論文特集「糖質の化学」——ノ——ト——

(日本化学会誌, 1982, (10), p. 1727~1729)

© 1982 The Chemical Society of Japan

間接電解酸化による δ -D-グルコノラクトンの
D-アラビノースへの変換

(1982 年 3 月 3 日 受理)

中 村 好 男

1 緒 言

D-アラビノース〔2〕はリボフラビン, Ara-C¹⁾などの合成における出発原料として, また培地²⁾などに用いられる有用な化合物であるが, 結核菌多糖, 黴菌多糖などの成分として存在するのみで, 天然における存在量は少なく³⁾, 種々の合成法が試みられている。たとえば, D-グルコン酸カルシウムの Ruff 分解⁴⁾, D-グルコン酸ナトリウムの次亜塩素酸による分解⁵⁾, D-グルコース=ジエチル=チオアセタールの分解⁶⁾, D-グルコースの Whole 分解⁷⁾などが知られている。しかしながら, 製法が容易な D-グルコン酸塩の直接分解法⁴⁾⁵⁾では〔2〕の収率が低い。最近, Sala らにより δ -D-グルコノラクトン〔1〕の $\text{Ce}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (以下 Ce(IV) 塩と略記する) を用いる化学量論的酸化分解によって 94% の収率で〔2〕が得られることが報告された⁸⁾。一方, $\text{Ce}(\text{SO}_4)_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ (以下 Ce(III) 塩と略記する) は硫酸水溶液中, 電気化学的に Ce(IV) 塩に酸化可能である⁹⁾。そこで触媒量のセリウム塩をメディエーターとして用いる間接電解酸化による〔1〕の〔2〕への酸化分解 (式(1))を試み電解条件と〔2〕の生成率¹⁰⁾との

関係につき検討した。

まず, 10wt% の硫酸溶液中, 〔2〕および Ce(III) 塩の電位-電流曲線を個々に測定した。その結果, 〔2〕は Ce(III) 塩と比較して酸化電位が約 0.15V 高く, かつその酸化速度が低い。このため Ce(III) 塩共存下での〔2〕の電極面上での直接酸化は少ないものと推定した。

〔1〕(10mmol) および Ce(III) 塩 (2.1mmol) を含む硫酸溶液を用い, 全電流値, $i=200\text{mA}$ および $Q/Q^0=1.1$ (Q^0 =理論電気量¹¹⁾, Q =通電した電気量) と一定にたもち, 30°C で電流密度 $[i]$ (4.15~100mA/cm²), および硫酸濃度 $[\text{H}_2\text{SO}_4]$ (1~20wt%) と〔2〕の生成率との関係を調べた。その結果, 最適条件として, $[i]=5\sim10\text{mA/cm}^2$ および $[\text{H}_2\text{SO}_4]=2.5\sim5.0\text{wt}\%$ (この条件下, 〔2〕の最高生成率 60%) であることが明らかとなった。このような最適条件下, 溶媒に 10~20vol% のメタノールを添加することによりさらに〔2〕の生成率が 5~7% 向上した。

つぎに反応温度と〔2〕の生成率および選択率¹²⁾の関係を求め表 1 に示した。 $i=200\text{mA}$ の場合, 40°C から 30°C まで温度を下げるにしたがい〔2〕の生成率は上昇するが, さらに温度を下げた 15°C においては〔2〕の生成率は低下した。しかしながら, 選択率は温度が下がるにつれて高くなり 15°C では 90% に達した。このことは温度を下げるにつれて, Ce(IV) 塩と〔1〕との反応速度が低くなり, Ce(III) 塩の生成速度が低下するため通電した電流の多くがメタノールまたは水の酸化に消費されてしまうためと考え, 温度を下げると同時に i および $[i]$ 値を下げ電解を行なった。結果を表 1 にあわせて示したが, 温度を下げるにつれて〔2〕の生成率は向上し, 15°C において 85.2% に達した。

以上述べたように, セリウム塩を用いる〔1〕の間接電解酸化においては, $[i]$ 値および温度が低い電解条件において〔2〕がより高い生成率で生成していることが明らかとなった。このような条件においては表 1 に示したように, Ce(III) 塩に対する〔1〕のモル比を 12.5 倍に高めても 75.2% の生成率で〔2〕が生じていることがわかった。Ce(III) 塩に対する〔1〕のモル比が 7.6 倍の条件下において, 反応液から 65% の収率で〔2〕を結晶として単離することができた。

11) 〔1〕は二電子酸化を受けて〔2〕に分解する⁸⁾。12) 選択率(%) = $\{([2] \text{ の生成モル数}) / ([1] \text{ の消費したモル数})\} \times 100$ 。

財団法人 野口研究所, 173 東京都板橋区加賀町

- 1) 実吉峯郎, 有合化, 40, 140(1982).
- 2) M. A. S. Sallam, S. Singaram, U. Hornemann, *Carbohydr. Res.*, 73, 320(1979).
- 3) 水野 卓, 西沢一俊, “糖質化学便覧”, 共立出版 (1971) p. 10.
- 4) O. Ruff, *Chem. Ber.*, 31, 1573(1898); 32, 550(1899); H. G. Fletcher, Jr., H. W. Diehl, C. S. Hudson, *J. Am. Chem. Soc.*, 72, 4556(1950).
- 5) R. L. Whistler, R. Schweiger, *J. Am. Chem. Soc.*, 81, 5190(1959).
- 6) D. L. McDonald, H. O. L. Fisher, *ibid.*, 74, 2087(1952).
- 7) A. Wohl, *Chem. Ber.*, 26, 730(1893).
- 8) L. F. Sala, A. F. Cirelli, R. M. de Lederkremer, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2*, 1977, 685.
- 9) T. Ishino, J. Shiokawa, *Technol. Rept. Osaka Univ.*, 10, 261(1960).
- 10) 中和脱塩後の反応液の高速液体クロマトグラフィーにより〔2〕の生成率および回収率を測定した。

Table 1 Dependence of the of yield of [2] and selectivity toward [2] on the reaction

Conditions; [1] 10mmol, Ce(III) salt 2.1mmol, $[H_2SO_4]$ 2.5wt%, $[MeOH]$ 20 vol%, Reaction mixture 45ml

Temp. (°C)	<i>i</i> (mA)	$[i]$ (mA/cm ²)	Q/Q^0 ^{a)}	Yield of [2] ^{b)} (%)	Selectivity ^{c)} (%)
40	200	8.3	1.1	45.9	49.9
35	200	8.3	1.3	57.0	57.8
30	200	8.3	1.4	64.7	66.6
22	120	5.0	1.3	75.2	77.3
15	200	8.3	1.3	52.2	90.0
15	100	4.2	1.5	85.2	91.8
15	100	4.2	1.5	75.2 ^{d)}	87.0 ^{d)}
15	100	25	1.1	38.7	67.4

a) Q^0 : Theoretical electro-quantity¹¹⁾, Q : Charged electro-quantity.

b) Yields of [2] and recoveries of [1] determined by HPLC of the reaction mixture.

c) Defined as the ratio of the number of moles of produced [2] to the number of moles of consumed [1].

d) [1], 26.3mmol, [1]/Ce(III) salt=12.5.

40°Cにおいて、[1]のCe(IV)塩による化学量論的酸化を試みた結果、[2]が88.3%の選択率で得られた。このことから、間接電解酸化において見いだされた、高い温度における[2]の生成率低下および選択率低下の原因は電極面上での副反応に起因しているものと考えられる。

15°Cにおいても、電極面積を小さくし、 $[i]$ 値を25mA/cm²に高めた場合には、表1に示したように[2]の生成率および[2]への選択率は低下した。反応液の組成をガスクロマトグラフによって分析した結果、[2]、D-エリトロースおよびD-グリセルアルデヒドの組成はそれぞれ70.4、23.2および6.4%で、 $[i]$ 値を高めることにより低分子化合物への酸化分解が促進されることが認められた。

なお、[1]から[2]への生成率が高い電解条件においては、D-グルコン酸(GA)およびD-グルコン酸カルシウム(CaG)からの[2]の生成率も高かった(GA/Ce(III)=15(モル比)で83.2%; CaG/Ce(III)=5(モル比)で79.8%)。

2 実験方法

所定量の[1](特級、東京化成工業(株))およびCe(III)塩

(特級、和光純薬工業(株))を溶解した硫酸溶液(45ml)を80mlのビーカー型セルに添加し、陽、陰極ともに平滑白金板を用い定電流電解(昭和電子工業(株)CVC-110-3)を行なった。電解終了後、反応液に炭酸カルシウムを加えてpH 5.0~5.2に中和し、析出した硫酸カルシウムを濾別し、高速液体クロマトグラフ(ウオーターズ社, U6K, SCR-101(N))を用いて[2]および未反応[1]を分析し、[1]の回収率および[2]の生成率を求めた。

一方、中和後の反応液の一部を採取し、NaBH₄を用いて生成した[2]および副生したアルドースを還元した。塩酸溶液を用いてpH 4~5に中和したのち、溶媒を減圧下で留去し、残留物にメタノールを加えて生成したD-アラビトールなどの還元生成物を溶出した。メタノールを留去したのち、無水酢酸-ピリジン(1:1)でアセチル化し、ガスクロマトグラフ(日立K-23型, シリコンOV-225, 2m, 180°C)を用いてアセチル化生成物の相対面積比を求めた。ガスクロマトグラフの保持時間から、副生したアルドースはD-エリトロースおよびD-グリセルアルデヒドであると推定された。D-アラビトール、D-エリトリトールおよびグリセリンのそれぞれのアセチル化物のモル比-ピーク面積比の関係から反応によって生じた[2]、D-エリトロースおよびD-グリセルアルデヒドの相対量を算出した。

電位-電流曲線の測定にはポテンシオスタット(北斗電工(株), HA-303型)を使用した。

[2]の単離:[1](2.85g, 16mmol)およびCe(III)塩(1.5g, 2.1mmol)を10vol%のメタノールを含む2.5wt%硫酸溶液(50ml)に溶解し、 $i=100$ mA($[i]=4.2$ mA/cm²)の条件下、15°Cで13時間電解($Q/Q^0=1.6$)した。反応液に炭酸カルシウムを加えて中和し、生成した硫酸カルシウムを濾別したのち、濾液を減圧乾固し、得られた残留物にメタノールを加え、50°Cに加熱して[2]を溶出した。溶液を濾過したのち、メタノールを留去した。残留物にメタノールを加え、同様な操作をさらに1回くり返したのち、得られたシロップ状物質に無水エタノールを加え、冷蔵庫に数日間放置して結晶を析出させた。得られた結晶の¹H-NMR-スペクトル(D₂O)は標品のそれと一致した。収量1.56g(65%), mp 158~160°C, $[\alpha]_D^{25} -102^\circ$ ($c=1.0$, H₂O, 20h); 文献値¹³⁾ mp 158~160°C, $[\alpha]_D^{25} -105 \pm 3^\circ$ (H₂O)。

13) R. L. Whistler, J. N. BeMiller, *Methods Carbohydr. Chem.*, I, 71(1962).

Special Articles on
Carbohydrate Chemistry —Note—

Indirect Electro-oxidative Transformation of δ -D-Gluconolactone
to D-Arabinose

Yoshio NAKAMURA

The Noguchi Institute ; Kaga, Itabashi-ku, Tokyo 173 Japan

Indirect electrochemical oxidation of δ -D-gluconolactone to D-arabinose in aqueous sulfuric acid has been carried out by the use of cerium sulfate as a mediator and platinum plates as an anode and a cathode. At low temperatures and low current densities, D-arabinose was obtained in a 65% yield.