

## 142. Géza Zemplén, Árpád Gerecs und Márta Rados: Verhalten der Glucose gegen Rhodanwasserstoffsäure.

[Aus d. Organ.-chem. Institut d. Techn. Hochschule Budapest.]  
(Eingegangen am 24. Februar 1936.)

In einem Patent<sup>1)</sup> der Kali-Chemie Akt.-Ges. Berlin wird eine stickstoff-freie Verbindung, entstanden aus Glucose und Rhodanwasserstoffsäure, beschrieben, die als Gluconsäure-thiolacton der Formel  $C_6H_{10}O_5S$  aufgefaßt wird und 16.4% Schwefel enthalten soll.

Die dort angegebene Reaktion wäre frappant, denn eine Reaktion zwischen Glucose und Rhodanwasserstoffsäure, die zur Bildung eines Thiolactons führt, ist schwer denkbar. Was geschieht dabei mit dem Stickstoff der Rhodanwasserstoffsäure, und wie soll die Glucose bei der Reaktion oxydiert werden? Um diese Fragen beantworten zu können, stellten wir nach den Patent-Angaben die neue Substanz dar und unterzogen sie einer näheren Untersuchung.

Die Verbindung verhält sich gegen Alkalien nicht als Lacton, denn sie verbraucht in der Kälte nur Spuren von Alkali; in der Wärme ist der Alkali-Verbrauch etwas größer, jedoch bleibt er wesentlich unter den berechneten Werten, außerdem färbt sich die Lösung braun, als Zeichen einer tiefgreifenden Zersetzung. Die weitere Untersuchung der Substanz zeigte, daß sie Stickstoff enthält, daß bei der Reaktion keine Oxydation stattfindet und der fragliche Körper aus Glucose und Rhodanwasserstoff unter Abspaltung von einem Molekül Wasser entsteht.

Die Verbindung bildet farblose Krystalle vom Schmp. 172°, die Fehlingsche Lösung nicht reduzieren. Sie ist sehr empfindlich gegen heiße 10-proz. Salzsäure, mit der sich die Lösung braun färbt; dabei treten reduzierende Substanzen auf, die Gesamt-reduktion bleibt aber tief unter den Werten, die man für die gebildete freie Glucose berechnet.

Die Substanz ändert ihr optisches Drehungsvermögen in Gegenwart von verschiedenen Mengen Alkali stöchiometrisch, demnach tritt entweder Salz-bildung oder die Umlagerung einer Keto- in eine Enol-Form, ebenfalls unter Salz-bildung, ein. Der Stickstoff kann beim Kochen mit Alkalien teilweise als Ammoniak abgetrieben werden, jedoch nicht quantitativ. Mit Quecksilberacetat entstehen krystallisierte Additionsverbindungen mit wechselndem Quecksilbergehalt. Der Schwefel wird von Metallsalzen sehr schwer abgespalten, leicht jedoch bei der Oxydation mit Wasserstoffsuperoxyd. In neutraler Lösung entsteht dabei kolloidaler Schwefel, in alkalischer Lösung wird der Schwefel quantitativ zu Schwefelsäure oxydiert. Die alkalische Lösung verbraucht 8 Atome Jod, die 4 Atomen Sauerstoff entsprechen, wobei der Schwefel ebenfalls zu Schwefelsäure oxydiert wird. Demnach wirken Wasserstoffsuperoxyd und Hypojodit in derselben Art: 3 Sauerstoff-atome werden bei der Oxydation des Schwefels verbraucht, das vierte substituiert den Schwefel.

Gegen verschiedene Reduktionsmethoden verhält sich die Verbindung ziemlich träge; unter Schwefelwasserstoff- oder Kohlenoxysulfid-Bildung wird sie verändert, jedoch ist die Reaktion nicht einheitlich.

Auffallend ist die leichte Abspaltung der Rhodangruppe bei der Einwirkung von salzsaurem Phenyl-hydrazin und Natriumacetat, wobei mit guter Ausbeute Phenyl-glucosazon entsteht.

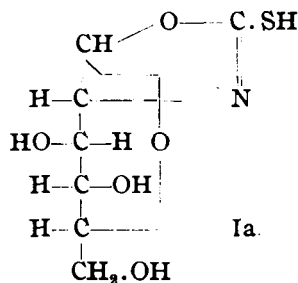
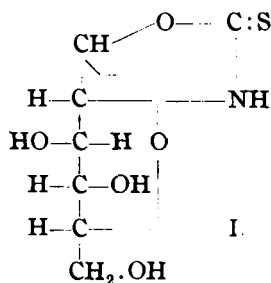
<sup>1)</sup> Dtsch. Reichs-Pat. 590580; C. 1934, I, 2160.

Bei der Acetylierung wird ein Tetraacetat gebildet, das bei der Verseifung mit Natriummethylat in Chloroform-Lösung die Ausgangssubstanz zurück liefert. Bei schonender Verseifung mit weniger Natriummethylat kann eine krystallisierte Triacetylverbindung isoliert werden, die bei weiterer Acetylierung wiederum das Tetraacetat ergibt.

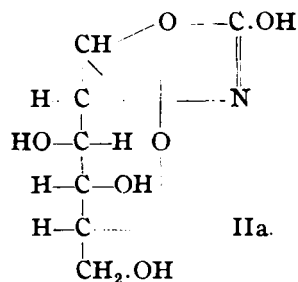
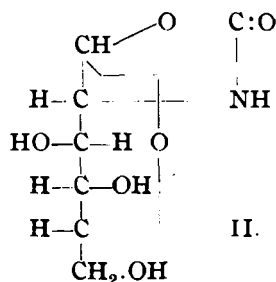
Bei der Oxydation mit alkalischer Wasserstoffsuperoxyd-Lösung zwischen 20—25° kann aus dem Reaktionsprodukt die entsprechende schwefelfreie, sauerstoff-haltige Verbindung krystallisiert gewonnen werden. Sie reduziert Fehlingsche Lösung, wobei die Reduktion mit der Kochzeit wächst; sie ist ebenfalls empfindlich gegen kochende Säuren und der Stickstoff wird beim Kochen mit Alkalien nur teilweise in Form von Ammoniak entfernt. Die Osazon-Probe gibt kein Phenyl-glucosazon, sondern ein gelbes Öl.

Die Triacetylverbindung der obigen sauerstoff-haltigen Substanz entsteht, wenn man die Quecksilberverbindung (gewonnen aus dem acetylierten schwefel-haltigen Ausgangsprodukt mit Quecksilberoxyd) mit Schwefelwasserstoff zerlegt. Sie kann durch weitere Acetylierung in ein Tetraacetat überführt werden.

Unter Berücksichtigung obiger Eigenschaften und der möglichen Strukturformeln halten wir das schwefelhaltige Ausgangsmaterial für ein  $\mu$ -Thiolglucoxalin der Formel I bzw. Ia. Diese Formulierung erklärt das Ver-



halten der Verbindung bei der Oxydation mit Wasserstoffsuperoxyd, Hypojodid und Quecksilberoxyd, wobei das entsprechende  $\mu$ -Hydroxylglucoxalin (II bzw. IIa) gebildet wird. Die stöchiometrische Veränderung des



$\mu$ -Thiolglucoxalins ist mit einer Salzbildung der Thiol-Form ebenfalls erklärlich.

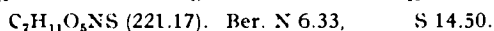
### Beschreibung der Versuche.

#### $\mu$ -Thiol-glucoxazolin (I bzw. Ia).

Man löst 540 g Glucose und 582 g Kaliumrhodanid in insgesamt 450 ccm Wasser unter Erwärmen auf dem Wasserbade und versetzt die abgekühlte Lösung unter Kühlung allmählich mit 540 ccm 12-n. Salzsäure. Nach 3-tägigem Stehen bei 15—20° wird von dem aus Kaliumchlorid und verschiedenen Oxydations- bzw. Polymerisations-Produkten bestehenden Niederschlag abgesaugt und das klare gelbe Filtrat bei Zimmertemperatur weiter aufbewahrt. Nach 3 Wochen wird die inzwischen ausgeschiedene Krystallmasse abgesaugt und aus der 6-fachen Menge heißen Alkohols umkrystallisiert. Erhalten 148 g = 22.3% d. Th., berechnet auf die angewendete Glucose. Die wäßrige Mutterlauge setzt nach längerem Stehen eine weitere Menge von Krystallen ab.

Die Substanz bildet gut ausgebildete Nadeln vom Schmp. 172°. Sie löst sich ziemlich leicht in kaltem Wasser und kann aus warmen konzentrierten Lösungen umkrystallisiert werden; leicht löslich ist sie in heißem Alkohol, sowie Methylalkohol, schwer in den kalten Lösungsmitteln, so gut wie unlöslich in Chloroform, Äther und Benzin.

Die Bestimmung des Schwefels erfolgte nach drei verschiedenen Methoden: 1) Oxydation mit Brom; 2) Oxydation mit Natriumhydrojodit, 3) Oxydation mit Wasserstoffsperoxyd in Gegenwart von  $n_{10}$ -Natriumhydroxyd und Rücktitrieren der Lösung nach 1-stdg. Stehen bei 15—20° mit  $n_{10}$ -Schwefelsäure. — Methode 1: Gravimetrisch: 0.1022 g Sbst.: 0.1052 g BaSO<sub>4</sub>; Methode 2: Gravimetrisch: 0.0516 g Sbst.: 0.0558 g BaSO<sub>4</sub>; Methode 3: 0.0980 g Sbst.: 8.88 ccm  $n_{10}$ -NaOH; Kjeldahl I: 0.1990 g Sbst.: 8.78 ccm  $n_{10}$ -HCl; II: 0.2078 g Sbst.: 9.29 ccm  $n_{10}$ -HCl.



Gef. „ 6.18, 6.26, „ 14.13, 14.84, 14.53.

Reduktionsvermögen: Vor der Hydrolyse 0, sogar nach 10 Min. langem Kochen nach Bertrand. Nach der Hydrolyse: 0.2014 g Sbst.: 15.43 ccm  $n_{10}$ -KMnO<sub>4</sub> = 0.0514 g Glucose = 25.52% (bei Glucose = 100%).

Optische Bestimmung:

$$[\alpha]_D^{20} = +0.64^\circ \times 10/0.1876 = +34.12^\circ, \text{ in Wasser.}$$

Stöchiometrische Änderung des optischen Drehungsvermögens in Gegenwart von  $n_{10}$ -NaOH.

I) 0.2062 g in 10 ccm  $n_{10}$ -NaOH, nach 20 Stdn.:

$$[\alpha]_D^{20} = -0.47^\circ \times 10/0.2062 = -22.80^\circ, \text{ in } n_{10}\text{-NaOH.}$$

Die Natronlauge bindet in diesem Fall 100% der Substanz in Form eines Natriumsalzes. Nach dem Neutralisieren in Gegenwart von Phenolphthalein mit Essigsäure ist die Drehung:

$$[\alpha]_D^{20} = +0.66^\circ \times 10/0.2062 = +32.01^\circ.$$

II) 0.2196 g Sbst. + 5 ccm  $n_{10}$ -NaOH, auf 10 ccm verdünnt:

$$[\alpha]_D^{20} = +0.09^\circ \times 10/0.2196 = +4.10^\circ.$$

50.36% der vorhandenen Substanz werden als Natriumsalz gebunden.

III) 0.2306 g Sbst. + 2.5 ccm  $n_{10}$ -NaOH, auf 100 ccm verdünnt:

$$[\alpha]_D^{20} = +0.43^\circ \times 10/0.2306 = +18.65^\circ.$$

23.98% der Substanz werden als Natriumsalz gebunden.

Die gefundenen Zahlen geben, graphisch dargestellt, eine Gerade, wie dies aus nachstehender Skizze ersichtlich ist. Sie beweist, daß Natriumhydroxyd mit  $\mu$ -Thiol-glucoxalin reagiert.

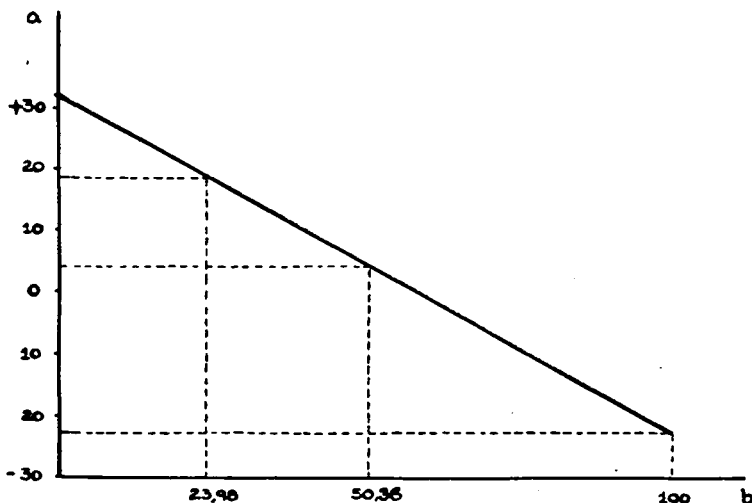


Fig. 1.

Oxydation mit Natriumhypoiodit: 0.0496 g Sbst. werden in wenig Wasser gelöst und 75 ccm  $n_{10}$ -NaOH, mit 50 ccm  $n_{10}$ -Jod versetzt,  $\frac{1}{2}$  Std. bei 15—20° einwirken gelassen; dann wird mit 10-proz. Schwefelsäure angesäuert und mit  $n_{10}$ - $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  titriert. Jodverbrauch 17.50 ccm, 7.8 (rund 8) Atomen Jod entsprechend, = 4 Atomen Sauerstoff.

#### Phenyl-glucosazon aus $\mu$ -Thiol-glucoxazolin.

3 g  $\mu$ -Thiol-glucoxazolin, 4.5 g Phenyl-hydrazin-Chlorhydrat und 9 g Natriumacetat werden in 45 ccm Wasser gelöst und  $1\frac{1}{4}$  Stdn. in einem siedenden Wasserbade erwärmt. Nach etwa 20 Min. beginnt die Ausscheidung des Phenyl-glucosazons. Die abgesaugte Substanz wird aus 50-proz. heißem Alkohol umkrystallisiert. Erhalten 1.4 g. Zers.-Pkt. 210°.

0.1210 g Sbst.: 16.40 ccm N (15.5°, 753 mm). — 0.1230 g Sbst.: 16.80 ccm N (16° 751 mm).

$\text{C}_{18}\text{H}_{19}\text{O}_4\text{N}_4$  (358.21). Ber. N 15.64. Gef. N 15.89, 15.94.

#### Tetraacetyl- $\mu$ -thiol-glucoxazolin.

20 g  $\mu$ -Thiol-glucoxazolin werden mit 20 g wasser-freiem Natriumacetat und 100 ccm Essigsäure-anyhydrid 1 Stde. auf dem Wasserbade erwärmt, dann in 250 ccm Wasser gegossen; nach 12 Stdn. wird das krystallisierte Produkt abgesaugt, mit Wasser gewaschen und aus heißem Alkohol umgelöst. Erhalten 20 g farblose Nadeln (56.8% d. Th.) vom Schmp. 120°; leicht löslich in heißem Alkohol und Methylalkohol, wenig löslich in den kalten Lösungsmitteln, leicht in Chloroform, unlöslich in Wasser.

0.1510, 0.1500 g Sbst.: 0.0900, 0.0890 g  $\text{BaSO}_4$  (Brom-Oxydation). — 0.2988, 0.3038 g Sbst.: 7.32, 8.16 ccm  $n_{10}$ -HCl (Kjeldahl). — 0.2984, 0.2976 g Sbst.: 16.30, 16.07 ccm  $n_{10}$ -NaOH (Freudenberg<sup>2)</sup>).

$\text{C}_{18}\text{H}_{19}\text{O}_9\text{NS}$  (389.23). Ber. S 8.24, N 3.60, Acetyl 44.2.

Gef. „ 8.19, 8.15, „ 3.43, 3.76, „ 47, 46.46.

Molekulargewicht nach Rast 369, ber. 389.23.

$[\alpha]_{\text{D}}^{20} = + 2.27 \times 10 / 0.1832 = + 123.9^\circ$  (in Chloroform).

<sup>2)</sup> K. Freudenberg, A. 488, 231 [1923].

Verhalten gegen Alkohol: 1 g Sbst. wird mit 6 ccm absol. Alkohol 1 Stde. am Rückfluß-Kühler gekocht, dann unter vermindertem Druck zur Trockne verdampft; der Rückstand wird aus Alkohol umkrystallisiert. Erhalten unverändertes Ausgangsmaterial vom Schmp. 120°. Das Verhalten der Tetraacetylverbindung ist demnach vollkommen verschieden von dem der Fischerschen Tetraacetyl-rhodanylglucose<sup>3)</sup>.

Verhalten gegen methylalkoholisches Ammoniak: 1 g  $\mu$ -Thiolglucoxazolin wird mit 20 ccm bei 0° mit trockenem Ammoniak gesättigtem absol. Methanol 3 Stdn. bei 0° stehen gelassen, dann unter vermindertem Druck zur Trockne verdampft, der Rückstand acetyliert und in Wasser gegossen; die ausgeschiedenen Krystalle werden abgesaugt und aus heißem Alkohol umgelöst. Erhalten Ausgangsmaterial vom Schmp. 120°. Dieses Verhalten ist ebenfalls durchaus verschieden von dem der Fischerschen Verbindung.

Verseifung in Chloroform-Lösung mit Natriummethylat<sup>4)</sup>: 2 g Tetraacetat werden in 5 ccm Chloroform gelöst und mit einer Lösung von 0.4 g Natrium in 6 ccm Methylalkohol unter Kühlung mit einer Kältemischung geschüttelt; nach 5 Min. wird mit 10 ccm Wasser versetzt, mit Essigsäure angesäuert, die Chloroform-Schicht abgetrennt, die wäßrige Lösung zur Trockne verdampft und der Rückstand aus heißem Alkohol 2-mal umkrystallisiert. Erhalten 0.5 g Substanz mit sämtlichen Eigenschaften des freien  $\mu$ -Thiolglucoxazolins.

#### 3.4.6-Triacetyl- $\mu$ -thiolglucoxazolin.

4 g Tetraacetyl- $\mu$ -thiolglucoxazolin werden in 10 ccm Chloroform gelöst, in einer Kältemischung stark gekühlt und mit einer gekühlten Lösung von 0.2 g Natrium in 10 ccm absol. Methylalkohol geschüttelt; nach 5 Min. wird mit 20 ccm Wasser versetzt, mit Essigsäure angesäuert, die Chloroform-Schicht abgetrennt, mit Chlorcalcium getrocknet, mit Kohle geklärt und unter vermindertem Druck zur Trockne verdampft. Der Rückstand wird in 5 ccm Methanol aufgenommen; dann werden in kleinen Portionen 8 ccm warmes Wasser zugefügt, am nächsten Tag die ausgeschiedenen Krystalle abgesaugt und mit einem Gemisch aus 1 Tl. Methanol + 2 Tln. Wasser gewaschen. Erhalten 2.4 g = 67.3% d. Th. an farblosen Prismen vom Schmp. 131.9°. Die Substanz löst sich leicht in Alkohol und Methylalkohol, sowie in Chloroform, ziemlich leicht in heißem Wasser, schwer in kaltem.

0.1540 g Sbst.: 0.1046 g BaSO<sub>4</sub>, 0.2514 g Sbst.: 7.62 ccm  $n_{10}^{\text{HCl}}$  (Kjeldahl); 0.5024, 0.2974 g Sbst.: 22.63, 13.45 ccm  $n_{10}^{\text{NaOH}}$  (Freudenberg).

C<sub>12</sub>H<sub>17</sub>O<sub>6</sub>NS (347.22). Ber. S 9.24, N 4.04, Acetyl 37.17.

Gef. „ 9.33, „ 4.25, „ 38.76, 38.91.

$[\alpha]_{\text{D}}^{20} = + 2.17 \times 10 / 0.2028 = + 107$  (in Chloroform).

Acetylierung: Führt zu Tetraacetyl- $\mu$ -thiolglucoxazolin vom Schmp. 120° und  $[\alpha]_{\text{D}} = +120^{\circ}$  in Chloroform.

#### $\mu$ -Hydroxyglucoxazolin (II bzw. IIa).

30 g  $\mu$ -Thiolglucoxazolin werden in 1500 ccm Wasser unter Erwärmen auf dem Wasserbade gelöst, auf 15–20° abgekühlt, mit 300 ccm *n*-Natronlauge und dann in kleinen Portionen mit 120 ccm einer 30-proz.

<sup>3)</sup> E. Fischer, B. 47, 1382 [1914].

<sup>4)</sup> Géza Zemplén, B. 59, 1258 [1926].

Wasserstoffsperoxyd-Lösung versetzt, wobei die Temperatur ständig zwischen 20° und 25° bleiben muß. Nach Zusatz des Wasserstoffsperoxyds bleibt das Reaktionsgemisch noch 1 Stde. bei Zimmer-Temperatur stehen, dann wird gegen Phenolphthalein mit verd. Schwefelsäure neutralisiert und der Überschuß des Wasserstoffsperoxyds mit Silberoxyd zerstört. Dabei müssen noch einige Tropfen verd. Schwefelsäure zugefügt werden, weil bei der Behandlung mit Silberoxyd die Lösung wieder etwas alkalisch wird. Das Filtrat wird mit Schwefelwasserstoff entsilbert, nochmals unter Anwendung von Kohle filtriert und die klare Lösung unter vermindertem Druck zur Trockne verdampft. Der Rückstand wird im Soxhlet-Apparat wiederholt mit Methylalkohol extrahiert. Die Auszüge geben beim Erkalten derbe, farblose Prismen des  $\mu$ -Hydroxy-glucosazolins. Ausbeute 21.5 g = 77.3% d. Th. Die Substanz ist ziemlich leicht löslich in Wasser, leicht in warmem Alkohol und Methanol, wenig in den kalten Lösungsmitteln, unlöslich in Chloroform, Benzol und Benzin.

0.2042, 0.2024 g Sbst.: 9.93, 9.93 ccm  $n_{10}$ -HCl (Kjeldahl).

$C_7H_{11}O_6N$  (205.10). Ber. N 6.83. Gef. N 6.81, 6.87.

Reduktionsvermögen: Nach 3 Min. langem Kochen: 0.0822 g Sbst.: 13.80 ccm  $n_{10}$ -KMnO<sub>4</sub> = 0.0462 g Glykose = 56.21% (bei Glucose = 100). — Nach 10 Min. langem Kochen: 0.0824 g Sbst.: 19.3 ccm  $n_{10}$ -KMnO<sub>4</sub> = 0.0665 g Glucose = 80.70% (bei Glucose = 100).

Optische Bestimmungen:

$[\alpha]_D^{20} = +0.07^\circ \times 10/0.1030 = +6.79^\circ$  in Wasser.

A) 0.1482 g Sbst., in 10 ccm  $n_{10}$ -NaOH.

$[\alpha]_D^{20}$  sofort nach Auflösen:  $-0.15^\circ \times 10/0.1482 = -10.12^\circ$ ; nach 1½ Stdn.:  $-7.42^\circ$ , nach 20 Stdn.:  $-2.7^\circ$ .

B) 0.1502 g Sbst. + 5 ccm  $n_{10}$ -NaOH + 5 ccm Wasser:

$[\alpha]_D^{20}$  sofort nach dem Auflösen:  $-0.03^\circ \times 10/0.1502 = -2.0^\circ$ ; nach 5 Stdn.:  $+1.33^\circ$ , nach 20 Stdn.:  $+9.32^\circ$ .

Osazon-Probe: Bei der üblichen Osazon-Probe scheidet sich ein gelbliches Öl ab; Krystalle sind nicht vorhanden. Erwärmt man dagegen die Substanz zunächst mit verd. Natronlauge 1 Stde. auf dem Wasserbade und neutralisiert dann mit Essigsäure, so gibt die Osazon-Probe kleine Mengen von Phenyl-glucosazon, Zers.-Pkt. 211°. Die Öl-Bildung kann eventuell darauf zurückgeführt werden, daß die Verbindung mit der Keto-Form ebenfalls ein Phenyl-hydrazon bindet, wodurch ein Gemisch entsteht.

Quecksilberverbindung des 3.4.6-Triacetyl- $\mu$ -hydroxy-glycosazolins: 2.5 g Tetraacetyl- $\mu$ -thiol-glycoxalin werden auf dem Wasserbade in 20 ccm Butylalkohol gelöst und mit 7 g frisch dargestelltem, scharf abgesaugtem Mercurioxyd unter öfterem Umschütteln 1 Stde. weiter erwärmt. Das Reaktionsgemisch scheidet nach dem Absaugen über Kohle nach 12 Stdn. 1.1 g farblose Nadelchen ab (39.8% d. Th.), die unt. Zers. bei 245° schmelzen und in heißem Alkohol, sowie in Butylalkohol ziemlich leicht löslich sind.

0.1078 g Sbst.: 0.0296 g HgS. — 0.2492 g Sbst.: 6.31 ccm  $n_{10}$ -HCl (Kjeldahl). — 0.3264 g Sbst.: 11.75 ccm  $n_{10}$ -NaOH (Acetyl).

$C_{28}H_{32}O_{14}N_2Hg$  (860.88). Ber. Hg 23.30, N 3.25, Acetyl 29.98.

Gef. „ 23.66, „ 3.55, „ 30.97.

3.4.6-Triacetyl- $\mu$ -hydroxy-glucoxazolin.

15 g der Quecksilberverbindung werden in einem Gemisch aus 120 ccm absol. Alkohol und 18 ccm Eisessig gelöst und das Quecksilber mit Schwefelwasserstoff ausgefällt. Damit der Niederschlag besser filtrierbar wird, gibt man einige Tropfen Salzsäure zu und filtriert unter Benutzung von Kohle. Um die freie Salzsäure zu entfernen, gibt man zum Filtrat  $\frac{1}{2}$  g Natriumacetat und verdampft unter vermindertem Druck zur Trockne. Der krystallinische Rückstand wird mit Wasser verrieben, abgesaugt und zunächst aus 30, dann aus 35 ccm heißem Wasser umgelöst. Bei ganz langsamem Abkühlen der Lösung erhält man 6.8 g farblose Krystalle (Ausbeute 58.9% d. Th.) vom Schmp. 139°, die in heißem Wasser löslich, in kaltem wenig löslich sind; leicht löslich in Alkohol und Chloroform.

0.2504 g Sbst.: 7.68 ccm  $n_{10}^{\text{HCl}}$  (Kjeldahl).

$\text{C}_{13}\text{H}_{17}\text{O}_8\text{N}$  (331.15). Ber. N 4.23. Gef. N 4.30.

$[\alpha]_{\text{D}}^{17} = +0.91 \times 10/0.1546 = +58.86^{\circ}$  (in Chloroform).

Tetraacetyl- $\mu$ -hydroxy-glucoxazolin.

5 g Quecksilberverbindung werden in einem Gemisch aus 50 ccm Alkohol + 5 ccm 10-proz. Salzsäure gelöst und mit Schwefelwasserstoff entquecksilbert; aus dem Filtrat wird der Schwefelwasserstoff unter vermindertem Druck, dann die Salzsäure mit Silbercarbonat entfernt. Der Rückstand wird mit 3 g wasser-freiem Natriumacetat und 8 ccm Essigsäureanhydrid 1 Stde. auf dem Wasserbade erwärmt, dann in 30 ccm Wasser gegossen. Die ausgeschiedenen Krystalle werden abgesaugt und aus 15 ccm heißem Alkohol umgelöst. Erhalten 1.7 g farblose Nadeln (39.2% d. Th.) vom Schmp. 95°. Leicht löslich in heißem Alkohol und Chloroform, wenig in kaltem Alkohol, so gut wie unlöslich in Wasser.

0.2024 g Sbst.: 5.81 ccm  $n_{10}^{\text{HCl}}$  (Kjeldahl). — 0.2250 g Sbst.: 12.45 ccm  $n_{15}^{\text{NaOH}}$  (Acetyl).

$\text{C}_{15}\text{H}_{19}\text{O}_{10}\text{N}$  (373.16). Ber. N 3.75, Acetyl 46.12.

Gef. „ 4.02, „ 47.60.

$[\alpha]_{\text{D}}^{17} = +1.56^{\circ} \times 10/0.1488 = +104.8^{\circ}$  in Chloroform.

Dieselbe Verbindung wird aus  $\mu$ -Hydroxy-glucoxazolin (erhalten durch Oxydation des  $\mu$ -Thiol-glucoxazolins mit Wasserstoffsperoxyd) bei der Acetylierung mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat gewonnen.

Obige Arbeit wurde mit materieller Unterstützung der „Rockefeller Foundation“ durchgeführt, wofür wir bestens danken.