

A «SOPHORABIOZID»-RÓL, A SOPHORA JAPONICA L. ÚJ GLÜKOZIDJÁRÓL.

ZEMPLÉN GÉZA r. t. és BOGNÁR REZSŐ vendégtől.

A *Sophora japonica* termésében régebbi kutatók a *rutin*-glükozidot találták meg, melyet előbb *melin*¹-nek, majd *sophorin*²-nak kereszteltek el. Néhány év előtt francia kutatók ugyancsak a *Sophora* terméséből két új glükozidot különítettek el, melyet *sophoricozid*,³ ill. *sophoraflavonozid*⁴ névvel jelölték meg. Utóbbi nagyon érdekes új disaccharidot tartalmazna, melyet tanulmányozni szerettünk volna. Ezért a szerzők leírása alapján 1939-ben és 1940-ben két egymásután következő évnek 50—50 kg szeptemberi és októberi érésű *Sophora* termését dolgoztuk fel, de sajnos, a *sophoraflavonozidot* nem tudtuk megtalálni. Ellenben azon az analitikai helyen, ahol a kérdéses glükozidot fel kellett volna lelni, új glükozidra bukkantunk, mely a *genistein* nevű izoflavonszármarzéknek egy biozidja s amelynek a *sophorabiozid* nevet adjuk.

A *sophoricosid* a francia kutatók szerint a *genistein*nek szőlőcukorral létesített β -glükozidja, amely különbözik a WALZ⁵ előállította és szerkezetében pontosan felderített *genistint*ől. Utóbbi a *genistein-7-glukozid* (I). Intézetünkben vezetésünk alatt FARKAS LÓRÁND behizonyította, hogy a *sophoricozid*ban a cukor a 4'-hidroxilba van bekötve és ennél fogva a II. szerkezetnek megfelelő.

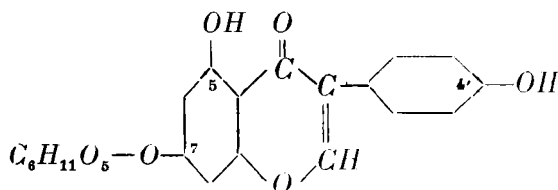
¹ STEIN: Journ. f. prakt. Chemie 58, 399 (1853); 85, 351 (1862); 88, 280 (1863).

² FOERSTER: Ber. d. Deutsch. Chem. Ges. 15, 214 (1882).

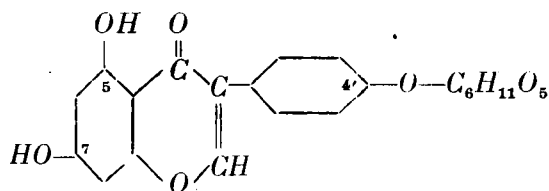
³ C. CHARAUX és J. RABATÉ: Bull. soc. chim. biol. 20, 454 (1938).

⁴ J. RABATÉ é J. DUSSY: Bull. soc. chim. biol. 20, 459 (1938).

⁵ WALZ: Liebigs Annalen 489, 118 (1931).



I. Genistin = 5, 7, 4'-Trioxy - izoflavon - 7 - glükózid



II. Sophoricosid = 5, 7, 4'-Trioxy - izoflavon - 4' - glükózid.

A bizonyítás anyagát külső okokból kifolyólag később fogjuk közölni.

Az új glükózid, a *sophorabiozid*, az alább leírt kísérleti bizonyítékok alapján a sophoricosiddal teljesen analóg felépítésűnek mutatkozott, azzal a különbséggel, hogy a szőlőcukor helyén a 4' helyen egy *l-rhamnózido-d-glükózt* visel, mely azonban különbözik a rutinóztól, miért is e közelebbről még nem ismert diszacharidnak a *sophorabioz* nevet adjuk.

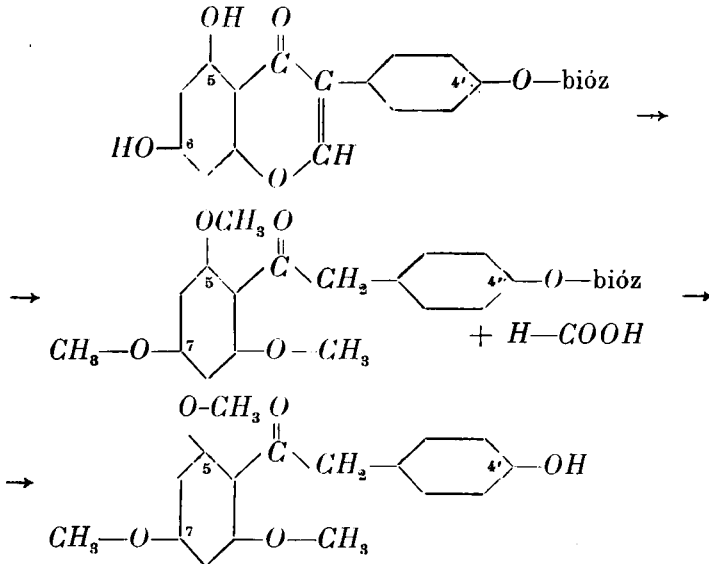
Ezek az eredmények azért bírnak jelentőséggel, mert a flavon-csoportba tartozó eddig ismert nagyszámú glükózid közül egyikben sincs a cukor a 4'-helyű hidroxilhoz kapcsolódva, miért is ez a két glükózid egész új típust képvisel.

A *sophorabiozid* összetételét a $C_{27}H_{30}O_{14} \cdot 3H_2O$ fejezi ki. A 3 mol. kristályvíz 100°-nál vákuumban kiűzhető. A híg savakkal való forralás alkalmából a *genistein* nevű aglükon csapódik ki a vizes oldatból, az anyalug pedig *d-glükóz* és *l-rhamnóznak* aequi molekuláris keverékét tartalmazza. A *sophorabiozid* ozonizálása ecetsavas oldatban, mely tapasztalataink szerint különösen alkalmasnak bizonyult flavonglükózidok cukorrészének elkülönítésére, ebben az esetben amorf diszacharidhoz vezetett, melynek acetátja sem mutat hajlamot a kristályosodásra. A bioznak hypojuditos oxidációja alkalmával azonban az *l-rhamnózz* rész változatlan marad,

miért is annyit sikerült róla eldönteni, hogy *l*-rhamnózido-*d*-glükóz van jelen, mely azonban különbözik a *rutinóztól*. Rutinóz jelenléte esetében ugyanis az ozonizálás eddig minden esetben a jól kristályosodó *heptaacetyl*rutinóz birtokához vezetett. Ellenben az új bióz hasonlatosságot mutat tulajdonságaiban a *neohesperidinből*¹ szintén ozonizálás útján nyerhető *neohesperidózzal*. Talán a két diszacharid azonos?

A sophorabiozid acetylezés útján könnyen szolgáltat jól kristályosodó *oktaacetyl-sophorabiozidot* (III), melyben a cukor-résznek és az aglükonnak is összes hidroxiljai meg vannak acetyelve.

A sophorabiozid dimethylszulfáttal lúgos közegben melegen amorf methylezett termékhez vezet, mely savas hidrolízis alkalmával 2, 4, 6-*trimethoxyphenyl-4'-oxybenzylketont* (IV) szolgáltat. Ehhez hasonló átalakulást már WALZ észlelt az 5, 4'-*dimethylgenisteinnek* alkálival való bontásánál, amikor a 2-es szénatom



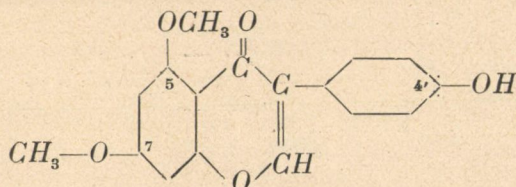
IV. 2, 4, 6-Trimethoxy-phenyl-4'-oxybenzylketon.

¹ G. ZEMPLÉN u. A. K. TETTAMANTI: Ber. d. Deutsch. Chem. Ges. 71. 2511 (1938).

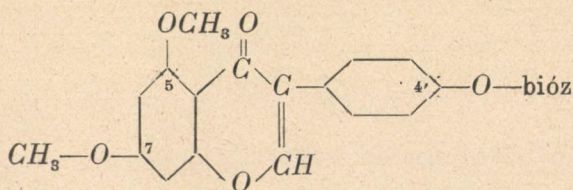
mint hangyasav szakad le. A mi esetünkben a reakció az előző képletekben feltüntetett módon játszódik le:

Ezt a ketont phloroglucin-trimethylaetherből és p-oxyphenyl-acetsavnitrilből a HOBSCHE-féle szintézis útján sikerült fel is építeni. Ezt a szintézist egy későbbi közleményben fogjuk leírni.

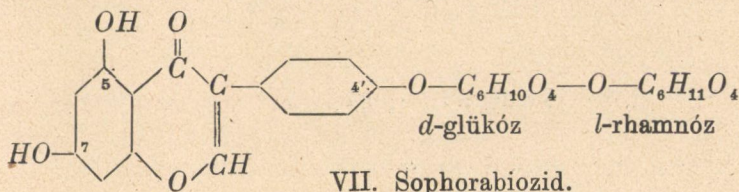
Alkalikus közegben való methylezés dimethylszulfáttal szobahőmérsékleten a sophorabiozidból amorf methyltermékhez vezet, melynek savval való hidrolizise *genistein-5, 7-dimethylaether* (V) eredményez. Előnyösebbnek mutatkozott a diazomethannal való methylezés, melynek eredménye *sophorabiozid-5, 7-dimethylaether* (VI), melynek acetylézése a hexaacetyl-származékhoz (VII) vezet. A savval való hidrolízis eredménye itt is *genistein-5, 7-dimethylaether*. Ennek a vegyületnek szerkezetét bizonyítja az alkalikus közegben hidrogénhiperoxiddal végzett lebontás, ami *p-oxibenzoosavat* és nem ániszavat szolgáltat. A *sophorabiozidra* névze ezek alapján a VII. képletben ábrázolt szerkezet felel meg.



V. Genistein-5, 7-dimethylaether.



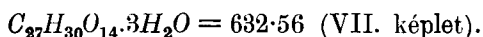
VI. Sophorabiozid-5, 7-dimethylaether.



VII. Sophorabiozid.

KÍSÉRLETI RÉSZ.

A sophorabiozid előállítása.



45 kg *Sophora japonica* októberi termést alkohollal kifőztünk, az alkoholos oldatot vákuumban bepároltuk és a sűrű maradékot vízben oldottuk. A vizes oldatot kibenzoloztuk addig, míg a benzol már nem színeződött. Vizes oldás és benzolozás közben dús sárgás-fehér kiválás indul meg, ez a nyers *sophoricosid*. Leszűrjük, a vizes oldatból kidesztilláljuk a benzol-maradékot és kellőképp felhígítva vízzel elerjesztjük. A kierjedt vizes oldatot, eltávolítva belőle az élesztőt, vákuumban szirupsűrűre pároljuk. A sötét szirup súlya kb. 3 kg. Ezt 16 liter 96%-os alkohollal kicsapjuk, kisebb részletekben adva hozzá az alkoholt, kevergetés közben. Fekete szirupos kiválás áll elő. Egy nap múlva dekantáljuk az alkoholos oldatot és vákuumban szirupsűrűre pároljuk. Ezt a maradék 2 kg szirupot most acetonnal csapjuk ki: 8 liter acetont adunk hozzá fokozatosan, állandó kevergetés közben. Egy napi állás után dekantáljuk és vák.-ban teljesen lehajtjuk az acetont. Visszamarad 380 g igen sűrű sárgaszínű szirup, melyet kellőképp megszáritva vákuumban, a következőképpen dolgozunk fel tovább: Négyszeres mennyiségű abs. pyridin+5-szörös ecetsavanhydridben oldjuk és egy napig szobahőfokon állni hagyjuk; másnap vák.-ban $\frac{1}{4}$ — $\frac{1}{5}$ részére bepároljuk és a maradékot 5—6-szoros vízbe öntjük, a vizet a lassan keményedő olajról többször cseréljük, majd leöntve a vizet, a félkemény maradékot 3 liter forró alkohollal eldolgozzuk, lombikba visszük és 15—20'-ig forraljuk visszacsépegő hűtő alatt, majd megfelelő edénybe kiöntjük és hagyjuk lassan kihűlni. Rögtön megindul a kristályosodás, a nyers sophorabiozid-acetát kiválik. 45 kg Soph. jap. termésből kaptunk így 70 g nyers acetátot (O. p. 250° körül), melyet minden további tisztítás nélkül felhasználhatunk a szabad glükosid előállítására.

Az acetonnal kicsapott sötétsárga szirup — kb. 1.6 kg — még igen sok sophorabiozidot tartalmaz, melyet a következő módokon állíthatunk elő belőle:

a) A szirupot vízzel felhígítjuk, bázikus *Pb*-acetáttal kicsap-

juk. Az ólomsókat centrifugálással elkülönítjük, kimossuk, vízben szuszpendáljuk és kénhidrogénnel megbontjuk. Az ólomtalanított oldatot vákuumban szárazra pároljuk és mint előbb, megacetylezük pyridin+ecetsavanhydriddal. Az egész acetonos kicsapás feldolgozásával kapunk így kb. 40 g nyers acetátot, vagyis a 45 kg termésből az előbbi 70 g-mal együtt 110 g-ot, amiből előállítható mintegy 63 g szabad glükózid. Tehát 1 kg Sophora jap. termésből előállítható 1·4 g sophorabiozid.

b) Az acetonnal kicsapott szirupot vízzel felhígítjuk és megfelelő mennyiségű $Ba(OH)_2$ -ot adva hozzá, 24 óra hosszat rázógépen rázatjuk. Ezután a csapadékot centrifugáljuk, vízzel kimossuk, majd bő vízben szuszpendáljuk és kénsavval pontosan közömbösítjük. A $BaSO_4$ -ot eltávolítjuk és a vizes oldatot vízfürdőn porc. tálban kis térfogatra bepároljuk. A vizes oldatot beoltjuk szabad kristályos sophorabioziddal és szobahőfokon állni hagyjuk. Igen lassan szaporodik, pl. 20 kg Sophora-termés feldolgozásánál kapott acetonnal kicsapott szirup ilyen módon való feldolgozásánál kéthónapi állás. után kivált 8 g nyers sophorabiozid.

Az acetylezett sophorabiozid elszappanosítása.

20·0 g oktaacetylvegyületet (nyers, o. p. lágyul 245° -tól, olvad 250 — 251° -on), 700 cm^3 alkoholban forrásig melegítünk, — nem oldódik teljesen — majd 100 cm^3 3·3%-os $NaOH$ oldatot adunk hozzá. Nagyon szép sárga csapadék válik ki, amely nem ragacsos. Kb. 5 percig melegítjük még állandó rázogatós közben és ezután kis részletekben hozzáadunk összesen 410 cm^3 vízfürdőn felmelegített deszt. vizet. Pár percig tovább melegítjük, majd még melegen megsavanyítjuk jégcettel (5 cm^3 ; $pH=5$ — 6). Redősszívón leszűrjük és vákuumban kb. 200 cm^3 -re bepároljuk. Bepárlás közben, mikor kb. 400 cm^3 már az oldat, megkezdődik a glükózid kiválása. A 200 cm^3 -nyi maradékhoz adunk 30 cm^3 abs. alkoholt, vízfürdőn felmelegítjük, a kivált glükózid oldatba megy, az oldatot Erlenmayer-lombikba öntjük ki és alkoholos vízzel utána öblítjük a frakcionálót. Lehűlés közben beoltjuk, mert különben kocsonyásan válik ki. Így sem teljesen kristályos. Másnapig állni hagyjuk, ekkor leszívátjuk, vízzel kimossuk és rögtön, még nedvesen átkristályosítjuk.

Oldjuk 170 cm³ víz + 65 cm³ alkoholban. Lehűlés közben beoltjuk, kristályosan válik ki, de mellette kocsonyás kiválás is van. Két napig hagyjuk állni szobahőfokon, közben kevergetjük és így átkristályosodik a kocsonya is. Leszívátjuk, 1:3 alkohol: vízzel kimossuk, előbb 40°-on, majd 80°-on megszáritjuk.

Kaptunk 11·5 g szabad glükozidot.

Színreakció FeCl₃-dal: A sophorabiozid alkoholos oldata híg FeCl₃ oldattal pirosas-barna, gránátvörös színeződést mutat. Ugyanezt a színreakciót adja az aglükonja — a genistein — is.

O. p.: lágyulni kezd 150°-tól, 156—160°-on megömlik, buborékos, 190—195—200° körül megszilárdul és 245—248°-on újra megolvad.

Kristályvíztartalom meghatározás: vákuumpisztolyban 100°-on szárítva 12 óra alatt 0·2974 g glükozid veszít 0·0242 g vizet: 8·14%.

3 mol. kristályvízre számítva (C₂₇H₃₀O₁₄·3H₂O = 632·56) = 8·55%.

A szárított glükozid olvadáspontja:

Erősen lágyul 240°-tól, olvad 245—247°-on, teljes olvadás 248°-on, kezdődő bomlás közben.

Forgatóképesség: kristályvíztartalmú készítményből:

$$[\alpha]_D^{19} = \frac{-1\cdot93 \times 10}{0\cdot2912} = -66\cdot3^\circ \text{ pyridinben.}$$

Kristályvízmentes termékre számítva:

$$[\alpha]_D^{19} = -\frac{1\cdot93 \times 10}{0\cdot2663} = -72\cdot5^\circ \text{ (pyridinben).}$$

Redukcióképesség hidrolízis előtt:

0·1070 g glükozid fogyaszt 1·17 cm³ ⁿ/₁₀ KM_nO₄-et = 0·0036 g glükóz = 3·4%.

Hidrolízis: a) 0·1968 kristályvíztartalmú glükozidot 15 cm³ 3·3%-os H₂SO₄-val forralunk 2 óra hosszat:

Aglükon: 0·0862 g = 43·8%.

A hidrolizátumot feltöltjük 25 cm³-re, ebből 15 cm³ fogyaszt 17·75 cm³ ⁿ/₁₀ KM_nO₄-ot = 0·0600 g glükóz, az egész oldatban van tehát 0·100 g glükóz = 50·8%.

A hidrolizátum forgatása:

$$[\alpha]_D = \frac{+ 0.25 \times 25}{2 \times 0.100} = + 31.2^\circ.$$

b) 0.3576 g kristályvítartalmú glükozidot 21 cm³ 3.3%-os H₂SO₄-val forraltunk 2 óra hosszat.

Ciglükon: 0.1568 g = 43.8%.

A hidrolizátumot feltöltjük 25 cm³-re, ebből 5 cm³ fogyaszt 11.28 cm³ ⁿ/₁₀ KM_nO₄-ot = 0.0368 g glükóz, az egészben 0.184 g glükóz = 51.5%.

A hidrolizátum forgatása:

$$[\alpha]_D^{20} = \frac{+ 0.46 \times 25}{2 \times 0.184} = + 31.3^\circ.$$

Rhamnóz-meghatározás a hidrolizátumból:

19.5 cm³-ből 0.0416 g phloroglucid = 0.068 g rhamnóz, az egész hidrolizátumban van tehát:

$$\frac{0.068 \times 25}{19.5} = 0.0872 \text{ g rhamnóz} = 24.4\%.$$

Számított értékek; C₂₇H₂₀O₁₄.3H₂O = 632.56-ra:

Aglükon: 42.7%.

Összes cukor (glükóz + rhamnóz): 54.4%.

Rhamnóz: 25.9%.

Glükóz: rhamnóz = 1 : 1 $[\alpha]_D$ -je = 31.3°.

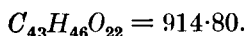
Az aglükon azonosítása genisteinnel: A hidrolíziseknél kapott aglükonokat egyesítve, 15 cm³ alkohol + 10 cm³ vízből kristályosítottuk át. Selymes túkristályok.

O. p. 298—299° vörösbarna színeződés közben, bomlás nélkül. Keverék o. p. sophoricosidból előállított, átkristályosított, 297°-on lágyló, 298—299°-on olvadó genisteinnel: lágyló 297°-on, olvad 298—299°-on, vörösbarna bomlás nélkül. Mindegyik esetben az olvadáspont előtt 2—3°-kal kissé kezd vörösödni.

Úgy a genisteinből, mint a mi aglükonunkból pyridin + ecetsav-anhydriddel előállított, alkohol + chloroformból kristályosított acetylvegyületek o. p.-ja: lágyló 204°-tól, olvad 205—206°-on (korr.) és a keverékolvadáspont is ugyanez.

Tehát az aglükon genistein.

Oktaacetyl-sophorabiozid.



0·4 g szabad glükozidot 10 cm³ pyridin + 10 cm³ ecetsavanhydriddel szobahőfokon állni hagyunk egy éjjelen át. Vákuumban bepároljuk, alkohollal lehajtjuk és a maradékot alkohol + CHCl₃-ből kristályosítjuk. Szobahőfokon állva hófehér, csillogó, fejlett tűkristályok válnak ki: 0·55 g (95%).

O. p. lágyul 249°-tól, olvad 254—255°-on.

Forgatóképesség:

$$[\alpha]_D^{15} = \frac{-0\cdot85 \times 10}{0\cdot1612} = -52\cdot7^\circ \text{ pyridinben.}$$

Acetylezett sophorabiozid bontása jégecetes HBr-dal.

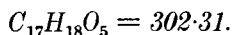
8 g nyers acetátot 35 cm³ CHCl₃ + 35 cm³ jégecetes HBr-dal 6 óra hosszat állni hagyunk szobahőfokon. Utána jeges vízbe öntjük, dús csapadékkiválás van. Centrifugáljuk, a csapadékot CHCl₃-mal, majd vízzel mossuk és megszáritjuk: 2·0 g. Átkristályosítjuk vizes alkoholból. Az átkristályosított anyag o. p.-ja: lágyul 292°-tól, olvad 295—297°-on, barnás-vörösen. Keverék o. p. genisteinnel nem mutat o. p.-csökkenést, tehát az anyag genistein.

A CHCl₃-os oldatból nem sikerült kristályos terméket elkülöníteni.

Methylezési kísérletek.

A) Acetylezett sophorabiozid methylezése dimethylsulfáttal melegen.

2, 4, 6-trimethoxyphenyl-'4'-oxybenzylketon (IV).



6·6 g nyers sophorabiozid-acetátot methyleztünk erős keverés közben, N₂ atmoszférában a következőképpen: 22 cm³ (CH₃)₂SO₄-tal péppé kevertük az anyagot és összesen 44 cm³ vízben oldott 21·1 g NaOH-ot adunk hozzá három részletben. Az első harmadot 10°-on kezdjük hozzácsepegtetni, 1½ óra alatt felmegy a hőfok szobahőmérsékletre. A második harmadot szintén másfél óra alatt adagoljuk be 30°-on. Az utolsó harmadrész lúgot 2½ óra alatt csepegtetjük bele úgy, hogy közben fokozatosan 30°-ról 70°-ra emeljük a hő-

fokot. Utána gyorsan felmegyünk 95—100°-ra és félóra hosszat ezen a hőmérsékleten tartjuk. Utána keverés közben és N_2 áramban hagyjuk kihűlni. Következő nap másodszer is methylezzük ugyancsak 22 cm³ dimethylszulfáttal és a fenti lúgmennyiséggel pontosan az előbb leírt módon.

Feldolgozás; A kivált Na_2SO_4 -ot leszívátjuk, a csapadékot 3-szor 30—30 cm³ $CHCl_3$ -mal kimossuk, a vizes szüredéket ezen $CHCl_3$ mennyiségekkel kirázzuk, majd a $CHCl_3$ -os oldatot $CaCl_2$ -dal megszáritjuk, vákuumban bepároljuk, alkohollal lehajtjuk. Maradék 2·35 g szép sárga szilárd hab. Kristályosítani nem sikerült.

Hidrolízis. Ezt a maradékot vízben való rossz oldhatósága miatt 20 cm³ jégecet + 30 cm³ 5%-os HCl -val hidrolizáljuk 2 óra hosszat forralva. Az anyag feloldódik, másnapra csúnya fekete olajos kiválás van. Az oldatot kichloroformozzuk, a $CHCl_3$ -os oldat fekete, csontszénnel derítjük, de ez látszólag nem segít rajta. Megszáritjuk, bepároljuk vákuumban, alkohollal kétszer lehajtjuk; maradék 1·2 g. Ezt oldjuk 12 cm³ alkoholban, csontszénnel derítjük és 7 cm³ meleg vizet adunk hozzá. Jégszekrényben állva lassan megindul a kristályosodás. Két nap múlva leszívátjuk, újra átkristályosítjuk vizes alkoholból; most már könnyebben válik ki: 0·15 g. Még egyszer átkristályosítjuk.

O. p. 169·5—170·5° (korr.).

Methoxylmeghatározás; 2·828 mg anyag, 6·480 mg $AgJ = 30·27\%$ CH_3O .

$C_{17}H_{18}O_5 = 302·31$ -re számított érték: = **30·80%** CH_3O .

Az anyag tulajdonságaiban tökéletesen megegyezik a sophoricozidból kapott, valamint a szintétikusan előállított trimethoxyphenyl-oxybenzylketonnal.

B) A sophorabiozid methylezése dimethylszulfáttal hidegen.

Genistein - 5, 7 - dimethylaether.

2·0 g sophorabiozid-ot pár cm³ vízzel és 7 cm³ dimethylszulfáttal péppé dolgozzuk, majd cseppenként hozzáadunk 54 cm³ 10%-os $NaOH$ -ot. Az anyag előbb összeáll, majd kocsonyás konzisztenciájú lesz, de legnagyobbbrészt oldódik, kevés kocsonyás rész

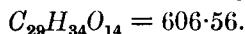
marad csak oldatlanul. Az oldat sötét. Másnap rázógépen rázatjuk, minden feloldódik. Harmadnap lesemlegesítjük, 150 cm³-re kiegészítjük úgy, hogy 4%-os H₂SO₄-as legyen és 2 óra hosszat forralva hidrolizáljuk. Sötét olaj alakjában válik ki az aglukon, ami lehűlve, másnapra megkeményedik. Ezt a megkeményedett ragacsort próbáljuk kristályosítani. Alkoholban igen jól oldódik, vizes alkoholból olajosan válik ki. Oldjuk az egész ragacsort 8 cm³ alkoholban, szűrjük és hozzáadunk 4 cm³ meleg 80—100°-os benzint. Jégszekrényben állva, a kapargatások helyén megindul a kristályosodás, ami lassan szaporodik. Pár nap múlva leszívátjuk és újra átkristályosítjuk ezt a terméket (o. p. 260—263°, lágyul 255°-tól) 4 cm³ alkoholból. Kétnapi állás után szépen fejlett nagy tűkristályok váltak ki.

O. p.; lágyul 260°-tól, olvad 265—266°-on.

Keverék o. p.; sophoricozidból kapott 5·7-dimethylgenistein-nel: lágyul 260°-tól, olvad 264—265°-on.

C) *A sophorabiozid methylezése diazomethánnal.*

Sophorabioz - 5, 7 - dimethylaether.



1. 1·5 g Sophorabiozidot oldunk 60 cm³ abs. CH₃OH-ban és 100 cm³ aetheres diazomethanoldatot (10 g nitrosomethylcarbamidból) adunk hozzá kisebb részletekben, mert a reakció igen heves, erős gázfejlődés és melegedés közben játszódik le. Éjjelen át áll szobahőfokon, kevés pelyhes kiválás van, ettől leszűrjük és vák.-ban szárazra pároljuk. A száraz maradékot még egyszer methylezzük: 50 cm³ CH₃OH-ban oldjuk és 75 cm³ aetheres diazomethánoldatot (7·5 g nitrosomethylcarbamidból) adunk hozzá és újra állni hagyjuk egy éjjelen át. Másnap lehajtjuk róla az oldószert és kristályosítjuk: oldjuk melegen 6 cm³ víz+5 cm³ alkoholban. Jégszekrényben áll, másnapra megindul a kristályosodás, harmadnapra fehér, mikroszkópos, igen hosszú, igen vékony, pamatokba összeálló tűkristályok formájában válik ki az anyag, beáll az oldat. Leszívatva, vízzel mosva, 80°-on szárítva: 0·23 g.

O. p.-ja: lágyul 130°-tól, olvad 140° körül, buborékos, nem éles az o. p.

Átkristályosítás: 0.13 g anyagot 6 cm³ 50%-os alkoholból kristályosítottunk át. Lassan válik ki a hófehér anyag, három napi állás után leszívva, megszáritva: 0.10 g. Az olvadáspont ugyanolyan, mint átkristályosítás előtt, nem éles.

2. 2.0 g sophorabiozidot methyleztünk ugyanúgy, mint előbb, két részletben 100 cm³, majd 75 cm³ aetheres diazomethanoldattal. Kristályosítás 8 cm³ alkohol+7 cm³ vízből. Szobahőfokon áll pár napig, kiválik 0.6 g dimethylvegyület, további állás után jégszekrényben kiválik még 0.1 g.

Olvadáspontja ugyanaz, mint az előző termékeknek: 130°-tól lágyul, 137—138°-on olvad, 140°-on buborékos, nem éles.

Kristályvíztartalom: Vákuumpisztyolyban szárítva 100°-on.

0.6330 g veszít 0.0602 g vizet=**9.5%**.

4 molekula krist. vízre számítva ($C_{29}H_{34}O_{14} \cdot 4H_2O=678.62$)=**10.6%**.

A szárított anyag o. p.-ja:

lágyl 162°-tól, olvad 166—168°-on.

Methoxyl-tartalom a kristályvíztartalmú anyagból:

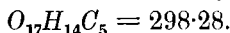
3.590 mg anyag, 2.410 mg *AgJ*=**8.87%** CH_3O .

$C_{29}H_{34}O_{14} \cdot 4H_2O$ -ra számítva (678.62)=**9.15%** CH_3O .

Forgatóképesség (kristályvíztartalmú anyagból):

$$[\alpha]_D^{20} = \frac{-0.90 \times 5}{0.0736} = -61.1^\circ \text{ (pyridinben).}$$

Genistein-5-7-dimethylaether.



Ezt a dimethylgenisteint a kristályos dimethyl-sophorabiozid hidrolizálásával állítottuk elő a következőképpen:

0.1918 g kristályvíztartalmú vegyületet 20 cm³ 4%-os *HCl*-val forralunk 2 óra hosszat. A tiszta oldatból a forrás kezdete után kb. 10' múlva indul meg a kristályos aglükön kiválása. Az aglükont leszívva, kimosva, megszáritjuk:

0.0844 g=**44.0%**.

$C_{29}H_{34}O_{14} \cdot 4H_2O=678.62$ -re számított érték=**44.0%**.

Az aglükont átkristályosítjuk 10 cm³ alkoholból: 0.08 g-ból kiválik 0.06 g; fénylő, színtelen prizmák.

O. p.; 266—266.5°

Keverék o. p. nem mutat depressziót sem a sophorabiozidból dimethylszulfátos meleg methylezéssel kapott, sem pedig a sophoricozidból kapott genistein-5·7-dimethylaetherrel.

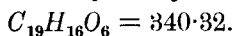
A sósavas hidrolizátumot feltöltjük 25 cm³-re, ebből 15 cm³ fogyaszt 15·95 cm³ KMnO⁴-ot = 0·0535 g glükóz; az egész oldatban van tehát 0·0892 g glükóz = 46·5%.

$C_{29}H_{34}O_{14} \cdot 4H_2O = 678\cdot62$ -re számított cukor = 50·7%.

A hidrolizátum forgatása:

$$[\alpha]_D^{16} = \frac{+0\cdot23 \times 25}{2 \times 0\cdot0892} = +31\cdot2^\circ.$$

Genistein - 5·7 - dimethylaether-acetát.

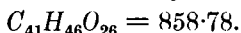


A dimethylsophorabiozid hidrolízisével kapott átkristályosított aglükont megacetyeltük: 0·03 g anyag + 5 cm³ pyridin + 5 cm³ ecetsavanhydrid; egy napig áll szobahőfokon. Utána vákuumban bepároljuk, alkohollal lehajtjuk és a maradékot 5 cm³ alkoholból kristályosítjuk. Hosszú, színtelen, csillogó vékony lapos tűk.

O. p. lágyul 185°-tól, olvad 187°-on (korr.).

Keverék o. p. sophoricozidból kapott ugyanezen termékkel: 187° (korr.).

Sophorabiozid - 5·7 - dimethylaether-hexaacetát.



0·07 g sophorabiozid-5,7-dimethylaether 5 cm³ pyridin + 5 cm³ ecetsavanhydriddel állni hagyunk egy napig szobahőfokon, utána vákuumban bepároljuk, alkohollal lehajtjuk és alkoholból kristályosítjuk. Hőfehér kristályos tűk: 0·07 g.

O. p.; 208·5—209° (korr.).

Forgatása;

$$[\alpha]^{20} = \frac{-0\cdot50 \times 5}{0\cdot0450} = -55\cdot6^\circ \text{ pyridinben.}$$

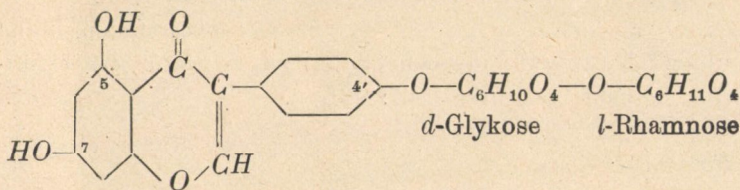
Methoxytartalom; 4·160 mg anyag, 2·410 mg AgJ = 7·66%.

$C_{41}H_{46}O_{25} = 858\cdot78$ -ra számított érték = 7·23%.

ÜBER SOPHORABIOSID, EIN NEUES GLYKOSID DER SOPHORA JAPONICA L.

von GÉZA ZEMPLÉN o. M. u. REZSŐ BOGNÁR.

Aus den Früchten der *Sophora japonica* wurde ein neues Glykosid isoliert, das mit dem Namen *Sophorabiosid* belegt wird. Es gibt bei der Säurehydrolyse als Aglykon *Genistein*, als Zuckerkomponenten: d-Glykose und l-Rhamnose, die in Form einer l-Rhamnosido-d-Glykose zu einer Biose vereinigt sind, die verschieden ist von der Rutinose. Dieser Biose wird der Name *Sophorabiose* vorgeschlagen. Durch Methylierungsversuche wird festgestellt, dass diese Biose am Hydroxyl 4' des Genisteins haftet. Dieses Resultat ist sehr bemerkenswert, denn unter der grossen Schaar der Flavonglykoside kein einziges den Zucker an dieser Stelle trägt. Die Konstitution des Sophorabiosids wird durch folgende Formel wiedergegeben. Die Arbeit wird in den Berichten der Deutschen Chemischen Gesellschaft erscheinen.



Sophorabiosid.

(Aus der Sitzung der III. Klasse der Ungarischen Akademie der Wissenschaften vom 16. Februar 1942.)