Sclerotinia Libertiana の菌核成分の研究 第2報

Alcohol 浸出物より結晶の分離及び Mannit に就て

北原 増雄・樋浦 誠

KITAHARA, M. & HIURA, M.: Chemical studies on the *Sclerotinia Libertiana*. II.

緒 言

著者等は前報の如く菌核の Alcohol 浸出物を調製した際その中に結晶性物質の析出する事を認めたので、之を分離し確認試験を実施中であるが、その一成分として Mannit を単離証明する事が出来たので結晶分離の方法と併せて茲に報告する次第である。

実験の部

I. 結晶の分離

粉細後脱脂した菌核 760 g を 90% (vol.) Alcohol にて数回温浸し、その Alcohol を回収して得た Syrup を更に Ether を加えて樹脂様物質を抽出除去して後に約 46 g の Syrup を得た。この Syrup は放置する事により結晶性物質を析出する故之を分離する爲め 94% (vol.) Alcohol と冷時振盪するに結晶性物質を残して他は溶解する。但し長く Alcohol に浸漬すれば結晶をも溶解する。之を吸引濾過する事に依り赤褐

色透明溶液と 6.35 g の粗結晶とを得た。

(1) 94% Alcohol 難溶性結晶の精製 粗結晶に 90% (vol.) Alcohol を加えて加温溶解し、骨炭脱色後一夜冷蔵庫に放置すると柱状結晶が析出する。この結晶を吸引濾過して分離し(結晶 I. 5.1 g), 後に黄色の濾液を得た。この濾液を 1/3 容迄濃縮後冷蔵庫に放置すると針状結晶を析出する故、吸引濾過して分離し、(結晶 II. 0.16 g), 後に淡黄色の濾液を得た。この濾液は Alcohol を回収後湯煎上に水分を追出した後 90% Alcohol に加温溶解後冷蔵庫に放置して、更に析出する結晶を分離した。この結晶は柱状結晶と針状結晶を混合していた(結晶 III. 0.2 g)。淡黄色の濾液は Alcohol を回収後、水分を追出して乾燥残渣とした(0.65 g)。以上の如くして得た結晶 I. II 及び III の Alcohol に対する溶解度を試験した所、針状結晶は 90% の温 Alcohol に易溶であるが、柱状結晶は難溶であつて、更に熱する時、即ち熱時可溶である事が分

つたので、この溶解度の差異を利用し、数回精製を繰返えして I, II 及び III の結晶より精製せる状態に於て柱狀結晶 (融點 96°C) 3.9 g と針狀結晶 (融點 $165\sim 166^{\circ}\text{C}$) 0.11 g とを得た。

(2) 94% Alcohol 易溶部より結晶の分離。90% Alcohol 浸出 Syrup を Ether で處理して樹脂様物質を分離した残部を更に 94% (vol.) Alcohol にて冷時振盪し粗結晶を分離して得た赤褐色の溶液より更に次の如くして結晶性物質を得た。

該溶液の Alcohol 濃度は約 91% であつたので更に 99% Alcohol を加へて Alcohol 濃度を 95% とし、褐色粘重性物質沈降し (1.70 g), 上澄液は橙赤色となつた。上澄液は傾瀉によつて分け、Alcohol を回収し、水分を湯煎上に蒸發した後 3 倍量の 90% Al. を加温溶解後冷蔵庫に放置するに、微小な結晶性物質を析出して來た。結晶は吸引濾過により溶液と分離し、(結晶 IV. 2.8 g), 後に赤褐色の濾液を得た。濾液は更に Alcohol を回収し、水分を蒸發後、上記と同様の操作を繰返えして針狀結晶を得た (結晶 V. 0.52 g)。結晶 IV 及び V は温水にさかし骨炭脱色後湯煎上に蒸發し、次で結晶の溶解する限り少量の 90% Alcohol を加えて加温溶解し冷蔵庫に入れて結晶の生成を促す精製法を繰返えし、且つこの結晶は針狀結晶が大部分であるが中に柱狀結晶も混在するので前法の如く Alcohol に對する溶解度を利用して、2 種の結晶を分離した處針狀結晶 (融點 $165\sim 166^{\circ}\text{C}$) 2.52 g と柱狀結晶 (融點 96°C) 0.24 g を得た。

以上の如くして菌核の Alcohol 浸出物中より精製せる状態に於て針狀結晶 2.63 g, 柱狀結晶 4.14 g を得た。

以上の方法と收量とを表示すれば前頁の様である。

II. Mannit の確定試験

上記の如くして得た針狀結晶に就て小瀬¹⁾, 簀田, 住木²⁾, 高橋, 朝井³⁾氏等の行つた方法に従い、その理化學的性質を試験した。

- 1) 針狀結晶, 融點 $165\sim 166^{\circ}\text{C}$, Merck 製 Mannit を再結し之と混融するも融點降下せず。
- 2) 水に極めて能く溶解し、水溶液は中性にて甘味を有す。
- 3) 温アルコールに溶解するも冷アルコールに難溶、エーテル、アセトンに不溶。
- 4) 水溶液は Fehling 氏液を還元せず。

5) 水溶液に硝酸銀のアンモニア液を加えて加熱すれば銀鏡を生ず。

6) 燃焼に依つて灰分を残さず、又窒素を含有せず。

7) α -Naphthol のアルコール液及び濃硫酸を加えても Molisch 氏反應を示さず。

8) Fischer 氏法⁴⁾に従い試料 0.5 g を比重 1.18 の硝酸 10 cc. を以て 45°C にて 8 時間酸化した後、炭酸曹達にて中和した液について次の試験を行つた。

a) Fehling 氏液を還元する。

b) Resorcin 及び鹽酸に依る Seliwanoff 氏反應を顯著に示す。

c) Pinoff 氏法⁵⁾による酒精硫酸溶液と α -Naphthol の酒精溶液を加えて試験するに 3 分以内に濃紫色を呈す。

d) 鹽酸フェニールヒドラゼン及び醋酸曹達を加えて攪拌し沸騰湯煎中に加温すれば黄色針狀結晶 Osazone を生ず。

e) 鹽酸フェニールヒドラゼン及び醋酸曹達を加えて攪拌し、冷所に放置すれば Mannose Phenylhydrazone の特有結晶を生ず。

9) Hexaacetyl Mannit の生成。

試料 0.2 g に無水醋酸曹達 0.2 g, 無水醋酸 2 cc. を加えて冷却器及び鹽化カルシウム管を附け油浴で 4 時間煮沸する。反應終了後冷却し水 30 cc. を加えてよく振盪して過剰の無水醋酸曹達を溶解し、析出せる無色の結晶性物質を集める。收量 0.42 g。温アルコールより再結短柱狀結晶, 融點 $123\sim 124^{\circ}\text{C}$, Merck 製 Mannit を再結し之より同様に生成した Hexaacetyl Mannit も融點 $123\sim 124^{\circ}\text{C}$ であつて兩者を混融するも融點の降下を示さない。従つてこの物質は Hexaacetyl Mannit である⁵⁾。

以上の結果よりこの針狀結晶は Mannit と認めらる。(岐阜農林専門學校, 昭和 24 年 4 月 15 日受理)

参考文献

- 1) 小瀬伊俊: 各務研究報告, 第 15 號, 昭和 6 年 (1931)
- 2) 簀田, 住木: 農化誌, 9, 492 (1933)
- 3) 高橋, 朝井: 農化誌, 10, 60 (1934)
- 4) BROWNE: A Handbook of Sugar Analysis, 771 (1912)
- 5) H. MEYER: Nachweis und Bestimmung Organischer Verbindungen, 46 (1933)