

258. Géza Zemplén und Rezső Bognár: Konstitution und Synthese des Linarins und Pektolinarins aus ihren Aglykonen und aus Rutinose.

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

(Eingegangen am 11. Oktober 1941.)

Aus den Blüten der *Linaria vulgaris* L. isolierte Klobb¹⁾ ein schön krystallisiertes Glykosid, das Linarin, und ein diesem in seinen Eigenschaften nahestehendes, zweites Glykosid, das er Pektolinarin nannte. Schmid und Rumpel²⁾, die vor 10 Jahren die chemische Untersuchung der Linaria-Blüten aufnahmen, kannten die Klobbschen Arbeiten; merkwürdigerweise nicht. Sie fanden nur ein Glykosid und stellten daran fest, daß es bei der Säurehydrolyse *d*-Glucose und eine Methylpentose ergibt.

Die dürftigen, sich oft widersprechenden Angaben von Klobb wurden vor 5 Jahren durch die schönen, sorgfältigen Untersuchungen von K. W. Merz und Y. H. Wu³⁾ richtiggestellt. Sie bewiesen, daß die beiden Aglykone des Linarins bzw. des Pektolinarins zur Gruppe der Oxyflavone gehören. Das Aglykon des Linarins erwies sich identisch mit Acacetin (5,7-Dioxy-4'-methoxy-flavon), dasjenige des Pektolinarins stellte sich als 6-Methoxy-acacetin heraus. Ferner konnten sie durch Spaltung der völlig acetylierten Glykoside mit Bromwasserstoff in Eisessig-Lösung⁴⁾ zeigen, daß die Haftstelle der aus *d*-Glucose und *l*-Rhamnose bestehenden Biose am phenolischen Hydroxyl des Kohlenstoffatoms 7 ist. Sie halten es für wahrscheinlich, daß die Biose identisch mit Rutinose sei.

Den Beweis letzterer Vermutung konnten wir nach derselben Methode erbringen, wie es unlängst beim Hesperidin⁵⁾ geschah, durch die Untersuchung der bei der Säurehydrolyse entstehenden Spaltprodukte des völlig methylierten Linarins. Die Ergebnisse dieser Spaltung im Vergleich mit anderen Rutinose enthaltenden Präparaten zeigt folgende Tafel:

	Dauer der Hydrolyse			
	2 Stdn.		4 Stdn.	
	[α] _D	Red. %	[α] _D	Red. %
Methylierte Rutinose	+39.4°	9.66	+36.7°	9.44
Methyliertes Rutin	+38.1°	9.53	+39.7°	10.86
Methyliertes Hesperidin	+41.6°	8.60	+37.3°	6.92
Methyliertes Linarin	+39.0°	7.48	+38.1°	7.52

Auf Grund dieser analytischen Belege wurde die Konstitution des Linarins vollkommen aufgeklärt. Bei dem Pektolinarin konnte wegen seiner schlechten Eigenschaften dieselbe Methode nicht angewendet werden.

Dagegen konnte die endgültige Festlegung der Struktur beider Glykoside durch eine Synthese bewiesen werden, wobei Acacetin bzw. 6-Methoxy-acacetin einerseits und α -Acetobromrutinose⁶⁾ andererseits in Aceton

¹⁾ Klobb u. Fandre, Bull. Soc. chim. France [4] **3**, 858 [1908]; Compt. rend. Acad. Sciences **145**, 331 [1907].

²⁾ Monatsh. Chem. **57**, 421 [1931]; **60**, 8 [1932].

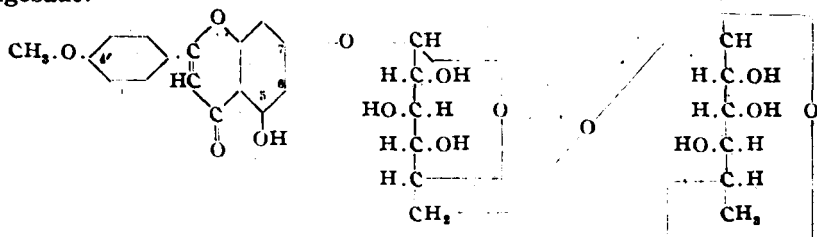
³⁾ Arch. Pharmac. **1936**, 126.

⁴⁾ G. Zemplén, B. **58**, 996 [1920].

⁵⁾ G. Zemplén u. A. K. Tettamanti, B. **71**, 2511 [1938].

⁶⁾ G. Zemplén u. A. Gerecs, B. **70**, 1098 [1937].

mit wäßriger Kalilauge zu den acetylierten Derivaten des Linarins bzw. Pektolinarins führte, die dann bei der Verseifung ohne Schwierigkeit das Linarin bzw. das Pektolinarin ergaben, die sich mit den natürlichen Glykosiden identisch erwiesen. Demnach ist Linarin nach folgender Formel aufgebaut:



Linarin = Acacetin- β -rutinosid.

Pektolinarin = 6-Methoxy-acacetin- β -rutinosid.

Als Vorversuche stellten wir zunächst die entsprechenden Cellobioside dar, die durchwegs schöne, gut krystallisierte Präparate ergaben.

Eine Zusammenstellung der synthetischen und der natürlichen Rutinose-Derivate sowie der entsprechenden Cellobiose-Derivate befindet sich in der folgenden Tafel:

A) Freie Glykoside	Schmelzpunkt	Drehungsvermögen in	
		Eisessig	Pyridin
Natürliches Linarin	265°	—100.1°	—87.3°
Synthetisches Linarin	263—264°	—100.0°	—88.5°
Natürliches Pektolinarin	252—253°	— 98.7°	—93.3°
Synthetisches Pektolinarin	256—257°	— 98.5°	—91.3°
Acacetin-cellobiosid	256—258°		—63.5°
Pektolinarigenin-cellobiosid	228—229°		—68.1°

B) Acetylierte Abkömmlinge	Schmelzpunkt	Drehungsvermögen in	
		Benzol	Chloroform
Natürliches Linarin-acetat	123—125°	— 70.8°	
Synthetisches Linarin-acetat	120—126°	— 71.1°	
Natürliches Pektolinarin-acetat	134—138°	— 68.5°	
Synthetisches Pektolinarin-acetat	128—135°	— 66.4°	
Oktaacetyl-acacetin-cellobiosid	253—255°	— 72.2°	
Oktaacetyl-pektolinarigenin-cellobiosid	237—238°	— 67.3°	
Heptaacetyl-acacetin-cellobiosid	248.5—250°		—58.5°
Heptaacetyl-pektolinarigenin-cellobiosid	243—245°		—29.8°

Beschreibung der Versuche.

Methylierung des natürlichen Linarins.

Heptamethyl-linarin.

$C_{33}H_{46}O_{14}$ (690.37).

Die Methylierung mit Dimethylsulfat und Natronlauge, darauffolgend mit Methyljodid und Silberoxyd erfolgte nach den Angaben der Methylierung des Hesperidins⁶⁾. Aus 5.7 g Linarin wurden 4.7 g hochmethyliertes Produkt erhalten (71%), das nicht krystallisierte.

1.465 mg Sbst. (über Phosphorpentoxyd im Vak. bei 100° getrocknet): 4.090 mg AgJ.
 $C_{33}H_{46}O_{14}$ (690.37). Ber. CH_3O 35.95. Gef. CH_3O 36.88.

Säurehydrolyse: 0.4982 g Heptamethyl-linarin (0.3091 g Tel methyl-glucose + Trimethyl-rhamnose entsprechend) wurden in 5 ccm Essigsäure gelöst und nach Zusatz von 5 ccm 5-proz. Salzsäure 2 Stdn. am Rückflußkühler gekocht. Beim Erkalten wurde mit 10 ccm Wasser verdünnt, wobei das methylierte Aglykon sich in Flocken ausschied. Das Filtrat wurde mit Kohle bei Zimmertemperatur 1 Stde. geklärt, filtriert, dann das Reduktionsvermögen bestimmt und die Lösung optisch geprüft:

10 ccm: 3.7 ccm $n_{10} \cdot KMnO_4 = 0.0115$ g Glucose = 7.44 % (Glucose = 100).
 $[\alpha]_D^{20} : +0.62^\circ \times 10/0.3091 = +40.1^\circ$

Die Wiederholung des Versuchs mit 0.5046 g Sbst. ergab ein Reduktionsvermögen von 7.48% Glucose und $[\alpha]_D^{20} : +39.0^\circ$.

Dehnte man die Hydrolyse auf 4 Stdn. aus, so fand man für das Reduktionsvermögen 7.52% und $[\alpha]_D^{20} : +38.1^\circ$.

5-Monomethyl-acacetin.

$C_{17}H_{18}O_5$ (297.10).

Das aus den vorher beschriebenen Säurehydrolysen in Flocken sich ausscheidende Aglykon wurde gesammelt. Aus insgesamt 1.5 g Heptamethyl-linarin wurden 0.51 g Rohprodukt erhalten. Dieses wurde in 10 ccm heißem Alkohol gelöst und 10 ccm warmes Wasser zugefügt. Beim Erkalten krystallisierten 0.2 g der Verbindung aus. Die Substanz bräunt sich ab 258° und schmilzt bei 268—268.5° (korr.).

Methoxyl-Bestimmung: 1.750 mg Sbst. 2.740 mg AgJ.

$C_{17}H_{18}O_5$ (297.10). Ber. CH_3O 20.89. Gef. CH_3O 20.71.

Heptaacetyl-pektolinarigenin-cellobiosid.

$C_{43}H_{48}O_{23}$ (932.38).

1.0 g Pektolinarigenin (1 Mol.) und 2.23 g Acetobromcellobiose (1 Mol.) wurden mit 30 ccm Aceton durchgeschüttelt, wobei keine vollständige Lösung des Aglykons erfolgte. Jetzt wurden in Anteilen von 1 zu 1 ccm, insgesamt 6 ccm, 10-proz. Kalilauge im Laufe von etwa 1 Stde. unter Schütteln zugegeben, wobei sich etwa 2 ccm eines braungelben Öles ausschieden. Nach 3-stdg. Schütteln wurde 2 Tage bei Zimmertemperatur aufbewahrt, dann in 250 ccm Wasser eingeführt und mit 1 ccm Essigsäure angesäuert, wobei ein farbloser, käsiger Niederschlag ausfiel. Nach 24 Stdn. wurde abgesaugt, gründlich gewaschen und im Vakuumexsiccator über Schwefelsäure getrocknet (1.7 g). Die Substanz wurde mit 30 ccm Chloroform verrührt, wobei nahezu völlige Lösung eintrat. Das Filtrat wurde einmal mit Wasser gewaschen, mit Chlorcalcium getrocknet, filtriert und unter vermindertem Druck verdampft. Der Rückstand wurde in 25 ccm Chloroform gelöst und 25 ccm warmer Alkohol zugefügt. Beim Erkalten begann rasch die Krystallisation von schönen Nadeln (0.8 g oder 27%) der gewünschten Substanz. Sie schmolz bei 236—240° (korr.), nach Erweichung ab 226°. Durch Umlösen aus 5 ccm Chloroform und 10 ccm Alkohol erhielt man etwas gelbliche Nadeln vom Schmp. 243—245° (korr.), nach Sintern ab 238°.

$[\alpha]_D^{20} : -0.52^\circ \times 5/0.0872 = -29.8^\circ$ (in Chloroform).

Pektolinarigenin-cellobiosid.



0.67 g Heptaacetyl-pektolinarigenin-cellobiosid wurden mit 33 ccm Alkohol auf dem Wasserbad erwärmt, wobei nicht völlige Lösung eintrat. Zu der kochenden Lösung wurden 3.3 ccm 33-proz. Natronlauge zugegeben, wobei zunächst völlige Lösung erfolgte; bald erschien ein gelber Niederschlag, was die erfolgte Verseifung anzeigte. Nach einigen Minuten wurden unter fortwährendem Erwärmen in Anteilen von 4—5 ccm insgesamt 33 ccm Wasser zugefügt, wobei der gelbe klebrige Niederschlag in Lösung ging. Zur tiefgelben Lösung wurde noch warm 1 ccm 10-proz. Salzsäure zugesetzt, wobei die Farbe der Lösung in Hellgelb umschlug (schwach saure Reaktion!). Beim Erkalten begann die Ausscheidung von citronengelben Nadelbüscheln (0.3 g, 65.3% d. Th.). Die Substanz sintert bei 223° und schmilzt bei 228—229° (korr.) unter Zersetzung.

$$[\alpha]_{\text{D}}^{25}: -0.72^\circ \times 10/0.1056 = -68.1^\circ \text{ (in Pyridin).}$$

$$3.695 \text{ mg Sbst.: } 2.700 \text{ mg AgJ.}$$

$$\text{C}_{38}\text{H}_{54}\text{O}_{16} \text{ (638.27). Ber. CH}_2\text{O } 9.72. \text{ Gef. CH}_2\text{O } 9.65.$$

Oktaacetyl-pektolinarigenin-cellobiosid.



0.15 g der vorhergehenden Verbindung wurden mit 3 ccm Pyridin und 3 ccm Essigsäureanhydrid $\frac{1}{2}$ Stde. auf dem Wasserbad erwärmt, nach $2\frac{1}{2}$ Stdn. unter vermindertem Druck verdampft, dann 2-mal mit absol. Alkohol wiederum verdampft. Der Rückstand wurde in 2 ccm Chloroform gelöst und 17 ccm heißer Alkohol zugesetzt. Beim Erkalten schieden sich lange, seidenglänzende Nadeln (0.2 g, 87.3% d. Th.) ab, die bei 233—234° sintern und bei 237—238° (korr.) ohne Zers. schmelzen.

$$[\alpha]_{\text{D}}^{25}: -0.74^\circ \times 5/0.0550 = -67.3^\circ \text{ (in Benzol).}$$

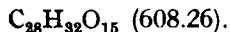
Heptaacetyl-acacetin-cellobiosid.



Die Kupplung des Acacetins (0.95 g) und der Acetobromcellobiose (2.35 g) in 30 ccm Aceton und 6 ccm 10-proz. Kalilauge geschah genau unter den bei dem Pektolinarigenin-Derivat beschriebenen Bedingungen. Nach dem Ansäuern mit Essigsäure wurde der sich rasch zusammenballende gelblich-weiße Niederschlag nach 5—6 Stdn. abgesaugt, gewaschen und 24 Stdn. bei Zimmertemperatur an der Luft getrocknet. Der Niederschlag wurde mit etwa 20 ccm Chloroform 4-mal verrührt. 0.6 g der Substanz blieben dabei ungelöst (nicht in Reaktion getretenes Acacetin). Die Chloroformlösung wurde mit Wasser gewaschen, mit Chlorcalcium getrocknet und unter vermindertem Druck verdampft. Der Rückstand wurde in 15 ccm Chloroform gelöst, mit 20 ccm heißem Alkohol versetzt. Sofort begann die Krystallisation (0.53 g, 17.3% d. Th.). Nach nochmaligem Umlösen aus heißem Chloroform + Alkohol wurden hellgelbe, feine, zu Büscheln vereinigte Nadeln erhalten. Schmp. 248.5—250° (korr.) ohne Zersetzung.

$$[\alpha]_{\text{D}}^{25}: -0.78^\circ \times 5/0.0666 = -58.5^\circ \text{ (in Chloroform).}$$

Acacetin-cellobiosid.



0.4 g der Heptaacetyl-Verbindung wurden unter denselben Bedingungen, wie bei dem Heptaacetyl-pektolinarigenin-cellobiosid beschrieben, verseift. Beim Ansäuern mit Salzsäure wurde die Lösung auf ungefähr pH 6 eingestellt. Das Rohglykosid schied sich zunächst gallertig aus; es ließ sich aber nach 2-tägigem Stehenlassen absaugen. Ausb. (über Phosphorpentoxyd im Vakuum-exsiccator getrocknet) 0.25 g (92.7% d. Th.). Aus 12 ccm 50-proz. Essigsäure wurden nach 48 Stdn. 0.2 g farblose Krystalle erhalten. Schmp. 256—257° (korr.) unter Zersetzung nach Sintern ab 254°.

$[\alpha]_{\text{D}}^{25}$: $-0.65^\circ \times 5/0.0512 = -63.5^\circ$ (in Pyridin).

4.510 mg Sbst.: 1.870 mg AgJ.

$\text{C}_{28}\text{H}_{32}\text{O}_{15}$ (608.26). Ber. CH_3O 5.10. Gef. CH_3O 5.47.

Oktaacetyl-acacetin-cellobiosid.



0.10 g Acacetin-cellobiosid wurden mit Pyridin und Essigsäureanhydrid wie oben beschrieben acetyliert. Das Rohprodukt löste sich in den warmen Lösungsmitteln, schied sich aber beim Abkühlen als Gallerte aus, außer aus Äthylacetat. In diesem Lösungsmittel löste sich die Verbindung leicht, schied sich aber innerhalb 48 Stdn. bei 0° in farblosen Nadeln aus. Schmp. 248—250° (korr.), nach Sintern ab 243° ohne Zersetzung. Ein zweites, reineres Präparat schmolz bei 253—255° (korr.), nach Sintern ab 251°.

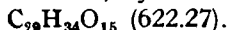
$[\alpha]_{\text{D}}^{25}$: $-0.71 \times 5/0.0492 = -72.2^\circ$ (in Benzol).

Kupplung von Pektolinarigenin mit Acetobromrutinose.

A) 1.8 g Pektolinarigenin (1 Mol.), gewonnen durch Hydrolyse des Pektolinarins, wurden unter den oben angegebenen Bedingungen mit 3.7 g Acetobromrutinose (1 Mol.) in 54 ccm Aceton mit 11 ccm 10-proz. Natronlauge in Reaktion gebracht. Nach 2 Tagen wurde in 450 ccm Wasser eingerührt und mit 1.8 ccm Essigsäure angesäuert. Nach 24 Stdn. wurde der Niederschlag abgesaugt, gewaschen und im Vakuumexsiccator getrocknet (3.25 g). Die Substanz wurde in 70 ccm Chloroform gelöst, wobei kleine Mengen Verunreinigungen ungelöst blieben. Das Filtrat wurde mit Wasser gewaschen, mit Chlorcalcium getrocknet, filtriert und unter vermindertem Druck verdampft. Der nicht krystallinische Rückstand (3.1 g) wurde mit 20 ccm Pyridin und 20 ccm Essigsäureanhydrid $\frac{1}{2}$ Stde. auf dem Wasserbad acetyliert, unter vermindertem Druck verdampft, mit Alkohol wiederholt verdampft, dann in 5 ccm heißem Alkohol gelöst und in 100 ccm Wasser gegossen, wobei die Substanz in 24 Stdn. zu einem gelblichen Pulver zerfiel, das abgesaugt und im Vakuumexsiccator getrocknet wurde (2.25 g, 42.9% d. Th.). — Dieses Rohprodukt war noch stark verunreinigt. Es schmolz schon bei 105—120°, nach Erweichung ab 90°. $[\alpha]_{\text{D}}$: -50.8° in Benzol, Reduktionsvermögen 2% der Glucose.

Es wurde zu Pektolinarin verseift.

Pektolinarigenin-rutinosid, synthetisches Pektolinarin.



1.75 g obiger Substanz wurden unter den schon oben beschriebenen Bedingungen verseift. Das Glykosid schied sich aus der angesäuerten Lösung

gallertig aus. Nach 24-stdg. Verweilen im Eisschrank wurde abgesaugt und bei 85° getrocknet. Beim Verreiben erhielt man ein gelbliches Pulver (0.6 g), das bei 237—240° schmolz. Es wurde in 45 ccm 66-proz. heißem wäfr. Aceton gelöst. Zunächst schied sich das Glykosid gallertig aus, nach 24-stdg. Verweilen im Eisschrank wurde abgesaugt und getrocknet und dann zu einem hellen, citronengelben Pulver zerrieben. Schmp. 251—253°, Sintern bei 250° unter Zersetzung. Schmelzpunkt des sehr sorgfältig gereinigten natürlichen Pektolarins: 252—253°. Sintern bei 250°. Mischschmelzpunkt der beiden Stoffe 251—253° (korr.), Sintern bei 249°.

Optische Bestimmungen:

Synthetisches Präparat: $[\alpha]_D^{25} = -0.92^\circ \times 5/0.0510 = -90.3^\circ$ (in Pyridin).

$[\alpha]_D^{25} = -0.91^\circ \times 5/0.0462 = -98.5^\circ$ (in Essigsäure).

Natürliches Präparat: $[\alpha]_D^{25} = -1.17^\circ \times 10/0.1256 = -93.3^\circ$ (in Pyridin).

$[\alpha]_D^{25} = -1.09^\circ \times 10/0.1106 = -98.7^\circ$ (in Essigsäure).

Das synthetische Präparat ergab bei der Methoxyl-Bestimmung folgende Werte: 2.975 mg Sbst.: 2.250 mg AgJ.

$C_{48}H_{48}O_{22}$ (622.27). Ber. CH_3O 9.82. Gef. CH_3O 9.99.

B) Die mit A bezeichnete Kupplung wurde mit einem aus Neolarin dargestellten Pektolarigenin-Präparat wiederholt. Das erhaltene Pektolarin zeigte nach dem Erweichen bei 252° (korr.) den Schmp. 256—257° unter Zersetzung. Der Mischschmelzpunkt mit natürlichem Pektolarin war 253—255° nach Erweichen bei 250° (korr.).

$[\alpha]_D^{25} = -1.27^\circ \times 5/0.0696 = -91.3^\circ$ (in Pyridin).

Heptaacetyl-pektolarigenin-rutinosid.

Synthetisches Pektolarin-acetat.

$C_{48}H_{48}O_{22}$ (916.38).

0.2 g synthet. Pektolarin wurden mit 3 ccm Pyridin und 3 ccm Essigsäureanhydrid $\frac{3}{4}$ Stdn. auf dem Wasserbad erwärmt, dann in 30 ccm Wasser gegossen. Die Substanz zerfiel zu einem gelblichen Pulver (0.2 g), das abgesaugt, gewaschen und getrocknet wurde. Schmp. 128—135° nach Erweichen ab 100°.

$[\alpha]_D^{25} = -0.73^\circ \times 5/0.0550 = -66.4^\circ$ (in Benzol).

Nach den Angaben von Merz und Wu³⁾ schmilzt das Acetat des natürlichen Pektolarins bei 134—138°; $[\alpha]_D^{25}$ in Benzol: -68.5° .

Kupplung von Acacetin und Acetobromrutinose.

A) Diese Versuchsreihe wurde mit einem aus Linarin durch Hydrolyse dargestellten Präparat ausgeführt. Zur Kupplung kamen 1.5 g Acacetin (1 Mol.), 3.4 g Acetobromrutinose (1 Mol.) in 47.5 ccm Aceton und 9.5 ccm 10-proz. Kalilauge unter den oben beschriebenen Bedingungen. Nach 2 Tagen wurde in 400 ccm Wasser verführt, mit 1.6 ccm Essigsäure angesäuert, der Niederschlag nach 24 Stdn. abgesaugt, gewaschen und im Vakuumexsiccator getrocknet (2.9 g). Die Substanz wurde 4-mal mit je 20 ccm Chloroform durchgearbeitet, wobei 0.65 g ungelöst blieben. Die Chloroformlösung wurde mit Wasser gewaschen, mit Chlorcalcium getrocknet und das Filtrat unter vermindertem Druck verdampft. Der Rückstand wurde mit 15 ccm Pyridin und 15 ccm Essigsäureanhydrid $\frac{1}{2}$ Stde. auf dem Wasserbad acetyliert, unter

vermindertem Druck abgedampft, dann 2-mal mit Alkohol wiederum verdampft. Der Rückstand wurde in 10 ccm Alkohol gelöst und in 120 ccm Wasser verrührt. Nach 24 Stdn. wurde das erhaltene farblose Pulver abgesaugt, gewaschen und im Vakuumexsiccator getrocknet (0.2 g oder 42.8% d. Th.). Die Substanz erweicht ab 90° und schmilzt zwischen 110—120°. Das Reduktionsvermögen beträgt 2.8% der Glucose.

$$[\alpha]_D^{25}: -0.71^\circ \times 10/0.1134 = -62.6^\circ \text{ (in Benzol).}$$

Acacetin-rutinosid, synthetisches Linarin.



1.5 g obiger Substanz wurden unter den üblichen Bedingungen verseift. Die angesäuerte Lösung setzte beim Abkühlen feine, farblose, mikroskopische Nadeln ab. Nach 24-stdg. Verweilen im Eisschrank wurde abgesaugt, mit wäbr. Alkohol gewaschen und bei 85° getrocknet. Erhalten 0.45 g (43.7% d. Th.). Bei längerem Stehenlassen im Eisschrank ging die Krystallisation weiter. Die Substanz erweicht bei 256° und schmilzt bei 260—261° (korr.) unter Zersetzung. Nach dem Umlösen aus 50-proz. Essigsäure erweicht die Substanz bei 258° und schmilzt bei 262—263° (korr.). Der Mischschmelzpunkt mit einem natürlichen Präparat vom Schmp. 261—262° (korr.) beträgt 261—262° (korr.), nach Sintern ab 258°.

Optische Bestimmungen:

Synthetisches Präparat: $[\alpha]_D^{25}: -0.72^\circ \times 10/0.0720 = -100.0^\circ$ (in Essigsäure).

$$[\alpha]_D^{25}: -0.92^\circ \times 10/0.1040 = -88.5^\circ \text{ (in Pyridin).}$$

Natürliches Präparat: $[\alpha]_D^{25}: -0.95^\circ \times 5/0.0554 = -87.3^\circ$ (in Pyridin).

$$[\alpha]_D: -100.1^\circ \text{ in Essigsäure (nach Merz u. Wu).}$$

B) Dieselbe Versuchsreihe wurde mit einem durch Hydrolyse des Acaciin bereiteten Acacetins wiederholt. Das erhaltene Präparat schmolz bei 263° bis 264° (korr.), nach Sintern ab 260°. Mischschmelzpunkt mit dem natürlichen Präparat vom Schmp. 261—262°: 261—263° (korr.) unter Zersetzung.

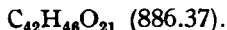
$$[\alpha]_D^{25}: -1.13^\circ \times 5/0.0646 = -87.5^\circ \text{ (in Pyridin).}$$

Gewichtsverlust nach 6 Stdn. in der Vakuumpistole bei 138°: 2.74%. Ber. für 1 Mol. Krystallwasser: 2.95%.

4.970 mg Sbst.: 2.105 mg AgJ.

$C_{28}H_{32}O_{14}$ für die trockne Substanz. Ber. CH_3O 5.24. Gef. CH_3O 5.59.

Heptaacetyl-acacetin-rutinosid, synthetisches Linarin-acetat.



Die Acetylierung mit Pyridin und Essigsäureanhydrid führte zu einem farblosen Pulver, das ab 109° erweichte und bei 120—126° schmolz.

$$[\alpha]_D^{25}: -0.68^\circ \times 10/0.0956 = -71.1^\circ \text{ (in Benzol).}$$

Nach Merz und Wu³⁾ ist der Schmelzpunkt des aus natürlichem Linarin dargestellten Präparates 123—125° und $[\alpha]_D^{25}: -70.82^\circ$ in Benzol.

Der „Szécheny“-Gesellschaft sprechen wir für Gewährung von Mitteln unseren besten Dank aus.