

(100 ccm) in kleinen Anteilen unter Kühlung versetzt (stürmische Reaktion). Man läßt das Reaktionsgemisch über Nacht bei Zimmertemperatur stehen, wobei eine geringe flockige Ausscheidung erfolgt. Das Filtrat wird im Vak. zur Trockne verdampft und der Rückstand in 50 ccm Methanol einer zweiten Methylierung mit 75 ccm der gleichen Diazomethan-Lösung unterworfen. Am nächsten Tage wird das Filtrat verdampft und der Rückstand in 6 ccm Wasser + 5 ccm Alkohol warm gelöst. Im Eisschrank beginnt bald die Krystallisation, die nach 3 Tagen beendet ist. Nach dem Trocknen bei 80° 0.23 g. Farblose, sehr feine mikroskopische Nadelchen aus 50-proz. Alkohol. Erweicht ab 130° und schmilzt unscharf bei 140° unter geringem Blasenwerfen.

Eine zweite Methylierung mit 2 g Sophorabiosid ergab 0.7 g mit denselben Eigenschaften.

0.6330 g Sbst. verlieren in der Vak.-Pistole bei 100° 0.0602 g H<sub>2</sub>O. · · · 3.590 mg (krystallwasserhaltige) Sbst.: 2.410 mg AgJ.

C<sub>25</sub>H<sub>34</sub>O<sub>14</sub> · 4 H<sub>2</sub>O (678.62). Ber. H<sub>2</sub>O 10.6, (OCH<sub>3</sub>)<sub>2</sub> 9.15. Gef. H<sub>2</sub>O 9.5, (OCH<sub>3</sub>)<sub>2</sub> 8.87.

[α]<sub>D</sub><sup>20</sup> (krystallwasserhaltige Sbst.): -0.90° × 5/0.0736 = -61.1° (in Pyridin).

Die getrocknete Substanz erweicht ab 162° und schmilzt bei 166—168°.

Säurehydrolyse: 0.1918 g krystallwasserhaltige Substanz werden mit 20 ccm 4-proz. Salzsäure 2 Stdn. am Rückflußkühler gekocht. Aus der klaren Lösung beginnt schon nach 10 Min. die Ausscheidung des Aglykons (Genistein-5.7-dimethyläther). Ausb. 0.0844 g = 44 % (Theorie gleichfalls 44 %). Die salzsaure Lösung enthält, nach der Reduktion berechnet, 46.5 % eines Gemisches aus Glucose + Rhamnose, statt der theoretischen Menge von 50.7 %.

[α]<sub>D</sub><sup>20</sup>: +0.23° × 25/2 × 0.0892 = +31.2° (ber. 31.3°).

Sophorabiosid-5.7-dimethyläther-hexaacetat, C<sub>41</sub>H<sub>46</sub>O<sub>26</sub> (858.78).

Die Acetylierung der obigen Verbindung mit Essigsäureanhydrid und Pyridin ergibt ein Rohprodukt, das aus heißem Alkohol in farblosen Nadelchen vom Schmp. 208.5—209° (korr.) krystallisiert.

[α]<sub>D</sub><sup>20</sup>: -0.50° × 5/0.0450 = -55.6° (in Pyridin).

4.160 mg Sbst.: 2.410 mg AgJ.

C<sub>41</sub>H<sub>46</sub>O<sub>26</sub>. Ber. (CH<sub>3</sub>O)<sub>2</sub> 7.23. Gef. (CH<sub>3</sub>O)<sub>2</sub> 7.66.

## 68. Géza Zemplén, Rezső Bognár und László Mester: Über Neolinarin, ein neues Glykosid der *Linaria vulgaris* L.

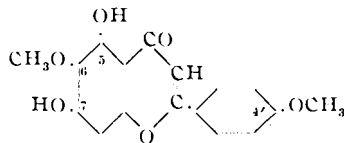
[Aus d. Organ.-chem. Institut d. Techn. Universität Budapest.]

(Eingegangen am 2. März 1942.)

Außer Linarin und Pektolinarin<sup>1)</sup> konnten wir aus der *Linaria*-pflanze ein neues, schön krystallisiertes Glykosid isolieren, das wir Neolinarin nennen. Es kann in einer Menge von nahezu 1% dargestellt werden, wenn man das getrocknete Kraut samt Blüten mit Alkohol extrahiert und die Ausscheidungen zunächst mit Benzol reinigt, dann aus 80-proz. heißen Alkohol umlöst. Beim Erkalten scheidet sich zunächst Pektolinarin als Gallerte ab; die Mutterlaugen geben dann leicht das Neolinarin. Es bildet gelbliche Nadeln,

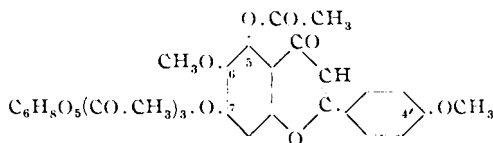
<sup>1)</sup> G. Zemplén u. R. Bognár, B. 74. 1818 [1941].

die scharf bei 232—233° schmelzen und 2 Mol. Krystallwasser enthalten. Bei der Säurehydrolyse entsteht dasselbe Aglykon, das auch das Pektolinarin ergibt, nämlich Pektolinarigenin (6-Methoxy-acacetin) (I), als Zuckerkomponenten *d*-Glucose und l-Rhamnose, die ursprünglich in Form einer Biose in dem Glykosid vorhanden sind. Das Ergebnis der Methylierung zeigt die Anwesenheit von Rutinose an. Diese Biose konnten wir durch Ozonisierung des Neolinarins in essigsaurer Lösung als schön krystallisierte Heptaacetylverbindung in Substanz isolieren und mit dem synthetischen Produkt<sup>2)</sup> identifizieren.



I. 6-Methoxy-acacetin (Pektolinarigenin).

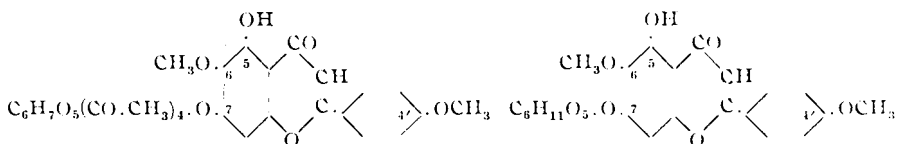
Bei der Einwirkung von Bromwasserstoff in Eisessiglösung<sup>3)</sup> auf das vollständig acetylierte Neolinarin konnten wir aus dem Reaktionsgemisch einen schön krystallisierenden Stoff isolieren, der sich als ein Monoacetylpektolinarigenin-triacetylglucosid (II) erwies. Offenbar bildet es sich durch Abspaltung der Rhamnose-Komponente als Acetobromrhamnose. Von den vier Acetylgruppen sitzen drei an den Glucosehydroxylen und eine am Hydroxyl 5 des Pektolinarigenins.



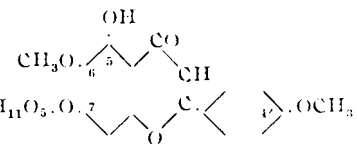
II. Monoacetyl-pektolinarigenin-triacetylglucosid.

Aus Pektolinarigenin und Acetobromglucose konnten wir ein Tetraacetyl-pektolinarigenin-glucosid (III) synthetisch darstellen.

Beide Präparate (II und III) liefern bei der Acetylierung dieselbe Pentaacetylverbindung und bei der Verseifung dasselbe Pektolinarigenin-glucosid (IV).



III. Tetraacetyl-pektolinarin-glucosid.



IV. Pektolinarigenin-glucosid.

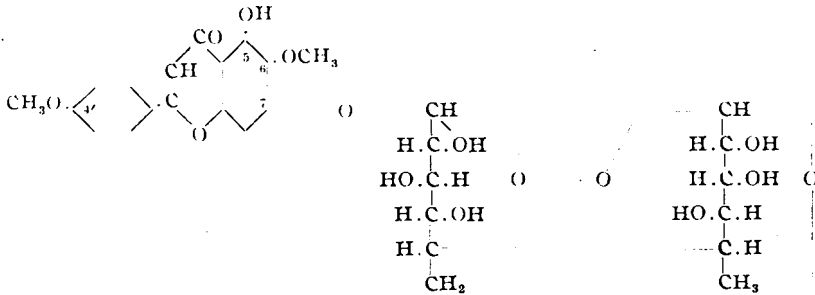
Die Spaltung des Pektolinarinacetats mit Bromwasserstoff in Eisessiglösung ergibt dasselbe Monoacetyl-pektolinarigenin-triacetyl-

<sup>2)</sup> G. Zemplén u. A. Gerecs, B. **67**, 2049 [1934].

<sup>3)</sup> G. Zemplén, B. **53**, 996 [1929].

glucosid (II), das aus Neolarinacetat entsteht. Dies beweist, daß beide Glykoside die Rutinose am Hydroxyl 7 gebunden enthalten.

Neolarin und Pektolarin besitzen also dieselbe Konstitution (V).



V. Neolarin und Pektolarin = 6-Methoxy-acacetin-rutinosid-(7).

Höchstwahrscheinlich ist Neolarin die krystallisierte Form des Pektolarins. Neolarin konnte durch Einwirkung von Alkalien in Pektolarin umgewandelt werden. Der umgekehrte Vorgang ist uns bisher nicht gelungen.

### Beschreibung der Versuche.

#### Darstellung des Neolarins neben Pektolarin.

10 kg getrocknetes Kraut samt Blüten der Linariapflanze werden in einem Extraktionsapparat in Gegenwart von wenig Calciumcarbonat mit absol. Alkohol extrahiert. Der Gesamtextrakt der Blase betrug 21 l. Nach 3-tägigem Aufbewahren wird die Ausscheidung abgesaugt, mit Benzol wiederholt verrührt (bis das Benzol farblos bleibt), wiederum abgesaugt und getrocknet (900 g). Je 300 g des hellbraunen Pulvers werden mit 1500 ccm absol. Alkohol  $\frac{1}{2}$  Stde. am Rückflußkühler gekocht und 24 Stdn. stehen gelassen. Die Ausscheidung wird abgesaugt und mit der 7-fachen Menge 80-proz. Alkohol  $\frac{1}{2}$  Stde. gekocht, dann heiß filtriert, wobei sehr wenig Rückstand verbleibt. Das Filtrat scheidet nach einigen Stunden eine Gallerte aus (Pektolarin). Nach 2 Tagen wird abgesaugt. Die Mutterlauge setzt nach einigen Stunden, manchmal auch sofort, Krystalle von Neolarin ab. Nach 4—5 Tagen wird abgesaugt und getrocknet. Erhalten 68 g. Beim Umlösen des rohen Pektolarins aus der 5-fachen Menge 80-proz. Alkohol durch  $\frac{1}{2}$ -stdg. Kochen erhält man nach der Ausscheidung des Pektolarins aus den Mutterlaugen noch weitere Mengen Neolarin. Zu seiner Reinigung wird aus der 20-fachen Menge 80-proz. Alkohol umkrystallisiert, wobei der Schmelzpunkt von 232—233° erreicht wird. Bei der Verarbeitung von 50 kg Material wurden insgesamt 440 g rohes Neolarin und 550 g rohes Pektolarin erhalten.

#### Eigenschaften des Neolarins.

Mehrmals aus 80-proz. Alkohol umgelöst, bildet das Neolarin gelbliche Nadeln, die scharf bei 232—233° schmelzen und 2 Mol. Krystallwasser ent-

halten, die beim Trocknen in der Vak.-Pistole über Phosphorpentoxyd entweichen.

0.9587 g: Wasserverlust 0.0503 g.

$C_{29}H_{34}O_{16} + 2H_2O$  (658.45). Ber.  $H_2O$  5.47. Gef.  $H_2O$  5.24.

$[\alpha]_D^{25}$ :  $-2.00 \times 10/0.2264 = -88.3^\circ$  (in Pyridin).

$[\alpha]_D^{25}$ :  $-2.17 \times 10/0.1831 = -118.5^\circ$  (in Eisessig).

Hydrolyse mit 5-proz. Salzsäure: 4.2400 g Neolinarin werden mit 315 ccm 5-proz. Salzsäure  $2\frac{1}{4}$  Stdn. am Rückflußkühler gekocht, das ausgeschiedene Aglykon nach 24 Stdn. abfiltriert, ausgewaschen und gewogen. Erhalten 1.9066 g = 45.0% (Ber. 47.7%).

Isolierung der *l*-Rhamnose: 5.0 g Neolinarin werden mit 375 ccm 5-proz. Schwefelsäure 2 Stdn. am Rückflußkühler gekocht, das Aglykon nach 24 Stdn. abfiltriert, die Mutterlauge zunächst mit Bariumcarbonat dann mit Barytwasser, endlich mit Bariumacetat quantitativ ausgefällt. Das Filtrat wird mit 4 g obergäriger Hefe 4 Tage vergoren, dann unter Zusatz von 100 ccm Alkohol abzentrifugiert, mit Kohle geklärt und das farblose Filtrat im Vak. zu einem dicken Sirup eingeengt. Dieser wird in 100 ccm 96-proz. Alkohol gelöst, und Alkohol zugesetzt, wobei ein geringer flockiger Niederschlag auftritt, dessen Filtrat nach einigen Tagen die Rhamnose in schön ausgebildeten großen Krystallen absetzt. Sie werden abgesaugt und nochmals aus 96-proz. Alkohol umgelöst, wobei jetzt der Zucker viel schneller auskrystallisiert. Er zeigt sämtliche Eigenschaften der *l*-Rhamnose.

Ein quantitativer Versuch, wobei 0.5378 g Neolinarin nach der Salzsäuredestillation von Tollens verarbeitet wurden, ergab 0.0939 g Methylfurfurol-phloroglucid.

$C_{29}H_{34}O_{15} + 2H_2O$ . Ber. Rhamnose 24.9. Gef. Rhamnose 24.9.

Identifizierung des Aglykons als Pektolinarigenin: Die Rohprodukte, die sich bei der Säurehydrolyse des Neolinarins ausscheiden, werden aus 60-proz. heißen Alkohol umkrystallisiert, wobei sich gelbe Nadelchen von Pektolinarigenin (Schmp. 215—216<sup>0</sup>) ausscheiden. Mischschmelzpunkt mit aus Pektolinarin gewonnenem Aglykon (Schmp. 214.5—215<sup>0</sup>) 215—215.5<sup>0</sup>.

0.1070, 0.1005 g, 3.795, 4900 mg Sbst.: 0.1572, 0.1454 g, 5.620, 7.475 mg AgJ.

$C_{17}H_{14}O_6$  (314.1). Ber.  $CH_3O$  19.74. Gef.  $CH_3O$  19.41, 19.12, 19.57, 20.15.

Die Acetylverbindung des Aglykons schmilzt nach dem Umlösen aus Alkohol bei 155.5—156.5<sup>0</sup>, die des Pektolinarigenins aus Pektolinarin bei 155—156<sup>0</sup>. Der Mischschmelzpunkt ist 155<sup>0</sup>.

Die Methoxylbestimmungen ergaben 14.88% bzw. 14.80%  $CH_3O$ , während die Theorie für Diacetyl-pektolinarigenin 14.98%  $CH_3O$  verlangt.

Abbau des Aglykons mit Alkali: 1.5 g des Aglykons werden mit 8 g Kaliumhydroxyd in 25 ccm Wasser in einem Stickstoffstrom  $1\frac{1}{2}$  Stdn. am Rückflußkühler gekocht, wobei zunächst mit roter Farbe Lösung, später eine Ausscheidung eintritt. Unter Eiskühlung wird mit einem Gemisch aus 8 ccm Wasser und 8.4 g Schwefelsäure (d 1.84) angesäuert, wobei sich Kaliumsulfat ausscheidet, das abgesaugt und getrocknet wird (4 g). Das Filtrat wird wiederholt ausgeäthert, die vereinigten Ätherlösungen mit Wasser gewaschen und der Äther verdampft. Der Rückstand, 0.4 g, wird in 2 ccm Essigester gelöst und mit 4—5 ccm Chloroform versetzt, wobei sich 0.2 g Iretol vom Schmp. 186.5—187.5<sup>0</sup> ausscheiden.

Die Methoxylbestimmungen ergaben 20.18% bzw. 19.92%  $\text{CH}_3\text{O}$ , während die Theorie 19.89%  $\text{CH}_3\text{O}$  verlangt.

#### Ozonisierung des Neolinarins, Isolierung der Heptaacetyl-rutinose<sup>4)</sup>.

A) 3 g Neolinarin werden in 50 ccm 90-proz. Essigsäure unter Erwärmen gelöst, dann die hellgelbe Lösung in einer mit Schliff versehenen Gaswaschflasche 12 Stdn. ozonisiert. Der Sauerstoff wird aus der Bombe durch eine mit Schwefelsäure gefüllte Waschflasche in einen Siemens-Ozonisator mit einer Geschwindigkeit von 25—30 l je Stde. geleitet. (Primärspannung des Transformators 110 Volt, Sekundärspannung 10000 Volt.) Nach 12 Stdn. ist die Lösung farblos geworden; sie enthält nach der Reduktionsbestimmung 0.81 g Zucker, berechnet für Glucose (27%). Sie wird im Vak. zur Sirupdicke eingedampft, dann mit Alkohol verdünnt und wiederum verdampft. Der Rückstand wird in 30—40 ccm Wasser gelöst, wobei das Aglykon teilweise kristallisiert, teilweise amorph ungelöst bleibt. Das Filtrat wird mit 20 ccm basischem Bleiacetat versetzt und nach 3 Stdn. zentrifugiert, das Filtrat mit Schwefelwasserstoff entbleit und wiederum zentrifugiert, dann die Lösung nach der Behandlung mit Kohle im Vak. eingedampft. Der Rückstand wird durch wiederholtes Verdampfen mit absol. Alkohol entwässert, dann mit 1 g wasserfreiem Natriumacetat und 6 ccm Essigsäureanhydrid 1 Stde. auf dem Wasserbade erwärmt und in Wasser gegossen. Nach 24 Stdn. läßt sich die Masse unter Erneuerung des Wassers zu einem hellgelben Pulver zerstampfen, das getrocknet 0.9 g wiegt. Nach 2-maligem Umlösen aus je 3 ccm heißem Alkohol werden 0.6 g farblose Krystalle vom Schmp. 169—169.5° erhalten. Mischschmelzpunkt mit synthetischem Rutinose-heptaacetat 169°.

$[\alpha]_D^{25}$ :  $-0.24^\circ \times 10/0.0866 = -27.7^\circ$  (in Chloroform).

Das synthetische Präparat zeigt  $[\alpha]_D$ :  $-28.8^\circ$  in Chloroform.

B) Ein zweiter Versuch mit 3 g Neolinarin ergab 0.7 g Krystalle vom Schmp. 169.5° und Mischschmelzpunkt mit Rutinose-heptaacetat: 169.5°.

#### Methylierung des Neolinarins und Untersuchung der hydrolytischen Spaltungsprodukte.

Die Methylierung erfolgte genau unter den früher beim Hesperidin beschriebenen Bedingungen<sup>5)</sup>. Aus 10 g Neolinarin wurde ein hellbrauner glasiger, völlig methylierter Stoff erhalten.

Die Methoxylbestimmung ergab Werte zwischen 39.8 und 41%, während die Theorie für Heptamethyl-neolinarin 38.72% und für Oktamethyl-neolinarin 42.21%  $\text{CH}_3\text{O}$  erfordert.

Die Hydrolyse mit salzsäurehaltiger Essigsäure wurde ebenfalls unter den beim Hesperidin beschriebenen Bedingungen ausgeführt und ergab für  $[\alpha]_D$  Werte zwischen 39.5 und 40.0° und für das Reduktionsvermögen Werte zwischen 9.7 und 10.8% (für Glucose = 100). Diese Ergebnisse sprechen für das Vorliegen von Rutinose.

<sup>4)</sup> Nach Versuchen von I. Mester.

<sup>5)</sup> G. Zemplén u. A. K. Tettamanti, B. 71, 2511 [1938].

Spaltung des Neolarinacetats und des Pektolarinacetats mit Bromwasserstoff in Eisessig. Bildung von Monoacetylpektolarigenin-triacetylglucosid (II).

5.7 g Neolarinacetat werden in 20 ccm Chloroform gelöst, mit Kohle geklärt, dann 23 ccm einer Lösung von Bromwasserstoff in Eisessig (70-proz.) zugesetzt und 6 Stdn. bei Zimmertemperatur aufbewahrt. Das Reaktionsgemisch wird in Eiswasser gegossen, 20 ccm Chloroform zugesetzt, die Chloroformlösung 7—8-mal mit Eiswasser säurefrei gewaschen, mit Chlorcalcium getrocknet, im Vak. auf 15 ccm eingeengt und mit 25 ccm Petroläther (Sdp. 60—80°) versetzt, wobei eine braune Schmiere sich ausscheidet, die im Vakuumexsiccator getrocknet wird. Sie wird in 15 ccm Aceton gelöst und 10 ccm Wasser zugesetzt. Nach 24 Stdn. scheiden sich Krystalle aus, die noch mit etwas Öl verunreinigt sind.

Eine zweite Krystallisation aus 15 ccm Aceton + 10 ccm Wasser ergibt 0.4 g hellgelbe Nadeln vom Schmp. 196—197° (korr.). Nach nochmaligem Umlösen erhöht sich der Schmelzpunkt auf 198—199° (korr.). Die Wiederholung des Versuchs mit 10 g Neolarinacetat ergab nach der zweiten Krystallisation 0.95 g Krystalle vom Schmp. 194—197°, die sich leicht weiter reinigen ließen. Das reinste Präparat zeigte folgende Eigenschaften:

$$[\alpha]_D^{25}: -0.52^\circ \times 5/0.0658 = -39.6^\circ \text{ (in Pyridin).}$$

2.625 mg Sbst.: 2.000 mg AgJ.

$C_{31}H_{32}O_{15}$  (644.57). Ber.  $CH_3O$  9.63. Gef.  $CH_3O$  10.09.

Reduktionsvermögen vor der Hydrolyse: 3.06% der Glucose (für Glucose = 100); nach  $1\frac{1}{2}$ -stdg. Hydrolyse mit 5-proz. Salzsäure: 27.95%.

Unter denselben Bedingungen liefert Pektolarinacetat dieselbe Verbindung in ungefähr derselben Ausbeute, vom Schmp. 196—197°; Mischschmelzpunkt mit dem Präparat aus Neolarin 196—198° (korr.).

$$[\alpha]_D^{25}: -1.02^\circ \times 5/0.1302 = -39.2^\circ \text{ (in Pyridin).}$$

0.4050 g Sbst.: 12.66 ccm  $n_{15}^2$ -NaOH = 0.1089 g Acetyl.

$C_{31}H_{32}O_{15}$  (644.57). Ber.  $CH_3.CO$  26.71. Gef.  $CH_3.CO$  26.89.

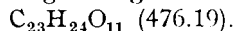
Synthetisches Pektolarigenin-glucosid-tetraacetat<sup>5)</sup> (III).

$C_{31}H_{32}O_{15}$  (644.27).

7 g Pektolarigenin werden fein gepulvert und mit 9.16 g Acetobromglucose in 280 ccm Aceton geschüttelt, dann in kleinen Portionen unter Schütteln 44 ccm einer 10-proz. Kaliumhydroxydlösung zugefügt. Das Reaktionsgemisch wird 2 Stdn. auf der Maschine geschüttelt, 2 Tage bei Zimmertemperatur aufbewahrt, wobei eine gelbe Lösung entsteht, die etwas Öl ausscheidet. Sie wird in 1600 ccm Wasser gerührt und mit 7.2 ccm Essigsäure angesäuert. Die entstandene Fällung wird nach 24 Stdn. abgesaugt, getrocknet und mit 400 ccm Chloroform durchgearbeitet, wobei 1.8 g ungelöst bleiben. Die Chloroformlösung wird mit Chlorcalcium getrocknet und im Vak. verdampft. Der Rückstand gibt, aus 60 ccm Chloroform + 120 ccm Alkohol umkrystallisiert, 3.6 g hellgelbe Nadelchen vom Schmp. 178°. Nach nochmaligem Umlösen steigt der Schmp. auf 197.2° (korr.) (Bräunung bei 194°).

$$[\alpha]_D^{17.5}: -0.20^\circ \times 10/0.0764 = -26.2^\circ \text{ (in Chloroform).}$$

Die Säurehydrolyse ergibt 49.5% Aglykon (ber. 48.8%) und 25.5% Glucose (ber. 27.9%).

Pektolarigenin-glucosid<sup>6)</sup> (IV).

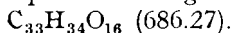
0.4 g Pektolarigenin-glucosid-tetraacetat werden mit 20 ccm absol. Alkohol auf dem Wasserbad erwärmt, wobei keine völlige Lösung stattfindet, mit 2 ccm 3.3-proz. Natronlauge versetzt, wobei sich zunächst völlige Lösung, dann ein blattgrüner Niederschlag bildet. Nach 1—2 Min. weiterem Erwärmen ballt sich der Niederschlag zusammen. Jetzt werden in kleinen Anteilen 20 ccm Wasser zugesetzt, wobei braungelbe Lösung eintritt. Man setzt 0.6 ccm einer 10-proz. Salzsäure zu, wobei die Lösung in Hellgelb umschlägt, und es bilden sich feine gelbliche, seidenglänzende Nadeln. Nach 12 Stdn. wird abgesaugt, mit wäbr. Alkohol (1:1) gewaschen und getrocknet. Erhalten 0.25 g vom Schmp. 257—258° (Zers.). Ein Mischschmelzpunkt mit dem synthetischen Präparat zeigt keine Schmelzpunktserniedrigung.

$[\alpha]_D^{25}$ :  $-0.93 \times 5/0.0664 = -70.0^\circ$  (in Pyridin).

2.960 mg Sbst.: 2.990 mg AgJ.

$\text{C}_{23}\text{H}_{24}\text{O}_{11}$  (476.19). Ber.  $\text{CH}_3\text{O}$  13.03. Gef.  $\text{CH}_3\text{O}$  13.35.

## Pentaacetyl-pektolarigenin-glucosid.



Die Verbindung entsteht bei der Acetylierung des bei der Bromwasserstoffsplaltung erhaltenen oder des synthetischen Tetraacetats mit Pyridin und Essigsäureanhydrid. Aus Alkohol erhält man farblose feine Nadelchen vom Schmp. 196° (korr.) (ab 193° Erweichen). Das synthetische Präparat zeigt mit dem aus Neolarin dargestellten keine Schmelzpunktserniedrigung.

$[\alpha]_D^{25}$ :  $-0.14 \times 5/0.0482 = -14.5^\circ$  (in Chloroform).

$[\alpha]_D^{25}$ :  $-0.53 \times 5/0.0484 = -54.6^\circ$  (in Benzol).

Methoxybestimmung: 3.167 mg Sbst.: 2.200 g AgJ.

Ber.  $\text{CH}_3\text{O}$  9.03. Gef.  $\text{CH}_3\text{O}$  9.18.

## Umwandlung des Neolarins in Pektolarin.

1.2 g Neolarin werden in 60 ccm Alkohol auf dem Wasserbad gelöst, 8.5 ccm 3.3-proz. Natronlauge zugefügt, wobei eine gelbe Fällung entsteht. Nach einigen Minuten wird mit 60 ccm Wasser versetzt, wobei die Fällung in Lösung geht, dann wird noch warm mit Essigsäure neutralisiert. Beim Erkalten scheidet sich der Stoff gallertartig aus. Nach 2- bis 20-tägigem Stehenlassen bilden sich keine Krystalle von Neolarin, sogar beim Impfen nicht. Die Substanz wird abgesaugt, getrocknet (0.95 g) und in 90 ccm 66-proz. Aceton warm gelöst. Nach 2 Tagen wird das amorphe Produkt abgesaugt und getrocknet. Es läßt sich zu einem hellgelben Pulver zerreiben. Erweicht bei 253° und schmilzt bei 256—257° unter Braunfärbung und Zersetzung. Mit synthetischem Pektolarin findet keine Erniedrigung des Schmelzpunktes statt.

<sup>6)</sup> Nach Versuchen von E. Beregi.