

**315. Kurt Maurer und Werner Petsch: Krystallisierte Acetate des Glucosons und ihre Umwandlungsprodukte.**

[Aus d. Organ. Abteil. d. Chem. Laborat. d. Universität Jena.]

(Eingegangen am 27. Juli 1931.)

Die Chemie des Glucosons, eines einfachen Oxydationsproduktes des Traubenzuckers, ist noch wenig durchforscht, da es bisher an krystallisierten Verbindungen und Derivaten dieser Substanz gefehlt hat. Die Befunde von A. Hynd<sup>1)</sup> über die insulin-artige Wirkung des Glucosons, die große Reaktionsfähigkeit dieses Keton-aldehyds und die überaus große Leichtigkeit des Überganges in die Kojisäure — ein häufig aufgefundenes Stoffwechselprodukt verschiedener Bakterien —, die in der vorliegenden Arbeit mitgeteilt wird, haben uns veranlaßt, nach krystallisierten Estern des Glucosons zu suchen. Ihre Darstellung, die von dem sirupösen Glucoson E. Fischers aus durch die üblichen Methoden nicht möglich zu sein scheint, gelingt auf dem Umweg über das von uns aufgefundenene acetylierte Oxy-glucal<sup>2)</sup>. Analoge Verbindungen des Galaktosons<sup>3)</sup> und Cellobiosons<sup>4)</sup> sind bereits beschrieben worden, ebenso ein krystallisiertes Tetraacetyl-glucoson-Hydrat<sup>2)</sup>.

Weitere Acetate des Glucosons sind auf folgendem Wege gewonnen worden: Addiert man an die Doppelbindung des Tetraacetyl-oxyglucals Chlor und tauscht mittels Silbercarbonats und Wassers die Halogenatome gegen Hydroxylgruppen aus, so fällt nach früheren Erfahrungen zuerst das Tetraacetyl-glucoson-Hydrat in krystallisierter Form an. In der ätherischen Mutterlauge wurde gelegentlich eine zweite, sehr gut krystallisierende Substanz ausgeschieden, die aber nicht mit Sicherheit gefaßt werden konnte. Verschiedene Variationen der Versuchs-Bedingungen ergaben schließlich, daß diese Verbindung regelmäßig und in guter Ausbeute erhalten werden konnte, wenn an Stelle, von Silbercarbonat Natriumbicarbonat zur Umsetzung der Dichloride benutzt wurde. Auch hier fällt zunächst das Tetraacetat des Glucoson-Hydrates an; die Mutterlauge scheidet aber im Laufe von einigen Stdn. die gesuchte Substanz in harten Krystallen und reichlicher Menge ab. Primäres Ammoniumcarbonat führte zu demselben Resultat; Pottasche und Soda erwiesen sich als zu alkalisch, sie veränderten das gebildete Oson-Derivat in kurzer Zeit unter Gelbfärbung.

Die Eigenschaften dieser neuen Substanz decken sich weitgehend mit denen des Tetraacetyl-glucoson-Hydrates. Fehlingsche Lösung wird in der Kälte rasch reduziert, Kaliumpermanganat entfärbt; nach kurzem Verseifen mit Natronlauge wird mit Phenyl-hydrazin bei Raum-Temperatur Glucosazon abgeschieden, und nach Behandlung mit Pyridin und Essigsäure-anhydrid Diacetyl-kojisäure gebildet. Die Analyse läßt die Zusammensetzung eines Triacetyl-glucoson-Hydrates errechnen, ebenso deuten die Acetyl-Bestimmungen auf drei Acetylgruppen hin. Die Abspaltung eines Acetyls durch das Natriumcarbonat vollzieht sich wahrscheinlich am Kohlenstoffatom 2. Demnach müssen die drei Acetylgruppen den C-Atomen 3, 4 und 6 zugeteilt werden, denn C-Atom 1 ist acetylfrei, da

<sup>1)</sup> Proceed. Roy. Soc. London (B) **101**, 244 [1927]; C. **1927**, I 2922.

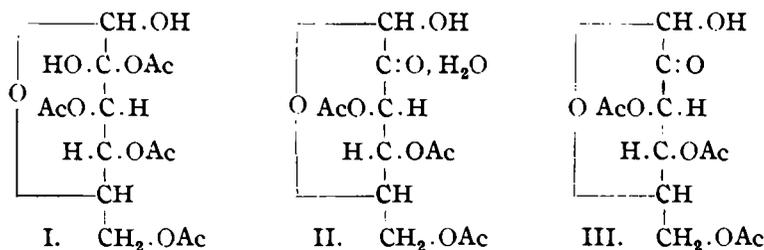
<sup>2)</sup> K. Maurer, B. **62**, 332 [1929].

<sup>3)</sup> K. Maurer u. A. Müller, B. **63**, 2069 [1930].

<sup>4)</sup> K. Maurer u. K. Plötner, B. **64**, 281 [1931].

die Substanz Mutarotartion zeigt, und zwar in abfallendem Sinn. Säße eine Acetylgruppe am C-Atom 2, so müßte die Hydrat-Form des Osons recht beständig sein. Dies ist nicht der Fall, im Vakuum über Phosphorpentoxyd wird leicht 1 Mol. Wasser abgespalten und ein sirupöses Triacetyl-gluco-son gewonnen, wie die Analysenwerte dartun. Das Tetraacetyl-gluco-son-Hydrat spaltet unter den gleichen Bedingungen kein Wasser ab. Ob das leicht abspaltbare Molekül Wasser als reines Krystallwasser gebunden ist, oder ob es dem Kohlenstoffatom 2 als Hydratwasser angehört, haben wir nicht entschieden. Die Drehungen der beiden Acetate in wäßrigem Alkohol sind annähernd gleich; es ist sehr wahrscheinlich, daß in Lösung ein Gleichgewicht zwischen der wasser haltigen und wasser-freien Form vorliegt, denn die reine C:O-Gruppe würde sicherlich die benachbarten aktiven C-Atome anders beeinflussen, als die Hydratgruppe.

Folgende Formeln geben die Struktur der beschriebenen Oson-acetate wieder:



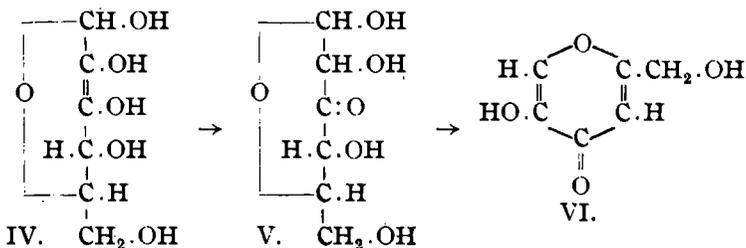
Tetraacetyl-gluco-son-Hydrat.    Triacetyl-gluco-son-Hydrat.    Triacetyl-gluco-son.

Um diese Formeln zu bestätigen, wurde weiter die Methode von Tschugaeff-Zerewitinoff angewendet, um die Zahl der freien Hydroxylgruppen bestimmen zu können. Die erzielten Resultate waren zunächst unerwartet: das Tetraacetat der Formel I lieferte anstatt der geforderten 2 aktiven Wasserstoffatome Werte für 3–4. Das Triacetyl-gluco-son-Hydrat setzte sogar 5 Äquivalente Methan in Freiheit, und das Triacetyl-gluco-son 3 Äquiv. Da die Bestimmungen in Pyridin-Lösung ausgeführt waren, wechselten wir das Lösungsmittel. Da keines der für die Zerewitinoff-Methode angegebenen Solvenzien die zu untersuchenden Substanzen löste, wurde das Acetylen-tetrachlorid herangezogen, dessen Brauchbarkeit unter geeigneten Bedingungen in Versuchen mit bekannten Substanzen ermittelt wurde. Die einzuhaltenden Vorsichtsmaßregeln sind im experimentellen Teil angegeben. Die Analysen der Oson-acetate zeigten in diesem neuen Lösungsmittel die verlangten Werte. Das Tetraacetat des Gluco-son-Hydrates entband 2 Äquiv., das Triacetat des Oson-Hydrates 3 und das Triacetyl-gluco-son 1 Äquiv. Methan. Hierdurch erfahren die aufgestellten Formeln eine weitere Stütze.

Wodurch sind nun die abweichenden Werte der Zerewitinoff-Bestimmung in Pyridin-Lösung zu erklären? Die polarimetrische Beobachtung gab dafür die ersten Anhaltspunkte. In Pyridin-Lösung sinken die positiven Drehwerte der verschiedenen Präparate mit meßbarer Geschwindigkeit auf Null, und nach der Aufarbeitung der Lösungen erhält man das Diacetat der Kojisäure in wohlkrystallisierter Form. Die Umwandlung verläuft bei Zimmer-Temperatur in wenigen Stunden und ist sogar noch in wäßrigen Lösungen, die nur 1 oder 2% Pyridin enthalten, zu beobachten.

Selbst in einem Gemisch von gleichen Teilen Pyridin, Essigsäure und Wasser ist die Reaktion mit fast unverminderter Geschwindigkeit auslösbar. Damit finden die Werte der Zerewitinoff-Bestimmungen in Pyridin-Lösung ihre Erklärung. Das Tetraacetyl-glucoson-Hydrat reagiert nach folgender Gleichung:  $C_{14}H_{20}O_{11} = C_{10}H_{10}O_6 + 2CH_3.COOH + H_2O$  und liefert 4 Äquiv. Methan; für das Triacetyl-glucoson-Hydrat werden gemäß der Gleichung:  $C_{12}H_{18}O_{10} = C_{10}H_{10}O_6 + (CH_3.COOH + 2H_2O)$  5 aktive Wasserstoffatome gefunden, und das sirupöse Triacetyl-glucoson setzt nach der Formulierung:  $C_{12}H_{18}O_9 = C_{10}H_{10}O_6 + CH_3.COOH + H_2O$  3 Äquiv. Methan in Freiheit.

Die Bildung der Kojisäure unter Einwirkung von Pyridin ist nach qualitativen Beobachtungen sehr stark von der Temperatur abhängig. Die Ausbeute an Diacetyl-kojisäure ist beträchtlich, andere Substanzen wurden daneben nicht beobachtet. Während früher, bei der Auffindung der Synthese der Kojisäure<sup>5)</sup> aus dem Tetraacetyl-glucoson-Hydrat angenommen wurde, daß eine vollständige Acetylierung des Hydrates die Abspaltung von Essigsäure und Wasser einleiten sollte, vereinfacht sich jetzt das Reaktionsschema. Die Umwandlung der Osone in das  $\gamma$ -Pyron-Derivat bedingt eine Umlagerung der Ketogruppe vom Kohlenstoffatom 2 nach 3, die zwanglos durch die Annahme einer gemeinsamen Enolform erklärbar ist. Das zu erwartende Oxydationsprodukt der Glucose oder eines Isomeren — am Kohlenstoffatom 2 kann bei der Umlagerung Konfigurationswechsel eintreten — scheint aber nicht beständig zu sein, wie aus den im experimentellen Teil wiedergegebenen polarimetrischen Kurven hervorgeht, sondern stabilisiert sich unter Essigsäure- bzw. Wasser-Abspaltung als Kojisäure. Die Formeln IV—VI veranschaulichen diese Vorstellung. Die Acetylgruppen sind, um das Bild nicht zu komplizieren, in diesem Falle weggelassen.



Bemerkenswert ist die Bildung des Diacetates der Kojisäure aus den beiden Triacetaten des Glucosons, denn ihnen fehlt am Kohlenstoffatom 2 zunächst eine Acetylgruppe. Am wahrscheinlichsten ist in diesen Fällen die Annahme einer Acetylwanderung vom Kohlenstoffatom 3 nach 2, die neben der Carbonylverschiebung von  $C_2$  nach  $C_3$  ablaufen wird. Derartige Acetylwanderungen unter milden Reaktions-Bedingungen sind bereits beschrieben worden<sup>6)</sup>.

Nimmt man als Zwischenprodukt der Kojisäure-Bildung die Enolform IV an, so ist zu erwarten, daß unter bestimmten Bedingungen auch Epimere des Glucosons oder des hypothetischen 3-Keto-zuckers auffindbar sind. Pyridin bevorzugt die Bildung der Ketoform, wie neuere Versuche von D. Danilow u. V. Danilowa<sup>7)</sup> lehren. Sie konnten Glucose in

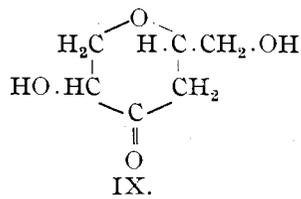
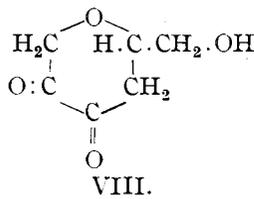
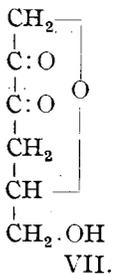
<sup>5)</sup> K. Maurer, B. 63, 25 [1930].

<sup>6)</sup> siehe B. Helferich, A. 455, 173 [1927].

<sup>7)</sup> B. 63, 2269 [1930].

heißem Pyridin zu Fructose umlagern, aber nicht zur epimeren Mannose. Läßt man auf die Oson-acetate verd. Natronlauge in nur geringem Überschuß längere Zeit einwirken, so ist immer nur Glucosazon als Hauptprodukt zu isolieren; eine Epimerisierung war nicht zu beobachten. Mit anderen alkalischen Reagenzien wurden aber andere Osazone erfaßt, worüber später berichtet werden soll.

Es sei zum Schluß noch kurz auf folgende Beziehung hingewiesen: M. Bergmann und Zervas<sup>8)</sup> haben soeben die Osazon-Bildung des Oxyglucals studiert und wahrscheinlich gemacht, daß dabei eine Dismutation im Zucker-Molekül stattfindet, die zur Substanz der Formel VII führen soll. Die Ringform, die in Bild VIII dargestellt ist, zeigt die nahe Beziehung zur Kojisäure. Führt man diese in die Tetrahydroverbindung der Formel IX über, so ist zu erwarten, daß diese das gleiche Osazon bildet, wie das Tetraacetyl-oxyglucal. Der einzige Unterschied wird in der Asymmetrie des C-Atomes 5 liegen, das im synthetischen Produkt inaktiv sein wird. Wir werden bald hierüber berichten können, und möchten uns Versuche in dieser Richtung vorbehalten.



### Beschreibung der Versuche.

Darstellung der Hydrate des acetylierten Glucosons.

Man löst 5 g Tetraacetyl-oxyglucal in 100 ccm trockenem Äther und leitet unter Eiskühlung trocknes Chlor ein, bis die Lösung beginnt, sich gelb zu färben. Hierauf unterbricht man und verdampft im Vakuum zum Sirup, den man in 50 ccm absol. Äther aufnimmt. Dieser Lösung werden ein Teelöffel Natriumbicarbonat und einige Tropfen Wasser zugesetzt, wodurch lebhaftere Kohlensäure-Entwicklung in Gang kommt. Unter häufigem Umschütteln fährt man mit Zusatz von NaHCO<sub>3</sub> und Wasser fort, bis die CO<sub>2</sub>-Entwicklung aufhört. Im ganzen werden 0.2—0.3 ccm Wasser benötigt, ein Überschuß ist zu vermeiden. Gegen Ende der Reaktion scheidet sich das Tetraacetat des Glucoson-Hydrates feinkrystallin ab und wird nach 1/2-stdg. Stehen mit dem Salzgemisch abfiltriert, aus dem es mit Chloroform extrahiert wird. Die ätherische Mutterlauge wird durch ein Faltenfilter in einen trocknen Kolben gegossen und sich selbst überlassen. Nach etwa 1 Stde. beginnt die Abscheidung von derben, an der Glaswand festsetzenden Krystallen der Triacetylverbindung. Nach 12 Stdn. wird filtriert und mit Äther nachgewaschen. Aus der Mutterlauge läßt sich durch sehr vorsichtiges Zutropfen von Petroläther eine weitere Fraktion fällen, wodurch

<sup>8)</sup> B. 64, 1434 [1931].

die Ausbeute bis auf 2,5 g gesteigert werden kann. Das Triacetyl-glucoson-Hydrat läßt sich in derselben Weise wie das Tetraacetat durch Fällen der Chloroform-Lösung mit Petroläther reinigen, doch sind die Verluste recht groß. Schmp. 75°.

Zur Analyse wurde über Chlorcalcium bei 15 mm 1 Stde. getrocknet.

3.060, 3.868 mg Sbst.: 5.002, 6.298 mg CO<sub>2</sub>, 1.640, 2.012 mg H<sub>2</sub>O.

C<sub>12</sub>H<sub>18</sub>O<sub>10</sub> (322.2). Ber. C 44.71, H 5.63. Gef. C 44.58, 44.41, H 5.99, 5.82.

Die Substanz zeigt, in 40-proz. Alkohol gelöst, Mutarotation, die sehr langsam abläuft.

$[\alpha]_D^{20} = +5.02^{\circ} \times 100 / 0.2440 \times 10 \times 2 = +104.2^{\circ}$ ; nach 14 Tagen  $[\alpha]_D^{20} = +4.12^{\circ} \times 100 / 0.2440 \times 10 \times 2 = +84.2^{\circ}$ .

Sie ist löslich in Wasser, Chloroform und Alkohol, unlöslich in Äther und Petroläther. Die wäßrige Lösung reduziert Fehlingsche Lösung in der Kälte innerhalb 10 Min. Nach kurzem Verseifen mit NaOH bei Zimmer-Temperatur fällt nach Zusatz von Essigsäure und Phenyl-hydrazin in wenigen Sekunden Glucosazon aus. Schmp. 205°. (Aus Alkohol umkristallisiert: Schmp. 215°).

Bestimmung der Acetylgruppen nach F. Kögl<sup>9)</sup>: 22.5, 23.0 mg Sbst. verbrauchen 11.07, 11.16 ccm n/50-NaOH.

Gef. 42.3, 41.9, ber. 40.06% Acetyl.

#### Triacetyl-glucoson.

0.5 g Triacetyl-glucoson-Hydrat werden in trockenem Chloroform gelöst und nach Zusatz von 2 g Phosphorpentoxyd über Nacht im Eisschrank belassen. Nach dem Abfiltrieren läßt man im Vakuum das Lösungsmittel verdunsten und erhält einen wasserhellen Sirup, der folgende Analysenwerte gibt.

4.070 mg Sbst.: 7.025 mg CO<sub>2</sub>, 2.099 mg H<sub>2</sub>O.

C<sub>12</sub>H<sub>18</sub>O<sub>9</sub> (304.2). Ber. C 47.36, H 5.30. Gef. C 47.10, H 5.77.

Drehung:  $[\alpha]_D^{20} = +2.90^{\circ} \times 100 / 0.069 \times 2 \times 20 = +105^{\circ}$  (in 40-proz. Alkohol).

Die Wasser-Abspaltung kann auch bei 18° über Phosphorpentoxyd im hohen Vakuum vorgenommen werden. Nach 140 Stdn. ist das Hydrat zerlaufen, und der zurückbleibende Sirup liefert die gleichen Analysenwerte, wie das vorher beschriebene Präparat.

2.942 mg Sbst.: 5.151 mg CO<sub>2</sub>, 1.484 mg H<sub>2</sub>O. — Gef. C 47.66, H 5.78.

Der farblose Sirup löst sich gut in Chloroform, etwas schwerer in Alkohol und Äther und ist schwer löslich in Wasser. Fehlingsche Lösung wird bei 18° rasch reduziert, nach kurzem Verseifen mit Alkalien fällt Phenyl-hydrazin in essigsaurer Lösung bei Raum-Temperatur sofort Glucosazon (Schmp. 205°) aus.

Die Bestimmung der Hydroxylgruppen nach Tschugaeff-Zerewitinoff wurde in Pyridin und in Tetrachlor-äthan ausgeführt, die Werte waren, der Theorie entsprechend, stark voneinander verschieden. Bei Anwendung von Acetylen-tetrachlorid mußte das Verfahren etwas modifiziert werden.

<sup>9)</sup> A. 440, 35 [1925].

## I. Pyridin als Lösungsmittel.

Sbst.		mg	ccm	Temp.	p	gef.	ber.	Äquiv.
		Einwaage	CH <sub>4</sub>			% OH	% OH	CH <sub>4</sub>
Tetraacetyl- glucoson-Hydrat .	a)	83.0	20.5	23	748	16.7	18.7	3.6
	b)	67.3	17.9	23	750	18.1	18.7	3.85
Triacetyl- glucoson-Hydrat .	a)	63.5	20.2	23	755	21.8	26.4	4.15
	b)	54.0	20.2	17	756	26.2	26.4	4.95
Triacetyl-glucoson ..		63.0	13.0	20	755	14.3	16.8	2.6

Die mit a bezeichneten Versuche sind sofort nach dem Lösen der Substanz in Pyridin ausgeführt worden, während die Versuche b nach 30 Min. langem Stehen der Pyridin-Lösung angesetzt wurden. Die angeführten Beispiele sind aus einer größeren Reihe von Versuchen herausgenommen; die Übereinstimmung untereinander war befriedigend.

II. Tetrachlor-äthan als Lösungsmittel: Die Abänderung des Versuches besteht darin, daß das gefüllte Reaktionsgefäß, nachdem in der gesamten Apparatur der Druck ausgeglichen ist, 3 Min. in eine Kältemischung getaucht wird und nach Herstellung der Verbindung zur Bürette die beiden Lösungen durch kräftiges Schütteln vermischt werden. Anschließend kommt das Reaktionsgefäß in ein Wasserbad von Zimmer-Temperatur. Nach 5 Min. werden das Volumen und gleichzeitig Temperatur und Barometerstand abgelesen. Zur Berechnung zieht man 6 mm vom Barometerstand ab (Dampfdruck des Tetrachlor-äthans bei 20°).

Sbst.	Einwaage in mg	ccm CH <sub>4</sub>	t	p	gef.	ber.	Äquiv.
					% OH	% OH	CH <sub>4</sub>
Salicylsäure .....	49.5	18.3	23	745	24.75	24.64	2.01
Menthol .....	97.0	15.2	22	749	10.8	10.9	0.99
Tetraacetat.....	74.5	10.8	20	756	10.2	9.34	2.19
	77.0	11.6	21	756	10.5	9.34	2.23
Triacetyl- glucoson-Hydrat ....	66.5	15.6	22	748	16.1	15.8	3.05
	60.0	13.3	20	756	15.6	15.8	2.96
Triacetyl-glucoson ....	90.0	6.6	23	754	5.1	5.6	0.91

## Umlagerung der Oson-acetate in Pyridin-Lösung.

500 mg Tetraacetyl-glucoson-Hydrat werden in 5 ccm Pyridin gelöst, nach 3-stdg. Stehen wird im Vakuum bei 40° eingedampft und der Rückstand in Alkohol aufgenommen. Man erhält optisch inaktive Krystalle, die bei 102° schmelzen. Eisenchlorid-Reaktion positiv. Ausbeute: 100 mg Diacetyl-kojisäure.

500 mg Triacetyl-glucoson-Hydrat werden in derselben Weise behandelt, es wurden 130 mg Diacetyl-kojisäure isoliert. 500 mg Triacetyl-glucoson lieferten bei der gleichen Verarbeitung ebenfalls inaktive Krystalle, die als Diacetyl-kojisäure identifiziert wurden.

Folgende Angaben geben Auskunft über die Geschwindigkeit der Kojisäure-Bildung in Pyridin-Lösungen verschiedener Konzentrationen. Die angeführten Versuche sind bei ungefähr 20° ausgeführt worden, die Kurven, Fig. 1 und 2, die den Verlauf des Abfalles für die Versuche 3 und 4 im einzelnen wiedergeben, deuten auf einen monomolekularen Reaktionsverlauf hin; die kleinen Abweichungen sind durch Temperaturschwankungen zu erklären. Genaue Messungen sind geplant, und die vorliegenden Angaben nur als orientierende zu werten. Nach den bisherigen Feststellungen nimmt die Reaktionsgeschwindigkeit erst bei kleinen Pyridin-Konzentrationen ab, wie die letzten Versuche dartun.

Für die monomolekulare Reaktion gilt die integrierte Gleichung:

$$\ln c/c_0 = -kt \quad (c_0 = \text{Konzentration für } t = 0).$$

Da das entstehende Endprodukt optisch inaktiv ist, läßt sich im vorliegenden Fall  $c$  proportional  $\alpha$  setzen. Somit gilt:  $\ln \alpha/\alpha_0 = -kt$  oder

$$\ln \alpha = -kt + \ln \alpha_0.$$

Dieses ist die Form einer Geraden, wie die beiden Kurven zeigen:

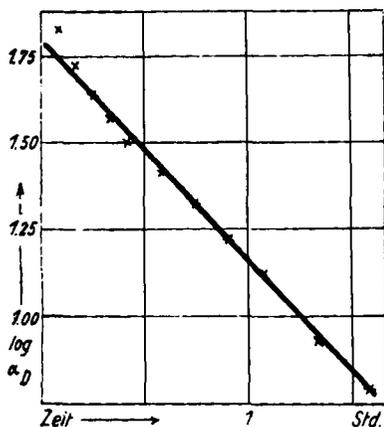


Fig 1: Versuch 3.

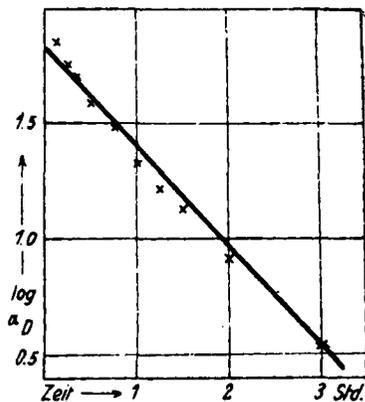


Fig 2: Versuch 4.

207 mg Triacetyl-glucoson-Hydrat werden zu 10 ccm reinem Pyridin gelöst, die Drehung ist in 5 Stdn. auf den Wert Null gesunken. — 137 mg Triacetyl-glucoson-Hydrat werden zu 10 ccm 50-proz. wäßrigem Pyridin gelöst, nach 90 Min. ist die Lösung optisch inaktiv geworden. 136.5 mg derselben Substanz werden zu 10 ccm 10-proz. wäßrigem Pyridin gelöst, nach 2 Stdn. ist die Drehung auf Null abgefallen (s. Kurve I). — 216 mg Triacetyl-glucoson werden zu 10 ccm 10-proz. wäßrigem Pyridin gelöst, nach 3 Stdn. ist der Nullpunkt erreicht (Kurve II). — 108 mg Triacetyl-glucoson-Hydrat werden zu 10 ccm eines Gemisches gleicher Teile Pyridin, Eisessig und Wasser gelöst. Nach 2 Stdn. ist die Lösung inaktiv geworden. — 0.0504 g Tetraacetyl-glucoson-Hydrat werden zu 5 ccm Wasser, die 2% Pyridin enthalten, gelöst und folgende Werte abgelesen:

20 Min. nach der Auflösung	$\alpha_D = +0.90^\circ$ .
2 Stdn. „ „ „	„ = $+0.75^\circ$ .
5 „ „ „	„ = $+0.47^\circ$ .
8 „ „ „	„ = $+0.37^\circ$ .
20 „ „ „	„ = $+0.00^\circ$ .

In wäßriger Lösung, die nur 1% Pyridin enthält, war nach 150 Stdn. Inaktivität erreicht.

Um festzustellen, ob längere Einwirkung von Alkali irgendeine Umlagerung der Osone bewirkt, wurden 0.5 g Triacetyl-glucoson-Hydrat in 75 ccm  $n/_{10}$ -Natronlauge gelöst und nach 16 Stdn. mit Essigsäure neutralisiert. Nach dem Konzentrieren im Vakuum bei  $40^\circ$  wurde mit Phenylhydrazin das Osazon gefällt. Schmelzpunkt nach mehrmaligem Umkrystallisieren  $215^\circ$ . 0.0906 g, zu 10 ccm Pyridin-Alkohol gelöst, drehen  $-0.62^\circ$ . Mithin  $[\alpha]_D^{20} = -68.40^\circ$  (1-dcm-Rohr).