preparation of xylose from peanut shells.

The saccharified solution obtained by a new saccharification process (0.8 N HClO₄, 97~100°, 6 hrs.) was submitted to the electrolysis in the cathode chamber of the diaphragm cell. Then ClO₄⁻ and furfural contained in the saccharified solution were removed through electrolysis, and HClO₄ was recovered as anolyte. Thus the saccharified solution was deacidified (pH 4) and refined at the same time by this electrolytic process.

This refined solution was evaporated under reduced pressure to syrup, from which was solidified the crystalline mass giving a mp. of 98~104° with the yield of 13%. A more pure xylose was obtained by washing with acetic acid; giving a mp. 140~144°, furfural value 102%, and reducing value 98%, with the yield of 3.4%.

ビタミン B₁ のポーラログラフィー (第 4 報)

ビタミン B₁ 類縁化合物に就て*

館 勇, 小出 眞次 (京都大学農学部農芸化学教室)

昭和 27 年 2 月 2 日 受理

Polarography of Vitamin B₁. Part 4. Some Related Compounds of Vitamin B₁.

By Isamu TACHI and Shinji KOIDE (Dept. of Agr. Chem., Faculty of Agr., Kyoto Univ.)

私たちはさきにポーラログラフ法によつてビタミン B₁ を研究し、数種の特殊なポーラログラフ波をみとめ、それぞれについてその電極反応を推定した⁽¹⁾⁽²⁾。とくに、アルカリ性溶液中における陽極波によつて、ビタミン B₁ の SH 型の生成を明らかにし、たさらに、ビタミン B₁ の SS 型の還元波によつて、その酸化還元系としての特性を明らかにし⁽³⁾、ビタミン B₁ の作用機構に対する ZIMA 等の説⁽⁴⁾⁽⁵⁾ にひとつの根拠を与えることができた。その後、私たちは、松川泰三博士 (武田薬品工業) より恵与をうけた数種のビタミン B₁ 類縁化合物についてこれを比較検討した。

I. 試料と操作法

用いた試料はビタミン B₁ 塩酸塩 (B₁) [I], 4'-hydroxy-vitamin B₁·HCl (Oxy-B₁) [II], 4-methyl-5-β-hydroxyethyl-thiazole·HCl (Thiazole moiety) [III], 2-methyl-4-amino-5-hydroxymethyl-pyrimidine (Pyrimidine moiety) [IV], benzothiazole methiodide (Benzothiazole) [V], N-(2-methyl-4-amino-pyrimidinyl-5)-methyl-benzothiazoliumbromide·HBr (Bz-B₁) [VI], であつて、ビタミン B₁ 塩酸塩結晶 (和光純薬市販品) の他はいずれも松川博士の研究室で合成せられた結晶である (以下各化合物はカッコ内の略号で表わす)。

各化合物の 0.01 M 水溶液を原液とした。Pyrimidine moiety は 0.1 N HCl で原液をつくり、電解液を調製するときには当量の 0.1 N NaOH を加え中和した。

ポーラログラフ法の操作は常法による。用いた検流計は感度 3.0×10^{-9} A/mm/m のもので分流器で感度を調節した。用いた電極の毛細管の恒数 $m^{2/3} \cdot t^{1/3}$ は 0.1 N KCl 中で 1.348 である。実験はすべて室温 (14°) で行

* 有機化合物のポーラログラフ的研究 第 15 報 (Polarographic studies of organic compounds. Part XV.)

つた。用いた緩衝液は pH 12~9.4 は SÖRENSEN 緩衝液, 9~7 は KOLTHOFF 緩衝液, 6.5~2 は MCILVAINE 緩衝液であり, pH 13 及び 1 はそれぞれ 0.1 N NaOH, 0.1 N HCl 溶液である (実験 (3) にはちがった検流計及び電極をつかった)。

II. 実験結果及び考察

(1) 緩衝液中の陽極波 あらかじめ水素ガスを通し, 酸素を除いた各 pH 緩衝液 6 cc に各化合物原液 1 cc を加え, さらに水素ガスを通して, 1 規定甘汞外部電極又は 1 規定硫酸水銀外部電極 ($E = +0.395$ V vs. N. C. E.) を照合電極としてポーログラムを撮影した。その場合, 液絡にはそれぞれ飽和塩化カリ及び飽和硝酸カリをつかった。得られたポーログラムの 1 例を第 1 図に示した。

Fig. 1. Anodic waves of B_1 and its related compounds of 1.43×10^{-3} M in pH 11.1 SÖRENSEN's buffer. (1) B_1 , (2) $Oxy-B_1$, (3) Benzothiazole, (4) $Bz-B_1$ (5) Pyrimidine moiety, (6) Thiazole moiety.

B_1 , $Oxy-B_1$ はアルカリ性溶液において, Benzothiazole 及び $Bz-B_1$ は中性及びアルカリ性溶液において, それぞれ酸化波を示したが, Pyrimidine moiety 及び Thiazole moiety は中性溶液においてのみならず pH 11.1, 13.0 においても酸化波を示さない。各酸化波の波高は溶液の pH によつて変化し, $Bz-B_1$ はすべての場合に 2 段の酸化波を示し, 陽の電位の第 2 波の方が第 1 波よりも波高は常に大である。 $Oxy-B_1$ の pH 12.4 及び $Bz-B_1$ の pH 8.0, 7.5, 6.9 の場合には限界電流の部分に極大波に似た現象を示し, そのため実際にあらわれている波高は幾分低くなつていゝものと思われる。各 pH の溶液中における酸化波の半波電位と拡散電流 (波高) の値を第 1 表に示した。

$Bz-B_1$ の場合は分離し難い 2 段波があらわれたから半波電位は第 2 波のものを示し, 拡散電流は第 1 波と第 2 波の合波として測定した値を示した。半波電位は B_1 , $Oxy-B_1$, Benzothiazole の場合, 酸化波のあらわれた pH の範囲内ではそれぞれほぼ一定であり, それぞれ平均 -0.421 V, -0.411 V, -0.383 V (vs. N. C. E.) である。 $Bz-B_1$ の場合は pH 13~6.3 ではほぼ一定であり, 平均 -0.262 V であるが, pH 5.9 より pH が小さくなると共に陽の電位に移行し, pH 1 の変化で半波電位は約 60 mV 変化した。

Table 1. The Half-wave Potentials and the Diffusion Currents of the Anodic Waves in Buffer Solutions of various pH containing 1.43×10^{-3} M B_1 or its related compounds.

Compounds	pH	$\pi_{1/2}$ V vs. N. C. E.	I_d $\mu A.$
B_1	13.0	-0.44	1.35
	12.4	-0.43	1.55
	11.1	-0.42	1.47
	10.0	-0.40	0.92
	9.4	-0.42	0.55
	9.0	-0.42	0.12
$Oxy-B_1$	13.0	-0.43	0.68
	12.4	-0.43	0.70 ^a
	11.1	-0.41	0.32
	10.0	-0.39	0.05
Benzothiazole	13.0	-0.39	1.26
	12.4	-0.35	0.27
	12.4	-0.39	1.58
	11.1	-0.39	1.65
	10.0	-0.37	1.64
	9.0	-0.39	1.73
	8.0	-0.38	1.62
	7.5	-0.39	1.73
	6.8	-0.38	1.62
	6.3	-0.39	0.87
$Bz-B_1$ ^b	5.0	-0.37	0.31
	13.0	-0.27	1.50
	12.4	-0.27	1.52
	11.1	-0.25	1.59
	10.0	-0.26	1.64
	9.0	— ^c	1.62
	8.0	— ^c	1.53 ^a
	7.5	— ^c	1.44 ^a
	6.8	— ^c	1.46 ^a
	6.3	-0.26	1.53
	5.9	-0.22	1.47
	5.4	-0.21	1.50
	4.8	-0.17	1.21
	4.4	— ^c	0.61
	3.9	— ^c	0.32
	3.5	— ^c	0.14

a. With an anomalous diffusion currents as the maximum phenomenon.

b. The half-wave potential of the 2nd wave and the diffusion current of total wave.

c. not determinable.

第1表によつて、各化合物について酸化波の波高と溶液の pH との関係を図示すると第2図のようになった。

Fig. 2. Relationships between the wave height of anodic or cathodic wave and pH of buffer.

(1) B₁, (2) Oxy-B₁, (3) Benzothiazole, (4) Bz-B₁, (Concentration: $1.43 \times 10^{-3} M$)

これらの酸化波については、すでに私達はアルカリ性緩衝液中の B₁ の酸化波は、アルカリ性溶液中で B₁ のチアゾール環が開環し、その SH 型が生じ、SH 型 B₁ の次の陽極反応にもとづくものであることを明らかにした⁽¹⁾。

B₁ 類縁化合物については、このような性質を示すと思われるものは4級チアゾール化合物である。即ち Oxy-B₁, Benzothiazole, Bz-B₁ が酸化波を示すにかかわらず、3級チアゾールである Thiazole moiety はアルカリ性溶液でも酸化波を示さず、又 Pyrimidine moiety も酸化波を示さなかつた実験結果と一致している。Benzothiazole は MILLS 等⁽⁶⁾によつても述べられたように、アルカリの添加によつて次のようにチアゾール環は開環して SH 型の化合物が生ずる。

Bz-B₁ がアルカリの添加で SH 型になり、酸化せられて SS 型になることは同様に松川等⁽⁷⁾によつて示されている。それ故、各の酸化波の波高はそれぞれの SH 型の濃度に比例している*。第2図において波高の限界値が B₁, Benzothiazole, Bz-B₁ の場合に、ほぼ同一であることは各化合物の SH 型の拡散恒数はほぼ等しいと考えられるから、波高の限界値をしめす pH における各化合物の SH 型の濃度がひとしいことを示している。従つて、限界値において各化合物が 100% SH 型に変化しているとする第2図の各の曲線はそれぞれの化合物の開環率と pH との関係を示していることになる。Oxy-B₁ の場合は限界値が他の化合物の 1/2 であるが、この化合物ではこの pH ではおそらく開環が未だ 100% に達していないからであると考えられる。しかし、これ以上 pH が高くなると他の化合物の場合でも pH 13.0 において低下するように分解反応が起るものと思われる。又第2図の各曲線は各化合物の酸塩基滴定曲線と同じようにみなされる。50%の開環に相当する pH は、B₁ 9.7, benzothiazole 6.3, Bz-B₁ 4.4 であり、Bz-B₁ の場合には pH 5.0, Benzothiazole では pH 7.0 においてすでにほとんど SH 型として存在していることを示している。これは、これらの化合物のチアゾール環の開環が非常に容易であることをあらわしているが、一方、このことは又、これらの化合物の酸化波の半波電位の平均値が Bz-B₁ -0.262 V (pH 13.0~6.3 の第2波), Benzothiazole -0.383 V, B₁ -0.421 V の順であることとも関係づけられ、興味深い。

(2) 中性及び酸性緩衝液中の還元波 (1) の実験において Benzothiazole, Bz-B₁ は酸化波の波高が低下するに従つて波高が増大するような還元波があらわれた。そこで(1)の実験と同じように電解液を調製し、各 pH の緩衝液中でのポーログラムを比較した(第3図)。Benzothiazole はつねて2段の還元波を示し、pH 4.8~6.8 においては第3図のように限界電流の部分に不規則な極大現象に似た異常がみとめられた。pH 1.0 の場合には、Bz-B₁ も Benzothiazole も限界電流の部分はずぐひきつづき起る水素波に蔽われている。各 pH の緩衝液における還元波の半波電位と拡散電流の値を第2表に示す。第2表に従つて各還元波の波高(Benzothiazole

* この場合 kinetic current の現象がともなっていないと仮定している。即ち(2)の反応が電極反応にくらべ遅く、電極反応の進行と共に消費せられる電極界面での SH 型の補給は溶液内からの拡散によつてのみ行なわれる。従つて、流れる電流は溶液内の SH 型の平衡濃度に比例する⁸⁾。

の場合は第2波)と pH との関係を図2に図示した。

Fig. 3. Cathodic waves of Benzothiazole (1)~(4) and Bz-B₁ (5)~(7) of $1.43 \times 10^{-3} M$ at different pH.

The pH were; (1) 6.3, (2) (5) 4.8, (3) (6) 2.8 and (4) (7) 1.0.

こで、これらの化合物では B₁ は及び類縁 4 級チアゾール化合物について LIPMANN 等⁽⁹⁾ が次のように指摘したのと同じ型式の還元反応がチアゾール環に起るであろうと考えられる。

Benzothiazole において階段波があらわれることについては不明ではあるが、その第2波の半波電位の pH による変化が小さく、又、Bz-B₁ の場合は pH が大きくなると半波電位がかえつて陽の電位に移行しているが、これは半波電位が pH によつて変化する拡散電流の大きさによつて変化するを示している。拡散電流が大きくなると半波電位は陰の電位に移行するのであろう。

3. 中性緩衝液中の B₁ の還元波とその微分ポーラログラム 中性又は酸性の非緩衝液中では B₁ は明瞭な還元波を示すが、緩衝液中では B₁ を含まない場合の電流上昇の電位より陽の電位で電流上昇を示すにもかかわらず明瞭な限界電流を示さなかつた。これについては滴水水銀極では B₁ の還元が起るがひきつづいて起る還元生成物が関与して起る水素の接触還元波に蔽われてしまうか、或いは、B₁ そのものによる水素の接触還元波のどちらかであろうと推論した⁽²⁾ (緩衝液中では水素の還元波は水素イオンの補給が緩衝作用によつて行われるので限界電流を示さない)。ところが、さきに示したように Benzothiazole 及び Bz-B₁ は緩衝液中でチアゾール環の還元による還元波をあらわしたので B₁ の場合についてもう一度検討してみた。

pH 6.8 の KOLTHOFF 緩衝液 (0.1 N KCl を含む) に B₁ を $10^{-3} M$, $7.5 \times 10^{-4} M$, $5 \times 10^{-4} M$ それぞれ含ませた場合のポーラログラムには第4図 (b) のように検流計の適当な感度をえらぶならば不明瞭ではあるが、限界電流にちかい曲線部分がみられた。これをさらに確認するため、LEVEQUE 及び ROTH⁽¹⁰⁾ の方法によつて第5図の配線によつてこれらの還元波の微分曲線を描いてみた [第4図 (a)]。微分曲線は $di/d\pi$ と π との関

Table 2. The Half-wave Potentials and the Diffusion Currents of the Reduction Waves of $1.34 \times 10^{-3} M$ Benzothiazole and Bz-B₁ at various pH.

pH	Benzothiazole		Bz-B ₁	
	st wave	2nd wave	$\pi_{1/2} V$	$I_d \mu A$
	$\pi_{1/2} V$	$I_d \mu A$	$\pi_{1/2} V$	$I_d \mu A$
1.0	-0.84	0.18	—	—
2.1	-0.81	0.15	-1.00	1.80
2.5	—	—	—	-1.11 3.60
2.8	-0.80	0.18	-1.01	2.70
3.5	—	—	—	-1.17 3.06
3.9	-0.83	0.15	-1.01	2.76
4.4	—	—	—	-1.02 2.36
4.8	-0.83	0.18	-1.02	2.67
5.4	—	—	—	-0.93 1.00
5.9	-0.83	0.21	-1.00	2.29
6.3	-0.86	0.10	-1.00	0.59
6.8	-0.89	0.08	-1.01	0.19
7.5	—	—	-1.13	0.03

このように、酸性及び中性緩衝液中であらわれた Benzothiazole 及び Bz-B₁ の還元波はその波高が酸化波の波高の低下と共に高くなることから、それぞれの化合物の SH 型に変化しないのでこつているチアゾール型によるものであることがわかる。又、その波高が酸化波の波高の約2倍であることから、還元反応に関与する電子数は2であることが推定せられる。そ

Fig. 4. Ordinary polarograms (b) and their differential polarograms (a) of B₁ in KOLTHOFF's buffer (pH 6.8). Concentrations of B₁ were ; $10^{-3} M$, (2) $7.5 \times 10^{-4} M$ and (3) $5 \times 10^{-4} M$.

Fig. 5. LEVEQUE and ROTH circuit for the differential polarography.

C_1 : $4500 \mu F$, C_2 : $3000 \mu F$, R_1 : 400Ω , R_2 : 1000Ω , R_3 : 110Ω . Galvanometer sensitivity: $1.38 \times 10^{-9} A/mm$.

められるというわけではない。いずれにせよ、微分曲線の考察によつて B₁ の場合でも水銀滴下電極で還元反応がおこり還元波を示すが、すぐひきつづいて還元生成物の存在による水素の接触還元波²⁾がおこり、ポーラログラフ波は複雑になる。非緩衝液では B₁ の還元反応がおこるにつれて電極界面の pH が大きくなり、水素の接触還元波をあらわす程度以下の水素イオン濃度になるので、B₁ の還元波は限界電流を示すと結論することができた。なお、この還元反応は他の 4 級チアゾール化合物の場合との比較によつて 4 級チアゾール化合物の特性である LIPMANN⁽⁹⁾によつて指摘せられたようなチアゾール環の環元によるものであろうと推論することができる。

4. 酸性非緩衝液中の還元波 B₁ は中性及び酸性非緩衝液中で明瞭な限界電流の還元波をあらわし、これを B₁ の存在による水素の接触還元波と考えた。各類縁化合物についてこれを比較検討するため、各化合物の $5 \times 10^{-4} M$ を含む $0.001 N HCl + 0.1 N KCl$ 溶液を電解液とし、1 規定甘汞極を外部照合極としてポーラログラムを撮影した(第 6 図)。各電解液の pH はキンヒドロソ電極法で測定した。第 3 表に各化合物についての還元波の半波電位及び拡散電流などを示した。Benzothiazole 及び Bz-B₁ の場合には、それぞれ緩衝液においてみられた還元波とあらわれている。Benzothiazole の場合には極大波を生じた故に、極大波の下つた所に仮定的な拡散電流を描き、拡散電流及び半波電位を測定した。

いずれの化合物においても水素波の析出電位に相当するより陽の電位に還元波を示すが、波高はそれらの化合物の還元によるものと考えられるよりはるかに大きい。従つて、これらの還元波は PECH 等⁽¹¹⁾がアルカロイドの存在で水素過電圧が低下し、水素の接触還元波があらわれることを示しているが、それと同じ現象であらうと推定せられる。即ち、B₁ 及び類縁化合物はすべて水素過電圧を低下させる作用をもっている。Benzothiazole, Bz-B₁ の

係を示し、縦軸はポーラログラフ波の傾斜の大きさに相当している。従つて、微分曲線の極大はポーラログラフ波の傾斜の極大値に相当し、ポーラログラフ波の変曲点を示している。第 4 図(a)では、 $-1.45 V$, $-1.44 V$, $-1.41 V$ にそれぞれ微分曲線の極大値があり、ポーラログラフ波ではこの電位に相当するところに変曲点があることを示している。可逆酸化還元波では変曲点ばポーラログラフ波の半波電位に相当する。第 4 図(a)についてみると、ポーラログラフ波ではこの電位に相当する電流は B₁ が $10^{-3} M$ の場合で $2.72 \mu A$ であり、 $n=2$ に相当するには少し大きい。故に、この電位を半波電位と考えるのは不適當である。そこで、微分曲線の傾斜が最初に変化するところの電位を求めると $-1.35 V$, $-1.34 V$, $-1.33 V$ であり、この電位に相当するポーラログラフ波の電流は B₁ が $10^{-3} M$ の場合で $1.30 \mu A$ である。 $0.1 N KCl$ を含む $10^{-3} M B_1$ の非緩衝液では pH 5~8 で還元波の波高はほぼ一定であつて、 $1.2 \sim 1.9 \mu A$ であり、半波電位は $-1.31 \sim -1.34 V$ であつた⁽²⁾。一方 Benzothiazole の還元波の波高の酸性溶液での最高値は $10^{-3} M$ の濃度では $1.96 \mu A$ である。これらの結果を比較すると、さきの微分曲線の傾斜の変る電位は非緩衝液中の還元波の半波電位に一致するが、この電位を半波電位と仮定すると波高は $2.60 \mu A$ ということになるから、Benzothiazole などでの値にくらべ少し高い。しかしながら、不可逆還元波では変曲点は必ずしも半波電位に一致しないから微分曲線から半波電位が必ずしももと

Fig. 6. Cathodic waves of B_1 and its related compounds of $5 \times 10^{-4} M$ in $0.001 N HCl + 0.1 N KCl$.

(1) B_1 , (2) Thiazole moiety, (3) Pyrimidine moiety, (4) Oxy- B_1 , (5) Benzothiazole, (6) Bz- B_1 , (7) Control.

Table 3. The Half-wave Potentials and the Diffusion Currents of the Reduction Waves in the Unbuffered Solutions containing $0.001 M HCl$, $0.1 N KCl$ and B_1 or its Related Compounds of $5 \times 10^{-4} M$.

Compounds	pH	$[H^+]$ mM.	$\pi_{1/2}$ V	I_d μA	$I_d/[H^+]$ $\mu A/mM$
B_1	3.11	0.78	-1.35	5.13	6.58
Oxy- B_1	2.92	1.20	-1.39	8.28	6.90
Thiazol moiety	3.04	0.92	-1.47	6.51	7.08
Pyrimidine moiety	3.28	0.53	-1.34	2.76	5.21
Benzothiazole	3.24	0.58	$\begin{cases} -0.87 & 0.18 \\ -1.01 & 0.81 \\ -1.24 & 3.78 \end{cases}$		8.22
Bz- B_1	2.92	1.20	$\begin{cases} -0.94 & 1.02 \\ -1.39 & 4.95 \end{cases}$		4.98
Nothing	3.15	0.71	-1.60	4.98	7.01

これはそれらの化合物の存在による水素接触還元波であると考えられた。

〔附記〕 本研究の一部は 1951 年 4 月 27 日、日本ビタミン学会第 3 回総会において発表した。研究費はビタミン B_1 総合研究委員会の研究費によつた。研究にあつて試料を恵与された武田薬品工業研究所松川泰三博士に厚くお礼を申し上げます。

場合には還元波が水素波よりも陽の電位にあらわれているから、それぞれの還元生成物が水素過電圧の低下を起すものであることがわかる。さきに述べたように 4 級チアゾール化合物である B_1 も同じように還元反応を示すから、 B_1 及び Oxy- B_1 の場合も還元波があらわれるであろうが、ひきつづいて起る水素の接触還元波がかさなつてしまつて分離されない。従つて、 B_1 の場合も、その還元生成物が水素過電圧を低下さすと推論せられた。

III. 要 約

(1) B_1 , Oxy- B_1 , Benzothiazole, Bz- B_1 は緩衝液中で酸化波を示す。これはそれらの化合物の SH 型の陽極酸化反応によるものと考えられ、波高と pH との関係から各 pH におけるチアゾール環の開環率をもとめられた。

(2) Benzothiazole 及び Bz- B_1 は酸化波の低下と共に高くなる還元波をあらわし、これはチアゾール環の二重結合の還元反応によるものと推定せられた。

(3) B_1 の中性緩衝液中のポーラログラム及びその微分曲線の観察から B_1 も Benzothiazole 等と同じようにチアゾール環の二重結合の還元を起すが、ひきつづいて起る還元生成物による接触水素還元波によつて蔽われてしまつてポーラログラムは不明瞭になると考えられた。

(4) B_1 , Oxy- B_1 , Pyrimidine moiety, Thiazole moiety, Benzothiazole, Bz- B_1 は KCl を含む $0.001 N HCl$ 溶液中で還元波を示し、こ

(1) 館・小出：農化，25，145 (1951)。

(2) 館・小出：農化，25，195 (1951)。

(3) 館・小出：農化，25，330 (1952)。

(4) O. ZIMA and R. R. WILLIAMS : Ber. 73, 941 (1940)。

(5) O. ZIMA, RITSERT and TH. MOLL : Z. physiol. Chem., 267, 210 (1941)。

(6) W. H. MILLS et al. : J. Chem. Soc., 123, 2353 (1923)。

(7) 松川・岩津：薬雑，69，550 (1949)。

(8) R. BRDIČKA and K. WIESNER : Collection Czech. Chem. Comm., 12, 138 (1947)。

(9) F. LIPMANN and G. PERLMANN : J. Am. Chem. Soc., 60, 2574 (1938)。

(10) M. P. LEVEQUE and F. J. ROTH : J. chim. phys., 46, 480 (1949)。

(11) F. LIPMANN : Nature, 138, 1097 (1936) ; 140, 25, 849 (1937)。

(12) J. PECH : Collection Czech. Chem. Comm. 6, 190 (1934)。

Summary

Vitamin B₁-HCl (I), 4-hydroxy-vitamin B₁-HCl (II), 4-methyl-5-β-hydroxyethyl-thiazole-HCl (III), 2-methyl-4-amino-5-hydroxymethyl-pyrimidine (IV), benzothiazolmethiodide (V) and N-2-methyl-4-aminopyrimidyl-5-methylbenzothiazoliumbromide-HBr (VI) were investigated polarographically. Among these compounds, (I), (II), (V), and (VI) showed the anodic wave respectively, being ascribed to their SH-form which was due to the opening of thiazole ring by the reaction with the alkaline component of medium. Moreover, (V) and (VI) showed the cathodic wave whose height increased with decreasing of the height of anodic wave in the more acidic media. This wave might be ascribed to the reduction of the thiazole ring. In the case of B₁, this cathodic wave was covered with the consecutive current of catalytic hydrogen deposition in buffered solutions. This phenomenon was observed apparently by the method of differential polarography. In the unbuffered acidic medium, the catalytic hydrogen wave was obtained in the presence of (II)-(VI) as well as of (I). From these results, it was confirmed that the quaternary thiazoles were changed to their SH-form and were reduced electrolytically to tertiary thiazole.

ビタミン B₁ のポーラログラフィー (第 5 報) ビタミン B₁ 及び
その類縁化合物によるコバルト塩溶液中の接触波に就て*

館 勇, 小出 真次 (京都大学農学部農芸化学教室)

昭和 27 年 2 月 2 日 受 理

Polarography of Vitamin B₁. Part 5. Catalytic Waves of Vitamin B₁ and its Related
Compounds in Cobalt Salt Solution.

By Isamu TACHI and Shinji KOIDE (Dep. of Agr. Chem. Faculty of Agr., Kyoto Univ.)

私達⁽¹⁾及び浜本・山内⁽²⁾は、ビタミン B₁ がコバルト塩をふくむアムモニア・塩化アムモニウム溶液中で接触波をあらわすことを見出したが、それがビタミン B₁ のどのような特性にもとづくものか、又、どのような機構によつておこるものか疑問の点がすくなくなかつたので、前報⁽³⁾にひきつづき、ビタミン B₁ 及びその類縁化合物について比較しながらこれを検討した。

I. 試料と操作法

用いた試料のうち、ビタミン B₁ 塩酸塩 (B₁) 及びシステイン・塩酸塩は和光純薬市販品、4'-hydroxy-vitamin B₁-HCl (Oxy-B₁), 4-methyl-5-β-hydroxyethyl-thiazole-HCl (Thiazole moiety), 2-methyl-4-amino-5-hydroxymethyl-pyrimidine (Pyrimidine moiety), benzothiazolmethiodide (Benzothiazole), N-(2-methyl-4-amino-pyrimidyl-5)-methyl-benzothiazoliumbromide-HBr (Bz-B₁) は武田薬品工業研究所松川泰三博士の研究室で合成せられた結晶であり、bis-(dimethylthiocarbamyl)-disulfide, dithiodiglycolic acid は東京工大箕浦有二の合成せられた結晶である。又ルーテオ塩及び p-chloromercuribenzoate は京大食糧科学研究所秦忠夫氏の合成せられたものである (上記試料のうちカッコ内に略号を附したものは以下それぞれそれらで表わした。構造式については前報⁽³⁾を参照せられたい)。

ポーラログラム法の操作は常法により、用いた検流計は感度 3.0×10^{-9} A/mm/m のもので、分流器をつかつて、感度を 1/50 以下に下げた。従つて電解液内に溶存する空気酸素の影響は殆んど無視出来るので、電解液は処定の組成に調製後水素ガスを通気せず、ただちに 3~5 分以内に底部水銀極を陽極として、特別の場合をのそき -0.8 V の加電圧からポーラログラムを撮影した。陽極電位は 1 規定甘汞極に対し測定し、以下本文中の電位の記載は陽極電位を加算して、1 規定甘汞極規準に補正してある。実験はすべて室温にて行い、実験結果の (1), (3) は 11°, (2) (4) は 24° である。使用した電極用毛細管は実験結果 (1) 及び (3) と (2) 及び (4) はそれぞれことなつてゐる。

II. 実 験 結 果

(1) B₁ 及び類縁化合物のコバルト塩溶液中の接触波 電解液の組成は各化合物の濃度を $3 \times 10^{-4} M$ とし

* 有機化合物のポーラログラフ的研究 第 16 報 (Polarographic studies of organic compounds. Par XVI)