

Der nun verbliebene Sublimationsrückstand, der ein dunkelbraunes Harz darstellte, war in wäßr. Lauge vollständig löslich, er wurde aus verd. Lauge umgefällt. Ausb. 0.6 g. Dieses Produkt wurde einer neuerlichen Vakuumsublimation unterworfen. Zwischen 260—300° setzten sich gelbliche Krystalle an den kalten Stellen des Rohres fest, die deutlich einen Geruch nach Chlorphenolen aufwiesen. Das Sublimat wurde mit Äther herausgelöst, der Äther verdunstet und der krystalline Rückstand mit Petroläther angerieben. Die nun farb- und geruchlosen Krystalle lösen sich kaum in kalter, leicht in heißer Lauge; ihre alkohol. Lösung gibt mit Eisenchlorid keine Farbreaktion. Aus verd. Essigsäure erhält man zu Drusen verwachsene Nadeln. Schmp. 203—204°. Der Analyse nach ist diese Verbindung ein 2.2'-Dioxy-3.5.3'.5'-tetrachlor-diphenyläthan (IX).

3.143 mg Sbst.: 5.45 mg CO<sub>2</sub>, 0.73 mg H<sub>2</sub>O.

C<sub>14</sub>H<sub>10</sub>O<sub>2</sub>Cl<sub>4</sub>. Ber. C 47.76, H 2.86. Gef. C 47.29, H 2.59.

#### 2.2'-Dioxy-3.5.3'.5'-tetramethyl-diphenylmethan (XII).

Das Natriumphenolat des Dimethylphenolalkohols XI wurde 4 Wochen bei diffusem Licht bei Zimmertemperatur stehengelassen. Nach einigen Tagen färbte sich das Phenolat braungelb; es trat deutlich der Geruch nach Formaldehyd auf, und das Produkt wurde infolge der Wasserabspaltung klebrig. Man löste in Wasser; nach Ansäuern mit verd. Salzsäure schieden sich Nadeln aus, die nach Umkrystallisieren aus verd. Alkohol bei 148° schmolzen. Der Mischschmelzpunkt mit einer früher<sup>14)</sup> dargestellten Verbindung ergab keine Erniedrigung.

4.000 mg Sbst.: 11.72 mg CO<sub>2</sub>, 2.89 mg H<sub>2</sub>O.

C<sub>17</sub>H<sub>20</sub>O<sub>2</sub>. Ber. C 79.64, H 7.87. Gef. C 79.94, H 8.08.

### 240. Herbert Arnold: Synthetische Phosphatidsäuren, III. Mittel.\*): Darstellung des Caprinsäure- und des Laurinsäureesters der $\beta$ -Glycerinphosphorsäure.

[Aus d. Chem. Abteil. d. Forschungsinstituts für Chemotherapie, Frankfurt a. M.]  
(Eingegangen am 26. September 1941.)

Die mit dem früher beschriebenen\*) Dinatriumsalz der  $\alpha$ -Hydrocarpoyl- $\beta$ -glycerinphosphorsäure an tuberkulösen Meerschweinchen<sup>1)</sup> und an mit Rattenlepra infizierten weißen Mäusen<sup>2)</sup> vorgenommenen Heilungsversuche führten bei beiden Erkrankungen zu günstigen Ergebnissen<sup>3)</sup>. Das Wachstum von Tuberkelkulturen<sup>4)</sup> konnte mit dieser Verbindung noch in

<sup>14)</sup> A. Zinke u. E. Ziegler, B. **74**, 541 [1941].

\*) II. Mittel: B. **71**, 1505 [1938].

<sup>1)</sup> R. Prigge, Klin. Wschr. **1941** I, 633, 657.

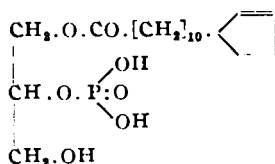
<sup>2)</sup> R. Kudicke, Med. Welt **14**, 30 [1940].

<sup>3)</sup> Die Beeinflussung der Rattenlepra durch dieses Präparat konnte in Versuchen mit weißen Ratten von anderer Seite nicht bestätigt werden.

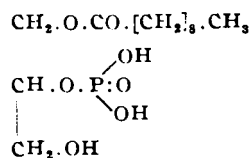
<sup>4)</sup> R. Prigge, Klin. Wschr. **1940** II, 1273.

einer Verdünnung von 1:200000 deutlich gehemmt werden, während im gleichen Versuch die äußerste Hemmungsgrenze des chaulmoograsauren Natriums bei 1:50000 lag. Es ist sehr wahrscheinlich, daß die stärkere Wirksamkeit des chaulmoographosphatidsauren Natriums mit seiner guten Lipoid- und Wasserlöslichkeit zusammenhängt. Teilweise könnte diese Wirkungssteigerung auch auf die  $\beta$ -Glycerinphosphorsäure bzw. auf die Phosphorsäure zurückzuführen sein. Die Möglichkeit, eine Fettsäure durch Verankerung an das Molekül der  $\beta$ -Glycerinphosphorsäure in ihrer Wirksamkeit zu erhöhen, war Veranlassung zur Synthese weiterer monoacylierter Phosphatidsäuren. In chemotherapeutischer Hinsicht war es von besonderem Interesse, die Caprinsäure und die Laurinsäure zum Aufbau der entsprechenden  $\alpha$ -Phosphatidsäuren heranzuziehen. Nach S. Iijima<sup>5)</sup> sollen die Caprin- und die Laurinsäure im Vergleich zu ihren niederen und höheren Homologen das Wachstum von Tuberkelkulturen am stärksten hemmen.

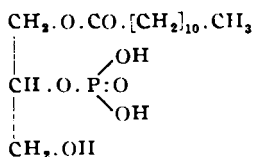
Entsprechend den Darstellungsbedingungen der  $\alpha$ -Hydnocarpoyl- $\beta$ -glycerinphosphorsäure (I, l. c.) entstanden die  $\alpha$ -Decanoyl- und  $\alpha$ -Dodecanoyl- $\beta$ -glycerinphosphorsäuren (II und III) bzw. ihre Dinatriumsalze durch Einwirkung von Caprin- und Laurinsäurechlorid auf das wasserfreie  $\beta$ -glycerinphosphorsaure Natrium in Pyridin-Benzol-Suspension. Die Natriumsalze der Phosphatidsäuren II und III sind im Gegensatz zu den Natriumsalzen der früher dargestellten Phosphatidsäuren, die eine längere Fettsäurekomponente enthalten, in Benzol unlöslich. Dementsprechend erfolgte ihre



I.



II.



III.

Isolierung aus dem ungelösten Anteil des Reaktionsgutes. Die beim Versetzen der wäßrigen Lösungen der Na-Salze von II und III mit Bariumacetatlösung ausfallenden Bariumsalze bilden aus heißem Wasser farblose Krystalle. Ihre Analysen ergaben, daß sie auf 1 Atom Barium 2 Atome Phosphor enthalten. Die Phosphatidsäuren II und III bilden demnach vorzugsweise saure Bariumsalze.

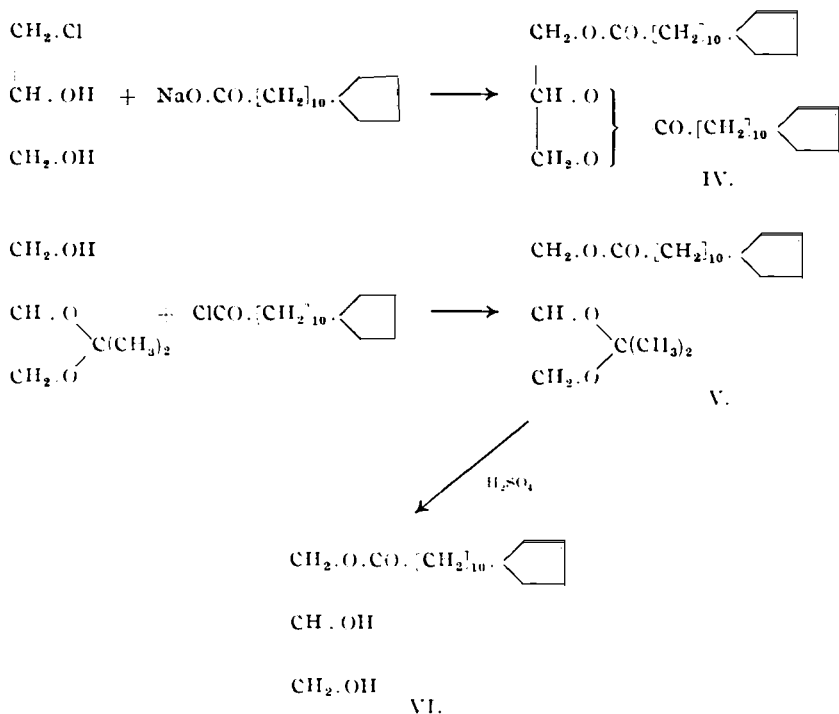
Die Abtrennung von unverändertem  $\beta$ -glycerinphosphorsaurem Natrium aus den rohen Natriumsalzen der Phosphatidsäuren gelingt außer durch die eben erwähnte Bariumacetatfällung, wobei das  $\beta$ -glycerinphosphorsaure Barium in Lösung bleibt, auch durch Darstellung der freien Phosphatidsäuren. Diese

<sup>5)</sup> Tohoku Journ. exp. Med. **25**, 424 [1935] (C. **1935** II, 3397).

scheiden sich beim Ansäuern mit Mineralsäure aus der wäßrigen Lösung ihrer Salze unverändert ab und lassen sich gut mit Äther extrahieren.

Das gleiche Verhalten gegenüber Mineralsäuren zeigt auch die  $\alpha$ -Oleoyl- $\beta$ -glycerinphosphorsäure. Hervorzuheben ist, daß jedoch die  $\alpha$ -Hydnocarpoyl- $\beta$ -glycerinphosphorsäure gegenüber überschüssiger Mineralsäure viel unbeständiger ist. So wurde z. B. bei dem Versuch, sie aus der wäßrigen Lösung ihres Na-Salzes durch überschüssige Mineralsäure in Freiheit zu setzen, die Abspaltung von Hydnocarpussäure beobachtet. Diese Fettsäurehydrolyse ließ sich bei den Phosphatidsäuren II und III erst durch längeres Erhitzen mit Mineralsäure erreichen.

Versuche, unter den beschriebenen Bedingungen aus Zimtsäurechlorid und  $\beta$ -glycerinphosphorsäurem Natrium das  $\alpha$ -cinnamoyl- $\beta$ -glycerinphosphorsäure Na-Salz zu erhalten, sind bisher fehlgeschlagen. Die Gründe dafür dürften in der geringeren Reaktionsfähigkeit des Zimtsäurechlorids zu suchen sein. Ebenso war es nicht möglich, das  $\alpha$ -Cyclohexyl-*n*-undecylsäurechlorid mit dem Na-Salz der  $\beta$ -Glycerinphosphorsäure in Reaktion zu bringen. In beiden Fällen könnte die Reaktionsträgheit auch räumlich durch die in den Säurechloridmolekülen enthaltenen Kohlenstoffringe bedingt sein.



Im Hinblick auf die therapeutische Wirkung der  $\alpha$ -Hydnocarpoyl- $\beta$ -glycerinphosphorsäure bei der experimentellen Tiertuberkulose erscheint es weiterhin interessant zu prüfen, ob auch der phosphorsäurefreie Grundkörper wirksam ist. Seine Darstellung stieß zunächst auf Schwierigkeiten. Es ergab sich, daß die Umsetzung zwischen  $\alpha$ -Chlorhydrin und hydnocarpussäurem Na.

auch wenn ersteres im Überschuß zur Anwendung kam, stets Dihydnocarpin (IV)<sup>6)</sup> vom Schmp. 45—47° lieferte. Dagegen führte die Anwendung des von E. Fischer, M. Bergmann und H. Bärwind<sup>7)</sup> für die Synthese von Monoglyceriden angegebenen Verfahrens zum Ziel. Dieses besteht darin, daß man auf Acetonglycerin in Chinolin die berechnete Menge Fettsäurechlorid einwirken läßt und anschließend durch Salzsäure die Acetongruppe abspaltet. Da bei Einwirkung von Salzsäure auf  $\alpha$ -Hydnocarpoyl-acetonglycerin das Reaktionsprodukt Halogen enthält, wurde die Acetonabspaltung mit Schwefelsäure vorgenommen. Man erhält auf diese Weise in guter Ausbeute das  $\alpha$ -Monohydnocarpin (V) vom Schmp. 55—56°.

### Beschreibung der Versuche.

$\alpha$ -Lauroyl- $\beta$ -glycerinphosphorsäure (III): Zu einer Suspension von 10 g wasserfreiem  $\beta$ -glycerinphosphorsäurem Natrium in 100 ccm trockenem Benzol werden nach Zugabe von 3.6 ccm trockenem Pyridin unter Erwärmen auf 90° und fortgesetztem Rühren 10.2 g Laurinsäurechlorid tropfenweise zugesetzt. Nach 48-stdg. Erhitzen auf 90° unter ständigem Rühren werden die ungelösten Anteile durch Zentrifugieren abgetrennt. Die Benzol-Pyridin-Lösung, die keine Phosphorsäure enthält, wird verworfen. Zur Entfernung von Säurechlorid und Lösungsmittelsuren wird der in Benzol unlösliche Rückstand 2-mal mit je 250 ccm Methanol heiß ausgezogen. Die vereinigten Methanol-Auszüge werden nach dem Filtrieren im Vak. verdampft und der Rückstand in 300 ccm Wasser unter Zugabe von 2-n. Soda bis zur deutlich alkalischen Reaktion unter schwachem Anwärmen und Umschütteln aufgelöst. Beim Versetzen der filtrierten alkal. Lösung mit 2-n. HCl im Überschuß scheidet sich die freie Phosphatidsäure aus. Sie wird mit Äther 4-mal ausgeschüttelt. Die äther. Lösung wird nach dem Waschen mit Wasser und kurzem Trocknen mit Natriumsulfat im Vak. bei 40° verdampft. Die als Rückstand erhaltene weiche farblose Masse stellt die  $\alpha$ -Lauroyl- $\beta$ -glycerinphosphorsäure dar.

Zur Überführung in das Na-Salz wird sie mit 50 ccm Wasser unter Zugabe von 2-n. NaOH bis  $p_{H}$  7.5 behandelt. Dabei tritt völlige Lösung ein. Die Lösung des phosphatidsäuren Na zeigt beim Schütteln anhaltende Schaumbildung. Zur Gewinnung des Natriumsalzes wird die wäßrige Lösung auf dem Wasserbad zur Trockne gebracht und von den letzten Feuchtigkeitsspuren im Vak. über  $P_2O_5$  befreit. Das getrocknete Salz stellt eine farblose, pulverisierbare Masse dar, die nicht hygroskopisch ist.

Saures Bariumsalz der  $\alpha$ -Lauroyl- $\beta$ -glycerinphosphorsäure: Beim Versetzen der wäßr. Lösung des  $\alpha$ -lauroyl- $\beta$ -glycerinphosphorsäuren Natriums mit einem Überschuß gesättigter Bariumacetatlösung fällt das entsprechende Bariumsalz voluminös aus. Es wird abzentrifugiert und 3—4-mal mit Wasser gewaschen. Beim Umkrystallisieren aus Wasser wird das Bariumsalz in mikroskopischen farblosen Nadeln erhalten. Es schmilzt nicht ganz scharf bei 245—255°.

<sup>6)</sup> Vergl. Dichaulmoogrin nach Th. Wagner-Jauregg u. H. Arnold, B. **70**, 1459 [1937].

<sup>7)</sup> B. **53**, 1589 [1920].

11.30 mg Sbst.: 59.41 mg  $(\text{NH}_4)\text{PO}_4 \cdot 14\text{MoO}_3$ . — 17.541, 21.201 mg Sbst.: 4.910, 5.908 mg  $\text{BaSO}_4$ .

$(\text{C}_{15}\text{H}_{29}\text{O}_7\text{P})_2 \cdot \text{Ba}$  (843.90). Ber. P 7.35, Ba 16.32. Gef. P 7.63, Ba 16.47, 16.40.

$\alpha$ -Caprinoyl- $\beta$ -glycerinphosphorsäure (II): Bei der Umsetzung von 10 g wasserfreiem  $\beta$ -glycerinphosphorsaurem Natrium mit 3.8 g Caprinsäurechlorid unter den beschriebenen Bedingungen werden 5 g freie  $\alpha$ -Caprinoyl- $\beta$ -glycerinphosphorsäure als zähe farblose Masse erhalten. Ihr Natriumsalz wird durch Lösen in 50 ccm Wasser unter Zusatz von 7.7 ccm 2-n. NaOH und Eindunsten auf dem Wasserbad dargestellt. Es stellt nach dem Trocknen über  $\text{P}_2\text{O}_5$  im Vak. ein farbloses Pulver dar, das mit Wasser eine stark schäumende Lösung vom  $\text{pH}$  7.2—7.8 gibt.

Saures Bariumsalz der  $\alpha$ -Caprinoyl- $\beta$ -glycerinphosphorsäure: Auf Zugabe von überschüss. gesätt. Bariumacetatlösung zur wäbr. Lösung des Na-Salzes fällt das entsprechende Ba-Salz voluminös aus. Es krystallisiert aus heißem Wasser in farblosen, glänzenden Plättchen vom Schmp. 261—263°.

11.70, 10.73 mg Sbst.: 67.50, 61.52 mg  $(\text{NH}_4)\text{PO}_4 \cdot 14\text{MoO}_3$ .

$(\text{C}_{15}\text{H}_{32}\text{O}_7\text{P})_2 \cdot \text{Ba}$  (787.8). Ber. P 7.90. Gef. P 8.38, 8.33.

Monohydnocarpin (VI) ( $\alpha$ -Hydnocarpussäure-glycerinester): Werden 45 g frisch dargestelltes hydnocarpussaures Natrium in Xylol-Suspension (200 ccm) unter Rühren, Einleiten von Stickstoff und Erhitzen zum Sieden mit 17.2 g  $\alpha$ -Chlorhydrin in 20 ccm Xylol umgesetzt, dann bildet sich in der Hauptsache Dihydnocarpin vom Schmp. 45—47° (l. c.).

$\alpha$ -Hydnocarpoyl-acetonglycerin (V): Nach E. Fischer, M. Bergmann und H. Bärwind<sup>6)</sup> werden einem Gemisch von 6 g Acetonglycerin und 6.5 g Chinolin unter gutem Rühren und Eiskühlung tropfenweise 13.7 g Hydnocarpussäurechlorid zugesetzt. Nach kurzer Zeit bildet sich ein dicker Brei. Nach 2-tägigem Stehenlassen bei Zimmertemperatur wird die Reaktionsmasse mit 100 ccm  $n/2$ - $\text{H}_2\text{SO}_4$  und 100 ccm Äther behandelt und die abgetrennte Ätherschicht 2-mal mit je 60 ccm  $n/2$ - $\text{H}_2\text{SO}_4$ , 1-mal mit 20 ccm 10-proz. Kaliumcarbonatlösung und dann mit Wasser gewaschen. Nach dem Trocknen über  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  und Verdampfen der äther. Lösung wird der Rückstand aus Petroläther (50°) unter Eis-Kochsalz-Kühlung umkrystallisiert. Durch wiederholtes Umkrystallisieren aus Petroläther (50°) werden Halogenspuren beseitigt. Schmp. 52—53°.

$\alpha$ -Hydnocarpin (VI): 3 g  $\alpha$ -Hydnocarpoyl-aceton-glycerin werden mit 15 ccm Äther übergossen und nach Zugabe von 15 ccm 37-proz. Schwefelsäure  $1/2$  Stde. geschüttelt. Dann wird die Ätherschicht abgetrennt und mit Wasser neutral gewaschen. Nach dem Trocknen über  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  und Verdampfen der äther. Lösung wird der Rückstand aus Petroläther (50°) unter Zusatz einiger Tropfen Äther bis zur Schmelzpunktskonstanz umkrystallisiert. Schmp. 55—56°.

4.000 mg Sbst.: 10.25 mg  $\text{CO}_2$ , 3.84 mg  $\text{H}_2\text{O}$ .

$\text{C}_{18}\text{H}_{34}\text{O}_4$  (326.2). Ber. C 69.90, H 10.50. Gef. C 69.93, H 10.74.

Die Bildungsbedingungen dieses Körpers wurden nun eingehender studiert. Bei der Einwirkung von Salzsäure auf Laevoglucosan sind außer der Konzentration der Säure die Temperatur und die Einwirkungsdauer von Belang. Bei kürzerer Einwirkungsdauer bildet sich mehr von dem monomeren Produkt  $C_6H_{10}O_5$ , bei längerer entstehen hauptsächlich Reversionsprodukte<sup>3)</sup> von höherem Kondensationsgrad.

Unter dem Einfluß der konz. Salzsäure wird aus dem Laevoglucosan neben Glucose der Anhydro-zucker gebildet. Der letztere wird bei längerer Einwirkungsdauer ebenfalls zu Glucose aufgespalten. Die Glucose wird dann weiter unter intramolekularer Wasserabspaltung in die Reversionsprodukte übergeführt. Die Wirkung der Säurekonzentration auf die Glucosebildung und Umwandlung bei konstanter Temperatur und gleicher Einwirkungsdauer geht aus Tafel 1 hervor. Durch Eintragen des Reaktionsproduktes in absol. Alkohol wurde die Gesamtausbeute (Anhydro-glucose + Reversionsprodukte + Glucose) ermittelt und in diesem Mischprodukt der Prozentsatz an Glucose bestimmt. Die Glucose wurde in Form des Osazons abgetrennt und so zur Wägung gebracht.

Tafel 1<sup>4)</sup>.

1 g Laevoglucosan, 0.5 ccm Säure; Temperatur 18°, Einwirkungsdauer 120 Stdn.

Säurekonzentration %	Gesamtausbeute mg	Glucosazon mg	Glucose %
25	800	470	30
30	800	170	10
36	800	40	1--2

Aus der Tafel 1 ergibt sich, daß nach 120 Stdn. mit zunehmender Säurekonzentration die Glucose mehr und mehr umgewandelt wird.

Tafel 2 zeigt den Einfluß der Einwirkungsdauer bei gleicher Säurekonzentration und konstanter Temperatur.

Tafel 2<sup>4)</sup>.

1 g Laevoglucosan, 0.5 ccm Salzsäure (d 1.19); Temperatur 16°.

Einwirkungsdauer Stdn.	Gesamtausbeute mg	Glucosazon mg	Glucose %
48	200	200	40—50
72	500	190	10—20
96	700	80	5
120	800	40	1—2
140	800	40	1—2

Nach 120 Stdn. ist die Glucose fast vollständig verschwunden und in Reversionsprodukte übergeführt. Aus dem Reaktionsgemisch eines solchen Ansatzes konnte ein Produkt isoliert werden, das auf Grund der Molekulargewichts-Bestimmungen als ein Trisaccharid anzusprechen ist. Ferner sind noch andere Reversionsprodukte mit höherem Kondensationsgrad entstanden,

<sup>3)</sup> A. Wohl, B. 23, 2086 [1890].

<sup>4)</sup> Die Werte in Tafel 1 u. 2 wurden von Hrn. G. Erdös ermittelt.

welche noch nicht näher untersucht werden konnten. Diese Produkte dürften mit den von H. H. Schlubach und E. Lührs<sup>5)</sup> kürzlich beschriebenen Produkten, welche durch Einwirkung von trockenem Chlorwasserstoff unter Sättigungsdruck (40 atü) auf wasserfreie Glucose hervorgehen, identisch sein.

Für die Darstellung des monomeren Anhydrozuckers läßt man am zweckmäßigsten die konz. Salzsäure (d 1.19) nur 20 Stdn. auf das Laevoglucosan einwirken. Die Konstitution des Anhydrozuckers kann aus äußeren Gründen erst zu einem späteren Zeitpunkt festgelegt werden. Zunächst wurde mit einiger Wahrscheinlichkeit angenommen, daß es sich um eine Anhydroglucose- $\langle 2.4 \rangle \langle 1.5 \rangle$  handelt. Betrachtungen an den Stuartschen Atommodellen zeigen jedoch, daß wegen zu großer Ringspannung eine derartige Anordnung nicht vorliegen dürfte. Eine O-Ringanordnung  $\langle 2.5 \rangle \beta \langle 1.6 \rangle$  ist u. U. in Betracht zu ziehen.

### Beschreibung der Versuche.

#### 1) Darstellung des Anhydrozuckers.

15 g Laevoglucosan werden mit 7.5 ccm konz. Salzsäure (d 1.19) versetzt und in einer Abdampfschale im Exsiccator 20 Stdn. über Chlorcalcium und festem Natriumhydroxyd evakuiert. Der entstandene Sirup wird in kleinen Anteilen mit einem Gemisch aus 2 Tln. absol. Alkohol und 1 Tl. absol. Methylalkohol so lange verrieben, bis die Substanz pulvrig wird. Dann wird abgesaugt, mit dem Alkoholgemisch und Äther nachgewaschen und getrocknet. Zur Reinigung wird das Produkt mit etwa 300 ccm absol. Eisessig kurz erwärmt und die Lösung vom Rückstand (Reversionsprodukte) abfiltriert. Beim Abkühlen fällt der Anhydrozucker als weißes, amorphes Pulver aus. Schmp. 120° nach Sintern bei 115°. Ausb. etwa 3 g.

Zur Analyse und Molekulargewichts-Bestimmung wurde bei 80°, 12 mm, über  $P_2O_5$  getrocknet.

5.154 mg Sbst.: 8.32 mg  $CO_2$ , 3.08 mg  $H_2O$ . 0.1619 g Sbst. in 23.898 g  $H_2O$ ;  $\Delta = 0.076^\circ$ .

$C_6H_{16}O_3$ . Ber. C 44.44, H 6.22, Mol-Gew. 162. Gef. C 44.03, H 6.69, Mol-Gew. 165.8.

#### 2) Gewinnung des Trisaccharids.

Ansatz nach 1. Reaktionsdauer: 120 Stunden. Das nach dem Verreiben mit dem Alkoholgemisch erhaltene Produkt wird in Methylalkohol unter Zugabe von etwas Wasser in der Wärme gelöst. Nach Klärung mit Tierkohle wird mit absol. Methylalkohol fraktioniert gefällt und das Filtrat mit Aceton versetzt. Der getrocknete Niederschlag wird 2-mal aus warmem absol. Eisessig umgelöst. Von den beigemischten höheren, schwererlöslichen Reversionsprodukten wird jeweils abfiltriert. Nach dem Abkühlen scheidet sich aus dem Filtrat ein weißes, amorphes Pulver aus, das bei 175° sintert und bei 185° unter Aufblähen schmilzt.

Zur Molekulargewichts-Bestimmung wurde bei 100°, 12 mm, über  $P_2O_5$  getrocknet. 0.1057, 0.1143 g Sbst. in 24.367, 24.488 g  $H_2O$ ;  $\Delta = 0.016^\circ, 0.018^\circ$ .

$C_{18}H_{32}O_{16}$ . Ber. Mol-Gew. 504. Gef. Mol-Gew. 479, 482.

<sup>5)</sup> A. 547. 73 [1941].