

18-Äthyl-pentatriacontan aus dem tertiären Carbinol durch Reduktion mit Jodwasserstoffsäure und rotem Phosphor. Destillation bei 0.5 mm Druck und 260—265°. Wird bei Zimmer-Temperatur gerade fest. Schnp. 20—21°; nach längerem Stehen im festen Zustand: 27—28°; bei sofortiger Wiederholung: 20—21°.

$C_{37}H_{76}$ . Ber. C 85.3, H 14.7. Gef. C 85.4, H 14.5.

18-Phenyl-pentatriacontanol-(18) aus Stearon durch Grignardierung mit einem großen Überschuß an Phenyl-magnesiumbromid. Destillation im Hochvakuum. Umkrystallisation aus Äthanol. Schmp. 50—51°.

$C_{41}H_{76}O$ . Ber. C 84.1, H 13.1. Gef. C 84.7, H 13.2.

18-Phenyl-pentatriacontan aus dem tertiären Carbinol durch Reduktion mit Jodwasserstoffsäure und rotem Phosphor. Umkrystallisation aus Aceton. Schmp. 61—62°.

$C_{41}H_{76}$ . Ber. C 86.5, H 13.5. Gef. C 86.6, H 13.6.

Der Dicetyl-malonsäure-dimethylester wurde nach der Malonester-Synthese aus Malonsäure-dimethylester mit Natrium und Cetyl-bromid gewonnen, letzteres aus einem besonders gereinigten Cetylalkohol hergestellt. Umkrystallisation aus Methylalkohol. Schmp. 30—34°.

$C_{37}H_{72}O_4$ . Ber. C 76.5, H 12.5. Gef. C 76.5, H 12.6.

Der Dicetyl-malonsäure-diäthylester<sup>16)</sup> wurde in entsprechender Weise gewonnen. Schmp. 39—42°.

$C_{39}H_{76}O_4$ . Ber. C 76.9, H 12.6. Gef. C 77.4, H 12.6.

Der Dicetyl-essigsäure-methylester wurde aus der Dicetyl-malonsäure durch  $CO_2$ -Abspaltung und Veresterung mit Methylalkohol hergestellt. Destillation im Hochvakuum. Umkrystallisation aus Aceton. Schmp. 47—49°.

$C_{35}H_{70}O_2$ . Ber. C 80.4, H 13.5. Gef. C 80.5, H 13.6.

### 73. Burckhardt Helferich und Ernst Schmitz-Hillebrecht: Eine neue Methode zur Synthese von Glykosiden der Phenole<sup>1)</sup>.

[Aus d. Chem. Laborat. d. Universität Leipzig.  
(Eingegangen am 26. Januar 1933.)]

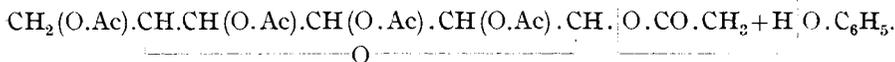
In den Acetaten der reduzierenden Zucker ist das am reduzierenden Kohlenstoffatom haftende Acetyl besonders reaktionsfähig. Dies ist z. B. erkennbar bei der in verschiedener Form ausführbaren Einwirkung der Halogenwasserstoffsäuren, die zur Entstehung der Aceto-halogenzucker führt, den bisher wichtigsten Ausgangsmaterialien für die Darstellung von Glykosiden überhaupt, auch von solchen der Phenole<sup>2)</sup>.

<sup>16)</sup> M. Guthzeit, A. **206**, 362 [1881].

<sup>1)</sup> Dissertat. E. Schmitz-Hillebrecht, Leipzig 1933.

<sup>2)</sup> Michael, B. **12**, 2260 [1879]; Amer. chem. Journ. **1**, 367 [1879], **5**, 171 [1883]. — Königs u. Knorr, B. **34**, 964 [1901]. — E. Fischer u. Armstrong, B. **34**, 2885 [1901], **49**, 2813 [1916]. — Helferich u. Mitarbeiter, A. **447**, 27 [1926]. — Hickinbottom, Journ. chem. Soc. London **1928**, 3140. — Robertson, Journ. chem. Soc. London **1930**, 2729 u. vorhergehende Veröffentlichungen. — Zemplén, B. **63**, 368 [1930].

Seit einiger Zeit haben wir ein neues Verfahren zur Darstellung der Glykoside von Phenolen gefunden, das den Umweg über die Acetohalogenzucker vermeidet. Die Acetate der reduzierenden Zucker setzen sich mit Phenolen, bei mäßig höherer Temperatur ziemlich rasch, unter der Einwirkung saurer Katalysatoren zu Phenol-glykosiden und Essigsäure um:



Die Reaktion ist von sehr allgemeiner Anwendbarkeit. In dieser Arbeit sind Beispiele für eine Pentose, für Hexosen, Aldosen, eine Ketose und für Oligosaccharide einerseits, für Phenol, substituierte Phenole und Naphthole andererseits mitgeteilt. Über diese Beispiele hinaus sind aber im Leipziger Laboratorium nach der neuen Methode noch weitere Phenol-glykoside, meist als Substrate für Ferment-Spaltungen, gewonnen worden<sup>3)</sup>.

Sterisch verläuft die Reaktion am reduzierenden Kohlenstoffatom nicht einheitlich. Es entstehen wohl stets nebeneinander  $\alpha$ - und  $\beta$ -Formen, die dann in geeigneter Weise getrennt werden müssen. Häufig überwiegt die eine Form aber so stark, daß diese Trennung keine Schwierigkeiten macht. Deutlich beeinflußt die Natur des Zuckers und des Phenols die sterische Richtung. Bei *o*-substituierten Phenolen scheint die Neigung zur Bildung von 1,2-*cis*-Verbindungen (wie z. B.  $\alpha$ -Glucosiden) besonders gering. Wenig Einfluß, häufig gar keinen, scheint die Wahl zwischen  $\alpha$ - und  $\beta$ -Acetaten als Ausgangsmaterial zu haben. Daher sind in dieser Arbeit stets die am leichtesten zugänglichen Acetate gewählt. Ob auch *h*-Acetate die Reaktion geben, soll noch untersucht werden. Besonders wichtig und erfreulich ist es, daß durch die Bedingungen der Kondensation, vielleicht durch die Menge des Phenols, jedenfalls durch die Art und Menge des Katalysators, die Reaktion vorwiegend in der einen oder anderen Richtung sterisch beeinflußt werden kann. Das ist ein Hinweis dafür, daß bei der Reaktion die Bildung von Komplexverbindungen eine entscheidende Rolle spielt. So läßt sich aus Pentacetyl-*d*-glucose ( $\alpha$ - oder  $\beta$ -) bei Verwendung von Chlorzink vorwiegend das Acetat des Phenol- $\alpha$ -*d*-glucosids, bei Verwendung von *p*-Toluol-sulfonsäure das Phenol- $\beta$ -*d*-glucosid-acetat ohne Schwierigkeiten isolieren (Beispiel 1 und 2).

Es sind eine ganze Reihe von Katalysatoren ausprobiert. Alle erfolgreichen sind Säuren, saure Salze oder Salze, die zu Komplexbildung neigen und mit hydroxyl-haltigen Substanzen saure Komplexe<sup>4)</sup> liefern. Am bequemsten haben sich bisher meist die in den Beispielen der vorliegenden Arbeit verwandten, wasser-freies Chlorzink und *p*-Toluol-sulfonsäure, erwiesen.

Die Kondensation kann in der Schmelze oder im geeigneten Lösungsmittel ausgeführt werden. Die besten Bedingungen, besonders auch der Temperatur und Zeit-Dauer, sind je nach dem Ausgangsmaterial verschieden. Auch die Vorschriften dieser Arbeit sind in einzelnen Fällen sicher noch

<sup>3)</sup> Helferich u. Mitarbeiter, Ztschr. physiol. Chem. **209**, 269 [1932] u. vorhergehende Veröffentlichungen. — R. Weidenhagen, Ztschr. Ver. Deutsch. Zucker-Industrie **82**, 912 [1932].

<sup>4)</sup> Meerwein, A. **455**, 227 [1927], **484**, 1 [1930]; s. Literatur-Angabe in der Fußnote.

verbesserungsfähig. Die Ausbeute ist bei den verschiedenen Glykosiden verschieden, im allgemeinen zwischen ca. 20 und 80% d. Th.

Das Verfahren macht eine große Zahl von Phenol-glykosiden einfacher, rascher und billiger als nach den bisherigen Methoden zugänglich<sup>5)</sup>. Dies gilt besonders für die  $\alpha$ -Derivate, die meist nur mühselig, z. T. überhaupt nicht herstellbar waren.

Bisher ist aus dem nicht in Glykosid übergegangenen Anteil des Zuckers nichts Einheitsliches isoliert worden. Unter den Bedingungen der Bildung von Phenol- $\beta$ -*D*-glucosid (s. Beispiel Nr. 2) wird, das ist durch besonderen Versuch festgestellt, gerade 1 Mol. Essigsäure abgespalten<sup>1)</sup>. Ein Teil des Zuckers wird dabei leicht wasser-löslich, reduziert Fehlingsche Lösung und läßt sich z. T. wieder zu Pentacetat acetylieren.

Der Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft sind wir für Unterstützung dieser Arbeit zu ergebenstem Dank verpflichtet.

### Beschreibung der Versuche.

1. Tetracetyl-phenol- $\alpha$ -*D*-glucosid (Ausgearbeitet von E. Günther<sup>6)</sup>).

50 g  $\beta$ -Pentacetyl-*D*-glucose (1 Mol) werden mit 46 g Phenol (4 Mole) und 12.5 g Chlorzink in einem Bad von 125—130° unter dauerndem, kräftigem Rühren 45 Min. erhitzt. Die dunkle, nach Essigsäure riechende Schmelze wird nach dem Erkalten mit etwa 300 ccm Benzol aufgenommen, die Lösung mit Wasser, dann mehrfach mit Natronlauge und wieder mit Wasser gewaschen, mit Chlorcalcium getrocknet und nach dem Klären mit Kohle zur Trockne verdampft. Der meist schon krystalline Rückstand wird durch 2-maliges Umkrystallisieren aus 40 ccm absol. Alkohol rein erhalten. Ausbeute 13.3 g, d. i. 25% d. Th. Schmp.<sup>6)</sup> 114—115°, korr.; Drehung<sup>6)</sup> in Chloroform:  $[\alpha]_D^{20} = +168^\circ$ .

Die Verseifung der Acetylgruppen nach irgend einer der bekannten Methoden führt zum Phenol- $\alpha$ -*D*-glucosid<sup>6)</sup>.

2. Tetracetyl-phenol- $\beta$ -*D*-glucosid (Ausgearbeitet von F. Strauss<sup>6)</sup>).

292 g Phenol (4 Mole) werden mit 3.9 g *p*-Toluol-sulfonsäure auf dem Wasserbade zusammengeschmolzen und nach Zugabe von 300 g (1 Mol)  $\beta$ -Pentacetyl-*D*-glucose 1 $\frac{1}{2}$  Stdn. unter kräftigem mechanischen Rühren auf dem siedenden Wasserbade erhitzt. Die Aufarbeitung erfolgt wie bei 1. (etwa 400 ccm Benzol). Das Rohprodukt wird aus ca. 1 l denat. Alkohol umkrystallisiert. Ausbeute 139 g, d. i. 42% d. Th. Schmp. 124—125°; Drehung in Benzol  $[\alpha]_D^{21} = -30.4^\circ$ , in Chloroform  $[\alpha]_D^{21} = -22.0^\circ$ .

Das durch Verseifung daraus gewonnene Phenol- $\beta$ -*D*-glucosid schmilzt bei 144—145° und hat in Wasser die Drehung  $[\alpha]_D^{18} = -71^\circ$ .

3. Tetracetyl-( $\alpha$ -naphthol)- $\beta$ -*D*-glucosid<sup>7)</sup>.

8.7 g  $\alpha$ -Naphthol (2 Mole) werden mit 11.7 g  $\beta$ -Pentacetyl-*D*-glucose (1 Mol) und 0.15 g *p*-Toluol-sulfonsäure 30 Min. auf ca. 125° erhitzt. Aufarbeitung wie bei 1. (Es genügt das mehrfache Waschen mit

<sup>5)</sup> Das Verfahren ist am 16. Oktober 1931 zum Patent angemeldet worden.

<sup>6)</sup> E. Fischer u. v. Mechel, B. **49**, 2813 [1916]. — N. M. Carter, B. **63**, 586 [1930].

<sup>7)</sup> Drouin, Bull. Soc. chim. France [3] **13**, 5 [1895].

Wasser.) Der Rückstand ergibt beim Lösen in etwa 35 ccm heißem Alkohol, Klären mit Kaolin und Abkühlen 3.5 g (ca. 24 % d. Th.) des Acetats. Schmp. der reinen Substanz 178—179°, korr.

$$[\alpha]_D^{20} = -2.73^0 \times 6.4104 / 0.1658 \times 1.471 \times 1 = -72^0 \text{ (in Chloroform).}$$

4.020 mg Stbst.: 8.990 mg CO<sub>2</sub>, 2.070 mg H<sub>2</sub>O.

C<sub>24</sub>H<sub>26</sub>O<sub>10</sub> (474.2). Ber. C 60.73, H 5.53. Gef. C 60.99, H 5.76.

#### 4. Tetracetyl-(β-naphthol)-β-d-glucosid<sup>8)</sup>.

3.9 g β-Pentacetyl-d-glucose, 3.0 g β-Naphthol, 0.05 g *p*-Toluol-sulfonsäure, 15 Min. bei ca. 125°. Aufarbeitung wie bei 3. Ausbeute 1.2 g (25 % d. Th.). Schmp. der reinen Substanz 135—136°, korr.

$$[\alpha]_D^{21} = 0.90^0 \times 4.7443 / 0.1525 \times 1.469 \times 1 = -19^0 \text{ (in Chloroform).}$$

#### 5. Tetracetyl-methyl-arbutin<sup>9)</sup>.

11.7 g β-Pentacetyl-glucose (1 Mol), 7.5 g Hydrochinon-monomethyläther (2 Mole), 0.15 g *p*-Toluol-sulfonsäure, 30 Min. auf ca. 125°. Aufarbeitung wie bei 3. Ausbeute 2.2 g (16 % d. Th.); Schmp. der reinen Verbindung 103—104°, korr.

$$[\alpha]_D^{21} = -1.02^0 \times 4.5620 / 0.1971 \times 1.467 \times 1 = -16^0 \text{ (in Chloroform).}$$

3.228 mg Stbst.: 6.572 mg CO<sub>2</sub>, 1.670 mg H<sub>2</sub>O.

C<sub>21</sub>H<sub>26</sub>O<sub>11</sub> (454.21). Ber. C 55.48, H 5.77. Gef. C 55.53, H 5.79.

Die Verseifung<sup>10)</sup> führt zum freien Methyl-arbutin: Schmp. der aus absol. Alkohol umkrystallisierten Substanz 175—177°, korr.; Drehung in Wasser  $[\alpha]_D^{19} = -61^0$ .

#### 6. Tetracetyl-guajacol-β-d-glucosid<sup>11)</sup>.

7.8 g β-Pentacetyl-d-glucose (1 Mol), 5 g Guajacol (2 Mole), 0.1 g *p*-Toluol-sulfonsäure, 75 Min. auf 125—130°. Aufarbeitung wie bei 3. Der sirupöse Rückstand wird in 30 ccm Alkohol gelöst, durch vorsichtigen Wasser-Zusatz bis zur beginnenden Trübung krystallin erhalten und durch Umkrystallisieren aus wenig absol. Alkohol völlig gereinigt. Ausbeute 2.5 g (ca. 25 % d. Th.). Schmp. 155—156°.

$$[\alpha]_D^{21} = -1.55^0 \times 4.8858 / 0.1787 \times 1.469 \times 1 = -29^0 \text{ (in Chloroform).}$$

4.262 mg Stbst.: 8.690 mg CO<sub>2</sub>, 2.220 mg H<sub>2</sub>O.

C<sub>21</sub>H<sub>26</sub>O<sub>11</sub> (454.21). Ber. C 55.48, H 5.77. Gef. C 55.61, H 5.83.

#### 7. Tetracetyl-phenol-α-d-galaktosid (Ausgearbeitet von O. Peters)<sup>12)</sup>.

Eine bei etwa 100° hergestellte Mischung von 11.2 g Phenol (3 Mole) mit 0.8 g wasser-freiem Chlorzink wird mit 15.6 g β-Pentacetyl-d-glucose versetzt und 60 Min. auf 125—130° unter dauerndem Rühren erhitzt. Aufarbeitung wie bei 1. Durch mehrmaliges Umkrystallisieren aus gewöhnl. Alkohol erhält man die reine Substanz.

<sup>8)</sup> E. Fischer u. Armstrong, B. **34**, 2900 [1901]. — Robertson, Journ. chem. Soc. London **1930**, 2729. <sup>9)</sup> Mannich, Arch. Pharmaz. **250**, 547 [1912].

<sup>10)</sup> Zemplén u. Pascu, B. **62**, 1613 [1929].

<sup>11)</sup> Michael, Amer. chem. Journ. **6**, 336 [1894/95].

<sup>12)</sup> Helferich u. Mitarbeiter, A. **447**, 27 [1926].

8. Tetracetyl-phenol- $\beta$ -*d*-galaktosid (Ausgearbeitet von O. Peters)<sup>13</sup>).

In eine auf dem Wasserbade hergestellte Schmelze von 14.8 g Phenol (4 Mole) und 0.2 g *p*-Toluol-sulfonsäure werden 15.6 g  $\beta$ -Pentacetylglucose eingetragen und 30 Min. auf 120–125° unter dauerndem Rühren erhitzt. Aufarbeitung nach 1. Der krystalline Rückstand wird durch mehrfaches Umkrystallisieren aus Tetrachlorkohlenstoff gereinigt. Ausbeute 4.5 g, d. i. 26% d. Th. Schmp. 123–124°, korr.

Drehung in Chloroform  $[\alpha]_D^{20} = -0.7^\circ$ , in Benzol  $[\alpha]_D^{15} = -26.4^\circ$ .

9. Tetracetyl-*o*-kresol- $\beta$ -*d*-galaktosid<sup>14</sup>).

7.8 g  $\beta$ -Pentacetyl-*d*-galaktose, 8.8 g *o*-Kresol, 0.10 g *p*-Toluol-sulfonsäure, 45 Min. auf 125°. Aufarbeitung wie 1. Reinigung des aus Alkohol krystallisierten Rohproduktes (3 g = 34% d. Th.) durch Lösen in wenig Äther, Klären mit Kohle und vorsichtiges Fällen mit Petroläther. Schmp. 113–114°, korr.

4.341 mg Sbst.: 9.171 mg CO<sub>2</sub>, 2.284 mg H<sub>2</sub>O.

C<sub>21</sub>H<sub>28</sub>O<sub>10</sub> (438.21). Ber. C 57.51, H 5.98. Gef. C 57.62, H 5.89.

$[\alpha]_D^{15} = -0.23^\circ \times 4.7795/0.1780 \times 1.471 \times 1 = -4^\circ$  (in Chloroform).

10. Triacetyl-phenol- $\beta$ -*d*-xylosid<sup>15</sup>).

1.0 g  $\beta$ -Tetracetyl-*d*-xylose (1 Mol), 1.2 g Phenol (4 Mole), 0.02 g *p*-Toluol-sulfonsäure werden in 10 ccm absol. Toluol 30 Min. rückfließend gekocht und dann die Lösung wie bei 3. gewaschen und aufgearbeitet. Ausbeute 0.45 g, d. i. 40% d. Th. Durch mehrfaches, abwechselndes Umkrystallisieren aus Methanol und Äthanol erhält man die Substanz rein. Schmp. 147.5–148.5°, korr.

3.345 mg Sbst.: 7.094 mg CO<sub>2</sub>, 1.734 mg H<sub>2</sub>O.

C<sub>17</sub>H<sub>20</sub>O<sub>8</sub> (352.16). Ber. C 57.93, H 5.72. Gef. C 57.84, H 5.80.

$[\alpha]_D^{15} = -1.32^\circ \times 2.6370/0.0477 \times 1.472 \times 1 = -50^\circ$  (in Chloroform).

11. Tetracetyl-phenol- $\beta$ -*d*-fructosid.

Eine Mischung von 2.4 g Phenol (4 Mole) mit 0.015 g *p*-Toluol-sulfonsäure wird auf dem siedenden Wasserbade rasch mit 2.5 g  $\beta$ -Pentacetyl-*d*-fructose vermischt und 12 Min. erhitzt. Die Schmelze liefert nach Aufarbeitung wie 1. und Umkrystallisieren des Rückstandes aus wenig absol. Alkohol 2.1 g (ca. 80% d. Th.), die aus Äther mit Petroläther umkrystallisiert werden. Schmp. 128–130.5°.

3.102 mg Sbst.: 6.416 mg CO<sub>2</sub>, 1.565 mg H<sub>2</sub>O.

C<sub>20</sub>H<sub>24</sub>O<sub>10</sub> (424.19). Ber. C 56.58, H 5.70. Gef. C 56.41, H 5.65.

$[\alpha]_D^{20} = -8.19^\circ \times 5.4613/0.2087 \times 1.469 \times 1 = -146^\circ$  (in Chloroform).

Acetyl-Bestimmung: 0.4242 g Sbst., gelöst in 5 ccm Methanol, gemischt mit 40.0 ccm *n*/<sub>5</sub>-Natronlauge, nach 48 Stdn. die dann klare Lösung zurücktitriert (Phenolphthalein) mit *n*/<sub>5</sub>-Schwefelsäure: 20.0 ccm.

Acetyl ber. 40.6%, gef. 40.6%.

<sup>13</sup>) E. Fischer u. Armstrong, B. **35**, 839 [1902].

<sup>14</sup>) Helperich u. Gootz, B. **65**, 407 [1932].

<sup>15</sup>) H. Appel, Dissertat. Leipzig 1932.

Das freie Phenol- $\beta$ -*d*-fructosid wird ohne Schwierigkeit durch Verseifung in kochendem Methanol (25 ccm) mit wenig  $n/_{10}$ -Natrium-methylat-Lösung (2–3 ccm)<sup>10)</sup>, erhalten und aus Methanol oder Äthanol umkrystallisiert. Schmp. 172.5–173.5<sup>0</sup>, korr.

3.023 mg Sbst.: 6.230 mg CO<sub>2</sub>, 1.722 mg H<sub>2</sub>O.

C<sub>12</sub>H<sub>16</sub>O<sub>6</sub> (256.13). Ber. C 56.22, H 6.30. Gef. C 56.20, H 6.37.

$[\alpha]_D^{20} = 6.31^0 \times 2.4270/0.0722 \times 1.012 \times 1 = -210^0$  (in Wasser).

Das Fructosid löst sich langsam, aber sehr reichlich in Wasser, leicht in Methanol und Äthanol, schwer in Aceton, nicht in Äther. Es reduziert, zum Unterschied von den meisten Glykosiden, Fehlingsche Lösung in der Siedehitze ziemlich stark. Ob die Konstitution wirklich dem Namen entspricht, muß also noch näher geprüft werden.

## 12. Heptacetyl-phenol- $\alpha$ -cellobiosid (Ausgearbeitet von S. Petersen)<sup>16)</sup>.

Eine auf dem Wasserbade hergestellte Schmelze von 6.8 g  $\alpha$ -Oktacetyl-cellobiose (1 Mol) und 5.7 g Phenol (6 Mole) wird unter häufigem Umschwenken mit 1.0 g wasser-freiem Chlorzink 3–3 $\frac{1}{2}$  Stdn. auf dem Wasserbade erhitzt. Die Schmelze wird, noch warm, in 30 ccm Methanol gelöst. Beim Abkühlen krystallisieren 3.6 g (ca. 50 % d. Th.) des Heptacetyl-cellobiosids in seidglänzenden Nadeln aus. Durch mehrfaches Umkrystallisieren (Kohle) aus Methanol und Äthanol erhält man die Substanz rein. Schmp. 228<sup>0</sup>, korr.

3.015 mg Sbst.: 5.990 mg CO<sub>2</sub>, 1.558 mg H<sub>2</sub>O.

C<sub>32</sub>H<sub>40</sub>O<sub>18</sub> (712.3). Ber. C 53.91, H 5.66. Gef. C 54.18, H 5.78.

$[\alpha]_D^{20} = +3.47^0 \times 5.2233/0.1485 \times 1.472 \times 1 = +83^0$  (in Chloroform).

## 13. Heptacetyl-phenol- $\beta$ -gentiobiosid.

6.8 g  $\beta$ -Oktacetyl-gentiobiose (1 Mol), 7.2 g Phenol (ca. 8 Mole), 0.1 g *p*-Toluol-sulfonsäure, 25 Min. bei 125<sup>0</sup>. Aufarbeitung wie bei 3. Umkrystallisieren des Rückstandes aus 30 ccm absol. Alkohol. Ausbeute 2.2 g (ca. 30 % d. Th.). Schmp. der mehrfach umkrystallisierten Substanz 194–195<sup>0</sup> nach Sintern von etwa 186<sup>0</sup> an.

4.858 mg Sbst.: 9.560 mg CO<sub>2</sub>, 2.530 mg H<sub>2</sub>O.

C<sub>32</sub>H<sub>40</sub>O<sub>18</sub> (712.3). Ber. C 53.91, H 5.66. Gef. C 53.67, H 5.83.

$[\alpha]_D^{20} = -1.30^0 \times 4.0738/0.1245 \times 1.472 \times 1 = -29^0$  (in Chloroform).

Das durch Verseifung<sup>10)</sup> erhaltene freie Gentiobiosid schmilzt nach mehrmaligem Umkrystallisieren bei 190–193<sup>0</sup> (nach Sintern von ca. 185<sup>0</sup> an). Die Substanz ist leicht löslich in Wasser, etwas schwerer in Methanol und Äthanol, eisessig und Pyridin, kaum in Essigester und Aceton.

3.980 mg Sbst.: 7.529 mg CO<sub>2</sub>, 2.244 mg H<sub>2</sub>O.

C<sub>18</sub>H<sub>26</sub>O<sub>11</sub> (418.21). Ber. C 51.65, H 6.27. Gef. C 51.59, H 6.31.

$[\alpha]_D^{20} = -2.50^0 \times 2.6655/0.0976 \times 1.013 \times 1 = -67^0$  (in Wasser).

<sup>16)</sup> Zemplén u. Nagy, B. 63, 368 [1930].