

75. Hiroyuki Inouye und Toshio Arai : Über die Bestandteile
der Pyrolazeen. XI.*¹ Die Bestandteile der
Pyrola renifolia MAXIM. (1).

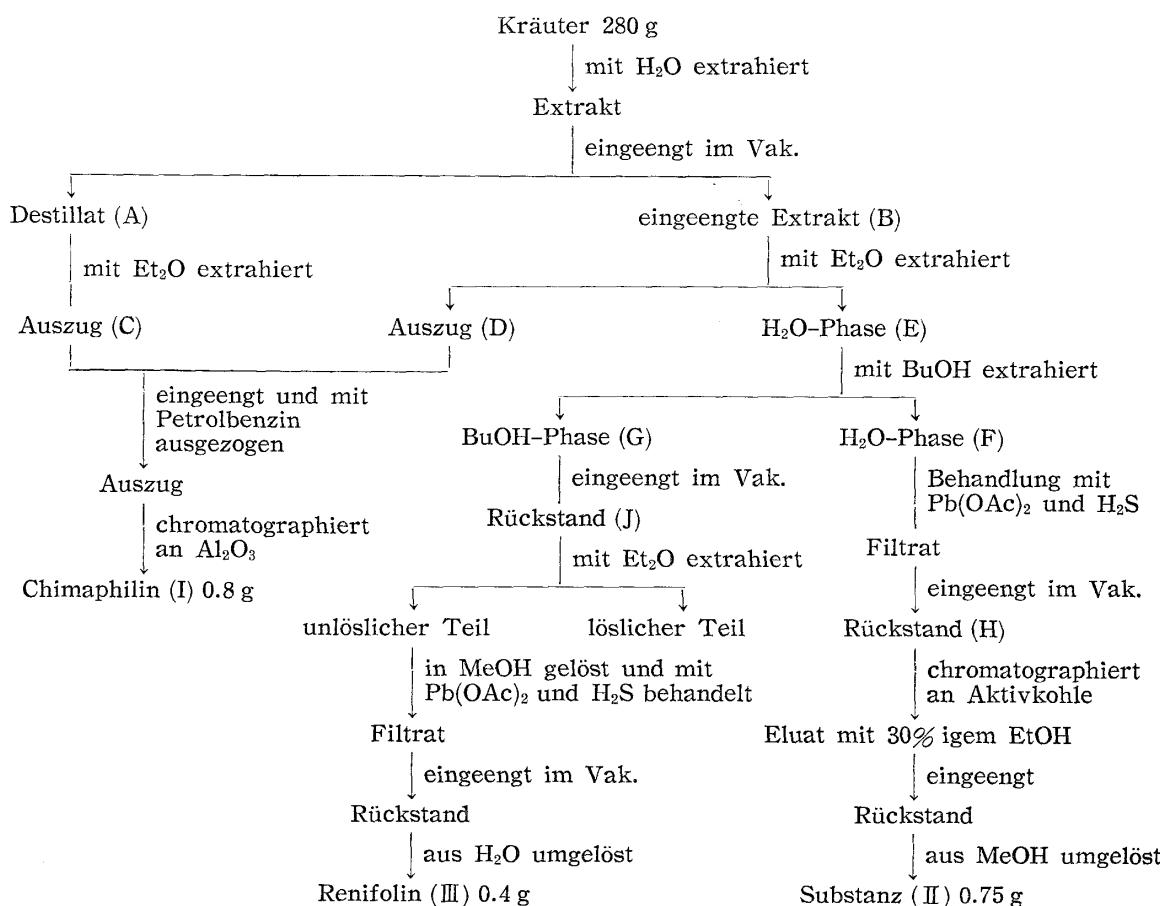
(Pharmazeutische Fakultät der Universität Kyoto*²)

Die *Pyrola renifolia* MAXIM. (japanischer Name Zinyoichiyakuso) ist eine immergrüne perennierende Pflanze, welche in den Nadelwaldungen der hohen Berge von mittleren Teil der Honshu an die Hokkaido-Insel wächst.

In der Fortsetzung unserer Untersuchung über die Bestandteile der Pyrolazeen haben wir uns nun an das Studium dieser Pflanzen gemacht. Die Kräuter, die im Herbst 1961 auf dem Berg Yatsugatake gesammelt worden waren, wurden im ganzen mit heißem Wasser extrahiert und im Verlauf, wie man in der Tabelle I leicht überblicken kann, aufgearbeitet.

Dabei lieferte der in Äther übergegangene Teil gelbe Nadeln (I) vom Schmp. 112~113° und der Zusammensetzung von $C_{12}H_{10}O_2$ in etwa 0.03%iger Ausbeute. Diese Substanz wurde mit einer Probe von Chimaphilin,¹⁾ welches früher aus der *Pyrola incarnata*

TABELLE I. Isolierung von Chimaphilin, Renifolin und der Substanz (II) aus der *P. renifolia* MAXIM



*¹ X. Mitteil. : Dieses Bulletin, 6, 655 (1958).

*² Yoshida-konoe-cho, Sakyo-ku, Kyoto (井上博之, 新井敏夫).

1) H. Inouye : Yakugaku Zasshi, 76, 976 (1956); H. Inouye, Y. Kanaya : *Ibid.*, 78, 301 (1958).

FISCH. isoliert wurde, durch den Mischschmelzpunkt und den Infrarot-Spektren identifiziert. Indem das breite Vorkommen von I bei den Pflanzen der Gattungen *Pyrola*²⁾ sowie *Chimaphila*³⁾ schon bekannt ist, bietet das Auftreten von ihm in dieser Pflanze ein weiteres Beispiel dazu dar.

Die mit Äther und darauf mit Butanol ausgezogene Wasserphase ergibt bei der Chromatographie an Aktivkohle und der nachfolgenden Umlösung aus Wasser, farblose Prismen (II) vom Schmp. 170~173° (unter Zers.), $[\alpha]_D^{17} -124.4^\circ$ (H_2O) und der Zusammensetzung von $C_{16}H_{22}O_{11} \cdot H_2O$. (Diese Substanz kristallisiert aus Methanol in farblosen Prismen vom Schmp. 161~163° und der Zusammensetzung $C_{16}H_{22}O_{11} \cdot CH_3OH$). Die Mutterlauge dabei liefert weiter bei der Behandlung mit den Ionenaustauscher noch eine kleine Menge derselben Substanz. Die gesamte Ausbeute an II beträgt etwa 0.27%. Nach ihren Eigenschaften scheint diese Substanz (II), die ein saures Glucosid darstellt, mit dem von Bridel⁴⁾ aus der französischen *Monotropa Hypopithys* L. isolierten Monotropein identisch zu sein. In der Tabelle II sind die übereinstimmenden Eigenschaften der beiden Substanzen vergleichungsweise zusammengestellt. Näheres über diese Substanz (II) wird in den folgenden Mitteilungen berichtet.

TABELLE II. Vergleich der Eigenschaften von Monotropein und der Substanz (II)

	Monotropein (Bridel)	Substanz II
Summenformel	keine Angabe	$C_{16}H_{22}O_{11} \cdot H_2O$ (bzw. CH_3OH)
Schmp. (°C)	175 (aus H_2O)	170~173 (aus H_2O) 162~163 (aus $MeOH$)
$[\alpha]_D$	-130.4° (H_2O)	bei 17° -124.4° (H_2O)
Reaktion der wässr. Lösung	sauer	sauer
Einwirkung von HCl	bei beiden Substanzen : blaue Färbung und bei der Reaktionsdauer Bildung eines dunkel gefärbten Niederschlages.	
Einwirkung von Emulsin	bei beiden Substanzen : violette Farbreaktion und darauffolgende Niederschlagsbildung.	

Der in Butanol übergegangene Teil lieferte nun farblose Nadelchen (III) vom Schmp. 236~238° (unter Zers.), $[\alpha]_D^{15} -3.75^\circ$ ($EtOH$), UV : λ_{max}^{EtOH} 283 m μ ($\log \varepsilon$ 3.30) und der Zusammensetzung $C_{18}H_{24}O_7$, die von uns Renifolin genannt wurden. Renifolin (III) ist in Wasser in der Wärme leicht löslich und in der Kälte schwer löslich. Es ist weiter in Methanol, Äthanol sowie Aceton in der Kälte löslich und in Benzol sowie Äther unlöslich. Es zeigt mit dem Gibbs'schen Reagenz eine blaue Färbung und aus der Farblösung kann man durch papierchromatographie Glucose nachweisen, woraus vermutet werden kann, daß das III ein Glucosid vom Hydrochinontyp darstellt.⁵⁾ III liefert mit Pyridin und Essigsäureanhydrid das Pentaacetat (IV) vom Schmp. 151~152°, Zusammensetzung $C_{28}H_{34}O_{12}$ und mit Diazomethan den Methyläther (V) vom Schmp. 201~203° und der Zusammensetzung $C_{19}H_{26}O_7 \cdot H_2O$. III wird durch verd. Salzsäure zum Genin (VI) vom Schmp. 164~165°, Zusammensetzung $C_{12}H_{14}O_2$ und UV λ_{max}^{EtOH} m μ ($\log \varepsilon$) : 267(3.94), 273(3.95), 318(3.55) und der d-Glucose hydrolysiert. d-Glucose wurde durch die Überführung zum Phenylglucosazon sowie Glucosotriazol und papierchromatographisch nachgewiesen. Obgleich mit ziemlicher Schwierigkeit, ist III ferner auch durch β -Glucosidase hydrolyzierbar. VI eignet bei der Acetylierung das Diacetat (VII) vom

2) M. Proner : Wiadomości Farm., 64, 623 (1937); Chem. Zentr., 1938, 1, 3225.

3) G. Di Modica, S. Tira : Gazz. chim. ital., 86, 234 (1956).

4) M. Bridel : Compt. rend., 176, 1742 (1923); Bull. soc. chim. biol., 5, 722 (1923).

5) H. Inouye, Y. Kanaya, Y. Murata : Dieses Bulletin, 7, 573 (1959).

Schmp. 79~80° und der Zusammensetzung $C_{18}H_{18}O_4$. V liefert weiter bei der Hydrolyse mit verd. Salzsäure den Geninmethyläther (**VII**) vom Schmp. 103~105°, UV $\lambda_{\text{max}}^{\text{EtOH}}$ m μ (log ε) : 250(3.85), 269(3.77), 320(3.39) und der Zusammensetzung $C_{13}H_{18}O_3$.

Die Zusammensetzung von diesen Derivaten des Renifolins (III), die oben erwähnte Vermutung, daß das III ein Glucosid vom Hydrochinontyp ist und das Vorhandensein von Chimaphilin (I) in den verschiedenen Pflanzen der Familie Pyrolaceae führen zur Folgerung, daß das eigentliche Aglucon (IX) dieses Glucosids (III) das Skelett (A) (in Schema I) hat, welches biogenetisch etwa durch die Verknüpfung von Isopentenyl-Rest an den Toluhydrochinonkern und dem darauffolgenden Ringschluß zustandekommen ist.

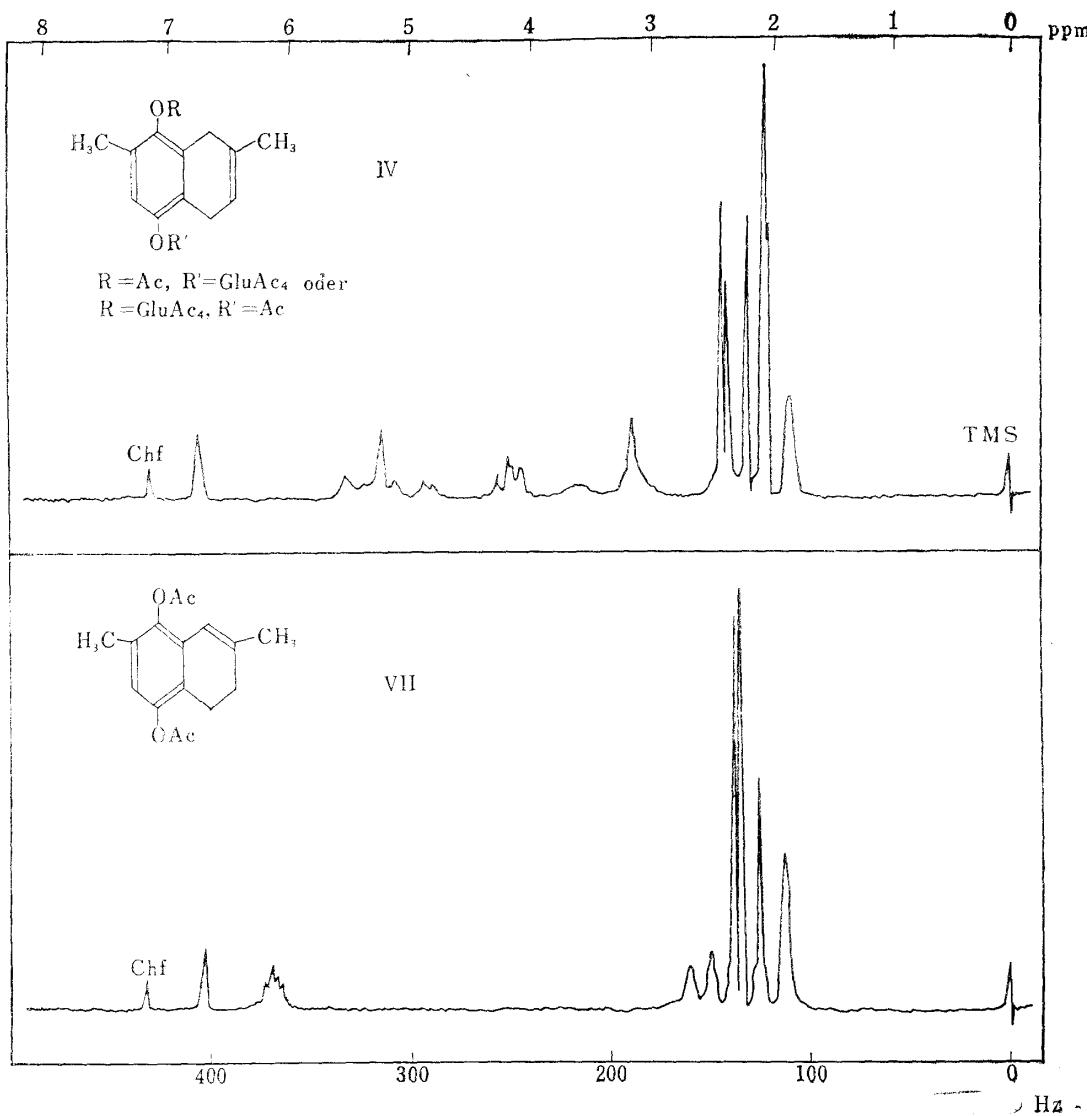


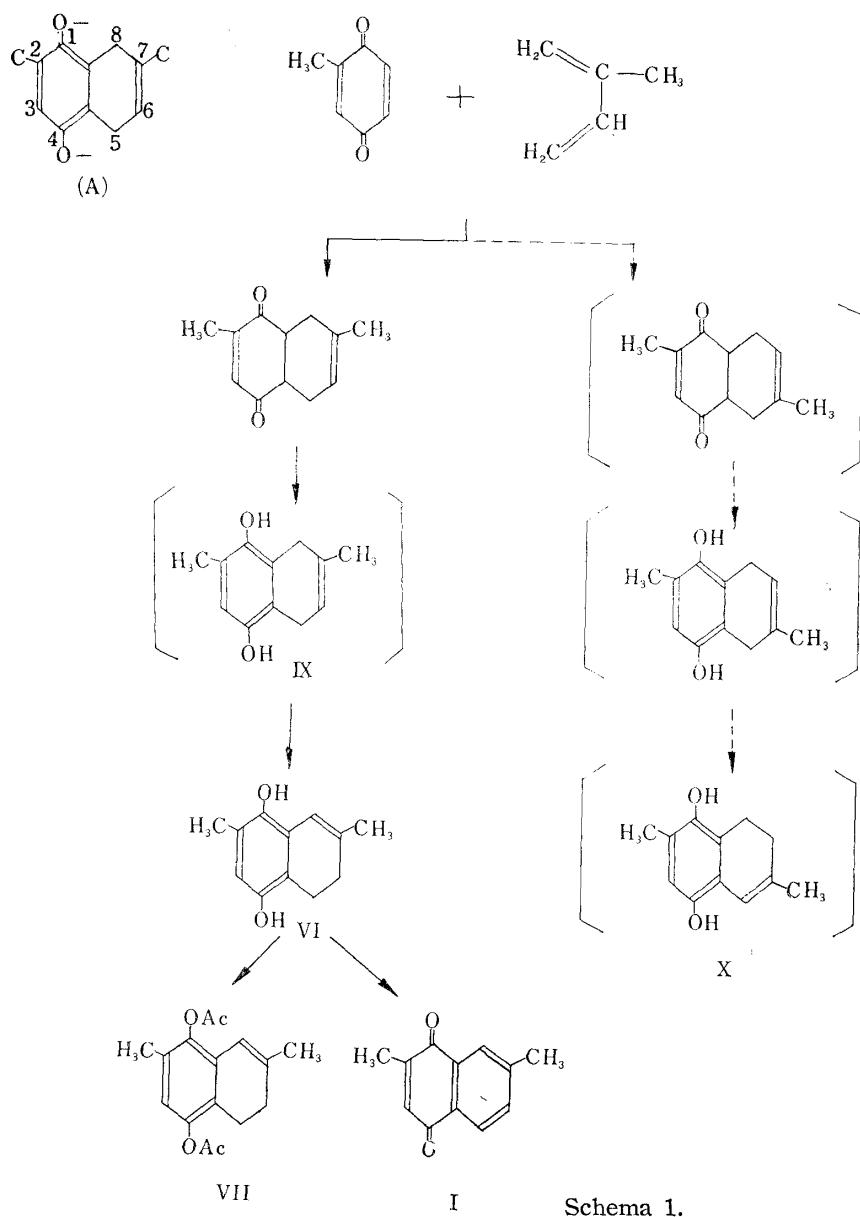
Abb. 1.

Die spektralen Befunde lassen darüber hinaus annehmen, daß es sich bei diesem echten Genin (X) um 2,7-Dimethyl-5,8-dihydronaphthohydrochinon handelt. So deuten die Ultraviolett-Spektren des III und IV darauf hin, daß die Doppelbindung in ihnen nicht mit dem Benzolkern in Konjugierung steht. Das Protonenresonanzspektrum des IV, welches zusammen mit dem des VI in Abb. I dargestellt wird, steht auch mit dieser Formel des III in gutem Einklang. Insbesondere findet man in ihm ein Multiplett eines

Olefinprotons um $\delta=5.52$ ppm, ein Multiplett der 4 Protonen von den zwei Methylengruppen um $\delta=3.23$ ppm und ein schwach gespaltetes Dublett der Allylmethylprotonen bei $\delta=1.80$ ppm.

Die UV und NMR-Spektren des Hydrolyseprodukts (VI) sprechen aber dafür, daß es sich dabei nicht um das eigentliche Genin, sondern um das 2,7-Dimethyl-5,6-dihydronaphthohydrochinon handelt, welches durch die Umlagerung der Doppelbindung des X bei der Einwirkung von Mineralsäure entstanden ist. Im NMR-Spektrum des VI erscheinen nämlich ein Signal eines Olefinprotons bei $\delta=6.12$ ppm—in geringer Feldstärke als das Signal des Olefinprotons von IV,— zwei Signale der Protonen von den zwei Methylengruppen um $\delta=2.60$ bzw. 2.30 ppm, deren letztere in den Signalen der Acetylgruppen fast versteckt ist, und ein Singlett der Allylmethylprotonen bei $\delta=1.90$ ppm.

Zur Bestätigung der eben erwähnten Folgerungen wollten wir, wie in Schema I ersichtlich, diese Substanz (VI) herstellen.⁶⁾



6) Vgl. dazu; L.F. Fieser: J. Am. Chem. Soc., 70, 3165 (1948).

So wurde bei der Addition von Isopren zum Toluhydrochinon und darauffolgender Isomerisierung des Reaktionsprodukts durch Einwirkung von Zinnchlorür und Salzsäure für eine kurze Zeit eine Substanz mit einem unscharfen Schmp. um etwa 150° erhalten. Das in Aceton aufgenommene NMR-Spektrum dieser Substanz zeigt zwei Signale der Olefinprotonen, ein Signal des Protons am C-6 bei $\delta=5.58$ ppm und ein des Protons am C-8 mit der größeren Intensität bei $\delta=6.55$ ppm, was darauf hindeutet, daß es sich bei dieser Substanz um ein Gemisch der beiden Isomeren handelt. Nun lieferte diese Substanz bei der weiteren Einwirkung von Salzsäure einen Stoff vom Schmp. 164~165°, welcher ferner zum Acetat vom Schmp. 79~80° übergeführt wurde. Diese beiden Stoffe erwiesen sich durch Mischprobe und Infrarot-Spektren mit den entsprechenden aus dem Naturstoffen hergestellten Substanzen (VI) und (VII) als identisch.

Nun muß man bei dieser Synthese natürlich darauf achtgeben, daß das Isomer mit der Konstitution (X) auch neben (VI) entstehen kann. So haben wir durch die Oxydation von VI das Chimaphilin (I) hergestellt, wodurch die Konstitution der Substanz (VI) als solche, die im Schema I dargestellt wurde, eindeutig erwiesen wurde.

Aus den obigen Resultaten wurde klargestellt, daß das Renifolin (III) ein β -Glucosid des 2,7-Dimethyl-5,8-dihydro-1,4-naphthohydrochinons (IX) ist. Es bleibt noch zu klären, welche OH-Gruppe des Aglucons an der Glucosid-Bindung teilnimmt, worüber Versuche im Gange sind.

Experimentelles^{*3}

Die Extraktion des Pflanzenmaterials und die Aufarbeitung des Extraktes—280 g der Kräuter von der *P. renifolia* MAXIM., die am Berge Yatsugatake (Nagano-Provinz) gesammelt worden waren, wurden zerschnitten, mit kochendem Wasser 5-mal extrahiert. Der Auszug wurde im Vak. bis zu 2 L eingedampft. Das hellgelbe Destillat (A) und die konzentrierte Lösung (B) wurden je mit Et₂O ausgezogen und die Et₂O-Auszüge wurden vereinigt. Die mit Et₂O ausgezogene wäßrige Lösung (E) wurde durch Ausschüttelung mit BuOH in eine H₂O- (F) und eine BuOH-Schicht (G) getrennt.

Die Aufarbeitung der Äther-Phase—Die Et₂O-Auszüge (C) und (D) wurden vereinigt, mit Na₂SO₄ getrocknet und eingedampft. Der Rückstand wurde mit Petroläther in der Wärme digeriert und die Lösung durch die Aluminasäule (Woelm, neutral, Aktivität III) chromatographiert. Der durch Eindampfen vom gelben Petroläther-Eluat erhaltenen Rückstand lieferte bei der Umlösung aus Petrolbenzin 80 mg Chimaphilin (I) vom Schmp. 112~113.5°. C₁₂H₁₀O₂—Ber.: C, 77.40; H, 5.41. Gef.: C, 77.18; H, 5.51.

Die Aufarbeitung der Wasser-Phase (F)—Die H₂O-Phase (F) wurde durch Abdestillieren im Vak. von dem gelöst bleibenden BuOH befreit und in der üblichen Weise mit Pb(OAc)₂ sowie H₂S behandelt. Das Filtrat dabei lieferte nach Eindampfen im Vak. 22 g rotbrauen Rückstand (H). (H) wurde in etwa 30 ml H₂O gelöst, auf eine Säule aufgetragen, die mit gleichem Gewicht von Aktivkohle (Shirasagi, special grade, Takeda) und Kieselgel (Celite 535) gefüllt wurde (5×33 cm), und zuerst mit H₂O und dann mit verd. EtOH mit der zunehmenden Konzentration stufenweise eluiert. Das Eluat wurde mittels Papierchromatographie kontrolliert und in den folgenden drei Fraktionen geteilt:

i) Eluat mit H₂O~20%igem EtOH : Eluate mit 5 L H₂O, 2.5 L 20%igem EtOH zeigten alle eine positive Molisch'sche Reaktion. Durch die Papierchromatographie wurden drei Flecken nachgewiesen, welche je der Glucose (Rf 0.17), Rohrzucker (Rf 0.14) und Raffinose (Rf 0.09) entsprechen. Lösungsmittel: BuOH-AcOH-H₂O(4:1:5). Papier : Toyoroshi Nr. 50. Nachweisreagenz : Saures oxalsäures *o*-Aminodiphenyl.

ii) Eluat mit 30%igem EtOH : 3.4 L 30%iger EtOH wurden gebraucht. Diese Fraktion zeigt mit HCl eine stark blaue Färbung und gibt bei der Papierchromatographie mit dem Lösungsmittelgemisch wie oben einen Fleck mit Rf 0.31. Das ganze Eluat wurde im Vak. völlig eingedampft und der Rückstand mit wenig MeOH in der Wärme digeriert. Die vom unlöslichen Teil abgetrennte Lösung wurde konzentriert und stehengelassen. Die dabei ausgeschiedenen Kristalle ergaben, bei der Umlösung aus H₂O Prismen vom Schmp. 170~173°(unter Zers.) und $[\alpha]_D^{17} -124.4^\circ$ (c=0.86, H₂O). Sie kristallisierten

^{*3} Die Schmelzpunkte sind nicht korrigiert. Die Aufnahme der Protonenresonanz(NMR)-Spektren erfolgte mit einem 60 MHz Varian-Spektrometer in CDCl₃-Lösung, falls nichts anders vermerkt ist. Als Standard wurde in allen Fällen Tetramethylsilan verwendet, die Resonanzpositionen sind in δ -Einheiten (ppm), TMS=0 angegeben.

weiter aus MeOH in Prismen vom Schmp. 161~163° (unter Zers.). Ausbeute 700 mg. $C_{16}H_{22}O_{11}\cdot H_2O$ —Ber.: C, 47.06; H, 5.92. Gef.: C, 47.22; H, 6.06. $C_{16}H_{22}O_{11}\cdot CH_3OH$ —Ber.: C, 48.34; H, 6.20. Gef.: C, 48.17; H, 6.31.

Die Mutterlauge dieser Kristalle wurde mit wenig H_2O versetzt und durch die Säule des Ionenaustauschers (IRA-400 OH-Form) eingeschickt und mit H_2O genug gewaschen. Darauf wurde die saure Substanz mit AcOH (pH 3.1) eluiert. Das Eluat mit der positiven HCl Reaktion wurde durch Abdestillieren im Vak. vom Lösungsmittel befreit und der Rückstand aus MeOH umkristallisiert, wobei 50 mg derselben Kristalle weiter erhalten wurden. Diese Substanz zeigt beim Erwärmen mit verd. Mineralsäure eine blaue Farbreaktion und bildet bei längerer Reaktionsdauer einen dunkel gefärbten Niederschlag.⁷⁾ Auch bei der Einwirkung von Emulsin beobachtet man weiter eine violette Farbreaktion und darauffolgende Niederschlagsbildung. Aus den Hydrolysaten dabei wurde Glucose papierchromatographisch nachgewiesen.

Die Aufarbeitung der Butanol-Phase und die Isolierung von Renifolin (III)—Die BuOH-Phase (G) lieferte beim Eindampfen im Vak. 4.8 g rotbraunen ölichen Rückstand (J). Nach Digerieren mit Et_2O wurde (J) in wenig MeOH gelöst, mit $Pb(OAc)_2$ und dann mit H_2S in üblicher Weise behandelt. Das Filtrat dabei wurde durch Abdestillieren im Vak. vom Lösungsmittel völlig befreit und stehengelassen, wobei der ölige Rückstand allmählich kristallin erstarrte. Dieser kristallisierte bei der wiederholten Umlösung aus MeOH in farblosen Nadelchen vom Schmp. 236~238° und $[\alpha]_D^{25} -3.75^\circ (c=1.06, EtOH)$. UV: λ_{max}^{EtOH} 283 m μ ($\log \epsilon$ 3.30). Ausbeute 400 mg. $C_{18}H_{24}O_7$ —Ber.: C, 61.35; H, 6.86. Gef.: C, 61.28; H, 6.79.

Renifolinpentaacetat (IV)—50 mg (III) wurde mit 0.5 ml Pyridin und 0.5 ml Ac_2O in üblicher Weise acetyliert. Das Reaktionsprodukt bildet beim Umlösen aus verd. MeOH farblose Nadelchen (IV) vom Schmp. 151~152°. UV: λ_{max}^{EtOH} 276 m μ ($\log \epsilon$ 2.81). $C_{28}H_{34}H_{12}$ —Ber.: C, 59.77; H, 6.09. Gef.: C, 60.03; H, 5.91.

Methylrenifolin (V)—60 mg Renifolin (III) wurden in MeOH gelöst, mit einem Überschuß der Et_2O -Lösung von CH_2N_2 versetzt, 2 Tage lang stehengelassen und das Lösungsmittel abgedampft. Der Rückstand lieferte durch Umlösen aus verd. MeOH farblose Nadeln vom Schmp. 201~203°. $C_{19}H_{26}O_7\cdot \frac{1}{2}H_2O$ —Ber.: C, 60.78; H, 7.25. Gef.: C, 61.24; H, 7.10.

Hydrolyse von Renifolin (III) durch β -Glucosidase (Emulsin aus Aprikosenkernen) sowie durch das Gibbs'sche Reagenz—i) 5 mg Probe wurde in 1 ml 0.3N Citratpuffer-Lösung (pH 4.8) gelöst, mit 0.5 ml 1%iger β -Glucosidase-Lösung versetzt und bei 37° 4 Tage lang stehengelassen. Aus der Reaktionslösung wurde durch die wie oben erwähnt durchgeführte Papierchromatographie Glucose nachgewiesen.

ii) 10 mg Probe wurde in 0.2 ml 10%iger Natronlauge gelöst und unter Umrührung allmählich 10 mg Gibbs'sches Reagenz zugesetzt. Die Reaktionslösung färbte sich sofort blau. Nach 3 stündigem Stehenlassen wurde die Lösung mit AcOH angesäuert und mit Et_2O extrahiert. Die hellbraune H_2O -Phase dabei wurde mit wenig Aktivkohle behandelt, mit $NaHCO_3$ neutralisiert und im Vak. eingedampft. Aus dem Rückstand wurde durch Papierchromatographie Glucose nachgewiesen.

Hydrolyse von Renifolin (III) durch Salzsäure—200 mg Renifolin in 4 ml 5%iger HCl wurde unter Stickstoffatmosphäre 1.3 Stunden lang auf dem Wasserbad erhitzt. Die Reaktionslösung wurde durch Schütteln mit Et_2O in eine H_2O - und eine Et_2O -Schicht getrennt.

Aufarbeitung der Et_2O -Schicht: Die Et_2O -Lösung wurde mit Na_2SO_4 getrocknet und eingedampft. Der Rückstand dabei ergab durch Umlösen aus Benzol farblose Nadeln (VI) vom Schmp. 164~165°. UV λ_{max}^{EtOH} m μ ($\log \epsilon$): 267(3.94), 273(3.95), 318(3.55). $C_{12}H_{14}O_2$ —Ber.: C, 75.76; H, 7.42. Gef.: C, 75.79; H, 7.36.

Aufarbeitung der H_2O -Schicht: Die H_2O -Lösung wurde durch Ionenaustauscher (IR-4B, OH-Form) von HCl befreit und im Vak. eingedampft. Der Rückstand lieferte durch die Einwirkung von Phenylhydrazin Osazon, welches bei Umlösung aus verd. EtOH in gelben Nadeln vom Schmp. 208° (Zers.) kristallisierte. Das Osazon lieferte weiter in üblicher Weise Phenylglucosotriazol, welches aus H_2O in farblosen Prismen vom Schmp. 194~196° kristallisierte. $C_{12}H_{15}O_4N_3$ —Ber.: C, 54.33; H, 5.70; N, 15.84. Gef.: C, 54.58; H, 5.71; N, 15.61.

Sie zeigten bei der Mischprobe mit einer authentischen Probe keine Depression.

Acetat (VII) des Hydrolyseprodukts (VI)—50 mg Hydrolyseprodukt (VI) wurde mit 0.5 ml Pyridin und 0.5 ml Ac_2O in üblicher Weise acetyliert. Aus MeOH umgelöst bildet das Reaktionsprodukt farblose Nadeln vom Schmp. 79~80°. $C_{16}H_{18}O_4$ —Ber.: C, 70.05; H, 6.61. Gef.: C, 70.05; H, 6.69.

Hydrolyse von Methylrenifolin (V) durch Salzsäure—350 mg Methylrenifolin (V) wurde in wenig 5%iger HCl suspendiert und auf dem kochenden Wasserbad 4 Stunden lang erhitzt. Die Reaktionslösung wurde mit Et_2O ausgezogen, und der Et_2O -Auszug wurde durch die Aluminasäule geschickt. Der nach dem Eindampfen des Eluats erhaltene Rückstand ergab beim Umlösen aus Petroläther farblose Nadeln (VII) vom Schmp. 103~105°. UV λ_{max}^{EtOH} m μ ($\log \epsilon$): 250(3.85), 269(3.77), 320(3.39). $C_{18}H_{16}O_2$ —Ber.: C, 76.44; H, 7.90. Gef.: C, 76.57; H, 8.05.

7) Zum Nachweis dieser Substanz auf dem Papier haben wir von dieser Farbreaktion Gebrauch gemacht, indem man das Papier mit verd. HCl besprüht und durch Bügeln erhitzt.

Herstellung von 2,7-Dimethyl-5,6-dihydro-1,4-naphthohydrochinon (VI)—3 g Toluchinon wurden unter Eiskühlung in 20 ml AcOH gelöst und mit 5 ml Isopren versetzt. Nach 48 stündigen Stehenlassen bei 25° wurde die Lösung zum Vertreiben des Isoprenüberschusses auf dem Wasserbad erwärmt und filtriert. Das Filtrat wurde mit H₂O versetzt und das dabei ausgeschiedene Öl in Et₂O aufgenommen. Die Et₂O-Lösung wurde mit genügend H₂O gewaschen und eingedampft. Der Rückstand dabei wurde mit 20 ml 5%iger HCl und 0.3 g SnCl₂ versetzt und auf dem kochenden Wasserbad 20 Minuten lang erhitzt und stehengelassen, wobei das ausgeschiedene rotbraune Öl allmählich erstarrte. Durch wiederholte Umlösung aus Benzol erhielt man daraus etwa 0.7 g hellbraune Pulver vom Schmp. 147~155°. Diese Substanz ergab bei weiterem 2 stündigen Erhitzen mit 20 ml 5%iger HCl auf dem kochenden Wasserbad und darauffolgender Umlösung aus Benzol 0.4 g hellbraune Nadeln vom Schmp. 164~165°, die durch Mischprobe und IR-Spektren mit dem Hydrolyseprodukt (VI) des Renifolins (III) identifiziert wurden. C₁₂H₁₄O₂—Ber. : C, 75.76; H, 7.42. Gef. : C, 75.75; H, 7.44.

2,7-Dimethyl-5,6-dihydro-1,4-naphthohydrochinon-diacetat (VII)—100 mg synthetisch hergestelltes (VI) wurden mit 1 ml Pyridin und 1 ml Ac₂O beim Raumtemperatur stehengelassen und in der üblichen Weise aufgearbeitet. Das Reaktionsprodukt ergab bei der Umlösung aus MeOH farblose Nadeln vom Schmp. 79~80°, die sich durch Mischprobe und deckend übereinstimmende IR-Spektren mit dem Diacetat (VII) des Hydrolyseprodukts (VI) identifizierten. C₁₆H₁₈O₄—Ber. : C, 70.05; H, 6.61. Gef. : C, 70.30; H, 6.66.

Überführung von 2,7-Dimethyl-5,6-dihydro-1,4-naphthohydrochinon (VI) zu Chimaphilin (I)—190 mg (VI) wurde in 1.5 ml AcOH in der Wärme gelöst. Zur bei 100° gehaltenen Lösung wurde eine Lösung von 160 mg NaNO₂ in 0.25 ml H₂O im Laufe von 5 Minuten eingetropft. Darauf wurde eine Lösung von 160 mg Na₂Cr₂O₇ und 0.01 ml H₂SO₄ in 0.1 ml H₂O zugesetzt und die Lösung weitere 50 Minuten bei 70° gehalten. Nach dem Abkühlen wurde die Reaktionslösung mit Wasserdampf destilliert. Die dabei überdestillierten gelben Kristalle wurden im Vak. sublimiert und an Al₂O₃ (Woelm neutral, Aktivität III) mit Petrolbenzin chromatographiert. Durch Umlösung aus Petrolbenzin bildeten sie gelbe Nadeln vom Schmp. 112~113°. Sie zeigten bei der Mischprobe mit dem authentischen (I) keine Depression und auch die IR-Spektren der beiden Substanzen stimmten sich deckend überein. C₁₂H₁₀O₂—Ber. : C, 77.40; H, 5.41. Gef. : C, 77.44; H, 5.48.

Zum Schluß möchten wir Herrn A. Kawamura für die Botanisierung unseren Dank aussprechen. Wir danken Herrn Dr. K. Hozumi und seinen Mitarbeiterinnen in unserem Institut für die Durchführung der Mikroanalysen und Herrn Dr. J. Koizumi von der Nipponshinyaku & Co. für die Messung der optischen Drehung einiger Substanzen. Ebenso sind wir Herrn Dr. K. Machida und Herrn T. Shingu in unserem Institut für die Aufnahme der IR- und NMR-Spektren sehr verbunden.

Zusammenfassung

Aus der *Pyrola renifolia* MAXIM. wurde Chimaphilin, ein Glucosid, welches Monotropein zu sein scheint, und ein neues Glucosid isoliert. Das letztere, welches Renifolin genannt wurde, erwies sich als ein β -Glucosid des 2,7-Dimethyl-5,6-dihydro-1,4-naphthohydrochinons.

(Eingegangen am 10. März, 1964)