

23. Kiyoshi Takiura und Kyōko Koizumi : Untersuchung der Oligosaccharide. I. Beziehung zwischen Struktur und Perjodatverbrauch von Disacchariden.

(Pharmazeutische Fakultät, Universität Osaka*¹)

Die Perjodat-Oxydation wird von jeher zur Konstitutionsermittlung der Zuckerarten erfolgreich durchgeführt und hat neuerdings viel zur Erforschung von Oligo- und Polysacchariden beigetragen. Wir haben diesen Oxydationsprozeß polarographisch untersucht und eine Mikrobestimmungsmethode von Monosacchariden erarbeitet¹⁾; es gelang uns auch eine Mikroschnellbestimmung des Blutzuckers.²⁾

Alle Monosaccharide verbrauchen Perjodat in einem Sørensen-Phosphatpuffer (pH 7.0) mit fast unterschiedsloser, großer Reaktionsgeschwindigkeiten; wenn man die Oxydation der Monosaccharide polarographisch zeitlich verfolgt, so erhält man die in Abb. 1 wiedergegebenen Kurven. Disaccharide oxydieren dagegen mit Perjodat unter der gleichen Bedingung so langsam, daß die Geschwindigkeit dabei ziemlich genau gemessen werden kann. Vor kurzem haben Clancy und Whelan³⁾ eine Mitteilung über die selektive Oxydation der reduzierenden Endgruppe von Oligosacchariden veröffentlicht. Das von ihnen empfohlene Verfahren war, daß man den Zucker sich durch Reduktion mit Borhydrid in den entsprechenden Zuckeralkohol umwandeln ließ, dann den letzteren einer Perjodat-Oxydation unterwarf und auf den Perjodatverbrauch und auch die Ausbeute von Formaldehyd hin den Typ der glykosidischer Bindung identifizierte. Die selektive Oxydation von Glukobionsäuren wurde auch untersucht, aber diese Säuren schienen wenig Zweck zu haben, weil sie nicht so leicht aus Zuckerarten zu präparieren waren.

Obwohl die Disaccharide sich selbst selektiv oxydierten, und jedes für sich eine charakteristische Oxydationsgeschwindigkeit zeigte, waren die Versuchsergebnisse wahrscheinlich zu kompliziert und schwer auszulegen. Die Autoren haben keine experimentelle Beschreibung davon gegeben, aber wir sind dennoch ihrer Meinung, daß der auseinanderziehende Verlauf der Perjodat-Oxydation von Oligosacchariden zur Identifizierung der glykosidischen Bindung eine praktische Bedeutung haben wird.

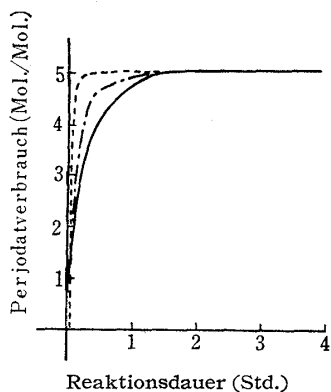


Abb. 1. Oxydationskurven von Monosacchariden

— Glucose
 - - - Galaktose
 ····· Mannose

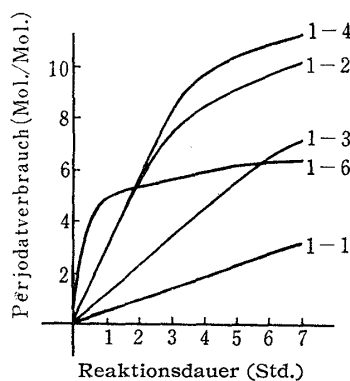


Abb. 2. Oxydationskurven von Disacchariden

*¹ Toneyama, Toyonaka, Osaka-fu (滝浦 潔, 小泉京子).

1) K. Takiura, K. Koizumi : *Yakugaku Zasshi*, 78, 961 (1958).

2) *Idem* : *Ibid.*, 79, 809 (1959).

3) M. J. Clancy, W. J. Whelan : *Chem. & Ind. (London)*, 1959, 674.

Dieses Problem haben wir schon früher näher untersucht: In erster Linie wurden die typischen Aldosyl-aldosen untersucht; das sind: Trehalose (1, 1), Sophorose und Kojibiose (1, 2), Laminaribiose (1, 3), Maltose, Cellobiose und Lactose (1, 4) und Melibiose, Gentiobiose und Isomaltose (1, 6). Unter Anwendung des polarographischen Verfahrens verfolgten wir zeitlich den Perjodatverbrauch jedes der oben erwähnten Disaccharide und erhielten entsprechende Reaktionskurven; interessanterweise konnten diese Kurven den Bindungstypen gemäß in fünf Gruppen eingeteilt werden: z.B. für Trehalose (1, 1), Sophorose (1, 2), Laminaribiose (1, 3), Maltose (1, 4) und Melibiose (1, 6) erhielten wir fünf voneinander verschiedene, eigentümliche Kurven (Abb. 2).

Solche Kurven sind selbstverständlich von zwei Faktoren, nämlich von dem Verbrauch an Oxydationsmittel und von der Oxydationsgeschwindigkeit abhängig, und die Mannigfaltigkeit der Zahlenwerte beider Faktoren bedingt den Unterschied zwischen den Kurvengestalten. Aus den angeführten Beispielen geht hervor, daß die Oxydationsgeschwindigkeit der Disaccharide folgendermaßen zunimmt: $1,6 > 1,4 > 1,2 > 1,3 > 1,1$, und der Verbrauch an Perjodat nach der Reihe: $1,2 = 1,3 = 1,4 > 1,6 > 1,1$. Die Verschiedenheit der Konfiguration in der glykosidischen Bindung (α und β) oder in den Hydroxylgruppen (*cis* und *trans*) scheint nur wenig Einfluß auf die Geschwindigkeit auszuüben, weil die Saccharide derselben Reihe, z.B. Maltose ($1,4\alpha$, ohne *cis*-Gruppe), Cellobiose ($1,4\beta$, ohne *cis*-Gruppe) und Lactose ($1,4\beta$, mit 1 *cis*-Gruppe), sich gegen Perjodat ganz

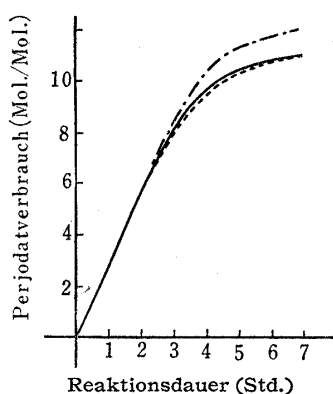


Abb. 3. Oxydationskurven von 1,4-Disacchariden

— Maltose
 Cellobiose
 - - - Lactose

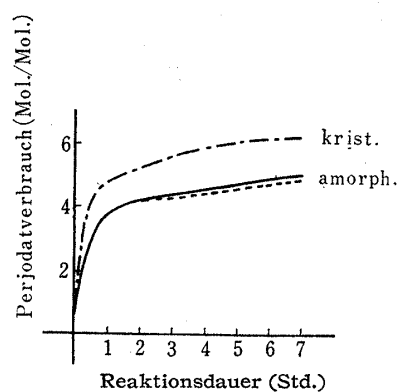


Abb. 4. Oxydationskurven von 1,6-Disacchariden

— Isomaltose
 Gentiobiose
 - - - Melibiose

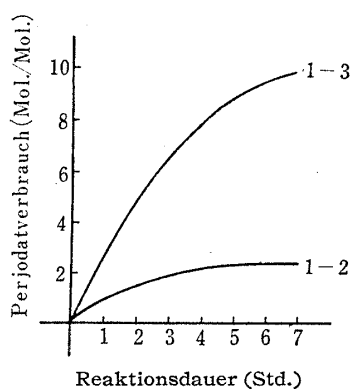


Abb. 5. Oxydationskurven von 1,2-Disacchariden

— Kojibiose (Kryst.)
 Kojibiose (Amorph.)
 - - - Sophorose

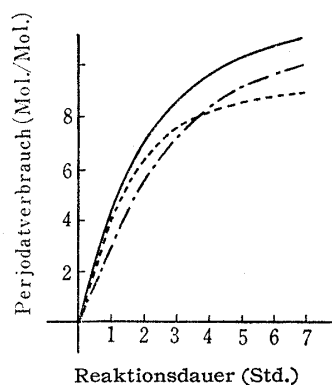


Abb. 6. Oxydationskurven von Aldosylketosen

gleich verhalten, und die entsprechenden Kurven überlagern sich weitgehend (Abb. 3).

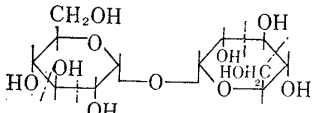
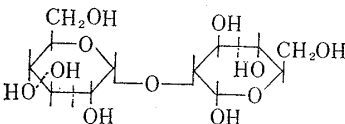
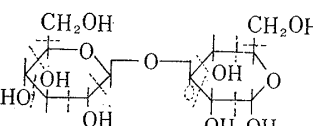
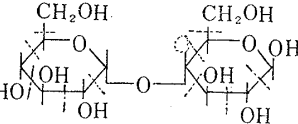
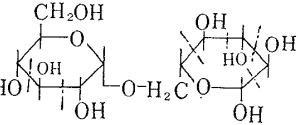
Abb. 4 zeigt den Verlauf der Oxydation der 1,6-Disaccharide. Die kristallinische Melibiose verbraucht die theoretisch erforderliche Menge von 6 Moll. Perjodat, aber die amorphen Präparate von Isomaltose und Gentiobiose, die nach der spezifischen Drehung fast vollständige Reinheit zeigten, verbrauchen die etwas unzulängliche Menge von 4,8 Moll. Perjodat, was darauf zurückzuführen ist, daß der amorphe zum kristallinischen im allgemeinen außerordentlich hygroskopisch ist, demnach Feuchtigkeit leicht anzieht und das Verlangen nach dem Oxydationsmittel sinken läßt. In der Tat haben wir ähnliche Verhältnisse bei Kojibiose beobachtet. Wie Abb. 5 zeigt, verbraucht die amorphe Kojibiose weniger Perjodat als die kristallinische.

Die Kurve für beide 1,2-Biosen, Sophorose und Kojibiose, sind einander sehr ähnlich, aber nicht ganz identisch. Kojibiose oxydiert etwas schneller als Sophorose, was sich uns aus einem Unterschied der Ringstrukturen beider zu erklären scheint.

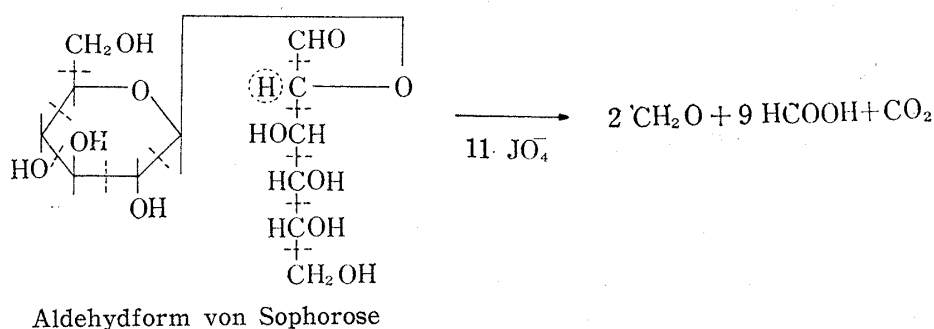
Aus der Tabelle I ist zu ersehen, daß bei der Oxydation von 1,2-, 1,3- bzw. 1,4-Aldosylaldosen starke Überoxydation auftritt, die den Unterschied des Perjodatverbrauchs zwischen einem solchen und dem sonstigen Aldose noch mehr vergrößert. Die Überoxydation von 1,3- und 1,4-Disacchariden läßt sich leicht dadurch erklären, daß neben der normalen Glykospaltung noch eine intermediäre Glykolneubildung durch Hydrolyse von Formylester und außerdem weitere Oxydation an aktiviertem Wasserstoff eintreten kann.

In analoger Weise läßt es sich aber keineswegs erklären, warum Sophorose und Kojibiose eine so grosse Menge wie 11 Moll. Perjodat verbrauchen können. Im Verlauf der Oxydation des 2-O-Glucopyranosyl-glucopyranosids bilden sich weder Formylester

TABELLE I. Verbrauch an Perjodat bei den Aldosylaldosen

| Bindung | Spaltungsstelle (----- Glykospaltung) (..... Überoxydation) | Perjodatverbrauch (Mol./Mol.) | |
|---------|--|-------------------------------|---------|
| | | zur Glykospaltung | im Exp. |
| 1-1 |  (α, α' -Trehalose) | 4 | 4 |
| 1-2 |  (Kojibiose) | 3 | 11 |
| 1-3 |  (Laminaribiose) | 5 | 11 |
| 1-4 |  (Maltose) | 5 | 11 |
| 1-6 |  (Isomaltose) | 6 | 6 |

noch aktivierter Wasserstoff. Es bedarf also einer besonderen Interpretation, und wir können dazunicht umhin, eine Hypothese aufzustellen: In der wäßrigen Lösung dieser 1,2-Disaccharide müsste ein Gleichgewicht zwischen der Hemiacetalform und der Aldehydform bestehen, und die letztere könnte voran oxydiert werden. Angenommen, es so ist, so benötigt dieses Aldehyd einer so grossen Menge wie 11 Moll. Perjodat, um eine vollkommene Oxydation zu erreichen, entsprechend unserem Versuchsergebnis nach folgendem Schema:



Aus Sophorose bilden sich wirklich ungefähr 2 Moll. Formaldehyd.

Für sonstige Disaccharide ist die Oxydation der Aldehydform ebenfalls denkbar, damit die experimentellen Zahlenwerte sich günstig erklären lassen; es ist uns jedoch noch unklar geblieben, ob solche Aldehydformen im allgemeinen existieren und für die Prozesse der Perjodat-Oxydation entscheidend sind.

Wir haben noch das Verhalten von Aldosylketosen untersucht, können es aber nur durch zwei Beispiele erläutern. Abb. 6 zeigt, daß Sucrose und Turanose sowohl von einander als auch von den Aldosylaldosen ganz verschiedene, charakteristische Oxydationskurven ergeben. Für diese beiden gibt es keine Schwierigkeit, den Oxydationsverlauf zu erklären und die theoretisch erforderliche Menge an Oxydationsmittel zu berechnen (Tabelle II).

TABELLE II. Verbrauch an Perjodat bei den Aldosylketosen

| Bindung | Spaltungsstelle (--- Glykolspaltung) (..... Überoxydation) | Perjodatverbrauch (Mol./Mol.) | |
|---------|--|-------------------------------|---------|
| | | zur Glykolspaltung | im Exp. |
| 1-2 | | 3 | 3 |
| 1-3 | | 3 | 10 |

Daraus folgt nun, daß, insofern es sich wenigstens um die oben erläuterten Beispiele handelt, der Typ der glykosidischen Bindung der Disaccharide durch die Untersuchung des Oxydationsverlaufs sicher erkannt werden kann.

Experimentelles

Disaccharide-Präparate

1) α,α -Trehalose(α -Glucosyl- α -Glucosid) — Handelspräparat, Schmp. 124°. IR $\nu_{\max}^{\text{Nujol}}$ cm⁻¹: 907, 857, 853, 839, 803.

2) **Kojibiose(2-O- α -Glucosyl-Glucose)**—a) Isolierung aus Stärkehydrolysat⁴⁾: Es wurden 100 g sog. "Hydrol," mit Wasser auf 500 ccm verdünnt, in üblicher Weise mit 200 g aktivierter Kohle (Säule: 5.3 \times 52 cm.) chromatographiert und zuerst mit 7.8 L Wasser, dann mit 4.8 L 2.5-proz. Alkohol, zuletzt mit 4.2 L 5-proz. Alkohol eluiert, wobei Fraktionen von je 300 ccm aufgefangen wurden. Isomaltose und Kojibiose wurden zusammen in die letzten zwei 2.5-proz. alkoholischen, ferner in die ersten dreizehn 5-proz. alkoholischen Fraktionen ausgewaschen, die zur Aufarbeitung bei niedriger Temperatur unter vermindertem Druck abgedampft wurden; der sirupöse Rückstand wurde auf Tōyō-Papier Nr. 51 aufgetragen und aufsteigend mit BuOH-Pyridin-H₂O (6:4:3) nach dem multiplikativen Verfahren chromatographiert. Die beiden Randseiten des Streifens wurden abgeschnitten und mit Anilinhydrogenphthalat-Lösung besprüht, damit die beiden Disaccharide sichtbar wurden. Isomaltose färbt sich dabei schwarzbraun, Kojibiose rotbraun. R_{Glucose} -Werte: Isomaltose 0.64, Kojibiose 0.75. Das so gewonnene Präparat von Kojibiose war weiß, amorph und sehr hygroskopisch. $[\alpha]_{\text{D}}^{30} +136.3^{\circ}$ ($c=0.19$ in H₂O).

b) Synthetische Darstellung nach Matsuda⁵⁾: 3.4 g 1,3,4,6-Tetra-O-acetyl- α -D-glucose, 4.1 g 2,3,4,6-Tetra-O-acetyl- α -D-glucopyranosyl-bromid, 1.2 g Quecksilberdicyanid und 10 ccm entwässertes Nitromethan wurden 25 Std. bei Raumtemperatur gerührt, und danach wurde das Lösungsmittel vom Filtrat i. V. entfernt; der Rückstand, gelöst in 50 ccm der 0.05N MeOH-MeONa Lösung, wurde nach Aufbewahren im Eisschrank über Nacht mit Wasser verdünnt, dann mit Ionenaustauschharzen (Amberlite IR 120 und IRA 400) entsalzt, und schließlich im Vakuum abgedampft. Aus dem sirupösen Rückstand wurde Kojibiose durch Chromatographie mit aktivierter Kohle und dann mit Papier isoliert. Das so erhaltene Präparat war chromatographisch einheitlich, aber amorph. Ausbeute: 155 mg. Dieses Präparat konnte sich in feine Plättchen aus äthanolhaltigem Methanol kristallisieren. Schmp. 174.5°. IR $\nu_{\text{max}}^{\text{Nujol}}$ cm⁻¹: 925, 916, 889, 858, 842, 814, 782, 776.

c) Zwischenprodukte bei der Darstellung: Penta-O-acetyl- β -D-glucose (Schmp. 132°) aus β -D-Glucose: Ausbeute 65%; 2-O-Trichloracetyl-3,4,6-tri-O-acetyl- β -D-glucopyranosyl-chlorid (Schmp. 142°) aus der Pentaacetylglucose: Ausb. 23%; 3,4,6-Tri-O-acetyl- β -D-glucopyranosyl-chlorid (Schmp. 158°) durch Verseifen des obigen Chlorids: Ausb. 98%; 1,3,4,6-Tetra-O-acetyl- α -D-glucose (Schmp. 98~99°) aus dem letzteren Chlorid; 2,3,4,6-Tetra-O-acetyl- α -D-glucopyranosyl-bromid aus Penta-O-acetyl- β -D-Glucose: Ausb. 79%. Schmp. 87~88°, $[\alpha]_{\text{D}}^{10} +194.2^{\circ}$ ($c=2.01$ in CHCl₃).

3) **Sophorose(2-O- β -Glucosyl-Glucose)**—a) Isolierung aus dem Fruchtsaft der Sophora japonica: 7.2 Kg Früchte, die Ende September am Zugang zum Kashiwara-Mausoleum in Nara gesammelt worden waren, wurden nach Zerschneiden mit der Handpresse gepresst; der so gewonnene Saft wurde 2 Tage bei 36° mit Bier-Hefe inkubiert und dann filtriert. Das Filtrat wurde im Vakuum abgedampft und der sirupöse Rückstand nach Zusatz von 2.3 L 96-proz. EtOH 2 Tage bei Raumtemperatur geschüttelt; der alkoholische Auszug im Vakuum eingeengt, und nach Zusatz der fünffachen Menge Me₂CO 2 Tage bei Raumtemperatur geschüttelt. Uns gelang es nicht, wie nach der Beschreibung von Freudenberg, *et al.*⁶⁾ aus dem Me₂CO-Auszug Kampferolsophorosid zu gewinnen. Der in Me₂CO unlösliche Rückstand wurde getrocknet und pulverisiert; 8 g davon in 0.1-proz. H₂SO₄ gelöst und 1 Std. lang gekocht, wobei Sophorosid hydrolytisch gespalten wurde. Nach Abfiltrieren des gelben Niederschlags wurde das Filtrat mit Amberlite IRA 400 und 120 entsalzt, dann abgedampft und mit Aktivkohle chromatographiert. Sophorose wurde mit 10-proz. EtOH ausgewaschen. Weiße Nadeln aus EtOH. Schmp. 195°. Ausbeute 300 mg. IR $\nu_{\text{max}}^{\text{Nujol}}$ cm⁻¹: 919, 892, 843, 765.

b) Synthetische Darstellung: Bei der synthetischen Darstellung von Kojibiose (s. oben) erhielten wir gleichzeitig Sophorose. Nachdem Kojibiose aus der Kohle-Säule ausgewaschen worden war, wurde Sophorose mit 10-proz. EtOH eluiert und noch mit Papier chromatographiert, wodurch ein Begleitstoff (R_{Glucose} 0.31), welcher vermutlich ein Trisaccharid gewesen ist, beseitigt wurde. Nadeln aus EtOH, Schmp. 195°. Ausbeute 210 mg.

4) **Laminaribiose(3-O- β -Glucosyl-Glucose)**—Isolierung aus Stärkehydrolysat: vgl. 2(a). Nachdem Kojibiose mit 5% Alkohol aus der Säule herausgewaschen worden war, erfolgte weitere Elution unter Erhöhung des Alkoholgehalts der Laufflüssigkeit; Laminaribiose wurde mit 10 und 15-proz. Alkohol unter Begleitung von Gentiobiose, Cellobiose und noch zwei Oligosacchariden von kleinerem Rf-Wert herausgezogen. Die schließlich durchgeführte Trennung erfolgte durch Papierchromatographie, wie oben erwähnt. R_{Glucose} : Gentiobiose 0.64, Cellobiose 0.74, Laminaribiose 0.93. Das so erhaltene Präparat von Laminaribiose (Schmp. 206°) kristallisierte sich leicht und ergab keine Depression mit dem authentischen Präparat. IR $\nu_{\text{max}}^{\text{Nujol}}$ cm⁻¹: 919, 888, 873, 779.

5) **Maltose(4-O- α -Glucosyl-Glucose)**—Handelspräparat, Schmp. 128°. IR $\nu_{\text{max}}^{\text{Nujol}}$ cm⁻¹: 906, 847, 778.

6) **Cellobiose(4-O- β -Glucosyl-Glucose)**—a) Handelspräparat, Schmp. 230~231°. IR $\nu_{\text{max}}^{\text{Nujol}}$ cm⁻¹: 892, 889, 833.

4) K. Asō, K. Sibasaki: Nippon Nōgei Kagaku Kaishi, 29, 856 (1955).

5) K. Matsuda: *Ibid.*, 33, 714 (1959).

6) K. Freudenberg, H. Knauber, F. Craber: Chem. Ber., 84, 144 (1951).

b) Isolierung aus Stärkehydrolysat erfolgte wie oben erwähnt (s. 4). Weiße Nadeln, Schmp. 230~231°. $[\alpha]_D^{20.5} + 34.7^\circ$ ($c=3.63$ in H_2O).

7) **Lactose(4-O- β -Galaktosyl-Glucose)**—Handelspräparat, Schmp. 215~216°. IR ν_{\max}^{Nujol} cm^{-1} : 914, 898, 875, 778.

8) **Isomaltose(6-O- α -Glucosyl-Glucose)**—Aus dem Stärkehydrolysat: Bevor Kojibiose eluiert wurde, erfolgte die Elution von Isomaltose mit 2.5-proz. EtOH. Durch nochmalige Chromatographie mit Cellulosepulver (Säule: 3×38 cm.) unter Anwendung von einem Gemisch aus mit Wasser gesättigtem BuOH und EtOH (9:1) konnte die begleitende Trehalose gründlich entfernt werden. Die so erhaltene Isomaltose war völlig weiß, aber amorph; $[\alpha]_D^{24} + 103.5^\circ$ ($c=3.42$ in H_2O), Octaacetat: Schmp. 146°.

9) **Gentiobiose(6-O- β -Glucosyl-Glucose)**—a) Aus Stärkehydrolysat: Sie wurde bei der Chromatographie von Hydrol (s. 2) mit 10-proz. EtOH herausgelöst und schließlich von den Begleitern durch Papierchromatographie getrennt. $R_{Glucose}$: Gentiobiose 0.64, Maltose 0.80, Sophorose 0.80, Sakebiosse 0.87. Maltotriose 0.38.

b) Aus Enzianwurzeln: Dieser Zucker wurde nach dem Verfahren von Hudson und Johnson⁷⁾ hergestellt; 250 g Wurzelpulver wurden mit 2 L. Wasser und 2.5 g Hefe versetzt und 2 Tage bei 30° gären lassen. Am zweiten Morgen wurden 2.5 g Hefe hinzugefügt und die Gärung fortgesetzt. Nach Zusatz von 100 ccm wässriger Lösung des basischen Bleiacetats (Sp. Gr. 1.246) wurde das Gemenge tüchtig geschüttelt und dann filtriert. Das mit H_2S entbleite Filtrat wurde im Vakuum abgedampft; der sirupöse Rückstand mit 75 ccm abs. MeOl versetzt, 30 Min. unter Rückfluß gekocht, dann zu 20° abgekühlt, vom Niederschlag abfiltriert und dann im Vakuum abgedampft; der Rückstand wurde im Exsikkator im Vakuum über Nacht getrocknet. Die so erhaltene, braune, gallertartige Substanz (12.2 g) wurde wie üblicher acetyliert. Octaacetat: Schmp. 195.5°, Ausbeute 2.5 g. Zur Deacetylierung wurde das Acetat in 30 ccm der 0.05N MeOH-MeONa-Lösung gelöst und über Nacht bei Raumtemperatur aufbewahrt. Die Lösung wurde mit Wasser verdünnt, damit der flockige Niederschlag gelöst wurde, mit Amberlite IR 120 und IRA 400 entsalzt und im Vakuum abgedampft. Die so erhaltene Gentiobiose war weiß und amorph.

10) **Melibiose(6-O- β -Galaktosyl-Glucose)**—Handelspräparat, Schmp. 185~186°. IR ν_{\max}^{Nujol} cm^{-1} : 942, 923, 914, 866, 833, 799, 784.

11) **Sucrose(α -Glucosyl- β -Fructoside)**—Handelspräparat, Schmp. 187°. IR ν_{\max}^{Nujol} cm^{-1} : 942, 919, 908, 867, 849.

12) **Turanose(3-O- α -Glucosyl-Fructose)**—Handelspräparat, Schmp. 168~172°. IR ν_{\max}^{Nujol} cm^{-1} : 932, 913, 897, 863, 838, 804, 746.

Versuchsanordnung—Wir verwendeten eine polarographische Einrichtung (Yanagimoto, Modell P-EL-3) mit einem Galvarekorder (Yanagimoto, Modell GR-3). Um die Reaktion zwischen Perjodat und Quecksilber auf ein Minimum zu bringen, verwendeten wir ein H-förmiges, mit einer gesonderten Anode versehenes, elektrolytisches Gefäß. Kapillar-konstante: $m^{2/3} \cdot t^{1/3} = 1.24$; Empfindlichkeit: 0.040 $\mu A/mm$, Dämpfung: Nr. 3.

Versuchsführung—Zu je 1 ccm der Zucker-Lösung ($10^{-6}M/ccm$) fügt man 10 ccm KJO_4 -Lösung ($1-1.5 \times 10^{-6}M/ccm$) im Sphrenspuffer von pH 7 zu und lässt die Reaktion eine bestimmte Zeit lang in einem Thermostat bei 25° verlaufen. Dann gibt man die Lösung in das H-förmige elektrolytische Gefäß, fügt 0.1 ccm der 0.1% Gelatinelösung hinzu und bestimmt die Stufenhöhe (X), die der zurückgebliebenen Menge an Perjodat entspricht. Daneben liest man die Stufenhöhe (Y) für den Blindversuch in gleicher Weise unter Anwendung von 1 ccm destilliertem Wasser anstatt der Zuckerlösung; unter derselben Bedingung ab. Der Verbrauch an Perjodat wird nach folgender Gleichung berechnet:

$$KJO_4\text{-Verbrauch} = KJO_4\text{-Gebrauch} \times \frac{Y-X}{Y}$$

Perjodatverbrauch von den typischen Disacchariden ($Moll \times 10^6$)

| Rktn.-Dauer (Std.) | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 |
|----------------------|------|------|------|-------|-------|-------|-------|
| Trehalose | 0.50 | 0.93 | 1.41 | 1.79 | 2.24 | 2.68 | 3.00 |
| Kojibiose | 4.27 | 7.04 | 8.65 | 9.58 | 10.25 | 10.73 | 11.12 |
| Kojibiose (amorph) | 3.97 | 6.17 | 7.53 | 8.11 | 8.53 | 8.75 | 8.86 |
| Sophorose | 2.72 | 5.54 | 7.39 | 8.32 | 9.00 | 9.65 | 10.10 |
| Laminaribiose | 1.30 | 2.23 | 3.22 | 4.41 | 5.60 | 6.49 | 7.16 |
| Maltose | 2.86 | 5.56 | 7.97 | 9.52 | 10.42 | 10.72 | 11.18 |
| Cellobiose | 2.84 | 5.49 | 7.80 | 9.39 | 10.31 | 10.72 | 11.18 |
| Lactose | 2.96 | 5.60 | 8.19 | 10.28 | 11.27 | 11.60 | 12.19 |
| Isomaltose (amorph) | 3.73 | 4.07 | 4.37 | 4.43 | 4.68 | 4.76 | 4.85 |
| Gentiobiose (amorph) | 3.67 | 4.02 | 4.24 | 4.36 | 4.50 | 4.64 | 4.80 |
| Melibiose | 4.74 | 5.13 | 5.53 | 5.79 | 6.08 | 6.21 | 6.33 |
| Sucrose | 0.82 | 1.39 | 1.95 | 2.14 | 2.27 | 2.33 | 2.38 |
| Turanose | 2.83 | 4.94 | 6.42 | 7.73 | 8.94 | 9.27 | 9.77 |

7) C. S. Hadson, J. M. Johnson: J. Am. Chem. Soc., 39, 1272 (1917).

Unser besonderer Dank gilt Herrn Prof. Asō für die freundliche Schenkung von Präparaten, ferner der Matsutani Kagaku Kogyō Akt. Ges. für die Überlassung von Hydrol.

Zusammenfassung

Die Prozesse der Perjodat-Oxydation der typischen Disaccharide werden unter Anwendung des früher beschriebenen, polarographischen Verfahrens untersucht. Im wesentlichen bedingt die Art der glykosidischen Bindung den Unterschied zwischen den Gestalten der Reaktionskurven, was zum Nachweis der Bindungsart dient. Die abnormale Überoxydation des 1,2-Disaccharids läßt sich dadurch erklären, daß in der wäßrigen Lösung ein Gleichgewicht zwischen der Hemiacetalform und der Aldehydform besteht, und die letztere eine große Menge Perjodat verlangt.

(Eingegangen am 21. Juli, 1960)

UDC 547.458

24. Kiyoshi Takiura und Kyōko Koizumi: Untersuchung der Oligosaccharide. II.¹⁾ Beziehung zwischen Polymerisationsgrad und Perjodatreaktionsgeschwindigkeit der Oligosaccharide der Amylosereihe.

(Pharmazeutische Fakultät, Universität Osaka*¹⁾)

Wit jetzt allgemein angenommen wird, sind alle Glukose-Einheiten in den Oligosacchariden der Amylose-Reihe nach der Art der Maltose-Bindung (1, 4) verknüpft, und alle Bindungen gehören der α -Reihe an. Die Versuchsergebnisse von Whelan und Roberts mit Speichel- α -Amylase hat diese Struktur bestätigt.²⁾ Wie von der Zellulose-Reihe^{3,4)} ist es auch von der Amylose-Reihe bekannt, dass zwischen optischer Drehung und Kettenlänge und zwischen papierchromatographischem R_M -Wert und Molekular-Gewicht lineare Beziehungen bestehen.⁵⁾

In der Vorangehenden Arbeit¹⁾ wurde der Nachweis geführt, dass die Geschwindigkeit der Perjodat-Oxydation der Disaccharide von der Art der glykosidischen Bindung abhängig ist, nämlich dass Disaccharide, deren Bindungen demselben Typ angehören, sehr ähnliche oder ganz gleiche Oxydationskurven ergeben, soweit unsre Erfahrung geht. Im allgemeinen ist die Art der Bindung in Polyosen einerhomologen Reihe von gleichem Typ; die Kettenlänge der Glieder nimmt in arithmetischer Progression zu und, je länger die Kettenlänge ist, desto träger reagiert die Polyose mit dem Oxydationsmittel. Also ist zu erwarten, dass man bei der Perjodat-Oxydation in der Amylose-Reihe gleichlaufende Oxydationskurven erhält, obwohl das bis jetzt noch nicht untersucht worden ist. Wir haben daher in der Amylose-Reihe—mit Maltose Maltotriose, -tetraose und -pentaose—die Beziehung ihrer Oxydationsverläufe zur Struktur der genannten Stoffe quantitativ untersucht.

*¹⁾ Toneyama, Toyonaka, Osaka-fu (滝浦 潔, 小泉京子).

1) I. Mitt. K. Takiura, K. Koizumi: Dieses Bulletin, **10**, 134 (1962).

2) W. J. Whelan, P. J. P. Roberts: J. Chem. Soc., **1953**, 1298.

3) K. Freudenberg, G. Blomqvist: Ber., **68**, 2070 (1935).

4) A. J. P. Martin: Biochem. Soc. Symposia, No. 3, 4 (1950).

5) W. J. Whelan, J. M. Bailey, P. J. P. Roberts: J. Chem. Soc., **1953**, 1293.