazol zu erwarten. Analog sollte aus L-Sorbose- bzw. D-Tagatose-phenylosazon das 3,6-Anhydro-L- bzw. -D-sorbose- und das 3,6-Anhydro-L- bzw. -D-tagatose-phenylosazon entstehen.

Die experimentelle Untersuchung der Mono-anhydro-Derivate aus Fructose-phenylosotriazol und den oben erwähnten Hexose-phenylosazonen führte nach mehreren sehr schwierigen chromatographischen Analysen in der Fructose-Reihe zur Trennung bzw. Isolierung der beiden erwarteten isomeren Anhydro-Verbindungen, die als Isopropyliden-Derivate bzw. Acetate charakterisiert und identifiziert wurden.

In der Sorbose/Tagatose-Reihe konnten dagegen mit Sicherheit nur 3,6-Anhydro-tagatose-Derivate isoliert werden, unabhängig, ob als Ausgangsmaterial D-Tagatose-phenylosazon, L-Sorbose-phenylosazon oder -phenylosotriazol verwendet wurde.

Die Oxydation der vier 3,6-Anhydro-osotriazole mit D-Fructose-, D-Psicose-, D- und L-Tagatose-Konfiguration mit Perjodsäure führten unter Aufspaltung der 1,2-Glycol-Gruppierung zu vier Dialdehyden, die als kristallisierte Monohydrate isoliert wurden. Die Dialdehyd-hydrate aus Anhydro-D-fructose- und Anhydro-D-tagatose-phenylosotriazol waren identisch und optisch inaktiv; jene aus Anhydro-D-psicose- und Anhydro-L-tagatose-phenylosotriazol waren ebenfalls identisch, aber optisch aktiv. Die Racemisierung ist somit unabhängig von der Konfiguration der Anhydro-triazole und lediglich von den Versuchsbedingungen verursacht.

Mit Pyridin-Acetanhydrid wurden sowohl das optisch inaktive als auch das optisch aktive Dialdehyd-hydrat unter Abspaltung von zwei Kohlenstoff-Atomen in dasselbe optisch inaktive Diacetyl-triazol-Derivat umgewandelt, welches als Endiol-diacetat formuliert wurde.

Der Vergleich der vier Anhydro-triazole mit authentischen Verbindungen und der Abbau über die obgenannten Dialdehyd-hydrate

zu einem gemeinsamen Triazol-endiol-diacetat beweisen die Richtigkeit der für die vier Anhydro-triazole angenommenen Konstitutionsformeln.

Im Hinblick auf die Weiterführung meiner Untersuchungen wurden schliesslich noch das D-Fructose-phenylosazon mit Perjodsäure zum Mesoxal-dialdehyd-phenylosazon oxydiert und im theoretischen Teil auf einige unabgeklärte Umsetzungen der Osazone und der Anhydro-osazone hingewiesen.

Sämtliche Mikro-analysen wurden in der mikro-analytischen Abteilung des Organisch-chemischen Institutes der ETH unter der Leitung von Herrn *W. Manser* ausgeführt. Das in den vorbeschriebenen Versuchen bei den chromatographischen Analysen zur Verwendung gelangte Aluminiumoxyd wurde von den Herren *R. Kempf* und *H. Grossmann* neutralgewaschen und auf die gewünschte Aktivitätsstufe gebracht. Vorgenannten Herren möchte ich an dieser Stelle für ihre Mitwirkung bestens danken.

Der *Rockefeller*-Foundation in New York und der *Georg-Lunge*-Stiftung verdanke ich die finanzielle Unterstützung dieser Arbeit.