

doch zeigte sich, wenn man so gereinigte Krystalle mit Desmethoxy-matteucinol mischte, eine Schmelzpunkts-Depression von  $1-2^{\circ}$ .

7-Acetoxy-5-oxy-6.8-dimethyl-flavanon: Acetylierung mit Essigsäure-anhydrid gab Krystalle vom Schmp.  $162^{\circ}$  (aus Alkohol). Da das Acetat in alkohol. Lösung mit Eisenchlorid grüne Färbung zeigt, muß noch eine — zweifellos die 5-ständige — Hydroxylgruppe frei sein.

3.683, 3.504 mg Sbst.: 9.451, 8.934 mg  $\text{CO}_2$ , 2.020, 1.990 mg  $\text{H}_2\text{O}$ .

$\text{C}_{17}\text{H}_{15}\text{O}_4(\text{OC}\cdot\text{CH}_3) = \text{C}_{18}\text{H}_{18}\text{O}_5$ . Ber. C 69.6, H 5.5.

Gef. „ 69.98, 69.5, „ 6.13, 5.93.

#### 194. Percy Brigl und Hans Grüner: Kohlenhydrate, XVI. Mitteil.<sup>1)</sup>: Gewinnung von Derivaten des *d*-Glycerinaldehyds aus *d*-Mannit.

[Aus d. Landes-Versuchsanstalt für landwirtschaftl. Chemie, Landwirtschaftl. Hochschule Hohenheim.]

(Eingegangen am 30. Mai 1933.)

Vor einiger Zeit wurde gezeigt<sup>2)</sup>, daß der von Einhorn und Hollandt<sup>3)</sup> beschriebene Dibenzoyl-mannit die Säuregruppen in Stellung 1 und 6 trägt (I). Unsere Ergebnisse wurden inzwischen von Micheel<sup>4)</sup> und Müller<sup>5)</sup> bestätigt. Die von uns zuerst widerlegte Annahme einer 2.3- bzw. 4.5-Stellung schien ursprünglich außer durch einen nicht richtig gedeuteten Oxydationsversuch gut gestützt durch den von Ohle<sup>6)</sup> festgestellten experimentellen Zusammenhang des acetonierten Dibenzoyl-mannits mit dem Monoaceton-mannit von Irvine und Paterson<sup>7)</sup>, der durch partielle Hydrolyse aus Triaceton-mannit dargestellt und als 1.2-Aceton-mannit bezeichnet wurde. Ausgehend sowohl vom Dibenzoyl-mannit wie vom Monoaceton-mannit konnte Ohle den schon von E. Fischer<sup>8)</sup> beschriebenen Tetrabenzoyl-aceton-mannit gewinnen. Durch Kupplung mit Benzaldehyd erhielt Ohle aus dem Dibenzoyl-mannit eine Monobenzal-Verbindung.

Bei der Benzoylierung des Mannits mit 2 Molen Benzoylchlorid wurde von Ohle als Nebenprodukt ein Tribenzoyl-mannit<sup>6)</sup> beobachtet, dessen Konstitution bisher noch unbekannt war. Aus diesem Tribenzoat (II) läßt sich, wie wir fanden, durch Kondensation mit Aceton ein sirupöses Monoaceton-Derivat gewinnen (III), das bei weiterer Benzoylierung den bekannten Tetrabenzoyl-aceton-mannit liefert. Bei der Kondensation des Tribenzoats mit Benzaldehyd erhält man ein krystallisiertes Tribenzoyl-benzal-Derivat (IV), das sich durch weitere Benzoylierung in ein krystallisiertes Tetrabenzoyl-mannit (V) umwandelt, welches sowohl aus dem 1.6-Dibenzoyl-mannit, wie aus dem durch Hydrolyse des Tetrabenzoyl-aceton-mannits nach E. Fischer erhaltenen Tetrabenzoyl-mannit (VI) durch Kondensation mit Benzaldehyd entsteht, im ersteren Fall nach Einführung von 2 weiteren Benzoylgruppen.

1) XV. Mitteil.: Brigl u. Schinle, B. **66**, 325 [1933].

2) Brigl u. Grüner, B. **65**, 641 [1932].

3) Einhorn u. Hollandt, A. **301**, 95 [1898].

4) Micheel, A. **496**, 77 [1932].

5) A. Müller, B. **65**, 1053 [1932].

6) Ohle, Erlbach, Hepp, Toussaint, B. **62**, 2982 [1929].

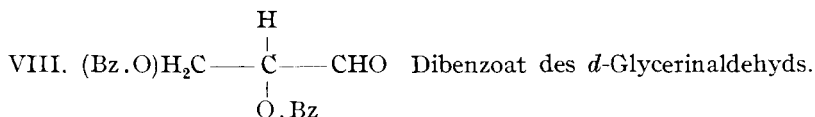
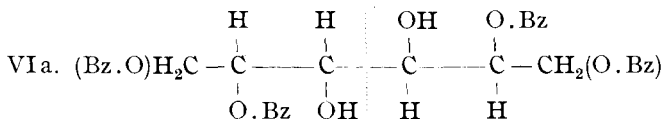
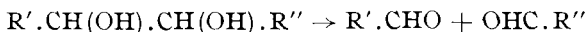
7) Irvine u. Paterson, Journ. chem. Soc. London **105**, 898 [1914].

8) E. Fischer, B. **48**, 266 [1915].

Durch diesen genetischen Zusammenhang ist für die Monoaceton- und Monobenzal-Derivate dieselbe Stellung des Isopropyliden- und Benzyliden-Restes gesichert. Wie weiter unten gezeigt wird, handelt es sich, was für das Aceton schon Micheel und Müller vermuteten, in beiden Fällen um 3.4-Derivate und nicht, wie Ohle als bewiesen ansah, um 1.2-Derivate. Weiterhin folgt für das Tribenzoat die Konstitution (II) eines 1.2.6- bzw. 1.5.6-Tribenzoyl-mannits. Im Gegensatz zu einigen Derivaten der Hexosen ist hier festzustellen, daß im Mannit der Benzalrest genau wie der Acetonrest zwei benachbarte, also nicht in  $\alpha, \gamma$ -Stellung befindliche Hydroxyle bevorzugt. Übrigens läßt sich auch hier, wie am Tetrabenzoyl-benzal-mannit gezeigt wird, der Benzalrest durch Behandeln mit Essigsäure-anhydrid und Chlorzink leicht durch 2 Acetylreste ersetzen<sup>9)</sup>.

- I.  $\text{CH}_2(\text{O. Bz}).\text{CH}(\text{OH}).\text{CH}(\text{OH}).\text{CH}(\text{OH}).\text{CH}(\text{OH}).\text{CH}_2(\text{O. Bz})$ , Dibenzoat,  
 II.  $\text{CH}_2(\text{O. Bz}).\text{CH}(\text{O. Bz}).\text{CH}(\text{OH}).\text{CH}(\text{OH}).\text{CH}(\text{OH}).\text{CH}_2(\text{O. Bz})$ , Tribenzoat,  
 III.  $\text{CH}_2(\text{O. Bz}).\text{CH}(\text{O. Bz}).\text{CH} \begin{array}{c} \text{-----} \\ | \\ \text{O}-\text{C}(\text{CH}_3)_2-\text{O} \end{array} \text{CH}.\text{CH}(\text{OH}).\text{CH}_2(\text{O. Bz})$ , Tribenzoyl-acetonmannit,  
 IV.  $\text{CH}_2(\text{O. Bz}).\text{CH}(\text{O. Bz}).\text{CH} \begin{array}{c} \text{-----} \\ | \\ \text{O}-\text{CH}(\text{C}_6\text{H}_5)-\text{O} \end{array} \text{CH}.\text{CH}(\text{OH}).\text{CH}_2(\text{O. Bz})$ , Tribenzoyl-benzal-mannit,  
 V.  $\text{CH}_2(\text{O. Bz}).\text{CH}(\text{O. Bz}).\text{CH} \begin{array}{c} \text{-----} \\ | \\ \text{O}-\text{CH}(\text{C}_6\text{H}_5)-\text{O} \end{array} \text{CH}.\text{CH}(\text{O. Bz}).\text{CH}_2(\text{O. Bz})$ , Tetrabenzoyl-benzal-mannit,  
 VI.  $\text{CH}_2(\text{O. Bz}).\text{CH}(\text{O. Bz}).\text{CH}(\text{OH}).\text{CH}(\text{OH}).\text{CH}(\text{O. Bz}).\text{CH}_2(\text{O. Bz})$ , Tetrabenzoylmannit von E. Fischer,  
 VII.  $\text{CH}_2(\text{O. Bz}).\text{CH}(\text{O. Bz}).\text{CH} \begin{array}{c} \text{O}-\text{C}(\text{CH}_3)_2-\text{O} \\ | \\ \text{-----} \\ | \\ \text{CH} \end{array} \text{CH}.\text{CH}(\text{O. Bz}).\text{CH}_2(\text{O. Bz})$ , Tetrabenzoyl-aceton-mannit.

Der entscheidende Beweis für die Stellung der Benzoyle in Fischers Tetrabenzoat (VI) wurde erbracht durch die Oxydation mit Bleitetraacetat, in dem Criegee<sup>10)</sup> vor einiger Zeit ein sehr elegantes Reagens auf benachbarte Hydroxylgruppen gefunden hat. Derartige Substanzen werden, unter vorübergehender Anlagerung zweier Acetyle, zwischen den beiden die Hydroxyle tragenden Kohlenstoffen aufgespalten, unter Bildung zweier Aldehydgruppen:



<sup>9)</sup> vergl. Brigl u. Grüner, B. **65**, 1428 [1932].

<sup>10)</sup> Criegee, B. **64**, 260 [1931]; vergl. a. A. **481**, 263 [1930].

War nun der Tetrabenzoyl-mannit das 1.2.5.6-Bezoat, so lagen hier in der Mitte des Moleküls zwei Hydroxyle, allerdings, wie die obige Projektionsformel VIa lehrt, in *trans*-Stellung, die nach Criegee zwar schwerer oxydierbar ist, aber, wie der Versuch zeigt, bei energischer Behandlung doch reagiert. In diesem Fall sollten, falls obige Konstitution richtig war, 2 Mol. des Dibenzoats vom *d*-Glycerinaldehyd (VIII) entstehen, da die räumliche Anordnung in beiden Molekülhälften beim Mannit die gleiche ist. Diese Reaktion läßt sich nun tatsächlich durchführen. Man bekommt in sehr guter Ausbeute und in krystallisierter Form das zu erwartende Dibenzoat des Glycerinaldehyds, das, außer durch Analyse und Molekulargewichts-Bestimmung, charakterisiert wurde durch sein Semicarbazon und seine Bisulfit-Verbindung. Auch mit Diazo-methan zeigt es die normale Reaktionsfähigkeit der Aldehyde, es entsteht in lebhafter Reaktion das entsprechende krystallisierte Methylketon, das sich gemäß früheren Erfahrungen<sup>11)</sup> aus den Bezoaten von Oxyaldehyden normal bildet.

Damit ist einmal die Konstitution der oben genannten Mannit-Derivate völlig eindeutig bestimmt, denn aus der bewiesenen Konstitution des Tetrabenzoats folgt für den Acetonrest und den Benzalrest notwendig die Stellung 3.4, wenn man nicht, wozu hier kein Anlaß besteht, Wanderung der Benzoyl annehmen will. Darüber hinaus ist aber vor allen Dingen ein leicht zugänglicher Weg gewiesen, wie man zu Abkömmlingen des *d*-Glycerinaldehyds kommen kann, der bisher nur auf ziemlichem Umwegen von Wohl<sup>12)</sup> durch Spaltung racemischen Materials erhalten werden konnte. Bei der wichtigen Rolle des Glycerinaldehyds in biologischer Hinsicht sind es eine ganze Reihe von Problemen, die jetzt von dem besser zugänglichen Ausgangsmaterial aus viel leichter aufgegriffen werden können als bisher. Nur als Beispiel sei genannt, was in unserem Arbeits-Programm schon vor der Veröffentlichung von H. O. L. Fischer<sup>13)</sup> aufgenommen war, vom Aldehyd über das Methylketon zur optisch aktiven Form der 2.4-Dioxo-5.6-dioxy-hexansäure-(I) zu kommen, die wenigstens nach Karrers<sup>14)</sup> Ansicht mit dem Vitamin C, der Ascorbinsäure, identisch sein soll. Das Studium der Umsetzungen des *d*-Glycerinaldehyds wird daher fortgesetzt.

### Beschreibung der Versuche.

Tetrabenzoyl - aceton - mannit (VII) aus Tribenzoyl - mannit (II).

Als Ausgangsmaterial wurde der von Ohle<sup>6)</sup> beschriebene Tribenzoyl-mannit verwandt, erhalten als Nebenprodukt bei der Darstellung des Dibenzoyl-mannits (I) durch fraktionierte Krystallisation aus Alkohol. Schmp. 163°,  $[\alpha]_D = -44^\circ$  (Pyridin). (Ohle: Schmp. 162°,  $[\alpha] = -44^\circ$ .)

10 g Tribenzoyl-mannit II werden in 100 ccm Aceton suspendiert und nach Zugabe von 2 ccm konz. Schwefelsäure bis zur Lösung geschüttelt (10 Min.), dann noch 1 Stde. bei Zimmer-Temperatur stehen gelassen. Die leicht gelbbraun gefärbte Lösung wird durch Einleiten von trockenem Ammoniak möglichst genau neutralisiert, dann unter vermindertem Druck eingedampft. Der dabei entstehende sirupöse Rückstand (III) konnte nicht zur

<sup>11)</sup> Brigl, Mühlischlegel u. Schinle, B. **64**, 2931 [1931].

<sup>12)</sup> Wohl u. Momber, B. **47**, 3346 [1914].

<sup>13)</sup> H. O. L. Fischer, Helv. chim. Acta **16**, 534 [1933].

<sup>14)</sup> Karrer, Salomon, Morf u. Schöpp, Biochem. Ztschr. **258**, 4 [1933].

Krystallisation gebracht werden. Bei der Weiterbenzoylierung des Sirups mit Pyridin und Benzoylchlorid werden nach 20-stdg. Stehen bei Zimmer-Temperatur und der üblichen Aufarbeitung aus Alkohol Krystalle vom Schmp. 122—123° erhalten, die sich nach der Drehung in Toluol mit dem von Fischer beschriebenen Tetrabenzoyl-aceton-mannit identisch erweisen.

$$[\alpha]_D = (+0.78^{\circ} \times 10) : (2 \times 0.2516) = +15.5^{\circ}.$$

(Fischer gibt an:  $[\alpha]_D = 15.43^{\circ}$  in Toluol.)

Derselbe Tetrabenzoyl-aceton-mannit wird, wie schon von Ohle beschrieben, aus Dibenzoyl-mannit (I) erhalten, ebenso bei der Rückkondensation des Fischerschen Tetrabenzoyl-mannits VI mit Aceton und Schwefelsäure.

#### 1.2.5.6-Tetrabenzoyl-3.4-diacetyl-mannit.

Der Tetrabenzoyl-mannit VI wird mit Pyridin und Essigsäure-anhydrid durch 24-stdg. Stehen bei Zimmer-Temperatur acetyliert; nach Eingießen des Reaktionsproduktes in Eiswasser wird beim kräftigen Verreiben ein krystallisierter Körper erhalten, der aus Alkohol umkrystallisiert wird. Schmp. 127°.

$$[\alpha]_D = (+4.02^{\circ} \times 10) : (2 \times 0.2786) = +72.15^{\circ} \text{ (Chloroform).}$$

0.1336 g Sbst.: 0.3278 g CO<sub>2</sub>, 0.0589 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>38</sub>H<sub>34</sub>O<sub>12</sub> (682.27). Ber. C 66.84, H 5.02. Gef. C 66.92, H 4.93.

Derselbe Körper wird erhalten bei der Behandlung des Tetrabenzoyl-benzal-mannits (V) mit Essigsäure-anhydrid und Chlorzink.

#### Tribenzoyl-benzal-mannit (IV).

6 g des Tribenzoyl-mannits II wurden mit 15 ccm Benzaldehyd und 5 g wasser-freiem Chlorzink versetzt und die Mischung 6 Stdn. bei Zimmer-Temperatur geschüttelt, dann noch 12 Stdn. stehen gelassen. Danach wurde mit Wasser und Petroläther zur Entfernung des Chlorzinks und überschüssigen Benzaldehyds behandelt, die ausgeschiedene krystallinische Substanz abgesaugt und nach gründlichem Waschen mit Wasser und Petroläther aus Alkohol umkrystallisiert. Nach weiterer 2-maliger Krystallisation aus Alkohol ist der Schmp. 140°, Ausbeute 3 g.

$$[\alpha]_D = (-0.03^{\circ} \times 10) : (2 \times 0.3159) = -0.47^{\circ} \text{ (Chloroform),}$$

$$[\alpha]_D = (+0.55^{\circ} \times 10) : (2 \times 0.2321) = +11.8^{\circ} \text{ (Pyridin).}$$

0.1246 g Sbst.: 0.3196 g CO<sub>2</sub>, 0.0569 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>34</sub>H<sub>30</sub>O<sub>9</sub> (582.24). Ber. C 70.06, H 5.19. Gef. C 69.96, H 5.13.

#### Tetrabenzoyl-benzal-mannit (V).

Bei der Weiterbenzoylierung des Tribenzoyl-benzal-mannits mit Pyridin und Benzoylchlorid durch 16-stdg. Stehenlassen der Reaktionsmischung bei Zimmer-Temperatur entsteht in nahezu quantitativer Ausbeute das Tetrabenzoyl. Nach 2-maliger Krystallisation aus Alkohol ist der Schmp. 127—128°.

$$[\alpha]_D = (-1.13^{\circ} \times 10) : (2 \times 0.2026) = -27.9^{\circ} \text{ (Chloroform).}$$

0.1232 g Sbst.: 0.3248 g CO<sub>2</sub>, 0.0544 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>41</sub>H<sub>34</sub>O<sub>10</sub> (686.27). Ber. C 71.70, H 4.99. Gef. C 71.90, H 4.94.

Derselbe Tetrabenzoyl-benzal-mannit entsteht aus dem Dibenzoyl-benzal-mannit (Ohle) durch Benzoylieren mit Benzoylchlorid und Pyridin, ebenso aus Tetrabenzoyl-mannit (Fischer) durch Kondensation mit Benzaldehyd und Chlorzink.

#### Dibenzoat des *d*-Glycerinaldehyds (VIII).

17.7 g Tetrabenzoyl-mannit (VI) werden in 300 ccm trockenem, thiophen-freiem Benzol gelöst und zur Lösung 13.3 g fein gepulvertes Bleitetracetat gegeben. Nach Zugabe von 5 Tropfen Eisessig wird das Reaktionsgemisch unter häufigem Umschütteln oder Rühren 10 Stdn. auf dem Wasserbade bei 80° gehalten (Rückflußkühler mit CaCl<sub>2</sub>-Rohr). Danach wird die erkaltete gelbliche Flüssigkeit mit Wasser mehrere Male gründlich durchgeschüttelt, die nun fast farblose Benzol-Lösung mit wasser-freiem Natriumsulfat getrocknet und unter vermindertem Druck eingengt. Nachdem fast sämtliches Benzol abdestilliert ist, wird die zurückbleibende konzentrierte Lösung mit trockenem Petroläther versetzt, wobei nach kurzem Reiben der zuerst ausgeschiedene Sirup völlig krystallisiert.

Zur Abtrennung von noch beigemengtem Ausgangsmaterial und wenig verharzten Nebenprodukten wird der entstandene Aldehyd über seine Bisulfit-Verbindung gereinigt. Dazu wird das ganze krystallisierte Material in Äther gelöst und mit konz. wäßriger Natriumbisulfit-Lösung 1 Tag geschüttelt, dann noch 2 Tage stehen gelassen. Die Bisulfit-Verbindung scheidet sich rasch und nach der angegebenen Zeit ziemlich vollständig in krystallisiertem Zustand ab; aus dem abgegossenen Äther lassen sich durch Schütteln mit frischer Bisulfit-Lösung noch geringe Mengen gewinnen. Ausbeute 19 g. Die Bisulfit-Verbindung stellt ein in Nadeln krystallisiertes, leicht gelblich gefärbtes Produkt vom Schmp. 130–131° (unt. Zers.) dar; beim Stehen an der Luft oder im Exsiccator ist auch nach sorgfältigem Waschen mit Eiswasser Geruch nach schwefliger Säure vorhanden; sie ist also offenbar leicht spaltbar.

Zur Regenerierung des Aldehyds wird die Verbindung im Scheidetrichter durch Schütteln mit verd. Soda-Lösung zersetzt und der Aldehyd mit Äther ausgeschüttelt. Nach Trocknung des Äthers mit Natriumsulfat und Verdampfen wird ein Sirup erhalten, der anscheinend ein Hydrat des Aldehyds darstellt; er kann aus den verschiedensten Lösungsmitteln auch beim Animpfen mit den zuerst erhaltenen Krystallen nicht krystallisiert erhalten werden. Zur Spaltung des Hydrats wird der Sirup nun in ca. 50 ccm trockenem Benzol gelöst; von dieser Lösung werden dann etwa  $\frac{2}{3}$  wieder abdestilliert. Wird diese ziemlich konzentrierte Lösung mit trockenem Petroläther versetzt, so krystallisiert der Aldehyd spontan aus. Die rein weißen Krystalle werden rasch abgesaugt, mit trockenem Petroläther nachgewaschen und im Exsiccator über Phosphorpentoxyd getrocknet. Ausbeute 5 g aus 10 g Bisulfit-Verbindung.

Der trockne Aldehyd ist nicht hygroskopisch, sein Schmp. ist 80°. Er reduziert Fehlingsche Lösung in der Kälte und färbt fuchsin-schweflige Säure. Unlöslich in Wasser; gut löslich in Alkohol und Äther, sehr leicht in Chloroform und Benzol, wenig in Ligroin, sehr wenig in Petroläther.

$$[\alpha]_D = -(2.41^0 \times 10) : (2 \times 0.3381) = -35.6^0 \text{ (Benzol),}$$

$$\text{anfangs } [\alpha]_D = -(0.12^0 \times 10) : (2 \times 0.1820) = -3.3^0 \text{ (Chloroform, alkohol-haltig),}$$

nach 44 Stdn.:

$$[\alpha]_D = + (0.72^0 \times 10) : (2 \times 0.1820) = + 19.8^0 \text{ (Chloroform, alkohol-haltig),}$$

anfängs  $[\alpha]_D = + (0.52^0 \times 10) : (2 \times 0.3327) = + 7.8^0 \text{ (Alkohol),}$

nach 44 Stdn.:

$$[\alpha]_D = + (1.32^0 \times 10) : (2 \times 0.3327) = + 19.8^0 \text{ (Alkohol).}$$

Das Benzoat dreht also nach links, die Inversion der Drehung in Alkohol und in käuflichem, alkohol-haltigem Chloroform nach der angegebenen Zeit erklärt sich wohl durch Bildung eines Äthylhalbacetals des Aldehyds.

0.3411, 0.1884 g Sbst. in je 8.82 g Benzol:  $\Delta_1 = 0.655^0$ ,  $\Delta_2 = 0.368^0$ .

Ber. M = 298. Gef. M<sub>1</sub> = 301, M<sub>2</sub> = 296 (kryoskop.).

0.1326 g Sbst.: 0.3336 g CO<sub>2</sub>, 0.0553 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>17</sub>H<sub>14</sub>O<sub>5</sub> (298.11). Ber. C 68.43, H 4.73. Gef. C 68.61, H 4.67.

Semicarbazon: Die alkohol. Lösung des Aldehyds wird mit einem Überschuss von Semicarbazid-Chlorhydrat in konz. wäßriger Lösung und einer dieser entsprechenden konz. alkohol. Lösung von Kaliumacetat vermischt; durch Zugabe von Wasser und Alkohol wird eine klare Lösung erreicht. Sie bleibt 30 Stdn. stehen; das Reaktionsprodukt wird durch Eingießen der Lösung in viel Wasser in Form dünner Nadeln ausgeschieden. Umkrystallisation aus etwa 40-proz. Methanol. Schmp. 133<sup>0</sup>, nach leichtem Sintern bei 131<sup>0</sup>.

$$[\alpha]_D = + (1.35^0 \times 10) : (2 \times 0.1813) = + 37.2^0 \text{ (Alkohol).}$$

1.950, 2.121 mg Sbst.: 0.212, 0.235 ccm N (t = 20<sup>0</sup>, 22<sup>0</sup>, b = 733 mm Hg).

C<sub>18</sub>H<sub>17</sub>O<sub>5</sub>N<sub>3</sub> (355.16). Ber. N 11.83. Gef. N 12.2, 12.36.

Die Untersuchung wird fortgesetzt.

### 195. Percy Brigl und Willi Zerrweck: Kohlenhydrate, XVII. Mitteil.<sup>1)</sup>: Über die Einwirkung von Essig- säure-anhydrid auf Aceton-glucose in Gegenwart von Chlorzink.

[Aus d. Chem. Institut d. Landwirtschaftl. Hochschule Hohenheim.]

(Eingegangen am 7. Juni 1933.)

Brigl und Grüner<sup>2)</sup> beobachteten, daß bei der Einwirkung von Essigsäure-anhydrid und Chlorzink auf Benzal-glucose und deren Derivate der Benzalrest durch 2 Acetylene ersetzt wird. Um die gleiche Zeit hatten wir eine Untersuchung im Gange, bei der der Aceton-Rest auf möglichst milde Art aus Derivaten der Aceton-glucose entfernt werden sollte. Es lag nahe, für diesen Zweck das bei den Benzalverbindungen bewährte Reagens zu benutzen. Diaceton-glucose, Monoaceton-glucose, sowie deren Acetylprodukte liefern bei der Einwirkung von Essigsäure-anhydrid und Chlorzink bei niedriger Temperatur ein und dieselbe prächtig krystallisierende Substanz vom Schmp. 141<sup>0</sup>. Für ihre Darstellung eignet sich am besten als Ausgangsmaterial Triacetyl-monoaceton-glucose.

<sup>1)</sup> XVI. Mitteil.: Brigl u. Grüner, B. 66, 931 [1933].

<sup>2)</sup> Brigl u. Grüner, B. 65, 1428 [1932].