

## 87. Helmut Zinner und Karl-Heinz Falk: Derivate der Zuckermercaptale, I. Mitteil.: Die Oxydation der Hexose-mercaptale mit Wasserstoffperoxyd und organischen Persäuren

[Aus dem Institut für organische Chemie der Universität Rostock]

(Eingegangen am 4. Februar 1955)

Das Mannose-diäthylmercaptale läßt sich mit Wasserstoffperoxyd in Wasser zum Arabo-1.1-diäthylsulfon-hexose-en-(1) oxydieren. Es bildet sich auch aus Mannose-diäthylsulfon unter Wasserabspaltung beim Erwärmen in Lösungsmitteln. Hexose-disulfoxyde entstehen durch Oxydation der Hexose-mercaptale mit Wasserstoffperoxyd oder Peressigsäure in einer Lösung von Eisessig. Die Hexosemercaptale können mit Wasserstoffperoxyd und Ammoniummolybdat als Katalysator je nach Art der eingesetzten Mercaptale entweder zu Hexose-disulfonen oder zu 1.1-Dialkylsulfon-hexose-enen oxydiert werden.

Emil Fischer<sup>1)</sup> erwähnte in der ersten Veröffentlichung über die Aldosemercaptale deren Oxydation mit Permanganatlösung. Dabei erhielt er jedoch nur einen Sirup, den er nicht weiter untersuchte. Erst im Jahre 1952 veröffentlichten D. L. MacDonald und H. O. L. Fischer<sup>2)</sup> eine Arbeit, in der acetylierte Aldose-diäthylmercaptale mit Perphthalsäure in Äther zu ungesättigten Disulfonen der acetylierten Zucker oxydiert wurden, die sich mit Hydrazinhydrat zu den um ein Kohlenstoffatom ärmeren Aldosen abbauen ließen. Wenig später beschrieben die gleichen Autoren<sup>3)</sup> die Oxydation des nicht acetylierten Mannose-diäthylmercaptals mit Perpropionsäure zu einem Gemisch von Mannose-diäthylsulfon und einem weiteren Oxydationsprodukt; beide wurden nicht als reine Substanzen isoliert; die Angabe der Analyse, des Schmelzpunktes und der spezif. Drehung fehlten.

Bei unseren Untersuchungen über Zuckermercaptale befaßten wir uns ebenfalls mit der Oxydation der Mercaptale mit Wasserstoffperoxyd und mit organischen Persäuren, in der Absicht, Disulfoxyde und Disulfone der Zucker zu gewinnen. Da von vornherein mit einem geringen Kristallisationsvermögen der Oxydationsprodukte zu rechnen war, wurden die Versuche auf breiter Basis angesetzt, um zumindest einige Vertreter in kristalliner Form gewinnen zu können. Bei allen Versuchsreihen wurden jeweils von Glucose, Galaktose und Mannose die Dimethyl-, Diäthyl-, Diisopropyl-, Di-*n*-propyl-, Diisobutyl-, Di-*n*-butyl-, Dibenzyl- und die Äthylenmercaptale<sup>1,4)</sup> oxydiert.

### Die Oxydation der Hexose-mercaptale mit Wasserstoffperoxyd

Die Arbeiten von O. Hinsberg<sup>5)</sup> über die Oxydation von Thioäthern mit Wasserstoffperoxyd haben gezeigt, daß mit äquivalenten Mengen an Oxydationsmittel die Sulfoxyde entstehen, während sich mit einem größeren

<sup>1)</sup> Ber. dtsch. chem. Ges. **27**, 673 [1894].      <sup>2)</sup> J. Amer. chem. Soc. **74**, 2037 [1952]

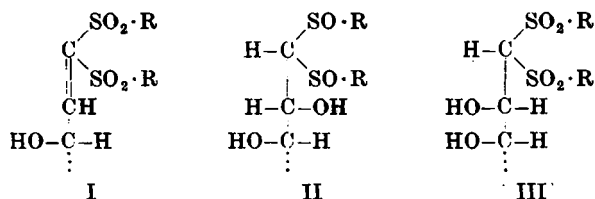
<sup>3)</sup> Biochem. biophysica Acta [Amsterdam] **12**, 203 [1953].

<sup>4)</sup> H. Zinner, Chem. Ber. **84**, 780 [1951].

<sup>5)</sup> Ber. dtsch. chem. Ges. **41**, 2836 [1908]; **43**, 283 [1910]; **48**, 1611 [1915].

Überschuß auch die Sulfone bilden können. Einen wesentlichen Einfluß hatte hierbei das Lösungsmittel. In Äthern, Alkoholen und Ketonen zeigt Wasserstoffperoxyd nur eine geringe Oxydationswirkung, während diese, wie auch H. Fernholz und G. Piazzolo<sup>6)</sup> bestätigten, in polaren Lösungsmitteln, besonders in Eisessig, groß ist.

Zunächst oxydierten wir die Aldose-mercaptale mit Wasserstoffperoxyd in einer wäßrigen Aufschlämmung unter Schütteln. Allgemein verlief die Reaktion bei den niedrigmolekularen Dimethyl-, Diäthyl- und Dipropylmercaptalen sehr schnell. Es trat nach kurzer Zeit starke Erwärmung auf, und die Mercaptale gingen in Lösung. Die höhermolekularen Dibutyl- und Dibenzylmercaptale reagierten träge; die Reaktion war meist nach 12 Std. noch nicht vollständig verlaufen. Die Oxydationen wurden mit verschiedenen großen Mengen Wasserstoffperoxyd, bei verschiedenen Konzentrationen und auch unter Kühlen oder Erhitzen probiert. Aber in allen Fällen konnten nur sirupöse, unreine Produkte isoliert werden. Nur das Mannose-diäthylmercaptal ergab ein in feinen Nadeln kristallisierendes Oxydationsprodukt, das aber weder das Disulfoxyd noch das Disulfon, sondern ein ungesättigtes Disulfon (I), das D-Arabo-1.1-diäthylsulfon-hexose-en-(1) war. Im Gegensatz zu den Disulfonen und Disulfoxyden der Zucker, die später beschrieben werden, entfärbte diese ungesättigte Verbindung bei Zimmertemperatur Bromwasser und Permanganatlösung.



Die Mercaptale wurden auch mit Wasserstoffperoxyd in organischen Lösungsmitteln, wie Alkohol, Dioxan und Aceton, oxydiert. Jedoch konnten auch hier keine weiteren kristallisierten Oxydationsprodukte gewonnen werden.

Schließlich benutzten wir als Lösungsmittel Eisessig. Das Mercaptal wurde darin gelöst und mit Perhydrol versetzt. Besonders bei den niederen Homologen setzte die Reaktion sofort unter starker Erwärmung ein. In den meisten Fällen mußte gekühlt werden. Die gebildeten Oxydationsprodukte waren zum Teil schwer löslich und fielen oft beim Stehenlassen und Abkühlen der Lösung sofort in kristalliner Form aus. Die leicht löslichen Substanzen konnten durch Zugabe von Dioxan und Äther ausgefällt werden. Von den Glucose-mercaptalen ließen sich nur sirupöse Oxydationsprodukte isolieren, aber das Diäthyl-, Di-*n*-propyl-, Diisobutyl-, Di-*n*-butyl- und das Dibenzylmercaptal der Galaktose ergaben kristallisierte Substanzen, die sich als Galaktose-disulfoxyde (II) erwiesen. Diese kristallisierten aus Alkohol in verfilzten Nadeln und zeigten scharfe Schmelzpunkte. Aus der Reihe der Mannosemercaptale konnte nur das Diäthylmercaptal zu dem reinen, kristallisierten Mannose-diäthylsulfoxyd oxydiert werden; alle anderen Mercaptale lieferten unreine, sirupöse Produkte.

<sup>6)</sup> Chem. Ber. 84, 110 [1951].

### Die Oxydation der Hexose-mercaptale mit organischen Persäuren

Nachdem bisher bei der Oxydation mit Wasserstoffperoxyd nur die Disulfoxyde der Zucker und bei der Mannose ein ungesättigtes Sulfon erhalten worden waren, setzten wir aliphatische Persäuren ein, in der Hoffnung, zu den Disulfonen der Zucker zu gelangen. Im einzelnen benutzten wir Perameisensäure, Peressigsäure und Perpropionsäure, die nach H. Fernholz und G. Piazzolo<sup>6)</sup> und D. Swern<sup>7)</sup> leicht darstellbar sind.

Mit Perameisensäure war die Oxydation der Mercaptale nicht erfolgreich. Das Mercaptal wurde in Ameisensäure gelöst und mit einem Gemisch von Perhydrol und Ameisensäure versetzt, in dem nach H. Fernholz und G. Piazzolo<sup>6)</sup> ein Gleichgewicht zwischen Wasserstoffperoxyd und Ameisensäure einerseits und Perameisensäure und Wasser andererseits vorliegt. Nachdem die bei allen Mercaptalen heftige, unter Erwärmen verlaufende Reaktion beendet war, wurden die Oxydationsprodukte entweder durch Abdestillieren des Lösungsmittels i. Vak. oder durch Ausfällen mit Dioxan als Öle erhalten. Es war nicht möglich, daraus kristallisierte Substanzen zu gewinnen.

Wesentlich günstiger verlief die Oxydation mit Peressigsäure in einer Lösung von Essigsäure. Hier waren die Ergebnisse die gleichen wie bei der Oxydation der Mercaptale mit Wasserstoffperoxyd in Eisessig; es ließen sich also das Diäthyl-, Di-*n*-propyl-, Di-*n*-butyl-, Diisobutyl- und das Dibenzylsulfoxyd der Galaktose sowie das Mannose-diäthylsulfoxyd als reine, kristallisierte Substanzen darstellen.

Die Oxydation mit Perpropionsäure in Dioxan als Lösungsmittel analog der Vorschrift von H. O. L. Fischer lieferte ein überraschendes Ergebnis. Die Reaktion verlief wesentlich träger als bei den bisher verwendeten Oxydationsmitteln; nur bei den Dimethyl- und den Diäthylmercaptalen trat nennenswerte Erwärmung ein. Die Dibutyl- und Dibenzylmercaptale reagierten überhaupt nicht, beim Aufarbeiten der Ansätze wurden sie unverändert zurückgewonnen. Wenn eine Oxydation stattgefunden hatte, so war in jedem Falle das Oxydationsprodukt ein zäher Sirup, der nicht kristallisierte. Nur das Mannose-diäthylmercaptal lieferte nach der Oxydation eine in schönen Nadeln kristallisierte Substanz, die bei 167° schmolz und sich in der Kälte in Wasser und in allen organischen Lösungsmitteln schwer löste. Nach den Analysenwerten für Kohlenstoff und Wasserstoff war die Verbindung das Mannose-diäthylsulfon (III). Nach dem Unkristallisieren aus heißem Wasser oder organischen Lösungsmitteln schied sich eine Substanz in gut ausgebildeten Nadeln ab, die aber bei 135° schmolz und mit dem ungesättigten Disulfon I identisch war, das wir schon mit Wasserstoffperoxyd in wäßriger Aufschlammung gewonnen hatten. Offensichtlich hatte das Disulfon beim Erhitzen in Lösungsmitteln Wasser abgespalten und war in das ungesättigte Disulfon übergegangen. Das trat auch ein, wenn die feste Substanz längere Zeit (6 Wochen) aufbewahrt wurde. Der Schmelzpunkt veränderte sich dabei von 167° bis auf 135°.

Beim Mannose-diäthylmercaptal ist es also möglich, durch Oxydation unter verschiedenen Bedingungen sowohl das Disulfoxyd, als auch das Disulfon oder das ungesättigte Disulfon darzustellen.

<sup>7)</sup> J. Amer. chem. Soc. **67**, 1786 [1945]; **68**, 1506 [1946].

## Die Oxydation der Hexose-mercaptale mit Wasserstoffperoxyd und Ammoniummolybdat als Katalysator

Da bisher nur in unbefriedigender Weise die Darstellung eines einzigen Zucker-disulfons gelungen war, untersuchten wir noch die Oxydation mit Wasserstoffperoxyd und Ammoniummolybdat, die zusammen ein rotes Peroxymolybdat bilden. Dieses zerfällt bekanntlich in Gegenwart von oxydierbaren, organischen Substanzen in Molybdat und aktiven Sauerstoff, der als starkes Oxydationsmittel wirkt.

Die Mercaptale wurden in Perhydrol aufgeschlämmt und mit einer Spur Ammoniummolybdat versetzt. Bei den Dimethyl-, Diäthyl- und den Dipropylmercaptalen setzte sofort eine heftige Reaktion ein, bei den übrigen Mercaptalen erst nach einigen Minuten; es mußte in den meisten Fällen gekühlt werden. Nach dem Einengen der gelblichen Lösungen resultierte eine Anzahl kristallisierter Substanzen, die je nach der Art der eingesetzten Mercaptale entweder zum Typ der Disulfone (III) oder zum Typ der ungesättigten Disulfone (I) gehörten.

Aus den Glucose-mercaptalen konnten wir nur das Dibenzylsulfon-hexose-en-(1) kristallisiert erhalten, während in der Galaktose-Reihe das ungesättigte Di-*n*-butylsulfon- und das Diisobutylsulfon-hexose-en-(1) sowie das gesättigte Dimethyl-, Diäthyl- und das Di-*n*-propylsulfon kristallisiert gewonnen wurden. Die Oxydation der Mannosemercaptale ergab das kristallisierte Dimethyl-, Diäthyl- und das Diisobutylsulfon und außerdem das Diäthylsulfon- und das Diisopropylsulfon-hexose-en-(1).

Besonders bemerkenswert ist, daß nur das gesättigte Mannose-diäthylsulfon unbeständig ist und unter Abgabe von Wasser in das entsprechende Hexose-en übergeht. Alle anderen oben erwähnten Disulfone sind stabil und lassen sich ohne Wasserabspaltung umkristallisieren.

Zur weiteren Charakterisierung wurden sämtliche Oxydationsprodukte der Mercaptale acetyliert und benzoiliert. Die Acetate und Benzoate kristallisierten aber allgemein schlecht, so daß nur ein kleiner Teil dieser Derivate als kristallisierte, reine Substanzen erhalten werden konnte.

### Beschreibung der Versuche

#### Darstellung der Hexose-disulfoxyde

a) Galaktose-diäthylsulfoxyd: 1.45 g Galaktose-diäthylmercaptal werden in 2 ccm Eisessig gelöst, auf 0° abgekühlt und tropfenweise mit 5 ccm 30-proz. Wasserstoffperoxyd versetzt, wobei sich die Lösung erwärmt. Nach 15 Min. gibt man ein Gemisch von 10 ccm Dioxan und 10 ccm Äther hinzu. Das nach etwa 2 Stdn. auskristallisierte Rohprodukt wird mit Äther gewaschen und aus wenig Isopropanol umkristallisiert. Ausb. 0.52 g (32% d.Th.), Schmp. 188°,  $[\alpha]_D^{20}$ :  $-93.0^\circ$  ( $c = 1.60$  in Wasser); gut löslich in Wasser, Methanol, Äthanol und Pyridin, löslich in Propanol und Eisessig, schwer löslich in Dioxan und Aceton, unlöslich in Benzol, Chloroform, Äther und Petroläther.

$C_{10}H_{22}O_7S_2$  (318.4) Ber. C 37.72 H 6.96 Gef. C 37.88 H 6.90

b) Galaktose-di-*n*-propylsulfoxyd: 1.57 g Galaktose-di-*n*-propylmercaptal werden in 6 ccm Eisessig gelöst, bei Zimmertemperatur mit 5 ccm Perhydrol versetzt, 2 Stdn. stehengelassen und dann wie unter a) aufgearbeitet. Ausb. 0.62 g (36% d.Th.),

glänzende Nadeln aus Äthanol, Schmp. 135°,  $[\alpha]_D^{20}$ :  $-28.8^\circ$  ( $c = 3.41$  in Wasser); gut löslich in Wasser, löslich in Methanol, Äthanol, Butanol, Pyridin, Eisessig, schwer löslich in Chloroform und Aceton, unlöslich in Benzol, Dioxan, Äther und Petroläther.

$C_{12}H_{26}O_7S_2$  (346.0) Ber. C 41.60 H 7.56 Gef. C 41.37 H 7.65

c) Galaktose-di-*n*-butylsulfoxyd: Eine Lösung von 1.71 g Galaktose-di-*n*-butylmercaptal in 10 ccm Eisessig wird wie unter b) behandelt, das Rohprodukt wird jedoch nur mit 10 ccm Dioxan ausgefällt. Ausb. 0.56 g (30% d.Th.), feine Nadeln aus Äthanol, Schmp. 163°,  $[\alpha]_D^{20}$ :  $+46.5^\circ$  ( $c = 2.42$  in Pyridin); gut löslich in Äthanol und Pyridin, löslich in Methanol, Eisessig, schwer löslich in Wasser, Aceton, Dioxan und Äther, unlöslich in Chloroform und Petroläther.

$C_{14}H_{30}O_7S_2$  (374.5) Ber. C 44.89 H 8.07 Gef. C 44.95 H 7.87

d) Galaktose-diisobutylsulfoxyd: 1.71 g Galaktose-diisobutylmercaptal werden wie unter c) oxydiert und aufgearbeitet. Ausb. 0.67 g (36% d.Th.), Nadelchen aus Isopropanol, Schmp. 169°,  $[\alpha]_D^{20}$ :  $+35^\circ$  ( $c = 3.49$  in Methanol); löslich in Wasser, Methanol, Äthanol, Pyridin, Eisessig, schwer löslich in Butanol und Aceton, unlöslich in Benzol, Dioxan, Äther und Petroläther.

$C_{14}H_{30}O_7S_2$  (374.5) Ber. C 44.89 H 8.07 Gef. C 45.03 H 7.92

e) Galaktose-dibenzylsulfoxyd: 2.05 g Galaktose-dibenzylmercaptal werden in 15 ccm Eisessig gelöst und wie unter b) behandelt; das Rohprodukt wird jedoch mit 20 ccm Äther ausgefällt und aus viel Isopropanol umkristallisiert. Ausb. 1.4 g (63.5% d.Th.), Schmp. 196–198°,  $[\alpha]_D^{20}$ :  $+11.5^\circ$  ( $c = 3.46$  in Pyridin); gut löslich in Pyridin, schwer löslich in Wasser, Methanol, Äthanol, Butanol, Benzol, Aceton, Dioxan, unlöslich in Chloroform, Äther und Petroläther.

$C_{20}H_{26}O_7S_2$  (442.5) Ber. C 54.28 H 5.92 Gef. C 54.55 H 5.80

f) Mannose-diäthylsulfoxyd: Eine Lösung von 1.45 g Mannose-diäthylmercaptal in 4 ccm Eisessig wird wie unter a) behandelt. Ausb. 0.45 g (28% d.Th.), feine Nadeln aus Isobutanol oder Äthanol, Schmp. 165°,  $[\alpha]_D^{20}$ :  $+2.5^\circ$  ( $c = 2.25$  in Wasser); die Substanz zeigt ähnliche Löslichkeiten wie Galaktose-diäthylsulfoxyd.

$C_{10}H_{22}O_7S_2$  (318.4) Ber. C 37.72 H 6.96 Gef. C 38.07 H 7.19

#### Darstellung der Hexose-disulfone

a) Galaktose-dimethylsulfon: 1.29 g Galaktose-dimethylmercaptal werden in 5 ccm 30-proz. Wasserstoffperoxyd aufgeschlämmt, auf 0° abgekühlt, mit einer Spur festem Ammoniummolybdat versetzt und einige Male umgeschüttelt. Es entsteht eine tiefgelbe Lösung, die noch 30 Min. im Eisbad aufbewahrt und dann zum Entfernen des überschüss. Wasserstoffperoxyds kurz mit 5 ccm Äther durchgeschüttelt wird. Die wäßr. Schicht dampft man i. Vak. bei 35° ein und verreibt den zurückbleibenden Sirup mit wenig Methanol. Das dabei auskristallisierende Rohprodukt wird aus Isopropanol umkristallisiert. Ausb. 1.2 g (80% d.Th.), Würfel vom Schmp. 212°,  $[\alpha]_D^{20}$ :  $+16.0^\circ$  ( $c = 2.72$  in Wasser); gut löslich in Wasser und Pyridin, löslich in Methanol, Aceton, Eisessig, schwer löslich in Äthanol, Propanol, Dioxan, unlöslich in Benzol, Chloroform, Äther und Petroläther.

$C_8H_{18}O_6S_2$  (322.4) Ber. C 29.80 H 5.63 Gef. C 29.67 H 5.37

b) Galaktose-diäthylsulfon: 1.45 g Galaktose-diäthylmercaptal werden wie unter a) behandelt. Man engt aber die wäßr. Lösung des Rohproduktes nur zur Hälfte ein. Das Disulfon kristallisiert dann nach etwa 3 Stdn. aus. Es wird aus 50-proz. Äthanol umkristallisiert. Ausb. 1.4 g (74% d.Th.), große Prismen, Schmp. 197°,  $[\alpha]_D^{20}$ :  $-1.5^\circ$  ( $c = 3.11$  in Wasser); löslich in Wasser, Pyridin, Eisessig, schwer löslich in Methanol, Äthanol, unlöslich in den übrigen oben genannten Lösungsmitteln.

$C_{10}H_{22}O_6S_2$  (350.4) Ber. C 34.28 H 6.28 Gef. C 34.20 H 6.20

Pentaacetat: Es wird durch Acetylieren mit Pyridin und Acetanhydrid bei Zimmertemperatur, Eingießen in Wasser und Umkristallisieren des dabei ausgefallenen Rohproduktes aus 75-proz. Methanol gewonnen. Ausb. 91% d.Th.; Rauten, Schmp. 182°,  $[\alpha]_D^{20}$ :  $-16.0^\circ$  ( $c = 2.53$  in Methanol).

$C_{20}H_{32}O_{14}S_2$  (560.6) Ber. C 42.90 H 5.72 Gef. C 43.20 H 6.01

**Tetrabenzoat:** Man gewinnt es durch Benzoylieren mit Benzoylchlorid in Pyridin bei 0°, Eingießen in Wasser und Umkristallisieren des Rohproduktes aus 75-proz. Methanol. Ausb. 83% d.Th.; feine Nadeln, Schmp. 195°,  $[\alpha]_D^{25}$ : -10.0° ( $c = 3.09$  in Pyridin).

$C_{38}H_{38}O_{13}S_2$  (766.8) Ber. C 59.50 H 4.99 Gef. C 59.30 H 5.18

c) **Galaktose-di-*n*-propylsulfon:** 1.57 g Galaktose-di-*n*-propylmercaptal werden wie unter a) behandelt; aber bei der Oxydation wird nicht gekühlt. Ausb. 1.4 g (75% d.Th.), lange Nadeln aus Wasser und Dioxan, Schmp. 167°,  $[\alpha]_D^{25}$ : -1.7° ( $c = 3.23$  in Methanol); gut löslich in Methanol, Äthanol, Propanol, Pyridin und Aceton, löslich in Wasser und Eisessig, schwer löslich in Dioxan, unlöslich in Benzol, Chloroform, Äther und Petroläther.

$C_{12}H_{22}O_9S_2$  (378.5) Ber. C 38.10 H 6.88 Gef. C 38.28 H 6.58

**Pentaacetat:** Es läßt sich durch Acetylieren mit Acetanhydrid in Pyridin bei 0° gewinnen. Ausb. 88% d.Th.; Rauten aus Methanol, Schmp. 193°,  $[\alpha]_D^{25}$ : +3.4° ( $c = 1.75$  in Pyridin).

$C_{22}H_{36}O_{14}S_2$  (588.6) Ber. C 44.89 H 6.16 Gef. C 44.61 H 6.26

d) **Mannose-dimethylsulfon:** 1.25 g Mannose-dimethylmercaptal werden wie unter a) oxydiert. Nach der Oxydation läßt man die Lösung langsam im Vak.-Exsiccator über Schwefelsäure eindunsten. Die dabei erhaltenen Nadeln werden vorsichtig aus Wasser umkristallisiert. Ausb. 1.0 g (63% d.Th.), Schmp. 185°,  $[\alpha]_D^{25}$ : -13.2° ( $c = 3.01$  in Pyridin); gut löslich in Pyridin, löslich in Wasser und Eisessig, schwer löslich in Methanol, Äthanol, Propanol, unlöslich in den übrigen oben genannten Lösungsmitteln.

$C_8H_{18}O_9S_2$  (322.4) Ber. C 29.80 H 5.63 Gef. C 30.14 H 5.42

e) **Mannose-diäthylsulfon:** 1.45 g Mannose-diäthylmercaptal werden wie unter a) oxydiert, die wäßr. Lösung wird aber im Vak.-Exsiccator bei 20° eingengt; dabei scheiden sich schon nach wenigen Stunden große, gut ausgebildete Prismen ab, die bei 167° schmelzen; Ausb. 1.5 g (80% d.Th.). Die Substanz kann nicht unverändert umkristallisiert werden, denn beim Erwärmen in Lösungsmitteln geht sie in das *p*-Arabo-1.1-diäthylsulfon-hexose-en-(1) vom Schmp. 135° über. Wegen der geringen Löslichkeit in allen Lösungsmitteln läßt sich eine genaue spez. Drehung nicht ermitteln. Die Substanz ist in der Kälte schwer löslich in Wasser, Pyridin, Eisessig, Äthanol und Propanol, unlöslich in den übrigen oben genannten Lösungsmitteln.

$C_{10}H_{22}O_9S_2$  (350.4) Ber. C 54.28 H 6.28 Gef. C 54.44 H 6.14

f) **Mannose-diisobutylsulfon:** 1.71 g Mannose-diisobutylmercaptal werden oxydiert, ohne daß dabei gekühlt wird, und dann wie unter a) aufgearbeitet. Ausb. 1.71 g (84% d.Th.), Schmp. 146°, Nadeln aus Methanol,  $[\alpha]_D^{25}$ : +5.1° ( $c = 2.43$  in Pyridin); gut löslich in Pyridin, löslich in Eisessig, schwer löslich in Wasser, Methanol, Äthanol, Propanol, unlöslich in den übrigen oben genannten Lösungsmitteln.

$C_{14}H_{30}O_9S_2$  (406.5) Ber. C 41.36 H 7.42 Gef. C 41.27 H 7.20

#### Darstellung der Dialkylsulfon-hexose-ene

a) ***p*-Arabo-1.1-diäthylsulfon-hexose-en-(1):** 1.45 g Mannose-diäthylmercaptal werden mit 2 ccm Wasser und 5 ccm 30-proz. Wasserstoffperoxyd 10 Min. geschüttelt. Die Lösung läßt man im Vak.-Exsiccator über Kaliumhydroxyd eindunsten. Das dabei auskristallisierte Rohprodukt wird aus viel Äthanol umkristallisiert. Ausb. 0.48 g (27% d.Th.), feine Nadeln, Schmp. 135°,  $[\alpha]_D^{25}$ : +20.0° ( $c = 2.51$  in Wasser); gut löslich in Wasser, Pyridin und Eisessig, schwer löslich in Methanol, Äthanol, Propanol, unlöslich in den übrigen oben genannten Lösungsmitteln.

$C_{10}H_{20}O_8S_2$  (332.4) Ber. C 36.14 H 6.07 Gef. C 36.10 H 6.30

b) ***p*-Arabo-1.1-diisopropylsulfon-hexose-en-(1):** 1.57 g Mannose-diisopropylmercaptal werden mit 5 ccm 30-proz. Wasserstoffperoxyd und einer Spur Ammoniummolybdat geschüttelt, wobei sich das Gemisch erwärmt und das Mercaptal in Lösung geht. Es wird nicht gekühlt. Das sich beim langsamen Einengen im Vak.-Exsiccator abscheidende Rohprodukt wird aus Isobutanol umkristallisiert. Ausb. 0.95 g (52%)

d.Th.), Schmp. 108–109°,  $[\alpha]_D^{25}$ : +17.2° ( $c = 2.64$  in Methanol); gut löslich in Pyridin, löslich in Wasser, Methanol, Äthanol, Propanol, Eisessig, schwer löslich in Butanol, Dioxan, Äther, unlöslich in Benzol, Chloroform, Aceton und Petroläther.

$C_{18}H_{24}O_8S_2$  (360.4) Ber. C 39.98 H 6.70 Gef. C 40.20 H 6.62

c) D-Arabo-1.1-dibenzylsulfon-hexose-en-(1): 2.05 g Glucose-dibenzylmercaptal werden mit 5 ccm Wasserstoffperoxyd und etwas Ammoniummolybdat im Wasserbad bei 70° bis zur Auflösung des Mercaptals erwärmt. Das beim Abkühlen ausgefallene Rohprodukt wird aus Isopropanol umkristallisiert. Ausb. 1.90 g (81% d.Th.), feines Kristallpulver, Schmp. 186°,  $[\alpha]_D^{25}$ : +56.8° ( $c = 2.98$  in Pyridin); löslich in Pyridin, schwer löslich in Propanol, Butanol und Eisessig, unlöslich in allen anderen oben genannten Lösungsmitteln.

$C_{18}H_{20}O_8S_2$  (456.5) Ber. C 52.60 H 5.30 Gef. C 52.45 H 5.50

d) D-Lyxo-1.1-di-n-butylsulfon-hexose-en-(1): 1.71 g Galaktose-d-n-butylmercaptal werden wie unter b) ohne Kühlung oxydiert. Das beim Stehenlassen auskristallisierende Rohprodukt wird dann aus Wasser umkristallisiert. Ausb. 1.57 g (81% d.Th.), Nadeln, Schmp. 138°,  $[\alpha]_D^{25}$ : -57.3° ( $c = 2.63$  in Methanol); gut löslich in Methanol, Äthanol, Propanol, Pyridin und Eisessig, schwer löslich in Wasser, Benzol und Äther, unlöslich in den anderen oben genannten Lösungsmitteln.

$C_{14}H_{28}O_8S_2$  (388.4) Ber. C 43.30 H 7.26 Gef. C 43.58 H 7.20

e) D-Lyxo-1.1-diisobutylsulfon-hexose-en-(1) wird aus 1.71 g Galaktose-diisobutylmercaptal wie zuvor gewonnen. Ausb. 1.37 g (70% d.Th.), Schmp. 148°,  $[\alpha]_D^{25}$ : +3.1° ( $c = 4.73$  in Methanol); die Löslichkeiten sind ähnlich wie unter d) angeführt.

$C_{14}H_{28}O_8S_2$  (388.4) Ber. C 43.30 H 7.26 Gef. C 43.13 H 7.53

## 88. Wilhelm Pritzkow: Über die Autoxydation von Ketonen, II. Mitteil.<sup>1)</sup>: Die Zersetzung von $\alpha$ -Hydroperoxyketonen<sup>\*)</sup>

[Aus dem Institut für Katalyseforschung, Rostock, der Deutschen Akademie der Wissenschaften zu Berlin (Direktor: Prof. Dr. W. Langenbeck)]

(Eingegangen am 24. Dezember 1954)

Primärprodukt bei der Oxydation von Ketonen ist jeweils das entsprechende  $\alpha$ -Hydroperoxyketon. Die  $\alpha$ -Hydroperoxyketone können sich ionoid in einer durch organische Säuren katalysierten Reaktion unter C–C-Spaltung in 1 Mol. Oxoverbindung und 1 Mol. Säure zersetzen, sie werden aber auch durch Schwermetallsalze, in diesem Falle wahrscheinlich radikalisch, zersetzt. Bei der durch Schwermetall katalysierten Zersetzung liefern die  $\alpha$ -Hydroperoxyketone wechselnde Mengen, aber stets weniger als 1 Mol., Säure.

In der I. Mitteilung<sup>1)</sup> wurde gezeigt, daß die Oxydation von Cyclohexanon über die Zwischenstufe eines  $\alpha$ -Ketohydroperoxyds verläuft und daß sich dieses Primärprodukt unter Bildung der äquivalenten Menge Säure zersetzt. Dabei wird Adipinaldehydsäure gebildet. Es war aber unmöglich, das  $\alpha$ -Hydroperoxyketon in reiner Form zu isolieren; es gelang nur, es auf ca. 10% anzureichern.

Um das Verhalten reiner  $\alpha$ -Hydroperoxyketone näher zu untersuchen, wurde das 2.4.6-Trimethyl- $\beta,\beta$ -diphenyl-propiophenon- $\alpha$ -hydroperoxyd<sup>2)</sup> (I), eines der Kohlerschen Peroxyde, dargestellt.

<sup>\*)</sup> Nach einem Vortrag auf der Chemie-Dozententagung der DDR in Dresden am 21. 5. 1954. <sup>1)</sup> I. Mitteil.: W. Pritzkow, Chem. Ber. 87, 1668 [1954].

<sup>2)</sup> E. P. Kohler, M. Tishler u. H. Potter, J. Amer. chem. Soc. 57, 2517 [1935]; E. P. Kohler u. R. B. Thompson, J. Amer. chem. Soc. 59, 887 [1937].