説明した。

(5) B_1 の酸素極大波の抑制力より, その表面活性であることを示した。

〔附記〕 本研究の一部は 1947 年 5 月, 日本農藝化學會關西支部大會に発表した。又, 研究費の一部は文部省科學研究費及び學研ビタミン B 研究特別委員會の研究費によつた。

- (1) J. J. LINGANE and O. L. DAVIS : *J. Biol. Chem.*, 137, 567 (1941)
- (2) 館, 小出 : 農化, 25, 145 (1951)
- (3) J. PECH : *Collection Czech. Chem. Comm.*, 6, 190 (1934)
- (4) P. HERASYMENKO and I. SLĚNDYK : *ibid.*, 6, 204 (1934)
- (5) F. LIPMANN and G. PERLMANN : *J. Am. Chem. Soc.*, 60, 2574 (1938)
- (6) 濱本 : *Collection Czech. Chem. Comm.*, 5, 427 (1933)

Summary

The typical cathodic waves were observed in the acidic and neutral unbuffered solution of vitamin B_1 . The height of the wave became greater with increased concentration of vitamin B_1 , but its relationship was complicated by the effect of hydrogen ion concentration. The effect of buffering on the shape of polarographic wave was observed. When the concentration of the buffer decreased, the diffusion current became more distinct and more determinable. From the experimental results it was presumed that their electrode reactions were due to the reduction of vitamin- B_1 and the catalytic discharge of hydrogen ion in the presence of vitamin B_1 or its reduction product. The surface activity of vitamin B_1 was seen in the observation that it well suppresses the maximum wave of oxygen.

ビタミン C の安定化に関する研究 (第 6 報)

安定なアスコルビン酸誘導體の探索 (其の 3)

住 木 諭 介, 光 永 新 二 (東京大學農學部農藝化學教室)

昭和 26 年 1 月 12 日 受理

Studies on the Stabilization of Vitamin C. Part 6.

Search for the Stable Derivatives of Vitamin C. III.

By Yusuke SUMIKI and Shinji MITSUNAGA.

(Dept. Agricultural Chemistry, Faculty of Agriculture, University of Tokyo)

さきに第 2 報, 第 3 報⁽¹⁾に於てアスコルビン酸のアセチル誘導體に就き述べた。本報告に於ては *l*-ascorbic acid の合成段階を吟味し, 2-keto-guloic acid (I) の遊離酸, メチルエステル, K 鹽及び diacetone-2-ketoguloic acid (II) の遊離酸, メチルエステル, K 鹽を合成した。

これ等が人體中に於て酸化され, *l*-ascorbic acid を生成するならば, これ等の物質は割合に安定であるので, 研究目的を達することが出来るとの考の下に本實驗を行つた。勿論この考が正しいか否かは動物實驗

によらなければならないが, 資材の關係上動物實驗は次回に譲り, 本報ではその合成結果を報告する。

實 験 の 部

1. **Diacetone-2-ketoguloic acid (II) の K-salt** Diacetone-sorbose 50 g, KOH 25 g を水 500 cc に溶解し, 20° に攪拌し乍ら KMnO_4 43 g (計算量の 1.1 倍) を水 1 l に溶かした液を滴下する。滴下終了

後 50° 加温し、完全脱色後濾過し、濾液は水冷下に硫酸を加え pH を 7.5~8.5 となし、減圧で蒸發乾固し、未反應の diacetone sorbose をエーテルで抽出し去り (12 g) 殘渣を純アルコールにより抽出すれば diacetone-2-ketoguloic acid の K-salt が析出する。收量 43.2 g, 針狀結晶で水に易溶、熱アルコールに可溶、290° まで熱するも融けず、又分解もしない。

2. **Diacetone-2-ketoguloic acid (II)** (1) の K 鹽に水 80 cc, 氷 10 g を加え攪拌下に稀硫酸で弱酸性 (1:3) とすれば遊離酸が析出する。濾集し、氷水で洗滌、乾燥する。收量は理論値の 77%, メタノール, エタノールに易溶, ベンゼン, リグロイン, 水に熱時可溶, エーテルに不溶, 柱状結晶。mp. 1212~112°

Anal. Subst. (mg)	CO ₂ (mg)	H ₂ O (mg)	C (%)	H (%)
2.862	5.405	1.675	51.50	6.53
3.071	5.777	1.901	51.30	6.92
Calcd. for C ₁₂ H ₁₈ O ₇			52.5	6.5

3. **Diacetone-2-ketoguloic acid (II) の Methyl ester** (2) の Diacetone-ketoguloic acid 5 g, を無水メタノール 40 cc に溶解し、之を -15° に冷却しつつニトロソメチルウリヤ及び苛性カリから發生させたジアゾメタンを吸収させる。激しく反應する。1 日放置後濾過し、溶劑を逐出し、シラップ 5.3 g を得た。之を眞空デシケーターで長時間乾燥して結晶 26 g. を得る。收量は理論量の 50% (晶出が困難なためシラップ全部が結晶するものとすれば收量は 100% である) 水に不溶, エーテル, メタノール, アセトン, 醋酸エステル, ベンゾール, クロロホルム, CS₂, CCl₄, 石油エーテル, リグロイン, キシロール, トルオール等に冷時易溶, 稀メタノールより再結。針狀結晶。mp. 42°.

Anal. Subst. (mg)	CO ₂ (mg)	H ₂ O (mg)	AgI (mg)	C (%)	H (%)	OCH ₃ (%)
2.253	4.493	1.451	—	54.39	7.21	—
2.503	4.995	1.581	—	54.21	7.07	—
4.018	—	—	3.232	—	—	10.63
3.050	—	—	10.66	—	—	10.66
Calcd. for C ₁₃ H ₂₀ O ₇				54.2	6.9	10.76

4. 2-Keto-guloic acid (1)

(イ) Diacetone-2-ketoguloic acid 10 g に水 200 cc を加え、煮沸すると始め粘着性を帶び終に溶解する。湯熱上で 40 分加熱して反應を完結する。減壓濃縮し、シラップ状になし冷却すれば結晶を生ずる。濾別しアセトンにて洗滌、母液より更に結晶を得る。收量 5.8 g, 理論値の 80%, 水に易溶, メタノール, エタノールに難溶, エーテル, アセトン, リグロインに不溶, メタノールより再結, 次にエタノール-リグロインより再結する。柱状菊花狀の結晶, 分解點 160~1°.

Anal. Subst (mg)	CO ₂ (mg)	H ₂ O (mg)	C (%)	H (%)
3.308	4.570	1.702	37.68	5.75
2.801	3.884	1.364	37.82	5.45
Calcd. for C ₉ H ₁₀ O ₇			37.1	5.2

(ロ) 出發物として diacetone-2-keto-guloic acid の代りに dicyclohexanone 10 g と水 200 cc を用い同様に處理すると、結晶收量 4.3 g で理論數の 79% であつた。

5. **2-Keto-guloic acid の K-salt** 2-Keto-guloic acid 9.7 g 及び K₂CO₃ 6.9 g (當量) の兩者を別別に少量の水にとかして混じ pH 7.0 まで正確に中和する。減壓蒸發しシラップ状となし、放冷すれば結晶を生ずる。收量 9.5 g, 理論値の 81%, 温水より再結し無水アルコールで洗滌後乾燥する。水に易溶で 240° 迄は溶融しない。

6. 2-Keto-guloic acid methyl ester

(イ) 2-Ketoguloic acid 10 g, 無水メタノール 30 cc, 乾燥鹽酸ガス 0.15 g, デメチル亜硫酸 (dimethyl sulfite) 11.3 g を 30 分煮沸した後、減壓で濃縮後アセトンを加えよく攪拌して濾過し、アセトンで洗滌する。收量 9.6 g, 理論數の 93%。水に易溶, メタノール, エタノールに可溶, エーテル, アセトンに不溶, 熱メタノール, 次にエタノールにより再結する。柱狀結晶。mp. 158~9°

Anal. Subst. (mg)	CO ₂ (mg)	H ₂ O (mg)	AgI (mg)	C (%)	O (%)	OCH ₃ (%)
3.770	5.615	1.961	—	40.62	5.82	—
2.910	4.332	—	40.60	—	—	14.09
2.968	—	—	3.137	—	—	13.96
Calcd. for C ₇ H ₁₂ O ₇				40.4	5.8	14.80

() 2-Keto-guloic acid 5 g を無水メタノール 40 cc に溶解せしめ、ニトロソメチルウリヤと KOH より發生せしめたデアゾメタンを作用させる。結晶収量 4.9 g, 理論数の 94 %.

(1) 住木, 山中, 岡, 武石 農化, 20, 90 (昭. 19)

Summary

In the synthesis of *l*-ascorbic acid, diacetone-2-keto-guloic acid and 2-keto-guloic acid must be prepared in the first step of its preparation. We consider that, if these compounds of the first step are so stable and change into *l*-ascorbic acid *in vivo*, one of the authors' objects may be attained. So we prepared diacetone-2-keto-guloic acid and 2-keto-guloic acid. In this paper, the methods of preparation of these acids, their salts, and their methyl-esters are described. The results of the feeding experiments with guinea pigs will be published in the next paper.

高温性繊維素分解菌に関する研究 (第 1 報)

培養条件並びに純粋分離に対する知見

山田 浩一, 藤本 義典, 船 田 譲 (東京大学農学部農藝化学教室)

昭和 26 年 1 月 12 日 受理

Studies on the Thermophilic Cellulose-Decomposing Bacteria. Part I.

Some Informations about Cultural Environments and Isolation Techniques.

By Kōichi YAMADA, Yoshinori FUJIMOTO and Yuzuru FUNADA

(Dept., Agr. Chem. Fac. of Agr., Univ. of Tokyo)

好熱性細菌の中で、特に Cellulolytic bacteria は土壌細菌の一つとして興味あるばかりでなく、生理學的にも、且つ又醗酵工業の面からも、從來注目されてきた。併し乍ら、基質が高分子の繊維である上に生育温度が 60°乃至 65°の如き點より、本菌の研究が非常な困難を伴う事は容易に領けるところである。

この種の菌に対する研究は、その純粋分離並びに生理を主とするものと、専ら應用方面に重きを置くものとの 2 方面にわたつて行われてきた。問題を前者に限つてみても幾多の研究が爲されたにも拘らず、McBEE⁽¹⁾⁽²⁾の検討によれば今まで報告された殆んど全ての菌が純粋性に就いて疑わしく、又 VILJOEN 等⁽³⁾の如く混在菌を繊維素分解菌と誤認した例もあり、なお又最も廣く用いられている SNIESZKO 等⁽⁴⁾の分離法によつて得られた菌も混在菌を避け得なかつた事を指摘している。其後説に關しても種々異論があつて⁽¹⁾⁽²⁾⁽⁵⁾⁽⁶⁾未だその歸着を知らないといつた状態である。著者等は從來報告された分離法の追試検討を行い、又混在菌として分離した菌が板野等⁽⁷⁾の報告せる菌に極めて類似している事を認めたので茲に報告する。* 尙文部省科學研究費の補助に依つて行つたものである。

實 験 の 部

I. Purified Culture と培養条件

(A) 分離源 菌の分布は可成り廣く、各種草食動物の糞、土壤、堆肥、溝泥等、特に草食動物の消化管内を好適とするが如く、牛、馬、山羊糞等には常に見出される。

(B) 集菌培養並びにその淘汰の限界：試験管内に短冊型にした濾紙を入れ、培養液は次の如き組成のものを用いた。即ち、 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 又は peptone 0.5 %, K_2HPO_4 0.05 %, KH_2PO_4 0.05 %, MgSO_4 0.03 %, NaCl 0.05 %, pH は 7.0~7.5 とし、 CaCO_3 は通常用いず、60°で培養を行つた。

接種後、約 6 時間で液は混濁し、約 30 時間で濾紙片は黄色もしくは黄褐色を示し、2~3 日で崩れ、3~5 日で液面に head を形成するに至つて濾紙は最早原形を留めず雲架状を呈し、炭酸ガス發生はかなり盛で酢酸臭を放つ。移植は醗酵の最盛時に 1/10 量ずつ行い、その度に 5~10 分間熱處理を施す。集菌培養は雑菌の淘汰には有效ではあるが此の操作のみでは完全に除き得ず、27 株の培養に就いて 3 年移植を續けたにも拘らず遂に純粹にはな

* 本研究の内容の大部分は昭和 24 年 4 月 10 日、日本農藝化学會大會 (東京) にて講演した。