4. Über die Konstitution der Verbascose, eines neuen Pentasaccharides.

Von Susumu MURAKAMI.

Iwata Institut für Pflanzenbiochemie.

(Comm. by K. SHIBATA, M.I.A., Jan. 12, 1940.)

Es ist lange bekannt, dass in der Wurzel von echter Königskerze (*Verbascum Thapsus*) ein zuckerähnlicher Stoff „Verbascose“ enthalten ist. Die Entdecker¹⁾ dieses Stoffes wollten seinerzeit die Entstehung von 2 Mol. *d*-Galactose, 1 Mol. *d*-Glucose und 1 Mol. *d*-Fructose bei der sauren Hydrolyse der Verbascose festgestellt haben, und sie sahen die Substanz deshalb als ein Isomeres von Stachyose an.

Da die Zusammensetzung sowie die Struktur der Verbascose bis heute keine weitere Bearbeitung erfahren hat, habe ich sie von neuem untersucht.

Es fragte sich natürlich zuerst, ob die Verbascose wirklich ein Tetrasaccharid wie die Stachyose²⁾ darstelle. Es hat sich aber herausgestellt, dass die Verbascose aus 3 Mol. *d*-Galactose, 1 Mol. *d*-Glucose und 1 Mol. *d*-Fructose zusammengesetzt ist. Sie ist also ein in der Natur zum ersten Mal aufgefundenenes Pentasaccharid.

Die Methode zur Darstellung der Verbascose ist verhältnismässig einfach. Die frischen Wurzeln von echter Königskerze wurden mit 95-proz. Alkohol heiss extrahiert, der Extrakt nach der Enteiweissung mit Bleiessig mit Barytwasser und Alkohol versetzt. Die ausgeschiedene Bariumverbindung der Verbascose wurde durch Kohlensäurestrom zerlegt, und die frei gemachte Verbascose dann wiederholter Umfällung aus wässriger Lösung durch Hinzufügen von Alkohol unterworfen. Die Verbascose bildet dann schneeweisse, etwa 0.5 mm grosse Sphärökrystalle, welche aus feinen kurzen Nadelchen zusammengesetzt sind.

Die Verbascose schmilzt bei 253° und zeigt eine spezifische Drehung $[\alpha]_D^{20} = +170.2^\circ$. Die Elementaranalyse entspricht der Bruttoformel $C_{30}H_{52}O_{26}$ und das kryoskopisch gemessene Molekulargewicht fügt gut dem theoretischen Wert (828). Die Verbascose löst sich leicht in Wasser, aber schwer in Alkohol, schmeckt süss, reduziert Fehlingsche Lösung nicht und ist ziemlich leicht dialysierbar durch Kollodiummembran oder Fischblase.

Das Acetylderivat wurde nach der von W. H. Haworth und H. R. L. Streight³⁾ angegebenen Methode dargestellt und als sehr feines Pulver vom Schmp. 132° und $[\alpha]_D^{20} = +130.4^\circ$ gewonnen. Seine Analyse und Kryoskopie gaben Werte, welche mit den aus der Formel $C_{30}H_{35}O_{26} (CH_3CO)_{17}$ berechneten gut übereinstimmten.

1) E. Bourquelot u. M. Bridel: Compt. rend. Acad. Sci. Paris, **151** (1910), 766; Bull. Soc. Chim. France, (4) **9** (1910), 855; Journ. Pharm. Chim., (7) **3** (1910), 572.

2) M. C. Tanret: Compt. rend. Acad. Sci. Paris, **134** (1902), 1586; **136** (1903), 1567; **155** (1912), 1526; Bull. Soc. Chim. Paris, **29** (1903), 888; M. Onuki: Bull. Inst. Phys.-chem. Res. Tokyo, **12** (1933), 35.

3) Helv. Chim. Acta, **15** (1932), 609.

Das Benzoylderivat wurde nach der Schotten-Baumannschen Methode hergestellt. Es bildete weisses Pulver vom Schmp. 132° und $[\alpha]_D^{20} = +141.1^{\circ}$. Die Analyse sowie Kryoskopie entsprach der Formel $C_{30}H_{35}O_{25} (C_6H_5 \cdot CO)_{17}$.

Der Methyläther, welcher nach der Methode von W. N. Haworth¹⁾ dargestellt wurde, entsprach nach der Analyse und Kryoskopie der Formel $C_{30}H_{35}O_9(OCH_3)_{17}$. Er bildete einen Syrup von $[\alpha]_D^{20} = +123.6^{\circ}$.

Die Hydrolyse der Verbascose durch Säuren ging in zweierlei Weisen vor sich. Erstens wird die Verbascose unter Einwirkung von 20-proz. Essigsäure in 1 Mol. Fructose und eine Tetraose (Schmp. 240°) gespalten, und zweitens durch verdünnte Schwefelsäure vollständig in Fructose, Glucose und Galactose zerlegt, woraus gefolgert werden muss, dass die Fructose endständig gebunden ist.

Ferner wurde die Verbascose durch hydrolytische Fermente gespalten. Zu diesem Zweck wurden Hefesaccharase, Takasaccharase und Emulsin verwendet. Nach erfolgter Spaltung konnten aus dem Saccharasen-Hydrolysat das Fructose-phenylosazon und aus dem Emulsin-hydrolysat das Galactose-methylphenylhydrazon dargestellt werden. Die Ergebnisse dieser enzymatischen Hydrolyse erlauben uns zur Erkennung folgender glykosidischer Bindungen im Molekül der Verbascose:

Galactosido-galactosido-galactosido-glucosido-fructose.

Um die Stellungen der glykosidischen Bindungen genauer kennen zu lernen, habe ich von der Methode von W. N. Haworth Gebrauch gemacht. Die Verbascose wurde mit Dimethylsulfat und Natronlauge permethyliert (bis 52.3 proz. OCH_3 -Gehalt), das Produkt mit Salzsäure hydrolysiert und das Hydrolysat der Destillation unterworfen, wobei eine Tetramethylmonose- und eine Trimethylmonose-Fraktion gewonnen wurden.

Aus der Tetramethylmonose-Fraktion wurde die 2.3.4.6-Tetramethylgalactopyranose erhalten und als ihr Anilid charakterisiert.

Aus der Tetramethylmonose-Fraktion liess sich weiter die 1.3.4.6-Tetramethyl-fructofuranose nachweisen.

Durch weitere Methylierung der Trimethylmonose-Fraktion mittels Methyljodids und Silberoxyds wurden 2.3.4.6-Tetramethylgalactopyranose und 2.3.4.6-Tetramethyl-glucopyranose erhalten.

Aus dem in nadelförmigen Krystallen erhaltenen Trimethylderivat konnte man ferner durch Einwirkung von Triphenylchlormethan die 2.3.4-Trimethyl-6-trityl-galactose von $[\alpha]_D^{20} = +30.9^{\circ}$ darstellen.

Aus der durch Hydrolyse der Verbascose mit 20-proz. Essigsäure erhaltenen Tetraose wurde durch Oxydation mit Brom ein Säuregemisch erhalten. Dieses wurde mit Dimethylsulfat und Methyljodid nacheinander vollmethyliert und das gebildete Methylglykosid mit Salzsäure hydrolysiert. Die erhaltenen methylierten Säuren wurden der Destillation unterworfen, und eine zwischen 100° und 120° übergehende Fraktion als 2.3.5.6-Tetramethyl-*d*-gluconsäure identifiziert, woraus selbstverständlich folgt, dass der Galactoserest am 4-C-Atom der Glucose gelagert ist.

1) Journ. chem. Soc. London, **111** (1917), 107.

Ferner wurde die oben erwähnte Tetraose mit Dimethylsulfat und Methyljodid methyliert. Nachdem das Produkt hydrolysiert wurde, gab die fraktionierte Destillation eine Tetramethylmonose- und eine Trimethylmonose-Fraktion. Die als nadelförmige Krystalle isolierte Trimethylmonose erwies sich als identisch mit 2.3.4-Trimethylgalactopyranose.

Oben geschilderte Tatsachen erlauben uns die Aufstellung untenstehender Konstitutionsformel für die Verbascose.

Näheres wird demnächst in Acta Phytochimica mitgeteilt.