

die gefundenen Konstanten  $k_{11} + k_1$  der Konzentration der Katalysatorsäure streng proportional sind. Dies gilt auch für die  $\gamma$ -Mercapto-säuren. Bei dem  $\delta$ -Thiolacton liegt eine deutliche Wasserverseifung vor.

Durch Alkylsubstitution am schwefelbindenden Kohlenstoffatom wird die Geschwindigkeitskonstante  $k_{11} + k_1$  vergrößert. Eine Carboxylgruppe in  $\beta$ -Stellung zu dem Schwefelatom verkleinert die Geschwindigkeitskonstante auf etwa die Hälfte.

Wenn man  $\gamma$ - und  $\delta$ -Thiolactone vergleicht, findet man, daß das  $\delta$ -Thiolacton sehr viel rascher sauer hydrolysiert wird als das entsprechende  $\gamma$ -Thiolacton. Für die alkalische Hydrolyse sind keine Geschwindigkeitskonstanten erhalten worden; versuchsweise berechnete Konstanten zeigen sehr deutliches Abfallen im Laufe eines Versuchs. In rein wäßriger Lösung liegt in sämtlichen Fällen Autokatalyse vor.

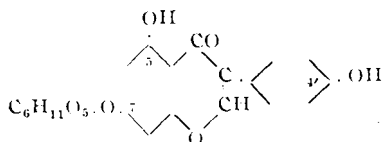
## 67. Géza Zemplén und Rezső Bognár: Über Sophorabiosid, ein neues Glykosid der *Sophora japonica* L.

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

(Eingegangen am 21. Februar 1942.)

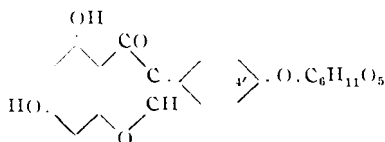
Ältere Untersuchungen stellten in den Früchten der *Sophora japonica* L. die Gegenwart von Rutin fest. Es wurde unter den Namen Melin<sup>1)</sup>, später Sophorin<sup>2)</sup> beschrieben. Vor einigen Jahren konnten französische Forscher aus den Früchten derselben Pflanze zwei neue Glykoside darstellen, die sie mit den Namen Sophoricosid<sup>3)</sup> und Sophoraflavonolosid<sup>4)</sup> belegten. Da letzteres eine sehr interessante neue Biose zu enthalten scheint, haben wir versucht, das Glykosid nach den Angaben der Autoren darzustellen. Wir verarbeiteten in den Jahren 1939 sowie 1940 ungefähr je 50 kg frische Sophorafrüchte der September- bzw. Oktobererrnte, konnten aber neben dem Sophoricosid das Sophoraflavonolosid nicht auffinden. Dagegen konnten wir an Stelle des Sophoraflavonolosids ein schön krystallisiertes neues Glykosid isolieren, das ein Biosid des Isoflavonderivats Genistein darstellt und Sophorabiosid genannt werden soll.

Sophoricosid ist nach den Untersuchungen der französischen Forscher ein  $\beta$ -Glykosid des Genisteins, welches verschieden ist von dem von Walz<sup>5)</sup> in seiner Struktur vollkommen aufgeklärten Genistin, das ein Genisteinglykosid-(7) (I) darstellt. — In unserem Institut konnte Herr L. Farkas beweisen, das Sophoricosid die Zuckergruppe an dem 4'-Hydroxyl gebunden enthält und demnach die Konstitution II besitzt. Die Untersuchungen, die den Beweis hierfür enthalten, werden wir aus äußeren Gründen erst später veröffentlichen.



I. Genistin =

5.7.4'-Trioxy-isoflavon-glucosid-(7).



II. Sophoricosid =

5.7.4'-Trioxy-isoflavon-glucosid-(4').

1) Stein, Journ. prakt. Chem. **58**, 399 [1853]; **85**, 351 [1862]; **88**, 280 [1863].

2) Foerster, B. **15**, 214 [1882].

3) C. Charaux u. J. Rabaté, Bull. Soc. Chim. biol. **20**, 454 [1938].

4) J. Rabaté u. J. Dussy, Bull. Soc. Chim. biol. **20**, 459 [1938].

5) A. **489**, 118 [1931].

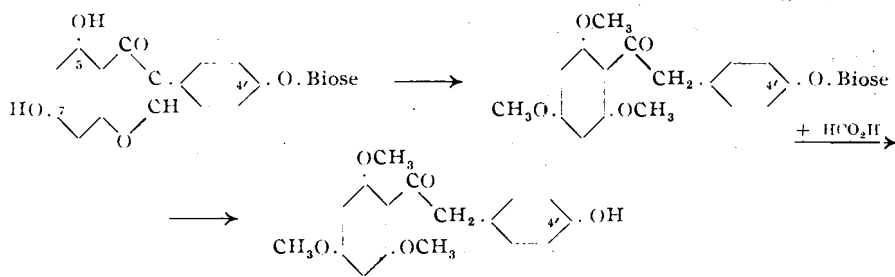
Das Sophorabiosid ist nach den unten angeführten Versuchen dem Sophoricosid vollkommen analog aufgebaut, mit dem Unterschied, daß es statt Glucose in Stellung 4' eine neue *l*-Rhamnosido-*d*-glucose enthält, die von Rutinose verschieden ist und der wir den Namen Sophorabiose geben.

Diese Ergebnisse sind darum auffallend, weil in der großen Reihe der Glykoside der Flavongruppe kein einziges, bisher bekanntes die Zuckergruppe am Hydroxyl 4' gebunden trägt.

Sophorabiosid besitzt die Zusammensetzung  $C_{27}H_{30}O_{14} + 3H_2O$ . Die 3 Mol. Krystallwasser entweichen unter vermindertem Druck bei 100°. Die Hydrolyse beim Kochen mit verd. Säuren ergibt als Aglykon Genistein, und in der Mutterlauge kann die Gegenwart von äquimolekularen Mengen *d*-Glucose und *l*-Rhamnose nachgewiesen werden. Die Ozonisierung des Sophorabiosids in essigsaurer Lösung, die sich zur Isolierung der Glykosid-Komponenten der Glykoside der Flavonreihe in unserem Institut sonst besonders erfolgreich zeigte, führte in diesem Fall zu einer amorphen Biase, deren Acetat bisher ebenfalls keine Neigung zur Krystallisation besitzt. Durch Oxydation des Disaccharids mit Hypojodit bleibt die *l*-Rhamnose-Komponente unverändert. Die Sophorabiose ist demnach eine Rhamnosidoglucose, verschieden von der Rutinose, denn die Rutinose enthaltenden Flavonbioside geben bei der Ozonisierung glatt in höchster Reinheit Heptaacetyl-rutinose<sup>6)</sup>. Die neue Biase zeigt aber viel Ähnlichkeit mit der Neohesperidose, die bei der Ozonisierung des Neohesperidins<sup>7)</sup> entsteht. Vielleicht sind die beiden Biosen identisch.

Sophorabiosid läßt sich leicht in eine Oktaacetyl-Verbindung (III) überführen, die schön krystallisiert, wobei sämtliche Hydroxyle der Zuckerkomponente sowie des Aglykons acetyliert sind.

Die Methylierung des Sophorabiosids in alkalischer Lösung mit Dimethylsulfat in der Wärme führt zu einer amorphen Substanz, die noch Zucker enthält und bei der Säurehydrolyse [2.4.6-Trimethoxy-phenyl]-[4'-oxy-benzyl]-keton (IV) liefert. Diese Reaktion ist von Walz bei der Einwirkung von Alkali auf 5.4'-Dimethyl-genistein beobachtet worden, wobei der Kohlenstoff 2 als Ameisensäure abgespalten wird. In unserem Fall vollzieht sich die Reaktion wie folgt:

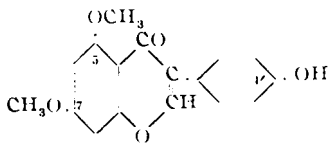


<sup>6)</sup> Die Ozonisierungsversuche zur Aufklärung der Zuckerkomponenten in verschiedenen Glykosiden setzen wir fort.

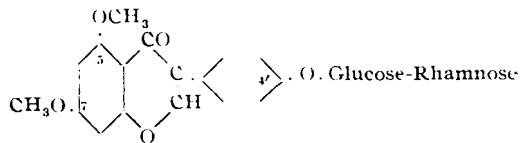
<sup>7)</sup> G. Zemplén u. A. K. Tettamanti, B. 71, 2511 [1938].

Dieses Keton IV konnte durch die Hoesch-Synthese aus Phloroglucin-trimethyläther und *p*-Oxy-phenylessigsäure-nitril synthetisch dargestellt werden. Die Beschreibung dieser Synthese erfolgt später.

Die alkalische Methylierung des Sophorabiosids mit Dimethylsulfat in der Kälte führt zu einem amorphen Methylierungsprodukt, das bei der Säurehydrolyse Genistein-5.7-dimethyläther (V) liefert. Vorteilhafter ist die Methylierung mit Diazomethan, wobei Sophorabiosid-5.7-dimethyläther (VI) als kristallisiertes Präparat isoliert werden kann, das zu einer Hexaacetylverbindung acetylierbar ist. Die Säurehydrolyse gibt ebenfalls Genistein-5.7-dimethyläther (V). Die Konstitution dieses Dimethyläthers erhellt aus den Ergebnissen der oxydativen Spaltung mit Wasserstoffperoxyd, wobei *p*-Oxy-benzoesäure, aber keine Anissäure entsteht.

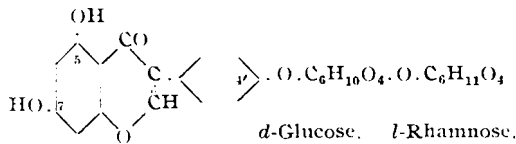


V. Genistein-5.7-dimethyläther.



VI. Sophorabiosid-5.7-dimethyläther.

Für Sophorabiosid folgt daraus die Konstitution VII.



VII.

### Beschreibung der Versuche.

#### Darstellung des Sophorabiosids.

45 kg der im Oktober gesammelten Früchte von *Sophora japonica* L. werden mit Alkohol ausgekocht, die Lösungen im Vak. zu einem dicken Sirup eingedampft, in Wasser gelöst und wiederholt mit Benzol ausgeschüttelt, bis das Benzol farblos bleibt. Beim Lösen des Sirups in Wasser sowie bei den Extraktionen mit Benzol beginnt die Ausscheidung des schwerlöslichen rohen Sophoricosids, das durch Absaugen entfernt wird. Aus der wäßr. Mutterlauge wird das Benzol durch Destillation entfernt, mit etwas Wasser verdünnt und mit Hefe 2—3 Tage der Gärung überlassen. Nach Entfernung der Hefe durch Zentrifugieren wird die Lösung unter vermindertem Druck zu etwa 3 kg eines dicken Sirups eingengt. Er wird unter Rühren mit 16 l 96-proz. Alkohol ausgefällt; die Fällung ist braunschwarz. Nach 24 Stdn. wird die alkohol. Lösung unter vermindertem Druck zur Sirupdicke eingengt (2 kg). Der Rückstand wird mit 8 l Aceton unter Rühren versetzt. Nach 24 Stdn. wird die Acetonlösung unter vermindertem Druck zur Trockne verdampft (380 g). Es hinterbleibt ein dicker, gelber Sirup,

der unter vermindertem Druck möglichst entwässert wird. Er wird mit der 4-fachen Menge Pyridin und der 5-fachen Menge Essigsäureanhydrid unter Umschwenken in Lösung gebracht und bei Zimmertemperatur acetyliert. Nach 24 Stdn. wird das Reaktionsgemisch im Vak. auf  $\frac{1}{4}$ — $\frac{1}{5}$  seines ursprünglichen Volumens eingengt und der Rückstand in Wasser (5—6-fache Menge) eingerührt, das Wasser nach gründlichem Durcharbeiten der Masse wiederholt gewechselt, dann das halb feste Rohprodukt mit 3 l heißem Alkohol durchgearbeitet, das Ganze in einem Rundkolben 15—20 Min. am Rückflußkühler erwärmt und dann in einen Stutzen ausgegossen. Bald beginnt die Krystallisation des Acetats. Erhalten aus 45 kg Sophorafrüchten 70 g. Es schmilzt gegen 250° und kann ohne weiteres zur Darstellung des freien Glykosids verwendet werden.

Der mit Aceton gefällte Sirup (1.6 kg) enthält noch viel Sophorabiosid. Es kann daraus ebenfalls als Acetat isoliert werden, indem man den Sirup in Wasser löst, mit Bleiessig fällt, die Bleisalze durch Zentrifugieren abtrennt, mit verd. Bleiessiglösung in der Zentrifuge wäscht, dann in Wasser suspendiert, mit Schwefelwasserstoff sättigt, den Niederschlag durch Zentrifugieren entfernt, das Filtrat im Vak. zur Trockne verdampft, mit Alkohol entwässert und dann, wie zuvor angegeben, acetyliert. Man erhält so noch 40 g Acetat aus 45 kg Rohstoff. Bei der Verseifung gewinnt man aus den insgesamt 110 g Acetat etwa 60 g freies Sophorabiosid; aus 1 kg demnach 1.4 g.

Verseifung des Acetats: 20 g des Oktaacetylsophorabiosids (erweicht ab 245°, schmilzt bei 250—251°) werden mit 700 ccm heißem Alkohol auf dem Wasserbad erwärmt, wobei keine völlige Lösung eintritt, und mit 100 ccm 3.3-proz. Natronlauge versetzt. Nach kurzer Zeit erscheint ein gelber, nicht klebriger Niederschlag. Er wird unter wiederholtem Schütteln 5 Min. weiter erwärmt, dann in kleinen Anteilen ebenfalls unter Schütteln 410 ccm warmes Wasser zugegeben, wobei völlige Lösung eintritt. Nach einigen Min. wird noch warm mit Essigsäure angesäuert (5 ccm;  $p_H$  5—6). Das Filtrat wird im Vak. auf 200 ccm eingengt (wobei schon bei 400 ccm die Ausscheidung des Sophorabiosids beginnt) und 30 ccm Alkohol zugegeben. Man erwärmt auf dem Wasserbad, wobei das Glykosid in Lösung geht, und impft die Lösung, sobald sie etwas abgekühlt ist, da sich sonst leicht Gallerten absetzen. Nach 24 Stdn. wird abgesaugt, mit Wasser gewaschen, in 170 ccm Wasser + 65 ccm Alkohol auf dem Wasserbad gelöst, unter Abkühlen geimpft, wobei meistens gute Krystallisation mit wenig Gallert-Bildung eintritt. Nach 48 Stdn. wandelt sich die Gallerte bei Zimmertemperatur ebenfalls in Krystalle um. Es wird abgesaugt, mit wäßr. Alkohol 3:1 gewaschen, dann zunächst bei 40°, zuletzt bei 80° getrocknet. Ausb. an Sophorabiosid 11.5 g.

Eigenschaften des Sophorabiosids,  $C_{27}H_{30}O_{14} + 3H_2O$  (632.56).

Gelbliche Nadelchen, die in der Capillare ab 150° erweichen und zwischen 156° und 160° unter Schäumen schmelzen. Bei weiterem Erwärmen wird die Substanz zwischen 190° und 200° wiederum fest und schmilzt dann bei 245—248°. Das Krystallwasser entweicht bei 100° in der Vak.-Pistole über Phosphorpentoxyd nach 12 Stunden.

0.2974 g Sbst. : 0.0242 g  $H_2O$ .

$C_{27}H_{30}O_{14} + 3H_2O$ . Ber.  $H_2O$  8.55. Gef.  $H_2O$  8.14.

Die getrocknete Substanz erweicht ab 240°, beginnt bei 245—247° zu sintern und schmilzt vollständig bei 248° unter beginnender Zersetzung.

$[\alpha]_D^{20}$  (wasserhaltige Sbst.):  $-1.93^\circ \times 10/0.2912 = -66.3^\circ$  (in Pyridin).

$[\alpha]_D^{20}$  (getrockn. Sbst.):  $-1.93^\circ \times 10/0.2663 = -72.5^\circ$  (in Pyridin).

Leicht löslich in kaltem Pyridin, in warmem Alkohol und Aceton, weniger in warmem Wasser.

Die alkohol. Lösung gibt mit verd. EisenIII-chloridlösung eine granatrote Färbung, die das Aglykon Genistein ebenfalls zeigt.

Reduktionsvermögen vor der Hydrolyse: 0.1070 g Sbst.: 1.17 ccm  $n_{10}^20$ -KMnO<sub>4</sub>-0.0036 g Glucose = 3.4% (für Glucose = 100).

Hydrolyse: a) 0.1968 g (krystallwasserhaltig) werden mit 15 ccm 3.3-proz. Schwefelsäure 2 Stdn. am Rückflußkühler gekocht. Die Menge des ausgefallenen Aglykons beträgt 0.0862 g oder 43.8% (ber. 42.7%). Die Mutterlauge enthält 50.8% Zucker ber. für Glucose (Theorie 54.4%).

$[\alpha]_D^{20}$ :  $\pm 0.25^\circ \times 25/2 \times 0.100 = \pm 31.2^\circ$ .

Ein Gemisch von Glucose + Rhamnose 1 Mol.: 1 Mol. zeigt  $[\alpha]_D^{20} = \pm 31.3^\circ$ .

b) Die Wiederholung dieser Versuche lieferte dieselben Ergebnisse.

Bestimmung der *l*-Rhamnose-Komponente: 0.3576 g: 0.0872 g Rhamnose als Methylfurfurophloroglucid bestimmt = 24.4% (Theorie 25.9%).

Identifizierung des Aglykons als Genistein: Die bei den Hydrolysen erhaltenen Aglykon-Fractionen wurden vereinigt und aus 15 ccm Alkohol + 10 ccm Wasser umkrystallisiert. Farblose, seidenglänzende lange Nadelchen, die bei 298—299° unter Rotbraunfärbung, aber ohne Gasentwicklung schmelzen. Mischschmelzpunkt mit einem durch Hydrolyse des Sophoricosids gewonnenen Präparat erzeugt keine Schmelzpunktserniedrigung. Beide Präparate geben bei der Acetylierung mit Essigsäureanhydrid in Gegenwart von Pyridin und Umkrystallisieren aus Alkohol + Chloroform dieselbe Triacetylverbindung des Genisteins vom Schmp. 205—206° (korr.). Mischschmelzpunkt 205—206°.

Oktaacetylverbindung des Sophorabiosids, C<sub>43</sub>H<sub>46</sub>O<sub>22</sub> (914.80).

0.4 g Sophorabiosid werden mit 10 ccm Essigsäureanhydrid und 10 ccm Pyridin bei Zimmertemperatur 12 Stdn. acetyliert, die Lösung im Vak. verdampft, mit Alkohol wiederum verdampft und der Rückstand aus Alkohol + Chloroform umkrystallisiert. Farblose, glänzende gut ausgebildete Nadelchen (0.55 g), die ab 249° erweichen und bei 254—255° schmelzen.

$[\alpha]_D^{20}$ :  $-0.85^\circ \times 10/0.1612 = -52.7^\circ$  (in Pyridin).

Bei der Spaltung der Oktaacetylverbindung in Chloroformlösung mit Bromwasserstoff in Eisessig erhält man nach 6-stdg. Einwirkung als einziges faßbares Produkt Genistein.

Ozonisierung des Sophorabiosids<sup>8)</sup>.

I) 3 g des Glykosids werden in 50 ccm 90-proz. Essigsäure gelöst und 18 Stdn. ozonisiert. Die Geschwindigkeit des Sauerstoffstroms war 25—30 l je Stunde. Primärspannung des Transformators 110 V, Sekundärspannung 10000 V. Die nahezu farblose Lösung wurde auf dem Wasserbad mit Zinkstaub

<sup>8)</sup> Nach Versuchen von L. Mester.

erwärmt, bis sie Kaliumjodid-Stärke-Papier nicht mehr bläute. Das Filtrat wurde im Vak. eingedampft, der Rückstand in Wasser gelöst, mit Bleiessig, dann mit Silberacetat geklärt, mit Schwefelwasserstoff, dann mit Kohle behandelt und das Filtrat im Vak. verdampft. Der Rückstand wurde mit 6 ccm Essigsäureanhydrid und mit 1 g wasserfreiem Natriumacetat acetyliert. Das Reaktionsprodukt läßt sich unter Wasser zu einem farblosen Pulver zerstampfen, das keine Neigung zur Krystallisation zeigt. Ausb. 0.7 g.

$[\alpha]_D^{20}$ :  $-0.56^\circ \times 10/0.2300 = -20.0^\circ$  (in Chloroform).

Das Acetat wurde in methylalkohol. Lösung mit geringen Mengen Natriummethylat verseift, die mit Essigsäure angesäuerte Lösung mit Kohle geklärt, unter vermindertem Druck eingengt und zu 15 ccm mit Wasser aufgefüllt.

$[\alpha]_D^{20}$ :  $-1.12^\circ \times 15/0.232 = -72.4^\circ$  (in Wasser).

Dabei wurde die Einwaage aus dem Reduktionsvermögen der Lösung für Glucose berechnet.

3 ccm der Lösung: 4.3 ccm  $n_{10}$ -KMnO<sub>4</sub> = 0.0135 g Glucose; in der ganzen Lösung 0.0675 g Glucose.

Nach 2-stdg. Hydrolyse mit 5-proz. Salzsäure: 14 ccm  $n_{10}$ -KMnO<sub>4</sub> = 0.0464 g Glucose. Das Hydrolysat zeigte folgende Drehung:  $[\alpha]_D^{20}$ :  $+0.15^\circ \times 10/0.0464 = +32.3^\circ$ , in Wasser.

Das berechnete Drehungsvermögen für ein äquimolekulares Gemisch von Glucose + Rhamnose beträgt:  $+31.3^\circ$ .

II) Oxydation der Biose mit Hypojodit: 3 g Sophorabiosid wurden unter den obigen Bedingungen ozonisiert und die erhaltene Lösung wie oben gereinigt, dann in 30 ccm Wasser aufgenommen, 50 ccm  $n_{10}$ -Jod, dann unter Schütteln 80 ccm  $n_{10}$ -NaOH zugesetzt. Nach  $\frac{1}{4}$  Stde. wird mit 10-proz. Schwefelsäure (etwa 10 ccm) kongosauer gemacht und so viel Salzsäure zugesetzt, daß die Lösung davon 12% enthält. Die salzsaure Lösung wurde dann der Tollensschen Furfuroldestillation unterworfen und das Destillat mit Phloroglucin gefällt, wobei ein gelbbrauner Niederschlag entstand. Erhalten 0.0760 g = 0.1122 g Rhamnose. Die Biose ist demnach eine Rhamnosido-glucose, die aber von der Rutinose verschieden ist.

### Methylierung

des Sophorabiosids mit Dimethylsulfat in der Wärme.

[2.4.6-Trimethoxy-phenyl]-[4'-oxy-benzyl]-keton (IV),

C<sub>17</sub>H<sub>18</sub>O<sub>5</sub> (302.31).

Die Methylierung erfolgte mit 6.6 g Sophorabiosid im Stickstoffstrom 2-mal unter den bei der Methylierung des Hesperidins<sup>7)</sup> beschriebenen Bedingungen. Das gebildete Natriumsulfat wird abgesaugt, 2-mal mit je 30 ccm Chloroform gewaschen, die wäßr. Mutterlaugen mit denselben Chloroformlösungen ausgeschüttelt, dann die Chloroformlösung mit Chlorcalcium getrocknet, im Vak. eingedampft, dann mit Alkohol verdampft, wobei 2.35 g eines gelben, trocknen Schaumes zurückbleiben, der nicht zur Krystallisation neigt. Dieser wird mit 20 ccm Eisessig und 30 ccm 5-proz. Salzsäure 2 Stdn. am Rückflußkühler gekocht. Am nächsten Tage scheidet sich aus der Lösung ein schwarzes Öl aus; es wird mit Chloroform ausgeschüttelt, die Chloroformlösung mit Chlorcalcium getrocknet, das Filtrat im Vak. eingedampft und 2-mal mit Alkohol verdampft. Der Rückstand (1.2 g) wird in 12 ccm Alkohol warm gelöst, mit Kohle behandelt und das Filtrat

mit 7 ccm warmem Wasser versetzt. Beim Stehenlassen im Eisschrank beginnt langsam die Krystallisation. Nach 2 Tagen wird abgesaugt und nochmals aus wäßr. Alkohol umgelöst: 0.15 g Krystalle. Eine dritte Krystallisation ergibt Nadeln vom Schmp. 165.5—170.5° (korr.).

2.828 mg Sbst.: 6.480 mg AgJ.

Ber.  $\text{CH}_3\text{O}$  30.80. Gef.  $\text{CH}_3\text{O}$  30.27.

Die Verbindung ist identisch mit derjenigen, die unter denselben Bedingungen aus Sophoricosid entsteht und mit dem von uns synthetisch dargestellten Trimethoxyphenyl-*p*-oxy-benzyl-*keton*.

Genistein-5.7-dimethyläther (V),  $\text{C}_{17}\text{H}_{14}\text{O}_6$  (298.28).

I) Die Verbindung entsteht durch Methylierung des Sophorabiosids mit Dimethylsulfat in der Kälte und nachfolgende Säurehydrolyse. 2 g Sophorabiosid werden mit einigen Kubikzentimetern Wasser und 7 ccm Dimethylsulfat zu einem Brei verrührt, dann langsam 54 ccm einer 10-proz. Natronlauge zugetropft. Der Stoff ballt sich zunächst zusammen, dann wird er gallertig und geht schließlich zum allergrößten Teil in Lösung; nur geringe Mengen der Gallerte bleiben ungelöst. Das tiefbraune Reaktionsgemisch wird am nächsten Tage auf der Maschine geschüttelt, wobei völlige Lösung eintritt. Am dritten Tage wird mit verd. Schwefelsäure auf 150 ccm aufgefüllt, so daß die Lösung 4% freie Schwefelsäure enthält, und 2 Stdn. am Rückflußkühler gekocht. Das Aglykon scheidet sich beim Abkühlen in Form eines dunklen Öls aus, das über Nacht erstarrt. Das Rohprodukt wird in 8 ccm Alkohol gelöst, filtriert und warm mit 4 ccm warmem Benzin (Sdp. 80—100°) versetzt. Beim Stehenlassen im Eisschrank und Reiben beginnt langsam die Krystallisation. Man saugt nach einigen Tagen ab und löst in 4 ccm warmem Alkohol. Nach 2 Tagen erscheinen gut ausgebildete, große, farblose Nadeln vom Schmp. 265—266° (Erweichen ab 260°). Mischschmelzpunkt mit einem aus Sophoricosid unter genau denselben Bedingungen gewonnenen Präparat 264—265° (Erweichen ab 260°).

II) Dieselbe Verbindung entsteht aus Sophorabiosid-5.7-dimethyläther bei der Säurehydrolyse. 0.2 g der Verbindung werden mit 20 ccm 4-proz. Salzsäure am Rückflußkühler 2 Stdn. gekocht. Erhalten 0.0844 g Genistein-5.7-dimethyläther. Einmaliges Umkrystallisieren aus heißem Alkohol genügt zur Reinigung. Schmp. 266—266.5°. Mischschmelzpunkte mit dem durch Methylierung mit Dimethylsulfat in der Kälte und darauffolgende Hydrolyse erhaltenen Präparat aus Sophorabiosid sowie aus Sophoricosid zeigen keine Schmelzpunktserniedrigungen.

Genistein-5.7-dimethyläther-acetat,  $\text{C}_{19}\text{H}_{16}\text{O}_6$  (340.32).

Die Verbindung entsteht bei der Acetylierung des beschriebenen Genistein-5.7-dimethyläthers mit Essigsäureanhydrid in Gegenwart von Pyridin. Sie bildet, aus heißem Alkohol umkrystallisiert, farblose, glänzende flache Nadeln vom Schmp. 187° (korr.), nach Sintern ab 185°.

Methylierung des Sophorabiosids mit Diazomethan.

Sophorabiosid-5.7-dimethyläther (IV),  $\text{C}_{29}\text{H}_{34}\text{O}_{14}$  (606.56).

1.5 g Sophorabiosid werden in 60 ccm Methanol gelöst und mit einer aus 10 g Nitrosomethylharnstoff dargestellten äther. Diazomethan-Lösung

(100 ccn) 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 ccn Methanol einer zweiten Methylierung mit 75 ccn der gleichen Diazomethan-Lösung unterworfen. Am nächsten Tage wird das Filtrat verdampft und der Rückstand in 6 ccn Wasser + 5 ccn 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 ccn 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].