る事及び次報に述べる如く濃厚アルカリに対する反應, phenol 性試薬による呈色反應の差異がある。

(3) 合成した isovaleraldehyde diethyl acetal と同様の香氣を有する。

(4) 以上により sample は明に isovaleraldehyde diethyl acetal $(\text{CH}_3)_2\text{CHCH}_2\text{CH}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$ である。

結 語

第 2~第 3 報に互り, 醤油粕の水蒸気蒸溜液より $\text{C}_{10}\text{H}_{22}\text{O}_3$ 及び $\text{C}_9\text{H}_{20}\text{O}_2$ なる強い醤油香氣を有する液體を分離し, 此のものが醤油加熱の際生成する isovaleraldehyde の母體であり, 又此のものと及びその各種の分解物が綜合されて醤油の火香の一部を表現するものと推定した。而して前者は α -hydroxy-isocaproaldehyde diethyl acetal であり, 後者は isovaleraldehyde diethyl acetal である事は殆ど確實であるが, 前者は未だ合成には到らない。此の構造を支持するに足る濃厚アルカリに対する反應及び phenol 性試薬による呈色反應に就ては次報に譲る事とした。

最後に最も重要なのは之等の香氣であるが, 筆者は之等が確實に醤油の火香の一部を爲すものと信ずる。然し之のみで醤油の全香氣を賦與する事は困難であり, 醤油の香氣とは遙かに複雑で究明せられるべき尙多くの香氣成分が残されている事は, 此の他に重要な幾種類かの香氣が筆者の手許に分離せられている事よりも, 論を俟たぬ處であるが, 之等に関し今後の研究に俟たい。

本研究に對し終始御懇篤なる御指導御鞭撻を賜つた東大住木謙介教授, 坂口謹一郎教授, 朝井勇宜教授に對し深甚の謝意を表す。又種々御指導御便宜を賜つた野田産研所長茂木正利氏, 野田醤油株式会社及東大農化教室の諸先輩に對し感謝に耐えない。元素分析は東大農化微量分析室及び東大藥學中央分析室の方々の勞を煩わせた。又實驗に當つては同室の龍本清君の熱誠なる御協力を戴いた。之等の諸氏に對し茲に改めて衷心より感謝する。

(1) H. MEYER: *Analyse u. Konstitutionsermittlung*, S. 581

(2) LOCQUIN: *Bul. Soc. Chim., France*, (3) 31, 1151

Summary

As shown in the previous reports two kinds of Soy-flavors, $\text{C}_9\text{H}_{20}\text{O}_2$ (bp_{120mm} 33°) and $\text{C}_{10}\text{H}_{22}\text{O}_3 + 2\text{H}_2\text{O}$ (bp_{108mm} 33~33.5°) were isolated. Judging by their decomposition products by heat, HCl, KMnO_4 or Ag_2O , the author estimates the constitutional formula of the former to be isovaleraldehyde diethyl acetal $(\text{CH}_3)_2\text{CHCH}_2\text{CH}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$ and that of the latter to be α -hydroxy-isocaproaldehyde diethyl acetal $(\text{CH}_3)_2\text{CHCH}_2\text{CHOHCH}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$.

配糖體の α , β 轉換に関する研究 (第 3 報)

β -Isopropyl-D-glucoside-tetraacetate の轉換

井上吉之, 小野寺幸之進, 唐澤郁夫, 西澤嘉彦 (京都大學農學部農藝化學教室)

昭和 25 年 7 月 12 日受理

Studies on the α , β -Transformation of Glycosides. Part 3.

The Transformation of β -Isopropyl-D-glucoside-tetraacetate.

By Yoshiyuki INOUE, Kōnosshin ONODERA, Ikuo KARASAWA and Yoshihiko NISHISAWA
(Biochemical Laboratory, Dept. of Agr., Kyoto Univ.)

前報^{(1),(2)}に於て著者等は, β -glucoside (2,3,4,6-tetraacetyl- β -methyl- 及び - β -ethyl-D-glucoside) から α -form への轉換に際して, 觸媒として SbCl_5 が, 從來用いられた SnCl_4 ⁽³⁾ 及び TiCl_4 ⁽⁴⁾ よりも有効であることを報告したが, この SbCl_5 を用いて, 更にこれまで文獻に見當らない C_3 のアルコールの β -glucoside (acetate) について α -form への轉換を試みた結果, かなりの高收量で α -form を得ることができた。本報はその實驗結果の報告である。

C_3 のアルコールとしては isopropyl alcohol を用いて, 2,3,4,6-tetraacetyl- β -isopropyl-D-glucopyranoside を合成した。著者等が合成したものは $[\alpha]_D$ の點では從來の文獻の記載⁽⁵⁾と一致し, 融點については一

致しないが、合成途上の中間物質の検討、元素分析結果及び $[\alpha]_D$ の一致から β -glucoside であることを確認する。また合成経過の中間物質として 3,4,6-triacetyl- β -isopropyl-D-glucopyranoside なる新物質を得た。

次にこの 2,3,4,6-tetraacetyl- β -isopropyl-D-glucopyranoside (mp. 105°, $[\alpha]_D -23.5^\circ$) をクロロホルムを溶媒として $SbCl_5$ で処理した結果、轉換産物として 2,3,4,6-tetraacetyl- α -isopropyl-D-glucopyranoside (mp. 56°, $[\alpha]_D +124.7^\circ$) を 64% の収量で得ることに成功した。2,3,4,6-tetraacetyl- β -isopropyl-D-glucopyranoside は mp. 105°, $[\alpha]_D^{25} -24^\circ$ (ethanol), $[\alpha]_D^{25} -23.5^\circ$ (chloroform) であるが、これを $SbCl_5$ で処理して得られる結晶は mp. 56°, $[\alpha]_D^{25} +124.7^\circ$ (chloroform) を示し、しかもこの物質は $SbCl_5$ の処理によつては分解を受けていなくて、ただ配糖體結合の様式にのみ變化が起つていると考えられる。そして tetraacetyl-methyl- 及び -ethyl-D-glucoside に関して著者等が前報で述べた實驗結果及び他の單糖類についても殆んど例外なく α -form の方が β -form よりも融點が低いことからみて⁽⁶⁾、また一方 HUDSON の第 2 法則に従つて計算して得られる α -form の比旋光度は $[\alpha]_D = \frac{40700}{390} - (-23.5) = 127.9^\circ$ (クロロホルム)* で、この値は實測値とよく一致することから、この融點 56°, $[\alpha]_D^{25} +124.7^\circ$ の結晶は α -form で、しかも pyranoside ring をもっていることを確認する。

實 驗

1. 2,3,4,6-Tetraacetyl- β -isopropyl-D-glucopyranoside の合成

a. 1-Chlor-2-trichloroacetyl-3,4,6-triacetyl-D-glucose⁽⁸⁾ (II) : 500 cc 容の枝付フラスコ (枝の先端をゴム管で封ずる) に β -pentaacetyl-D-glucose⁽⁹⁾ (I) 39 g と PCl_5 104 g を入れてよく混合し、カルシウム管

* HUDSON の原報では温度 20° における測定値を用いている。従つて厳密には 20° における測定値によつて計算しなければならないが、著者等は實驗の都合によつて β -form 24°, α -form 25° の測定値を用いた。

を附けた逆流冷却器下に、沸騰湯煎上で 2.5 時間加熱する。反應終了後、室温で約 1.5 時間減壓濃縮し、更に 100°, 15 mm で 30 分間減壓濃縮し、溜出物をすてる。黄色透明な残溜物を得る。これを温い間にフラスコに移し、器壁に附着残溜する部分を、冷却後 100 cc の乾燥エーテルを加えて溶解し、前記のフラスコに移し、全部を完全に溶解させる。これを 12 時間水冷すると白色針状結晶が析出する。これを濾取する。この結晶は不純物含有しているが、BRIGL⁽¹⁰⁾の精製法は煩雑であるので、無水アルコールを用いて次の通りにして処理し、精製の目的を達した。即ち粗結晶 40 g を 20 cc の熱無水アルコールに溶解し、すぐに水冷して結晶を析出させ、いそいで濾取する（長時間放置すると分解する）。無水メタノールで洗う。純粋な針晶 6.3 g を得る。これは 1-chlor-2-trichloroacetyl-3,4,6-triacetyl-D-glucose で、mp. 138° $[\alpha]_D^{25} + 0.47^\circ$ (benzene, 10 cm) を示し文献の記載と一致する。

b. 1-Chlor-3,4,6-triacetyl-D-glucose⁽¹¹⁾ (III): 乾燥エーテルに 15° で NH_3 ガス（強アンモニア水から発生させ、生石灰で乾燥）を吹込んで飽和させた後、0° に冷却する。この溶液 20 cc について 1-chlor-2-trichloroacetyl-D-glucose (II) 1 g の割合に加え、密栓、振盪すると結晶は溶解し、暫くして美しい微細な結晶が析出する。これをそのまま 30 分間水冷後、濾取し、結晶を乾燥エーテルで充分洗滌する。醋酸エーテルから再結すれば 1-chlor-3,4,6-triacetyl-D-glucose が得られる。収量 70%。mp. 102° (分解)。

c. 3,4,6-Triacetyl-D-glucose-1,2-anhydride⁽¹²⁾ (IV): 出来る限り微粉状にした 1-chlor-3,4,6-triacetyl-D-glucose (III) 11.4 g を 10 倍量の乾燥ベンゼンに浮べ、これに乾燥 NH_3 ガスを約 3 時間通じ、次に容器を完全に密封して、時々振盪しながら 15 時間室温に放置する。析出した NH_4Cl の沈澱を濾去し、濾液を真空デシケーター（硫酸）に入れて、残存する NH_3 を除去した後、40° で減壓濃縮し、生ずるシロップ状残溜物を時計皿上に移し、少量の石油エーテルを加えて混和すると結晶が析出する。これを陶土板上に移して乾燥した後、石油エーテルから再結すると 3,4,6-triacetyl-D-glucose-1,2-anhydride の結晶が得られる。収量 6.9 g。mp. 57~58°。 $[\alpha]_D^{25} + 106.5^\circ$ (benzene, 10 cm)。

d. 3,4,6-Triacetyl- β -isopropyl-D-glucopyranoside (V): LEBO⁽¹³⁾の方法に従つて精製した isopropyl alcohol 180 g に、7 g の 3,4,6-triacetyl-D-glucose-1,2-anhydride (IV) を加えて溶解し、24 時間室温に放置した後、減壓濃縮すると結晶が析出するが、更に減壓濃縮をつづけて出来る限り isopropyl alcohol を溜去し残溜物に少量のエーテルを加えて溶解し、これを時計皿上に移して静かにエーテルを蒸発させると結晶が析出する。これを集めて無水アルコールから再結する。収量 5.8 g。mp. 116~117°, $[\alpha]_D^{25} + 5.3^\circ$ (chloroform, 10 cm)。これは 3,4,6-triacetyl- β -isopropyl-D-glucopyranoside であつて、HICKINBOTTOM の報告⁽¹⁴⁾では結晶形に得られていない物質である。

e. 2,3,4,6-Tetraacetyl- β -isopropyl-D-glucopyranoside⁽¹⁴⁾ (VI): 1.4 g の triacetyl- β -isopropyl-D-glucopyranoside (V) を 1.4 cc の無水醋酸と 10 cc のピリジンに溶解して、室温で 2 日間放置した後、約 100 cc の氷水中に注ぐと沈澱が析出する。これを濾取し、無水アルコールから再結すると針状結晶を得る。収量 1 g。mp. 105°, $[\alpha]_D^{25} = -24.0^\circ$ (ethanol, 10 cm), $[\alpha]_D^{25} = -23.5^\circ$ (chloroform, 10 cm)* を示す。融點は HICKINBOTTOM の記載 (mp. 135°) と一致しないが、元素分析及び $[\alpha]_D$ の観測の結果から 2,3,4,6-tetraacetyl- β -isopropyl-D-glucopyranoside であることを確認する。

分析	Sbst. 3.525 mg	CO_2 6.758 mg	H_2O 2.113 mg	C % 52.28	H % 6.71
	C ₁₇ H ₂₆ O ₁₀ としての計算値			C % 52.27	H % 6.71

2. β -Isopropyl-D-glucoside (tetraacetate) から α -form への轉換

2,3,4,6-Tetraacetyl- β -isopropyl-D-glucopyranoside (VI) と SbCl_5 とを、精製乾燥したクロロホルム（アルコールを含まない）にそれぞれ溶解し、濕氣を防いで反應させるために特別に考案したフラスコ内で兩液を混合して反應させた後、反應液を氷水中に加え、分液漏斗中で Cl' の反應のなくなるまで蒸留水で洗い、クロロホルム層を無水芒硝で乾燥した後、減壓濃縮して得られるシロップ状残溜物に少量の無水アルコールを加えて溶解し、數日放置する。若し β -glucoside が残存している場合には結晶となつて析出する。これを濾去する。この母液に更に 1 滴の水を加えて長時間水冷すると無色の針状結晶が析出する。これを濾取し、90%アルコールから再

* HICKINBOTTOM は $[\alpha]_D - 23.4^\circ$ (alcohol) を記載している。

結すると mp. 56° を示す。

前報で β -glucoside と SbCl_5 との量的關係は 1:3 モル比の場合が最良の結果を與え、また反應時間は 30~35 分間が適當であつて、 α -form への轉換に最も影響を及ぼす因子は反應溫度であることを知つたので、反應の條件を決定するために次の表に示す 1~5 の豫備的實驗を行つた。

Table 1.

Exp. No.	β -form (g)	SbCl_5 (cc)	Chloroform (cc)	Time (min.)	Temp. (°C)	α -form (g)	mp. (°C)	$[\alpha]_D^{25}$ α -form
1	0.2	0.2	2.6	30	0	0.04	56	
2	0.2	0.2	2.6	30	10	0.12	56	
3	0.2	0.2	2.6	30	20	0.07	56.5	
4	0.2	0.2	2.6	30	30	0.02	56	
5	0.2	0.2	2.6	30	0	0.05	56	
6	1.0	1.0	13	30	10	0.64	56	+124.7°

ものである。

反應溫度については、0° では反應不充分で未變化の β -form がかなり殘存し、一方 30° では高すぎて液が褐色し、幾分かの分解を伴うものと思われ、結局 10° が最適であると認められる。この豫備的實驗の結果に基いて前表 No. 6 に示す實驗を行つた。2,3,4,6-Tetraacetyl- β -isopropyl-D-glucopyranoside (VI) 1g を前述のフラスコ内で 5 cc のクロロホルムに溶解しておいて、一方 SbCl_5 を 8 cc のクロロホルムに溶解した液を、僅に發生する HCl ガスを吸引して除去しながら、少量づつ注加する。全液を加えた後、10° に 30 分間保ち、次に反應液を氷水中に加えて SbCl_5 を分解した後、前述の操作に準つて結晶を析出させる。これを濾取し、90% アルコールから再結する。收量 0.64 g. mp. 56°, $[\alpha]_D^{25} = +\frac{0.80 \times 100}{1.0 \times 0.6413} = +124.7^\circ$ (chloroform)。この結晶は α -form 即ち 2,3,4,6-tetraacetyl- α -isopropyl-D-glucopyranoside (VII) である。

- (1) 井上, 小野寺, 唐澤: 化研講演集, 18, 37 (昭 24)
- (2) 井上, 小野寺, 唐澤: 同上, 21, 78 (1950).
- (3) E. PACSU: *Ber.*, 61, 137 (1928).
- (4) E. PACSU: *Ber.*, 61, 1508 (1928); *J. Am. Chem. Soc.*, 52, 2563 (1930).
- (5) W. J. HICKINBOTTOM: *J. Chem. Soc.*, 1928, 3146.
- (6) F. MICHEEL: *Chemie der Zucker u. Polysaccharide* (1939, Leipzig) S. 128 参照.
- (7) C. S. HUDSON: *J. Am. Chem. Soc.*, 31, 66 (1909); 37, 1264 (1915).
- (8) P. BRIGL: *Z. physiol. Chem.*, 116, 1~22 (1921).
- (9) E. FISCHER: *Ber.*, 49, 58 (1916).
- (10) P. BRIGL: *Z. physiol. Chem.*, 116, 34 (1921).
- (11) P. BRIGL: *ibid.*, 116, 39 (1921).
- (12) W. J. HICKINBOTTOM: *J. Chem. Soc.*, 1928, 3146.
- (13) R. B. LEBOWITZ: *J. Am. Chem. Soc.*, 43, 1005 (1921).
- (14) W. J. HICKINBOTTOM: *J. Chem. Soc.*, 1928, 3146.

Summary

2,3,4,6-Tetraacetyl- β -isopropyl-D-glucopyranoside was transformed into the isomeric alpha form, 2,3,4,6-tetraacetyl- α -isopropyl-D-glucopyranoside, by the action of SbCl_5 which had been found previously by the authors to be suitable for promoting the transformation of acetylated beta glucosides into their alpha isomers.

Under the influence of SbCl_5 solution in chloroform at 10°, the beta form, melting at 105° and having a specific rotation in chloroform of -23.5°, was easily isomerized to the alpha form which was isolated in 64 percent yield as a crystal, having melting point 56° and specific rotation +124.7° in chloroform.

The observed value of rotation of the alpha form agrees well with the value calculated by HUDSON's second isorotation rule, therefore it is concluded that the oxide ring of the alpha form is the same as the ring of the beta form.

この様にして No. 1~5 の實驗で得られた結晶は mp. 56° を示し、Cl を含まず (BEILSTEIN 反應陰性) (即ち SbCl_5 の Cl が β -glucoside に附加していることはない)、また FEHLING 液を還元しない。このことから β -glucoside が分解したものでないことは推定されるし、また融點が β -form よりも降下していることは α -form への轉換が起つたことを示す。