strains. (Table 2 and 3).

(C) The reducing power decreases during mold enzyme is reacting as shown in Table 3. This fact suggests the existence of some synthetic enzyme.*

(D) Ratios of conversion power to hydrolyzing power changes mold strain differs as shown in Table 4.

配糖体の α , β 転換に関する研究 (第 8 報)

高級アルコールの β -D-glucoside (acetate) の合成

井上吉之, 小野寺幸之進, 唐沢郁夫, 西沢嘉彦 (京都大学農学部農芸化学教室)

(昭和 27 年 7 月 29 日)

Studies on the α , β -Transformation of Glycosides. Part 8.

Synthesis of β -D-Glucoside Tetraacetates of Some Higher Alcohols.

By Yoshiyuki INOUE, Kōnoshin ONODERA, Ikuro KARASAWA, and Yoshihiko NISHISAWA.

(Biochemical Laboratory, Dept. Agr. Chem., College of Agriculture, Kyoto Univ.)

高級アルコールの β -D-glucoside の合成は, 低級アルコールの glucoside の場合に比較して容易でなく, β -methyl- 或は β -ethyl-D-glucoside の合成においてとられる方法では不適当のようである。例えば一つの方法として, β -isopropyl-D-glucoside (tetraacetate) の場合に, BRIGL'S anhydride を用いることによつて, 高収量で合成することができた^{1,2)}。われわれは β -glycoside を α -glycoside に転換する研究のため, 高級アルコールの β -glucoside を必要としたが, これまで合成された例は比較的少いので, その合成法について検討し, 得失を比較した。ここにその結果の一部について報告する次第である。この報告では, 高級アルコールとして C_4 , C_7 及び C_8 のアルコールを用いて行つた β -n-butyl-, β -n-heptyl-及び β -sec-octyl-D-glucoside tetraacetate の合成について述べる。

これまで高級アルコールの β -glucoside の一般的な合成法として行われた例は次の通りである。(a) エーテル溶媒中, acetobromoglucose, Ag_2O を用いて, β -n-hexyl-D-glucoside (acetate), β -cyclohexyl-D-glucoside (acetate) が合成された³⁾。(b) クロロホルム中, acetobromoglucose, Ag_2O を用いて, drierite (無水硫酸カルシウム) を添加して, β -butene-(1)-ol-(3)-D-glucoside (acetate) が合成された⁴⁾。(c) BRIGL'S anhydride を用いて β -isopropyl-D-glucoside (acetate) が合成された^{1,2)}。

上記の 3 つの合成法のうち, この報告で述べるのは (a) 及び (b) の合成法に準じて行つた実験結果についてである。われわれはこれらの方法によつて, β -n-butyl-D-glucoside tetraacetate* (mp. 61° (uncorr.), $[\alpha]_D^{12} -20.2^\circ$ (chlform.)), β -n-heptyl-D-glucoside tetraacetate (mp. 62° (uncorr.), $[\alpha]_D^{21} -20.3^\circ$ (chlform.)) 及び β -sec-octyl-D-glucoside tetraacetate (mp. 68° (uncorr.), $[\alpha]_D^{23} -29.4^\circ$ (chlform.)) を合成した。これらはいずれも文献上に未記載の高級アルコール β -D-glucoside tetraacetate である。どの場合を通じて, 困難を感じたのは, 合成された β -D-glucoside (tetraacetate) の結晶化の問題である。結晶化を妨げる最も大きい原因は未反応のアルコールが存在することである。例えば β -sec-octyl-D-glucoside tetraacetate の場合に, 微量の sec-octyl alcohol (2-octanol) の混在が結晶化を妨げるが, 水中に 3 週間放置すると, はじめて結晶化がおこってくる。未反応のアルコールを完全に除去することによつて, 結晶化が促進されることがみられた。

以上の実験によつてえられた結論としては, (a) 及び (b) の方法は, いづれも一長一短があつて, 結局われわれが経験したかぎりでは, クロロホルム溶媒中, (a) の方法すなわち drierite を添加せずに反応させた後, 未反応の高級アルコールを水蒸気蒸溜で除去する方法がよいように思われる。尙 BRIGL'S anhydride を用いる合成法については別の機会に報告の予定である。

* β -n-Butyl-D-glucoside の合成は E. BOURQUELOT, M. BRIDEL : *Ann. chim. phys.*⁽⁸⁾, 23, 145 (1913) によつて報告されている。 $[\alpha]_D -35.4^\circ$ (水) (mp. 記載なし)。

実 験

I. β -*n*-Butyl-D-glucoside tetraacetate : (a) *n*-Butyl alcohol (bp. 116~7°) 10 g と acetobromoglucose 6 g とを精製エーテル 100 cc に溶解し, 6 g の Ag_2O を添加し, 50 hrs. 室温で振盪する. 反応液を活性炭の層を通して濾過し, 濾液を減圧濃縮してシラップ状とし, これを水蒸気蒸溜して, 完全に *n*-butyl alcohol を除去する. 水蒸気蒸溜は約 2.5 hrs. 行えば充分であつた. 残留液を冷却すると器底に油状物質が沈降する. これをエーテル 50 cc で抽出し, 無水硫酸ソーダで脱水後, エーテルを蒸発して除き, 残渣を 60 % アルコールで加温溶解し, 氷冷放置すると, 針状結晶が析出する. 濾取し, 50 % アルコールから再結する. mp. 61°, 収量 2.5 g.

(b) *n*-Butyl alcohol 3.5 g を精製クロロホルム 50 cc に溶解し, これに acetobromoglucose 6 g 及び drierite 5 g を加え, 30 mins. 振盪する. acetobromoglucose が全部溶解の後, Ag_2O 3.5g を加え, 更に 10 hrs. 振盪する. 反応液を活性炭の層を通して濾過し, 濾液を無水硫酸ソーダで脱水後, 減圧濃縮する. はじめ 30~40° で, 次に 90~95° で約 30 mins. 減圧濃縮をつづけ, ほとんど大部分の *n*-butyl alcohol を溜去する. 冷却後, 器底に附着したアメ状物質に 60 % アルコールを加えて溶解し, 溶液を氷冷すると, 針状結晶が析出する. 50 % エタノールから再結すると, mp. 61° の結晶がえられる. 収量 3 g.

(a) 及び (b) でえられた mp. 61° の結晶の混融融点は降下を示さない. FEHLING 液を還元しない. $[\alpha]_D^{21}$ -20.2° (chlform., c 2.051) を示し, 分析結果は次の通りである.

Analysis : Found; C % 53.50, 53.62. H % 7.09, 6.88. Calcd. for $\text{C}_{18}\text{H}_{28}\text{O}_{10}$; C % 54.45, H % 6.98.

II. β -*n*-Heptyl-D-glucoside tetraacetate : (a) *n*-Heptyl alcohol (bp. 176°, 合成品) 10 g を 100 cc の精製エーテルに溶解し, これに acetobromoglucose 6 g を加え, I (a) の場合に準じて Ag_2O 6 g を加えて振盪する. 反応液を活性炭の層を通して濾過し, 濾液を水蒸気蒸溜する. 残留液中の油状物をエーテルで抽出し, 無水硫酸ソーダで脱水し, エーテルを蒸発して完全に除き, 残留したシラップを 50 % アルコール*で溶解して, 真空デシケーター (硫酸上) 中に放置すると, アルコールは蒸発して針状結晶が残される. これを 50 % アルコールから再結すると, mp. 62° の結晶がえられる. 収量 1.7 g.

(b) *n*-Heptyl alcohol 4 g を精製クロロホルム 50 cc に溶解し, これに acetobromoglucose 6 g 及び drierite 5 g を加えて, 約 30 mins. 振盪する. acetobromoglucose が完全に溶解した後, Ag_2O 3.5g を加え, 更に約 10 hrs. 振盪をつづける. 反応液を活性炭の層を通して濾過し, 濾液を無水硫酸ソーダで脱水後, 減圧濃縮する. *n*-heptyl alcohol を完全に除去するために, アルコールを添加しながら濃縮をつづけ, えられたシラップを 50 % アルコールに溶解し, 氷冷放置すると, 針状結晶が析出する. これを濾取し, 更に 50 % アルコールから再結すると, mp. 62° を示す. 収量 2.6 g.

(a) 及び (b) の結晶の混融融点は降下を示さない. FEHLING 液を還元しない. $[\alpha]_D^{21}$ -20.3° (chlform., c 1.576) を示す. 分析結果は次の通りである.

Analysis : Found ; C % 56.10, 56.27. H % 7.46, 7.39. Calcd. for $\text{C}_{21}\text{H}_{34}\text{O}_{10}$; C % 56.47, H % 7.69.

III. β -*sec*-Octyl-D-glucoside tetraacetate : (a) *sec*-Octyl alcohol (2-Octanol, bp. 178~179°) 10 g を 100 cc のエーテルに溶解し, これに acetobromoglucose 6 g を添加し, Ag_2O 6 g を加え, 振盪反応させる (I(a) に準ずる). 反応液を活性炭の層を通して濾過し, 濾液を水蒸気蒸溜する. 抽出した油状物をエーテルで抽出し, 蒸溜して完全にエーテルを除去し, 残留した油状物を水中に投じて放置する. 最初は油滴状となつて水中に沈降するが, 水蒸気蒸溜によつて除き切れない octyl alcohol が徐々に水中に移るにつれて, 油滴は水面に浮び, 次第に (5~10日間) 水面で結晶化してゆく. これを集めて陶土板上にぬつて放置し, 結晶性物質を集めて 50 % アルコールから再結する. mp. 68°, 収量 2.5 g.

(b) *sec*-Octyl alcohol 5 g と acetobromoglucose 6 g, クロロホルム 50 cc, drierite 5 g とを 30 mins. 振盪する. その後, これに Ag_2O 3.5 g を加え, 更に振盪をつづける. 反応液を活性炭の層を通して濾過し, 濾液を減圧濃縮する. 未反応の octyl alcohol をできるだけ除くため, アルコールを時々添加しながら濃縮をつづける. えられたシラップをエーテルに溶解し, 次に完全にエーテルを蒸溜除去した後, シラップを水中に入れて

* 80 % アルコールでもよいが, 結晶の析出がおそい.

放置する。残存する octyl alcohol を除くため、毎日新しく水を取りかえて放置する。数日後に油滴状となつて水面に浮び、これは次第に固化し、ついで結晶化がはじまつて(約 2 週間後); その後更に数日後にほとんど完全に結晶化する。これを集めて陶土板上にぬつて放置の後、結晶を集めて 50 % アルコールから再結する。mp. 68°, 収量 1.4 g.

(a) 及び (b) の結晶の混融融点は降下を示さない。FEHLING 液を還元しない。 $[\alpha]_D^{23} -29.4^\circ$ (chlfrm., c 0.851) を示す。分析結果は次の通りである。

Analysis : Found ; C% 56.94, 56.90. H% 7.81, 7.72.

Calcd. for $C_{22}H_{36}O_{10}$; C% 57.36. H% 7.88.

- (1) 井上, 小野寺, 唐沢, : 農化, 24, 362 (1951).
- (2) W. J. HICKINBOTTOM : *J. Chem. Soc.*, 1928, 3145.
- (3) E. PACSU : *J. Am. Chem. Soc.*, 52, 2503 (1930).
- (4) B. HELFERICH, J. GOERDLER : *Ber.*, 73, 539 (1940).

Summary

The synthesis of β -D-glucoside tetraacetates of some higher alcohols, in order to use them as the starting materials in the study of transformation of β -glucosides into α -form, has been studied. Out of the procedures investigated, it seems to be convenient for the preparation of the β -glucosides to react acetobromoglucose with higher alcohols, in chloroform solution. In the presence of silver oxide and absence of drierite.

The β -D-glucosides obtained in the present study are as follows : β -n-butyl-D-glucoside tetraacetate, mp. 61° (uncorr.), $[\alpha]_D^{21} -20.2^\circ$ (chlfrm., c 2.051), β -n-heptyl-D-glucoside tetraacetate, mp. 62° (uncorr.), $[\alpha]_D^{21} -20.3^\circ$ (chlfrm., c 1.576) and β -sec-octyl-D-glucoside tetraacetate mp. 68° (uncorr.), $[\alpha]_D^{23} -29.4^\circ$ (chlfrm., c 0.851).

Flavonoid のポーログラフ的研究 (第 1 報)

Rutin のポーログラムに就て*

大島康義, 菊谷元資,**梅田兼弘 (九州大学農学部生物化学研究室)

昭和 27 年 7 月 29 日 受理

The Polarographic Studies of Flavonoid. Part 1. On the Polarogram of Rutin.

By Yasuyoshi OSHIMA, Motosuke KIKUTANI, and Kanehiro UMEDA.

(Biochemical Laboratory, Faculty of Agriculture, Kyushu University, Fukuoka.)

Flavonoid の polarography による研究はわづかに ADKINS 等⁽¹⁾の研究があるのみであつた。著者等は天然の 10 数種の flavonoid について滴下水銀電極により polarogram を撮つた結果、測定可能の典型的 polarogram を現わすことを知つた。且つ還元波の波高とその溶液中の flavonoid の濃度とは比例関係にあり、特に rutin については後述するように、その定量も可能であることを知つた。各種 flavonoid の半波電位測定の結果を Table 1 に示す。この還元波生成の機構については未だ断定し得る結論に達していないが、還元波の生ずる原因は、2~3 位間の二重結合、4 位の carbonyl 基と 5, 7 位の hydroxyl 基との間の共鳴及び糖の結合等にあるものと推定していた。其の後 1951 年の *Chemical Abstracts* により、D. W. ENGELKEMEIR 等⁽²⁾⁽³⁾が flavonoid とその誘導体について滴下水銀電極による還元波生成の機構を研究し、又 O. CAPKA⁽⁴⁾等は rutin, quercetin 及び morin の水銀滴下電極による還元を行つてゐることを知つた。ENGELKEMEIR 等は主として quercetin とその誘

*この報告の一部は昭和26年4月21日、日本農芸化学会西日本支部総会に於て講演した。

**現在、長崎大学薬学部勤務。