ジアルデヒドデンプン水溶液の紫外吸収スペクトル

(昭和 40 年 10 月 26 日 受理)

長 谷 川 俊 勝^{*1}

DAS 水溶液の紫外吸収スペクトルは 240 m μ に吸収極大を示すがしられているが、これは酸およびアルカリ濃度とともに変化することを認めた。まず、塩酸濃度を増加していくと、240 m μ の吸収はただちに減少する。これを数日放置すると溶液は白濁し、沈降物が生成する。これを熱湯に溶解させ、その紫外吸収スペクトルを測定した結果、非常に異なったスペクトルを与えた。これは少量の塩酸を加えて加熱すると DAS 水溶液 (塩酸含有) と同様のスペクトルを与えた。

スペクトルはアルカリ性においても同様に非常に変化する。これは測定時間によっても変化し、一度増加した 240 m μ の吸収極大は減少しはじめ、あらたに 303 m μ の吸収極大が生ずる。DAS 水溶液はアルカリ性において、アルカリを消費する。つまり有機酸が生成していることを示している。

1 緒 言

前報¹⁾においてジアルデヒドデンプン (以後 DAS とかく) 水溶液の紫外吸収スペクトルは 240 m μ に極大を示すことをのべた。DAS は構造的にグルコース基に対して C₂ と C₃ にアルデヒド基が生成しているということは一般に認められている。あるいは塩酸を含むメタノールで DAS を処理したとき、その生成物の構造から DAS はつぎのような構造をもつといわれている²⁾。

また、デンプンを次亜塩素酸塩で酸化した場合アルカリ性においては、つぎのような構造を推定している³⁾。

以上のように DAS の構造は種々報告され、それは pH によりかなり変化をうけているようにも考えられる。そこで pH を変えてその水溶液の紫外吸収スペクトルの変化を測定した。水溶液で DAS とある試薬との反応の際、DAS は pH により大きく影響をうけ、pH の変化に対する DAS の挙動の一端をしることは意義あるものと考えられる。

2 実 験

2.1 DAS

前報¹⁾と同様にバレイショデンプンを用い、メタ過ヨウ素酸に酸化して製造した。水分は 11.0%。

*1 Toshikatsu HASEGAWA 北海道立工業試験場：札幌市琴似町。

1) 長谷川, 工化, 66, 809 (1963).

2) R. C. Hockett, C. W. Magnard, *J. Am. Chem. Soc.*, 61, 2111 (1939).

3) R. L. Whistler, R. Schweiger, *J. Am. Chem. Soc.*, 79, 6460 (1957).

2.1.1 DAS の溶解 DAS 5 g を沸とう水中で 100 ml の水に溶解させる。この際、加熱時間が長くなると溶液はだんだん着色してくるので 5 時間加熱したものを試料とした。

2.2 紫外吸収スペクトルの測定

島津自記分光光度計 SV-50 A 型を用いて測定した。

2.3 イオン交換樹脂処理

Dowex 50 W-X 12 (H 型) 1 g を水 10 ml に浸漬し、これにアルカリ性にした DAS 水溶液 0.5 ml を加えて脱アルカリを行ない、口液を 100 ml として紫外吸収スペクトルの測定を行なった。

2.4 不溶物の処理

DAS 水溶液 5 g/100 ml から 25 ml とり濃塩酸 5 ml を加えて 9 日間室温に放置するとゲル状沈降物が生成する。口別後、これは約 0.3 g あった。これを水中で加温すると溶解するので 100 ml として紫外吸収スペクトルを測定した。

3 結果および考察

DAS は水中で加熱することにより溶解させることができるが、紫外吸収スペクトルの吸収極大が 240 m μ にあることは前報¹⁾に示した。

DAS は 98°C の沸とう水中で加熱すると約 1 時間で完全に溶解する。そこで加熱時間の経過とともに紫外吸収スペクトルを測定すると図 1 に示したように 240 m μ における吸収極大は増大するが、7~8 時間位になると一定の吸収量を示すようになる。なお、このように溶解した DAS は室温に 8 日間放置しても、紫外吸収スペクトルに変化はなかった。

DAS 水溶液の紫外吸収スペクトルは酸性側において、非常に変化する。つまり、図 2 において、塩酸濃度を増加していくにつれて、ただちに (約 10 分後) 240 m μ における吸収極大は減少する。さらに、放置する日数が経過するにつれて、この減少の傾向は塩酸濃度の低い場合にもあらわれてくる。そして、あらたに 266 m μ に吸収極大があらわれてくる。これは塩酸濃度の高いほど著しいが、塩酸濃度が高く (1.9 N) になると 2~3 日放置しただけでも溶液は白濁して、ついに沈降物が生成するようになる。

この不溶物の性質を追求するため、これとその口液について紫外吸収スペクトルを測定した。口液は DAS 水溶液に塩酸を加えてできた 266 m μ に吸収極大をもつスペクトルと同じものを示したのに対して、不溶物は熱湯に溶解させたのち、スペクトルを測

図1 DAS水溶液の紫外吸収スペクトル

DAS 5 g/100 ml, 1/200 希釈

A: 4時間加熱試料, B: 加熱時間による吸光度変化 (240 mμにおいて)

図2 塩酸性における DAS 水溶液の紫外吸収スペクトル

DAS: 5 g/120 ml, 1/100 希釈

①: 原液, ②: HCl 1.470 N, ③: HCl 1.962 N

A: 塩酸濃度と吸光度変化 (240 mμにおいて)

図3 塩酸性における DAS 水溶液の紫外吸収スペクトル

1/100 希釈, ①: 0.306 N, ②: 1.072 N, ③: 1.470 N

—: 放置1日目, ---: 放置3日目

定すると非常に異ったそれを与えた(図4)。しかし、これは少量の塩酸を加えて加熱することにより再び原液と同じようなスペクトルを与えた(図5)。すなわち、塩酸により紫外吸収を生起する

図4 DAS水溶液からの沈降物の紫外吸収スペクトル

①: 白色沈降物: 0.3 g 以下/100 ml, 熱湯に溶解

②: 濾液: 100 ml として 1/10 に希釈

図5 DAS水溶液からの沈降物の紫外吸収スペクトル変化

①: 原液(図6①と同じ), ②: 30分, 80℃, ③: 2hr, 80℃, ④: 4hr, 80℃
HCl 濃度 0.119 N, 測定濃度 ①と同じ

あるグループが消滅し不溶物を生成したが、これは塩酸を加えて加熱すると再びもとのグループを再生あるいは同様のグループがあらたに生成したことを示すものである。この吸収極大は加熱時間とともに増大する。

DAS 水溶液に塩酸を加えた場合、DAS が加水分解をうけるかどうかについてソモギー法により還元糖量の増加をしらべた。図6からわかるように、DAS は徐々に加水分解をうけるように

図6 塩酸性における DAS 水溶液の還元糖量変化

—○—: HCl 0.62 N 常温, —×—: HCl 1.89 N 常温,
—△—: HCl 0.62 N (40℃)

図7 塩酸を中和した場合の DAS 水溶液の紫外吸収スペクトル

試料：図3の④

中和後測定時濃度

①：塩酸性 0.543 $\times 10^{-2}$ N, ②：塩酸性 0.270 $\times 10^{-2}$ N, ③：ほぼ中性, ④：アルカリ性 (NaOH による) 0.114 $\times 10^{-2}$ N, ⑤：アルカリ性 (NaOH₂による) 0.442 $\times 10^{-2}$ N

図8 アルカリ性における DAS 水溶液の紫外吸収スペクトル

①：NaOH 0.063 N, ②：NaOH 0.316 N

—：10 分放置後, ---：2 時間放置後

DAS 5 g/120 ml, 1/200 希釈

図9 希アルカリ性における DAS 水溶液の紫外吸収スペクトル

DAS 5 g/100 ml, 1/200 希釈

NaOH : 0.1095 $\times 10^{-2}$ N

①：原液, ②：溶液調整 2 分後, ③：溶液調整 5 分後, ④：溶液調整 10 分後, ⑤：溶液調整 15 分後, ⑥：溶液調整 20 分後, ⑦：溶液調整 30 分後, ⑧：溶液調整 40 分後, ⑨：溶液調整 60 分後

考えられるが、上述のように塩酸濃度の高い場合には一度加水分解をうけた DAS の再結合、あるいは DAS の構造変化により一部不溶性になるものと考えられる。

DAS の塩酸性水溶液を一部中和 (カセイソーダによる) したが、酸性側ではそのスペクトルはほとんど変化しない。これにくらべて微アルカリ性 (図7中④) まで中和すると、もとの DAS 水溶液のスペクトルに類似したものを与えた。しかし、さらにアルカリ性になると、そのスペクトルは大きく変化し、アルカリ性でも不安定であることを示している。

DAS 水溶液にカセイソーダを加えると 240 mμ における吸収極大はカセイソーダ濃度の増加につれて急激に減少する。しかも、あらたに 303 mμ に吸収極大を生ずる。これは放置時間の長いほど、カセイソーダ濃度の高いほど著しい (図8)。DAS 水溶液は上記のように、きわめてアルカリ性において不安定である。カセイソーダ濃度を非常に希釈した場合には、そのスペクトルは測定

図10 DAS 水溶液のアルカリ消費

DAS 5 g/100 ml

①：10 分放置後, ②：30 分放置後, ③：1 時間放置後, ④：2 時間放置後, ⑤：22 時間放置後

図11 アルカリ性 DAS 水溶液の IR 処理

溶液調整 10 分後

①：DAS₂(5 g/100 ml)+NaOH : 0.488 N, 1/200 希釈, ②：上記溶液 IR 処理, ③：DAS (5 g/100 ml), 1/200 希釈

時間によってもかなり変化し、一度増加した 240 mμ の吸収極大は減少しはじめあらたに 303 mμ に極大を生ずる。

DAS 水溶液にカセイソーダを加えて放置した場合、時間とともにカセイソーダ濃度が減少する(図 10)。これは DAS がカセイソーダにより分解し、酸ができ、カセイソーダが消費されるためと考えられる。これらに対し、Whistler ら⁴⁾も同様に説明している。

- 4) R. L. Whistler, P. K. Chang, G. N. Richards, *J. Am. Chem. Soc.*, 81, 3133 (1959).

DAS 水溶液をアルカリ性としたときには、303 mμ に吸収極大ができるが、この溶液に Dowex 50 W-X 12 (H 型) を加えて脱アルカリを行なった。その結果、吸収極大は 266 mμ に移動した。しかしながら、再びアルカリ性とする と 303 mμ に移動する。

以上のように、DAS 水溶液の紫外吸収スペクトルの変化には可逆性の認められる場合もあるが、その構造変化などとの関連性については今後さらに検討したい。

ハッカ油中のモノテルペンジオール成分

(昭和 40 年 11 月 9 日 受理)

勝原 淳・石橋 宏一・橋本 浩明・小林 正久^{*1}

著者らは、北海道産ミッチャムペパーミント油中から、3 種類のモノテルペンジオールを分離し、おのおのの構造が、(一)トランス-2-*p*-メンテン-1,4-ジオール、(一)1-ヒドロキシメントール、(一)*p*-メンタン-2,3-ジオールであることを確認した。

1 緒 言

ハッカ油中の成分に関しては、古くから数多くの研究者によって報告されているが、モノテルペンジオールを分離したという報告は見あたらない。

著者らは、北海道産ミッチャムペパーミント油の高沸点部より 3 種類のモノテルペンジオールを分離し、おのおのの構造について、検討した結果をここに報告する。

2 実験および結果

2.1 分離

北海道産ミッチャムペパーミント油の高沸点部 5 kg を、ヘリパック型精密蒸留器で分留した。表 1 に示したような留分より、3 種類の結晶 [I], [II], [III] が析出してきた。

表 1 油状物質留出温度と、留出物から析出した結晶の収量

結 晶	油状物質留出温度 (°C/mmHg)	留出物から析出した結晶の収量(g)
[I]	75~77/1.5	0.60
[II]	83~86/1.5	0.05
[III]	90~92/1.5	0.01

2.2 成分の確認

2.2.1 結晶 [I] 得られた結晶を、エーテル-石油エーテル混液で 2 回再結晶した。mp 101°C, $[\alpha]_D^{24} = -1.2$ (C=0.1, メタノール), 元素分析値は, $C_{10}H_{18}O_2$ に相当する。

分析値 C 70.36%, H 10.79%

$C_{10}H_{18}O_2$ としての計算値 C 70.59%, H 10.60%

[I] の赤外吸収スペクトルは、3400 cm^{-1} に水酸基の存在、および 1650 cm^{-1} に二重結合の存在を示す吸収がみとめられた。[I] の核磁気共鳴吸収スペクトルは、9.04 τ (6H) に

4.29 τ (2H) にシス- $CH=CH-$ を示した。これより、2-*p*-メンテン-1,4-ジオールと推定した。[I] を白金黒で接触還元すると、1 mol の水素を吸収する。得られた生成物 [N] は、mp 139°C, $[\alpha]_D^{20} = \pm 0^\circ C$ である。一方、(一)タービネノール-4 を 5% 硫酸で加水して得られたトランス-*p*-メンタン-1,4-ジオール¹⁾ mp 139°C, $[\alpha]_D^{20} = \pm 0^\circ C$ の赤外吸収スペクトルを、[N] の赤外吸収スペクトルと比較するとまったく同じ吸収を示し、また、両者を混融しても mp 139°C で融点降下を示さないで、[N] はトランス-*p*-メンタン-1,4-ジオールと確認した。以上のことより [I] はトランス-2-*p*-メンテン-1,4-ジオールと確認した。

2.2.2 結晶 [II] 得られた結晶を石油エーテルで 2 回再結晶した。mp 165°C, $[\alpha]_D^{25} = -34.0^\circ C$ (C=0.9, クロロホルム), 元素分析値は $C_{10}H_{20}O_2$ に相当する。

分析値 C 69.72%, H 11.70%

$C_{10}H_{20}O_2$ としての計算値 C 69.77%, H 11.63%

[II] の赤外吸収スペクトルは、3400 cm^{-1} に水酸基の存在を示す吸収がみとめられた。[II] の核磁気共鳴吸収スペクトルは、9.10 τ (6H) に、 $-CH \begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{CH}_3 \end{array}, 8.74 \tau$ (3H) に、 $>C \begin{array}{c} \text{OH} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{CH}_3 \end{array}, 6.25 \tau$ (1H) に、 $H-C-OH$ を示した。これより *p*-メンタン-1,3-ジオールと推定し、*p*-メンタン-1,3-ジオール²⁾ mp 165°C, $[\alpha]_D = -33.0^\circ$ (c=0.96, メタノール) の赤外吸収スペクトルを、[II] の赤外吸収スペクトルと比較するとまったく同じ吸収を示し、また、両者を混融しても mp 165°C で、融点降下を示さないで、[II] は *p*-メンタン-1,3-ジオールと確認した。(一)-*p*-メンタン-1,3-ジオール mp 165°C の絶対構造は、未だ明らかにされていない。

*1 Jun KATSUHARA, Koichi ISHIBASHI, Komei HASHIMOTO, Masahisa KOBAYASHI サンスター歯磨研究所：高槻市芥川、

1) O. Wallach, *Ann.*, 356, 200 (1907).

2) 清水, 農化, 32, 5 (1958).