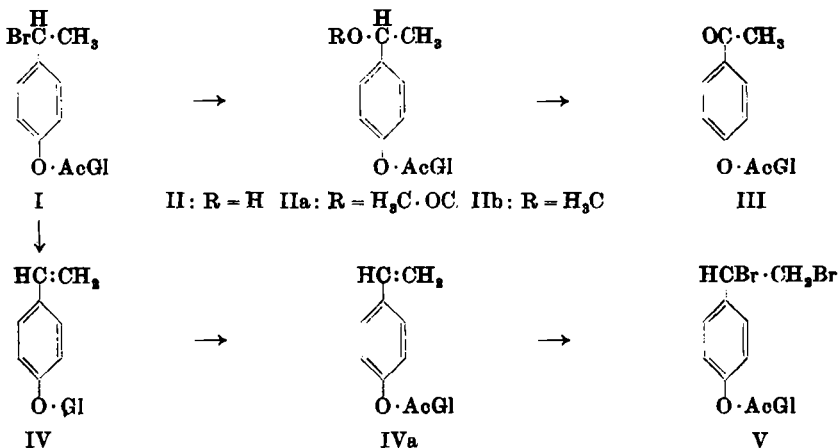


**31. Burekhardt Helferich und Hans-Jürgen Höfmann: *p*-Oxy-styrol-β-d-glucosid\*)**

[Aus dem Chemischen Institut der Universität Bonn]  
(Eingegangen am 30. November 1951)

Es wird die Synthese des monomeren *p*-Oxy-styrol-β-d-glucosids, seines Tetraacetats und deren Polymerisation beschrieben.

Da nach den Angaben der Literatur, aus leicht verständlichen Gründen, das *p*-Oxy-styrol eine sehr unbeständige Substanz sein muß, wurde die Synthese seines β-d-Glucoisids, ausgehend von dem schon früher hergestellten Tetraacetyl-β-d-glucosid des *p*-Äthyl-phenols<sup>1)</sup> durchgeführt. Dieses Glucoisid läßt sich mit Brom zu einem *p*-[1-Brom-äthyl]-phenol-β-d-tetraacetyl-glucoisid (I) bromieren. Zur Sicherstellung der Struktur wurde das Brom gegen OH ausgetauscht (II), ebenso gegen O·CO·CH<sub>3</sub> und gegen OCH<sub>3</sub>. Da die so entstehenden Tetraacetyl-β-d-glucoiside noch nicht bekannt waren, wurde zur Sicherung der Konstitution die Oxyverbindung II zu dem schon bekannten Tetraacetyl-β-d-glucosid des *p*-Oxyacetophenons<sup>2)</sup> oxydiert (III).



AcGl = Tetraacetyl-β-d-glucosyl-; Gl = β-d-Glucosyl-

Das Tetraacetyl-β-d-glucosid des *p*-[1-Brom-äthyl]-phenols (I) läßt sich mit Essigsäure und Natriumacetat einigermaßen glatt in das Tetraacetyl-β-d-glucosid des *p*-Oxy-styrols überführen. Da die Reinigung von nebenher entstehenden Substanzen schwierig und verlustreich war, wurde durch Entacetylieren des Rohproduktes das freie *p*-Oxy-styrol-β-d-glucosid (IV) gewonnen. Dieses ließ sich weitgehend reinigen. Aus ihm konnte dann durch Acetylieren das Tetraacetyl-glucoisid (IVa) ebenfalls so gut wie rein gewonnen werden. In dieser Verbindung läßt sich die Doppelbindung durch Addition von Brom zu einem kristallisierten Dibromid (V) nachweisen.

\*) Einzelheiten s. Dissertat. H. J. Höfmann, Bonn 1951.

<sup>1)</sup> B. Helferich u. Mitarbb., A. 518, 220 [1935]; B. Helferich u. Schmitz-Hillebrecht, B. 66, 380 [1933].    <sup>2)</sup> G. Mauthner, Journ. prakt. Chem. [2] 88, 764 [1913].

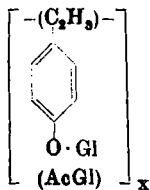
Das aus Helicin mit  $\text{CH}_3\text{MgJ}$  hergestellte Tetraacetyl- $\beta$ -*d*-glucosid des *o*-[1-Oxy-äthyl]-phenols (analog II;  $\text{O} \cdot \text{AcGl}$  in *o*-Stellung) kann vielleicht zu einer analogen Reaktionsfolge verwandt werden.

Sowohl das freie Styrolglucosid wie auch sein Tetraacetyl-Derivat lassen sich polymerisieren, wenn auch lange nicht so rasch und vollständig wie das Styrol selbst. Durch Erwärmen auf oder über seinen Schmelzpunkt konnte diese Polymerisation nicht erreicht werden. Die Polymerisation gelang aber sowohl durch Bestrahlen (in Dioxan) mit einer Quecksilber-Lampe, am raschesten unter Zusatz von Benzophenon<sup>3)</sup>, wie auch durch Erhitzen mit Dibenzoylperoxyd in Dioxan.

Der Gang der Polymerisation konnte durch Messung der Abnahme der Doppelbindungen quantitativ verfolgt werden. Die durch Bestrahlung begonnene Polymerisation geht bei Unterbrechung der Bestrahlung nicht von selbst weiter\*).

Die Polymerisate haben weitgehend oder ganz die gleiche prozentische Zusammensetzung wie die Monomeren. Sie unterscheiden sich zunächst von diesen durch ihre Drehung (es entstehen neue asymmetrische C-Atome) und besonders durch ihre erheblich geringere Löslichkeit. Die Polymerisate des Tetraacetylglucosids sind noch in den meisten organischen Lösungsmitteln mehr oder weniger löslich. Die polymeren Styrolglucoside sind höchstens noch etwas löslich in Wasser, in den anderen gebräuchlichen Lösungsmitteln aber unlöslich. Bei Polymerisation des freien Styrolglucosids durch Bestrahlung in Dioxan unter Zusatz von Benzophenon wurde ein auch in Wasser unlösliches Produkt erhalten.

Durch Spaltung mit Salzsäure erwiesen sich alle Polymerisate als Glucoside. Die quantitative Verfolgung der Abspaltung von *d*-Glucose beim Erhitzen mit Salzsäure wurde bei dem noch wasserlöslichen polymeren Styrolglucosid in 30 Stdn. bei 80° bis zu 81% Spaltung verfolgt. Im wesentlichen wird also die Polymerisation wie beim Styrol selbst, ohne Änderung des Zuckers oder der Glucosidbindung erfolgt sein und die Polymerisate der nebenstehenden Formel entsprechen.



Jedenfalls zeigen die Polymerisate keine Reaktion auf Doppelbindung mehr. Der Polymerisationsgrad ist bei den noch löslichen Substanzen schon auf Grund der zwar gestiegenen, aber nicht sehr hohen Viscosität der Lösungen nicht besonders groß. Welche Reaktionen zum Abbruch der Polymerisation führen, ist nicht festgestellt worden. Da das Polymerisat des nicht acetylierten Glucosids schwer löslich ausfällt, ist damit schon ein Grund für den Abbruch gegeben.

Das monomere, in Wasser lösliche *p*-Oxy-styrol- $\beta$ -*d*-glucosid wird, wie zu erwarten, von Süßmandel-Emulsin gespalten, etwa mit der halben Geschwindigkeit wie das Phenol- $\beta$ -*d*-glucosid. Dagegen konnte bei dem polymeren, aber immerhin noch wasserlöslichen *p*-Oxy-styrol- $\beta$ -*d*-glucosid keine Spaltung durch Süßmandel-Emulsin mehr nachgewiesen werden. Vielleicht ist die Er-

<sup>3)</sup> R. Pummerer u. K. Kehlen, B. 66, 1107 [1933].

höhung des Molekulargewichts allein der dafür hinreichende Grund. Wie die Anwesenheit des wasserlöslichen, aber nicht mehr fermentativ spaltbaren polymeren Glucosids auf die  $\beta$ -*d*-Glucosidase des Süßmandel-Emulsins und auf andere Fermente einwirkt, soll weiter untersucht werden.

### Beschreibung der Versuche

*p*-[1-Brom-äthyl]-phenol-tetraacetyl- $\beta$ -*d*-glucosid (I): 2.3 g (5 mMol) *p*-Äthyl-phenol-tetraacetyl- $\beta$ -*d*-glucosid<sup>1)</sup> in 30 ccm absol. Chloroform werden nach Zusatz von 2.1 g (25 mMol) Natriumhydrogencarbonat unter Rühren und Bestrahlen mit einer Quecksilber-Dampf-Lampe im Lauf von etwa 15 Min. mit einer Lösung von 0.8 g Brom (5 mMol) tropfenweise versetzt. Durch Kühlen wird die Temperatur der Lösung unter 25° gehalten. Nach etwa 30 Min. wird die dann fast farblose Lösung von dem Salzgemisch abgesaugt und i. Vak. zur Trockne verdampft. Der leicht gelbe kristalline Niederschlag wird durch Aufnehmen in 10–15 ccm Chloroform und Versetzen mit dem gleichen Vol. Ligroin umkristallisiert; Ausb. 2.1 g (78% d.Th.). Die farblose Substanz schmilzt beim raschen Erhitzen unter völliger Zersetzung bei 175–180°. Sie reduziert Fehlingsche Lösung nach der Hydrolyse mit Säuren.

$C_{22}H_{27}O_{10}Br$  (531.4) Ber. C 49.72 H 5.1 Br 15.04 Gef. C 49.50 H 5.4 Br 15.15  
[ $\alpha$ ]<sub>D</sub><sup>20</sup>:  $-0.98^{\circ} \times 3.591/0.154 \times 1 \times 1.448 = -15.8^{\circ}$  (Chloroform). Die Verbindung zeigt die Löslichkeiten der Acetyl-Zucker.

*p*-[1-Oxy-äthyl]-phenol-tetraacetyl- $\beta$ -*d*-glucosid (II): In eine siedende Lösung von 3.2 g (6 mMol) des bromierten Glucosids I in 100 ccm Aceton und 5 ccm Wasser werden unter Rückfluß und unter Rühren 6 g Silbercarbonat (frisch gefällt) anteilweise im Lauf von etwa einer Stunde zugegeben. Nach einer weiteren Stunde Kochen wird nach Zusatz von Kohle die Lösung, die bromfrei sein muß, durch ein mit Kohle gedichtetes Filter abgesaugt und i. Vak. zur Trockne verdampft. Der weiße kristalline Rückstand wird aus Chloroform mit Ligroin oder aus Methanol umkristallisiert. Ausb. 1.8 g, d.i. 64% d.Th.; Schmp. 148–149°. Die Verbindung zeigt die Löslichkeiten der Acetyl-Zucker.

$C_{22}H_{28}O_{11}$  (468.4) Ber. C 56.41 H 6.02 Gef. C 55.69 H 5.95  
[ $\alpha$ ]<sub>D</sub><sup>20</sup>:  $-0.61^{\circ} \times 3.062/0.076 \times 1 \times 1.473 = -16.7^{\circ}$  (Chloroform).

Die Substanz läßt sich leicht und glatt in Pyridin mit Essigsäureanhydrid zur Pentaacetyl-Verbindung (IIa) acetylieren. Schmp. 137–139°; [ $\alpha$ ]<sub>D</sub><sup>20</sup>:  $-36.1^{\circ}$  (Chloroform).

Mit Natriummethylat in Methanol + Chloroform durch etwa 3stdg. Aufbewahren bei  $-18^{\circ}$ , oder durch kurzes Kochen in viel Methanol mit der ber. Menge Silbernitrat wird in dem bromierten Glucosid I das Brom durch Methoxyl ausgetauscht. Das *p*-[1-Methoxy-äthyl]-phenol-tetraacetyl- $\beta$ -*d*-glucosid (IIb) ist eine farblose kristalline Substanz vom Schmp. 167–168° und [ $\alpha$ ]<sub>D</sub><sup>20</sup>:  $-23.9^{\circ}$  (in Chloroform). Auch sie reduziert Fehlingsche Lösung erst nach saurer Hydrolyse.

Mit Natriumbichromat in Eisessig läßt sich das *p*-[1-Oxy-äthyl]-phenol-tetraacetyl- $\beta$ -*d*-glucosid (II) -- durch 1 bis 2stdg. Erhitzen auf dem Wasserbad -- in das Tetraacetylglucosid des *p*-Oxy-acetophenons (III)<sup>2)</sup> überführen, ein Beweis für die Struktur der Oxyverbindung II und des Brom-Derivats I.

*o*-[1-Oxy-äthyl]-phenol-tetraacetyl- $\beta$ -*d*-glucosid (analog II; OAcGl in 2-Stellung): Zu einer Grignardlösung aus 3 g Methyljodid und 0.5 g Magnesium in 15 ccm absol. Äther wird eine Lösung von 2.3 g (5 mMol) Tetraacetyl-helicin<sup>4)</sup> in einem Gemisch von 25 ccm Äther und 30 ccm Benzol unter Schütteln und Eiskühlung zugetropft. Nach etwa 12stdg. Aufbewahren bei Zimmertemperatur wird unbekümmert um die Ausscheidung einer Additionsverbindung die Mischung in 100 ccm Eiswasser, dem 3 ccm konz. Schwefelsäure zugesetzt waren, eingegossen; die Äther-Benzol-Schicht wird abgehoben, mit Natriumsulfat getrocknet, i. Vak. zur Trockne verdampft und der gelbliche

<sup>4)</sup> A. Robertson u. R. B. Waters, Journ. chem. Soc. London 1930, 2729.

sirupöse Rückstand aus 20 ccm Methanol umkristallisiert (Kohle). Das Tetraacetat kristallisiert in weißen Kristallen, die Fehlingsche Lösung erst nach der sauren Hydrolyse reduzieren. Ausb. 0.65 g (27% d.Th.); Schmp. 157.5°.

$C_{22}H_{28}O_{11}$  (468.4) Ber. C 56.41 H 6.02 Gef. C 56.14 H 6.01

$[\alpha]_D^{25}$ :  $-1.64^\circ \times 1.9154 / 0.0956 \times 1 \times 1.446 = -22.7^\circ$  (Chloroform).

*p*-Oxy-styrol- $\beta$ -*d*-glucosid (IV): 375 ccm Eisessig, der durch Destillation mit Essigsäureanhydrid entwässert war, und 234 g wasserfreies Natriumacetat werden im 1 l-Kolben unter Rückfluß zum Sieden erhitzt, bis alles Acetat in Lösung gegangen ist. Die Temperatur der Flüssigkeit ist dann etwa 160°. Dann werden anteilweise 30 g (57 mMol) *p*-[1-Brom-äthyl]-phenol-tetraacetyl- $\beta$ -*d*-glucosid (I) in die siedende Lösung eingetragen und die gelbliche, klare Lösung etwa 8 Stdn. rückgekocht. Die noch heiße Lösung wird in etwa 2 l Eiswasser eingerührt und das dabei sofort kristallin ausfallende Reaktionsprodukt — ein Gemisch von Acetyl-glucosiden — nach einigen Stunden abgesaugt; Rohausb. 20–24 g (80–95% d.Th.). Durch Umkristallisieren aus Methanol mit Kohle wird die Substanz weiter gereinigt; Ausb. 18 g (71% d.Th.). Durch Eindampfen der Mutterlauge zur Trockne werden weitere 3 g (12% d.Th.) gewonnen. Die „En-Titration“ zur quantitativen Bestimmung der entstandenen Doppelbindung, nach Kaufmann<sup>5,\*</sup>), aber in Methanol, um die Mischung homogen zu halten, wurde an Vinylacetat, Styrol und Crotonaldehyd ausgetestet. Sie ergab einen Gehalt von 75–85% an Styrol-Derivat. Da die Reinigung von der gleichzeitig entstandenen Substanzen schwierig und verlustreich war, wurde dieses Rohprodukt entacetyliert: 15 g wurden in 50 ccm Chloroform gelöst, die Lösung auf  $-15^\circ$  abgekühlt und 150 ccm einer titrierten, aus 6.4 g Natrium und 200 ccm absol. Methanol unter Ausschluß von Kohlendioxyd frisch hergestellten Natriummethylat-Lösung zugegeben. Nach etwa 3stdg. Aufbewahren in einer Kältemischung wird die Mischung mit 200 ccm Wasser versetzt, die auf das angewandte Natriummethylat ber. Menge  $n$  H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> zugegeben, die wäbr. Lösung abgezogen und auf etwa ein Viertel ihres Volumens eingedampft. Dabei scheidet sich das Styrolglucosid kristallin ab. Es wird warm abgesaugt und mit wenig Wasser gewaschen. Aus der Mutterlauge läßt sich durch weiteres Einengen noch eine zweite Kristallisation gewinnen. Die vereinigten Kristallisate werden aus wenig heißem Wasser umkristallisiert und bei 70° getrocknet; Ausb. 5.5–6.5 g (58–69% d.Th.). Die „En-Titration“ (s.o.)<sup>5</sup>) ergab einen Gehalt von 92–95% an Oxy-styrol-glucosid (IV). Für die weiter unten beschriebenen Polymerisationsversuche konnte auch dieses ungereinigte Produkt verwendet werden.

Zur Analyse wurde eine Probe 4 mal aus Wasser umkristallisiert. Sie ergab einen „En“-Gehalt von 98%; Schmp. 175–180°, nach vorhergehendem Sintern, unter Verfärbung.

$C_{14}H_{18}O_6$  (282.3) Ber. C 59.55 H 6.43 Gef. C 58.93 H 6.32

$[\alpha]_D^{25}$ :  $-0.73^\circ \times 4.7871 / 0.0437 \times 1 \times 1.001 = -79.9^\circ$  (Wasser).

Das *p*-Oxy-styrol- $\beta$ -*d*-glucosid ist leicht löslich in Pyridin und Tetrahydrofuran, etwas schwerer in Dioxan und Wasser, schwer in Methanol und Eisessig und sehr schwer bis unlöslich in Chloroform, Aceton, Benzol und Ligroin. Es reduziert Fehlingsche Lösung erst nach saurer Hydrolyse.

*p*-Oxy-styrol-tetraacetyl- $\beta$ -*d*-glucosid (IVa): Zur Acetylierung der Oxygruppen wurden 8.4 g des freien, weitgehend gereinigten Glucosids IV in 70 ccm absol. Pyridin gelöst, die Lösung in der Kälte mit 100 ccm Essigsäureanhydrid versetzt und 24 Stdn. bei Zimmertemperatur aufbewahrt. Beim Einrühren in etwa 0.5 l Wasser fällt das Tetraacetat kristallin aus. Nach einigen Stunden wird es abgesaugt, mit Wasser gewaschen, bis kein Geruch nach Essigsäure mehr feststellbar ist, und zweimal aus einem Gemisch von Methanol + Wasser (3 : 1 Vol.) umkristallisiert; Ausb. 10.5 g (78% d.Th.). Die Substanz reduziert Fehlingsche Lösung erst nach saurer Hydrolyse; Schmp. 110°, En-Titration: 96%.

$C_{22}H_{28}O_{10}$  (450.4) Ber. C 58.66 H 5.82 Gef. C 58.68 H 5.86

$[\alpha]_D^{25}$ :  $-1.15^\circ \times 3.549 / 0.1439 \times 1 \times 1.451 = -19.6^\circ$  (Chloroform).

Die Löslichkeitseigenschaften sind die der Acetyl-Zucker.

<sup>5</sup>) K. H. Bauer, Die organ. Analyse, Leipzig 1945, S. 14.

[*p*-1.2-Dibrom-äthyl]-phenol-tetraacetyl-β-*d*-glucosid (V): 8 g (18 mMol) *p*-Oxy-styrol-tetraacetyl-β-*d*-glucosid, ungereinigt, mit etwa 73% En-gehalt, in 30 ccm Chloroform werden unter Eiskühlung mit 2.1 g Brom (13.2 mMol) in 10 ccm Chloroform tropfenweise so langsam versetzt, daß die Lösung vor neuem Zusatz stets farblos war. Die beginnende Kristallisation wird durch Zusatz von 50 ccm Ligroin vervollständigt; die abgesaugten Kristalle werden nochmals aus Chloroform + Ligroin umkristallisiert; Ausb. 4.55 g (d. i. 58% d. Th.). Die Substanz zersetzt sich beim Erhitzen ohne charakteristischen Schmelzpunkt; sie reduziert Fehlingsche Lösung erst nach der sauren Hydrolyse.

$C_{22}H_{20}O_{10}Br_2$  (610.3) Ber. C 43.3 H 4.3 Br 26.2 Gef. C 42.49 H 4.3 Br 28.44  
 $[\alpha]_D^{20}$ :  $-0.28^\circ \times 5.727/0.129 \times 1 \times 1.470 = -8.5^\circ$  (Chloroform).

Der etwas zu hohe Gehalt an Brom und der zu niedrige an Kohlenstoff spricht dafür, daß neben der Addition von Brom in kleinem Umfang auch eine Substitution durch Brom eingetreten ist.

Polymerisation des *p*-Oxy-styrol-β-*d*-glucosids: Eine filtrierte Lösung von 6 g *p*-Oxy-styrol-β-*d*-glucosid (IV) — En-Gehalt 94% — in 250 ccm wasserfreiem Dioxan wird nach Zusatz von 0.1 g (1.7 Gew.-%) Benzophenon<sup>3</sup>) in einem verschlossenen Glaskolben, nach Verdrängen der Luft durch Kohlendioxyd, 10 Tage aus kurzer Entfernung mit einer 500 Watt-Quecksilberlampe bestrahlt. Dabei fällt ein Polymerisat als weiße Masse aus, die sich am Boden des Gefäßes absetzt. Nach Abbrechen des Versuches wird das abgesaugte Produkt dreimal unter siedendem Methanol — je 25 ccm — gut durchgeknetet und extrahiert; die Festigkeit steigt etwas. Nach dem Trocknen bei 100°, dann im Exsiccator bei gewöhnl. Temperatur konnten so 1.6 g (27% d. Th.) isoliert werden.

Die Substanz ist in allen üblichen Lösungsmitteln unlöslich, auch in Wasser. Sie reduziert Fehlingsche Lösung erst nach saurer Hydrolyse. Beim Erhitzen bleibt sie bis etwa 210° äußerlich unverändert. Darüber wird sie allmählich durchsichtig und schmilzt oberhalb 230° zu braunen Tröpfchen zusammen. Zur Analyse wurde über Diphosphor-pentoxyd i. Vak. bei 100° getrocknet.

$(C_{14}H_{18}O_6)_x$  (282.3)<sub>x</sub> Ber. C 59.55 H 6.43 Gef. C 59.42 H 6.59

Bei Durchführung des Versuches ohne Zusatz von Benzophenon beginnt die Abscheidung des Polymerisates langsamer, erst nach einigen Stunden. Nach 7 Tagen läßt sich auf die gleiche Weise wie oben ein Produkt isolieren, das noch in Wasser etwas löslich ist, das also wohl einen niedrigeren Polymerisationsgrad hat, dessen Analyse allerdings nicht so gut stimmt. In den übrigen gebräuchlichen Lösungsmitteln ist auch diese Substanz unlöslich.

$[\alpha]_D^{20}$ :  $-1.08^\circ \times 3.5153/0.0715 \times 1 \times 1.005 = -52.9^\circ$  (Wasser).

Der Schmelzpunkt liegt etwas niedriger. Auch diese Substanz reduziert Fehlingsche Lösung erst nach der sauren Hydrolyse.

Ein ähnliches Reaktionsprodukt erhält man bei der Polymerisation in der Hitze unter Zusatz von Dibenzoylperoxyd. 3.3 g *p*-Oxy-styrol-β-*d*-glucosid (En-Gehalt 92%) werden in 50 ccm wasserfreiem Dioxan gelöst, die Lösung filtriert und nach Zusatz von 0.16 g Dibenzoylperoxyd (5 Gew.-%) am Rückflußkühler unter Kohlendioxyd 24 Stdn. im siedenden Wasserbad erhitzt. Nach den ersten 16 Stdn. werden erneut 0.08 g Peroxyd zugeetzt. Schon wenige Minuten nach Beginn des Versuchs trübt sich die Lösung. Der Niederschlag setzt sich am Gläs ab. Er wird nach Beendigung des Versuchs durch Dekantieren und mehrfache Extrahieren und Waschen mit siedendem Methanol gereinigt und bei 100° getrocknet; Ausb. 1.5 g (45% d. Th.). Die Substanz ist hygroscopisch. Sie löst sich etwas in Wasser, ist aber in den anderen üblichen Lösungsmitteln unlöslich. Zur Analyse und Drehungsbestimmung wurde bei 100° über Diphosphor-pentoxyd i. Vak. getrocknet.

$(C_{14}H_{18}O_6)_x$  (282.3)<sub>x</sub> Ber. C 59.55 H 6.43 O 34.01 Gef. C 58.28 H 6.56 O 35.19

$[\alpha]_D^{20}$ :  $-0.93^\circ \times 2.2914/0.0411 \times 1 \times 1.005 = -51.6^\circ$  (Wasser).

Der Schmelzpunkt liegt ähnlich wie bei den anderen Polymerisaten. Fehlingsche Lösung wird erst nach saurer Hydrolyse reduziert.

Polymerisation des *p*-Oxy-phenol-tetraacetyl-β-*d*-glucosids: 3 g *p*-Oxy-styrol-tetraacetyl-β-*d*-glucosid (IVa) (En-Gehalt 94%) wurden in 25 ccm wasserfreiem Dioxan gelöst, die Lösung filtriert und unter Zusatz von 0.1 g (5 Gew.-%) Di-

benzoylperoxyd 16 Stdn. unter Kohlendioxyd auf dem Wasserbad erhitzt. Nach erneutem Zusatz der gleichen Menge Peroxyd wurde noch 14 Stdn. weitergekocht. Ein Niederschlag wie bei der Polymerisation des freien Glucosids trat nicht auf, doch wurde die Lösung viscoser. Die Fähigkeit, Brom zu addieren, verschwand. Nach dem Eindampfen der Lösung i. Vak. hinterblieb ein gelblicher Sirup, der durch dreimaliges Umlösen aus 20 ccm heißem Methanol gereinigt werden konnte. Nach dem dritten Mal setzte sich beim Erkalten ein durchsichtiger Film an der Gefäßwand ab, der nach dem Dekantieren der Flüssigkeit beim Trocknen bei 100° spröde wurde; Ausb. 0.5 g (etwa 18% d.Th.). Die Substanz reduziert Fehlingsche Lösung erst nach saurer Hydrolyse. Gegenüber dem Monomeren sind die Löslichkeiten verändert. Das Polymere ist noch sehr leicht löslich in Chloroform, etwas schwerer in Aceton und Dioxan, noch schwerer in Methanol (kalt), Eisessig und Pyridin, so gut wie unlöslich in Ligroin. Zur Analyse wurde bei 100° über Diphosphorperoxyd i. Vak. getrocknet.

$(C_{22}H_{26}O_{10})_x$  (450.4) $_x$  Ber. C 58.66 H 5.82 Gef. C 58.54 H 5.97

Beim Erhitzen schmilzt die Substanz zwischen etwa 150° und 160° zu einer klaren Schmelze.

$[\alpha]_D^{20}$ :  $-0.28^\circ \times 3.1147 / 0.0692 \times 1 \times 1.470 = -8.6^\circ$  (Chloroform).

Zu einem ähnlichen Produkt führt die Polymerisation im UV-Licht (Hg-Lampe), mit und ohne Zusatz von Benzophenon, in Dioxan bei einer Bestrahlungsdauer von 190 Stdn. bis zum Verschwinden der Bromaddition. Auch bei Verwendung des ungereinigten monomeren Acetylglucosids mit nur 73% En-gehalt hat das Polymerisat die richtige Zusammensetzung und die gleichen Eigenschaften.

Spaltung des monomeren *p*-Oxy-styrol- $\beta$ -*d*-glucosids (IV) mit Süßmandel-Emulsin: Bei  $pH$  4.8 (Acetat-Puffer) wurde eine Lösung von 22 mg *p*-Oxy-styrol- $\beta$ -*d*-glucosid in 2.0 ccm Wasser bei 30.0° mit 1.0 ccm einer Lösung von 0.5 g Süßmandel-Emulsin vom  $\beta$ -Glucosidasewert etwa 0.045 t Min. aufbewahrt, durch Zusatz von 0.2 g Kaliumcarbonat abgestoppt und die Drehung  $\alpha_t$  bestimmt. Anfangsdrehung:  $-0.59^\circ$ ; Enddrehung bei vollständiger Spaltung:  $+0.25^\circ$ .

t	$\alpha_t$	% Spaltg.	k · 10 <sup>4</sup>
90 Min.	-0.50	10.7	5.5
180 Min.	-0.42	20.2	5.4

Das wasserlösliche polymere Glucosid war unter den gleichen Bedingungen von dem Ferment auch nach 1440 Min. nicht angegriffen.

Spaltung des Monomeren und des polymeren *p*-Oxy-styrol- $\beta$ -*d*-glucosids mit  $nHCl$ : Jeweils 4.0 ccm einer Glucosid-Lösung (Wasser) mit 36.6 mg Substanz wurden in 5.0 ccm-Meßkölbchen mit 5  $nHCl$  auf 5.0 ccm aufgefüllt. In einer Probe wurde nach Zusatz von 250 mg Natriumhydroxyd die Anfangsdrehung bestimmt; die anderen Proben wurden t Min. lang verschlossen auf 60° bzw. 80° erhitzt. Die bei der Spaltung des polymeren Glucosids auftretende Fällung von polymerem *p*-Oxy-styrol ging beim Abstoppen durch Zusatz von 250 mg Natriumhydroxyd wieder in Lösung. Nach Wiederauffüllen auf 5.0 ccm wurde die Drehung  $\alpha_t$  bestimmt und aus ihr der Spaltungsgrad berechnet:

a) Monomeres *p*-Oxy-styrol- $\beta$ -*d*-glucosid, 60°.  
Anfangsdrehg.:  $-0.58^\circ$ ; Enddrehg. (ber.):  $+0.24^\circ$ .

t	$\alpha_t$	% Spaltg.
180 Min.	-0.37°	25.6
360 „	-0.25°	40.2
1800 „	+0.09°	81.8

Bei 20.0° ist im Lauf von 24 Stdn. keine Spaltung feststellbar.

b) Polymeres *p*-Oxy-styrol- $\beta$ -*d*-glucosid, wasserlöslich, 80°  
Anfangsdrehg.:  $-0.39^\circ$ ; Enddrehg. (ber.):  $+0.25^\circ$ .

t	$\alpha_t$	% Spaltg.
240 Min.	-0.01°	59.5
840 „	+0.13°	81.3

Bei 60° ist die Spaltung sehr viel langsamer.