Summary

(1) The crude glycosides isolated from the tryptic digestion products of evaporated milk were composed of 5 components. From the results of paper chromatographic investigation it may be concluded that one of them is identical with the existing glycoside of raw milk, and two other glycosides are at least new glycosides formed in evaporated milk. It was assumed that one of the new glycosides was assumed as ketose from the result of resorcin test (Table 1, Figures 1 and 2). The other two spots were unidentified.

(2) The presence of new glycosides in evaporated milk confirmed that the new glycosides are derived from the protein-sugar complex (secondary formed protein-sugar complex) formed as a result of the amino-carbonyl reaction in evaporated milk, namely, the secondary formation of protein-sugar complex carried out in heated milk.

(3) As various paper chromatographic treatments gave evidence that the both glycosides are identical with one another. The possibility that the glycoside obtained from casein is derived from the one of whey proteins was discussed (Figure 2).

ウロン酸含有物質の加圧分解生成物 (第 6 報)*

アルギネチン及びレダクチン酸の生成機構の検討

麻 生 清, 杉 沢 博 (東北大学農学部農産物利用研究室)

昭和 30 年 11 月 26 日 受 理

著者は先にウロン酸含有物質の加圧分解生成物として、条件により alginetin⁽¹⁾(2-methyl-3,8-dihydroxy-chromone) (IX), reductic acid⁽²⁾ (2-cyclopentane-2,3-diol-1-on) (V) 及び 3-hydroxy-pyridine⁽³⁾ という大いに構造の異なつた物質が得られることを認め、それらの成因については互に関連性があるものと考えた。それでアルギン酸を中性又は酸性溶液中で加圧加熱分解する際は (IX) 及び (V) が得られるが、この両者の成因を考究してみるに、Fig. 1 に示す反応機構の如くウロン酸 (I) から脱炭酸してペントース (II)^(4,5)、更に 2 分子脱水して dialdehyde 型 (IV b) 即ち α -ketoglutaraldehyde に転移すると同時に endiol 縮合して (V) になると考えられ、他方 (IX) の場合はウロン酸から 1 分子脱水脱炭酸して得られたアルデヒド (3) と (IV) の間で endiol 縮合が起り、次いで脱水縮合して生成するのではないかと考えた⁽⁴⁾。

そこで実際にこれらの反応機構を解明するためにアルギン酸を加水分解して得た mannuronic acid lactone⁽⁶⁾ (以下 Ma.L と略), furan-2-aldehyde-5-carboxylic acid⁽⁷⁾ (以下 F.A.C. と略) 及び (V) と (IX) の共通の中間体と推定される (IV) を用いて種種の条件下に加圧加熱を行つてその生成物を検討した。(IV) については前報⁽⁵⁾に報告したように 2,5-diethoxy-tetrahydrofurfural diethylacetal (以下 T.H.F. と略) が 0.1 N HCl で容易に開環して (IV) を生成するので不安定な (IV) の代りに T.H.F. を用いて実験した。

Ma.L の加圧加熱分解で (V) 及び (IX) が得られた他に、(IV) の酸化物たる α -ketoglutaric acid の存在が paper partition chromatography (以下 PPC と略) で認められ、その 2,4-dinitrophenylhydrazone (以下 DNP と略) として結晶状に分離した。また (IV) の代りに T.H.F. を用いて同様の実験結果 (V) 及び (IX) が得られ、この場合には 150°, 30 分の加圧加熱によつて既に (V) 及び (IX) が生成している事が分つた。第 3 報⁽⁴⁾に於て F.A.C. より (III) 又は (IV) が生成し (V) 及び (IX) の生成機構に関連すると考えたが、F.A.C. の加圧加熱分解生成物として 2,5-furan-dicarboxylic acid を得たのみで、(III) 又は (IV) 及びその関係物質の生成が認められなかつた。アルギン酸、Ma.L, (III) 及び T.H.F. 等の同一条件下に於ける加圧加熱分解生成物中に何れも α -ケトグルタル酸が認められ、この (V) 及び (IX) の生成中間体として既に推定したように (IX) (a 又は b) が相当する事を証明するものである。尚加圧加熱分解生成物中に PPC によりビルビン酸が α -ケトグルタル酸と共に生成している事が認められた。

* On the Autoclaved Products of Polyuronides. Part VI. On the Formation Mechanism of Alginetin and Reductic Acid.

By Kiyoshi ASO and Hiroshi SUGISAWA (Faculty of Agriculture, Tohoku University)

さてそれらの生成機構であるが、初めに REICHSTEIN⁽⁸⁾ がガラクチュロン酸から (V) が生成し、それから (III) の出来る事を報告したが、(III) から逆に (V) が出来る事については報告していない。著者は (III) から (V) が出来⁽²⁾、その

の中間体として (IV) を推定したのであるが、次いでオランダの WESSANEN⁽⁹⁾ も同様の事を報じている。然し (IV) 及びその関連化合物の生成を確認した報告も、更にそれらを用いて (V) の出来る実験報告も見当らない。

それからアルギネチンの生成機構として先に Fig. 1 (B) のように推定したのであるが、T. H. F. のみから (IX) の出来る事並びにビルビン酸が生成している事等から推察した結果、他の経路の生成機構が考えられ、更にそれについて目下追究中である。

実験の部

(A) 試料の合成

(1) Mannuronic Acid Lactone の調製 アルギン酸 20 g, 3% H_2SO_4

800 cc をオートクレ

Fig. 1. Formation Mechanism of Reductic Acid and Alginetin

ープ中 $145\sim 150^\circ$ に 30 分間加熱、冷却後濾過した濾液を $\text{Ba}(\text{OH})_2$ 及び BaCO_3 でコンゴー赤中性にし、 $70\sim 80^\circ$ に 20 分間保持後、活性炭硅藻土を加えて脱色濾別した液をその約 1/10 量まで減圧濃縮し、 4° 以下に冷却した 95% エタノールを 4 倍量加えて生じた Ba 塩を更に少量の水にとかし、活性炭で脱色後 95% エタノールで再沈澱させて精製する。収量 6 g. その Ba 塩 5 g を水 100 cc にとかし (pH 5.6~5.8), Amberlite IR-120 (樹脂量 80 g) で脱塩するとき、その溶出液は pH 2.6~2.8 となる。樹脂を 3 倍量の水で洗い、その溶出液と合せ 35° 以下で減圧濃縮した液に 95% エタノールを加えて残存 Ba 塩を完全に除去する。このエタノール溶液を 30° 以下で濃縮して 3 倍量のエタノール・エーテル混液中に攪拌し乍ら注加して生じた沈澱を濾別し、 30° 以下でシラップ状になり、氷酢酸でマンニェロン酸を溶出し、真空デシケーター中で濃縮するとそのラクトンが結晶する。収量約 3 g. m.p. $140\sim 143^\circ$ (分解)。

また Nalcite-SAR を用い、Ba 塩 5 g を含む水溶液からマンニユロン酸を吸着させ、25% 酢酸 300 cc, 次に 5% 酢酸 300 cc で溶出させて 35° 以下で濃縮後、同様に処理してそのラクトンを得た。精製後収量 0.3 g で前法より収量は悪い。

(2) **Mannuronic Acid Lactone の *p*-Br-Phenylhydrazone** マンニユロン酸ラクトン 0.05 g を水 5 cc に溶解したものを、新に合成した *p*-Br-phenylhydrazine (m.p. 106~109°) 0.05 g を 30% 酢酸 2 cc に溶かした液中に攪拌し乍ら加え、室温に放置すると結晶が析出する。冷却後濾別し、冷水で洗滌、結晶は 50% エタノールから再結、白色板状結晶, m.p. 158~160° (分解)。

(3) **Furan-2-Aldehyde-5-Carboxylic Acid の合成** 5-ケトグルコン酸石灰 10 g をメタノール 20 cc にとかしたものに 40% HCl 含有メタノール 100 cc を加えて還流冷却器を附し、湯浴上で 30 分間加熱後冷却し、同量の水の中に注いで生成した沈澱を濾別、活性炭を用いて脱色し、エーテル抽出を行う。エーテル抽出液とメタノールを混合し、それを冷水中に注加して生成した沈澱を濾別、1/3 量に減圧濃縮後放冷すると結晶が析出する。この結晶を初め昇華させ、次にメタノールから再結。m.p. 92°, 収量 3 g。

上記のメチルエステル 1 g に 1% KOH 5 cc 加え、室温で 2~3 時間時々振盪し放置後、これを塩酸で中和すると m.p. 203~205° の結晶を析出する。エタノールから再結、細針状結晶, m.p. 206°, 収量 0.8 g。得たる結晶はフェーリング溶液を還元し、アンモニア性硝酸銀溶液で銀鏡反応を現し、シッフ試薬で深紅色を呈する。イサチンと硫酸により深緑色を呈しフラン核の存在を示す。

(4) **2,5-Diethoxy-Tetrahydrofurfural Diethyl Acetal の合成** 前報⁽⁶⁾で報告したようにフルフラーから 2,5-diethoxy-dihydrofurfural diethyl acetal を合成し、Raney Ni を触媒として高圧接触還元 (初圧 120 Atm, 25°) を行つて 2,5-diethoxy-tetrahydrofurfural diethyl acetal を得た。b.p.₁₅ 140~143°, n_D^{25} 1.4300。

(B) 加圧加熱分解生成物

加圧加熱分解生成物の分離を試みると共に PPC 法で生成物を検討した。

(1) Mannuronic Acid Lactone の加圧加熱分解生成物

a) **水との加圧加熱** マンニユロン酸ラクトン 5 g, 水 50 cc を 150°, 3 時間オートクレーブ中で加圧加熱後温時濾別し、約半量に減圧濃縮した液を 48 時間エーテル抽出する。抽出液から得た黄色針状結晶を活性炭を用い、エタノールから再結, m.p. 235° でアルギネチンと混融するも m.p. の降下はない。収量 0.5 g。またアルギネチンを抽出した残液を更に酸性となしエーテル抽出してコハク酸 (m.p. 183°) 少量を得た。

b) **稀硫酸溶液との加圧加熱** マンニユロン酸ラクトン 2 g と 2% H₂SO₄ 20 cc を前と同様 150°, 3 時間加圧加熱温時濾別洗滌して得た液を約半量に濃縮後エーテル抽出する。エーテル抽出物に少量のエタノールを加えて氷室中に放冷するときには少量のアルギネチンの結晶が析出し、それを濾別後更に菱形結晶 m.p. 208° のレダクチン酸 0.1 g を得た。またレダクチン酸分離後母液に Ca(OH)₂ 及び CaCO₃ を加えて中和し、更にやや過剰の CaCO₃ を加えて残存せる有機酸を Ca 塩として分離し、これを酸性溶液にしてエーテル抽出を行うときは少量の白色針状結晶 m.p. 181~183° を得る。コハク酸と混融するも m.p. の降下がない。尚加圧加熱分解液のエーテル抽出液を重曹液で振るときはエーテル溶液からはアルギネチン、重曹溶液からはレダクチン酸及びコハク酸を得る事が出来た。

(2) **Furan-2-Aldehyde-5-Carboxylic Acid の加圧加熱分解生成物** F.A.C. 0.5 g, 水 50 cc を 150°, 3 時間加圧加熱し温時濾別した液を約半量に減圧濃縮後エーテル抽出し、生成物をフェノール系と酸系とに分けた。フェノール系の生成物はなく、酸性物質として m.p. 320° 以上の白色結晶 0.4 g を得た。また F.A.C. 0.5 g と 2.5% H₂SO₄ 50 cc を同様に処理し、同じく m.p. 320° 以上の白色結晶を得た。これは 2,5-furan-dicar-

TABLE 1. PPC of 2,5-Furan-dicarboxylic acid

	R_F	
	Authors	TANIYAMA ⁽¹⁰⁾
2-Furan-carboxylic acid	0.73	0.71
2,5-Furan-dicarboxylic acid	0.48	0.45
Sample (m.p. 320°)	0.48	

Solvent ... methanol 90, 1.5 N NH₄OH 5, water 5, B.P.B. 0.04%. Sample was dissolved in 1 N NaOH, and used in neutral.

boxylic acid と思われるのでメチルエステルを作り確認を行つた。該物質 0.4 g を 25% HCl 含有メタノール 50 cc と還流冷却器を附し湯浴上 3 時間加温してエステル化を行つた。反応液を翌日迄放置後 1/2 量に減圧濃縮放冷するに白色結晶析出し、メタノールから再結。m.p. 110~111° で YODER, TOLLENS⁽¹⁰⁾ の

報告する 2,5-furan-dicarboxylic acid dimethyl ester と一致する。PPC 法による結果 Table 1 の如し。

(3) 2,5-Diethoxy-Tetrahydrofurfural Diethyl Acetal の加圧加熱分解生成物 (a) T. H. F. 3g, 水 100 cc. (b) T. H. F. 3g, 2.5% H_2SO_4 100 cc. (c) T. H. F. 3g, 0.1 N HCl 100 cc の 3 者を 150° , 3 時間加圧加熱後温時濾過して得た水溶液をエーテルで 48 時間連続抽出した。このエーテル抽出液を重曹液で振つて酸性物質を重曹液に移し、エーテル層からはフェノール性物質 m. p. $230\sim 232^\circ$ の結晶を得た。(b) からの収量は僅少であつた。このものは $FeCl_3$ 液で紫色を呈し、10% Na_2CO_3 液を加えると褪色し、混融によりアルギネチンに一致した。この PPC 法による結果は後述する。

重曹液を H_2SO_4 で酸性となし、再びエーテル抽出して m. p. $180\sim 182^\circ$ の白色針状結晶 1g 得た。再結後 m. p. 183° でコハク酸と混融するも m. p. の降下がない。尚 PPC 法により (b) 及び (c) にレダクチン酸の生成が認められるので T. H. F. 10g 用い 2.5% H_2SO_4 又は 0.1 N HCl で加圧加熱して同様の処理を行い、m. p. 205° の結晶 0.05 g 得た。酢酸エチルから再結 m. p. 208° でレダクチン酸と混融するも m. p. の降下がない。

次に同一条件で加圧加熱時間を 30 分に短縮してその生成物を検討した。(a), (b), (c) 共 $FeCl_3$ 反応紫色で Na_2CO_3 液にて褪色する物質を少量得た。これはアルギネチンと同一呈色反応であり、PPC 法で比較した結果、アルギネチンと一致した。酸性物質ではコハク酸 1g とレダクチン酸 0.05 g 得た。

(C) PPC 法による加圧加熱分解生成物の検討

TABLE 2. PPC of Organic Acids Formed from Mannuronic Acid Lactone

	R_F			
Mannuronic acid lactone + H_2O , autoclaved	0.52	0.60~0.65	0.72	0.74~0.78
Mannuronic acid lactone + 2% H_2SO_4 , autoclaved	0.52	0.60~0.65	0.72	0.74~0.78
α -Ketoglutaric acid	0.52~0.55			
Reductic acid		0.60		
Succinic acid			0.72	
Pyruvic acid				0.74
Solvent... n -Butanol: formic acid: water (4:1:1), B. P. B. 0.04%, Room temperature, Toyo filter paper No. 2.				

上記の加圧加熱分解液中の有機酸、カルボニル化合物⁽¹²⁾及びウロン酸⁽¹³⁾等を PPC で検索した。

(1) 有機酸 加圧加熱分解液の酸性溶液をエーテル抽出しその抽出液中の有機酸を調べた (Table 2)。

この結果から α -ケトグルタール酸、レダクチン酸、コハク酸、ピルビン酸の生成が認められた。

(2) カルボニル化合物 加圧加熱後その濾液少量に同量の 2,4-dinitrophenylhydrazine の 2 N HCl 溶液を加えて 30 分間放置し、得られた黄色沈澱物を酢酸エチルで 3 回抽出して得た酢酸エチル抽出液を 10% Na_2CO_3 液で洗い、 Na_2CO_3 液を酢酸エチルで抽出して遊離の 2,4-dinitrophenylhydrazine を除去し、 Na_2CO_3 液に冷 HCl を加えて中和した液を更に酢酸エチルで抽出し、その抽出液から溶剤蒸去後残渣を減圧乾燥したものの少量を 1/10 N NaOH 1~2 cc に溶解し、SÖRENSEN の phosphate buffer (pH 7.2) を赤褐色から黄色に変ずる迄加えて出来た黄色溶液を PPC 用試料とする。

標準に用いた α -ケトグルタール酸、ピルビン酸の DNP は次の如くして調製した。それらの酸の Na 塩水溶液に飽和した 2,4-dinitrophenylhydrazine-2 N HCl 液を加えて析出する黄色沈澱物を集め、これを 1 N $NaHCO_3$ 溶液にとかし、更に HCl で酸性にして析出した黄色物を減圧乾燥する。 α -ケトグルタール酸の DNP

TABLE 3. PPC of DNP

	R_F	
Alginate acid + H_2O , autoclaved		0.41 0.58
Alginate acid + 2% H_2SO_4 , autoclaved	0.18	0.41 0.58
Furfural + H_2O , autoclaved	0.18	0.41 0.58
Furfural + 2% H_2SO_4 , autoclaved	0.18	0.41 0.58
Mannuronic acid lactone + H_2O , autoclaved	0.19 (0.07)	0.37 (0.20) 0.42 (0.30)
Mannuronic acid lactone + 2% H_2SO_4 , autoclaved	0.19 (0.07)	0.37 (0.20) 0.42 (0.30)
α -Ketoglutaric acid DNP	0.18~0.19 (0.07)	
Pyruvic acid DNP		0.41~0.43 (0.30)

Solvent... n -Butanol: 0.5 N NH_4OH : ethanol (70:20:10), () : n -Butanol (3% NH_4OH saturated)

m. p. $221\sim 222^\circ$, ピルビン酸の DNP m. p. $216\sim 218^\circ$ である。

これを少量の 1/10 N NaOH に溶かし phosphate buffer を加えて PPC 用とした。アルギネチン、レダクチン酸の DNP は共に 1/10 N NaOH, 1 N $NaHCO_3$ に難溶なため $CHCl_3$ にとかしたので分離悪く比較出来なかつた。

Table 3 から α -ケトグルタ

ール酸, ピルビン酸の生成が認められ, Table 2 と一致する. R_F 0.37(0.20) のものは不明であり, R_F 0.58 はフルフラールの DNP⁽¹²⁾ である.

(3) α -Ketoglutaric Acid の分離確認 マンニユロン酸ラク톤の加圧加熱分解生成物中のカルボニル化合物の DNP を展開せる PPC 図のスポットを切り取り, これを酢酸エチルで湯浴中で抽出し, 溶剤蒸去後減圧乾燥した. それを酢酸エチル, 次にエタノールから再結, m. p. 220~222° の黄色結晶を得, 合成した α -ケトグルタル酸の DNP と混融するも m. p. の降下を示さない. またこの試料を再び PPC で比較しても一致する. 他の DNP は微量なため確認出来なかつた.

(4) 糖及びウロン酸 既に第 3 報でキシロース及びフルフラールからレダクチン酸を得た事を報告したが, PPC でもアルギン酸の加圧加熱分解中キシロース及びマンニユロン酸が生成していることがわかり, 反応機構中の (I) (II) を証明するものと考え. R_F 0.37~0.41(0.03) は粗マンニユロン酸ラクトンにもあり, その dimer と思われる. マンニユロン酸ラクトンは 60° では既に呈色始め赤桃色より次第に褐色になる. 溶媒の水分含量少

TABLE 4. PPC of Saccharides and Uronic Acids

	R_F			
Mannuronic acid lactone+ H ₂ O, autoclaved	0.23	0.37~0.41	0.45~0.48	0.63~0.66
Alginate acid+H ₂ O, autoclaved	0.23	0.37~0.41	0.45~0.48	0.63
Xylose	0.23			
Mannuronic acid lactone (crude)		0.37 (0.03)	0.48 (0.12)	
Mannuronic acid lactone (pure)			0.45 (0.12)	
Reductive acid				0.68
Alginetin				0.88
Solvent... <i>n</i> -butanol: acetic acid: water (5:2:3), anilin hydrogen phthalate, 95°.				

い時は R_F は小さくなり同一溶媒でも永らく放置し水層が完全に分離した溶媒を用いると表中 () の R_F 与える. (Table 4 参照)

(5) 2,5-Diethoxy-Tetrahydrofurfural Diethyl Acetal の加圧加熱分解生成物の PPC

T. H. F. の加圧加熱分解生成物についてフェノール性物質, 有機酸並びに常圧に於ける分解生成物中のカルボニル化合物の DNP の PPC を行つた.

(a) フェノール性物質

アルギネチンの生成が認められ更に R_F 0.92 の赤褐色のスポットが現われるがこのものは不明である. この PPC に 2,3-ジオキシピリジンを用いたのは分離能を比較検討するためである. (Table 5 参照)

(b) 有機酸

加圧加熱分解液の酸性溶液をエーテル抽出して得た酸性物質を検討した. (Table 6 参照)

レダクチン酸, コハク酸及びフマル酸の生成が認められ, R_F 0.85 のものはレブリン酸と同一 R_F を示すが, レブリン酸と混合して展開すると分離する. また展開剤を変えて *n*-ブタノール: 酢酸: 水 (5:1:1) を用いると R_F 0.81 を与えレブリン酸は 0.77 を与える. この場

TABLE 5. PPC of the Phenolic Derivatives

	R_F
2,5-Diethoxy-tetrahydrofurfural diethyl acetal+H ₂ O, autoclaved { 3 hrs. 0.85 0.92 30 min. 0.85 0.92	
2,5-Diethoxy-tetrahydrofurfural diethyl acetal+2.5% H ₂ SO ₄ , autoclaved { 3 hrs. 0.85 0.92 30 min. 0.85 0.92	
2,5-Diethoxy-tetrahydrofurfural diethyl acetal+0.1 N HCl, autoclaved { 3 hrs. 0.85 0.92 30 min. 0.85 0.92	
Alginetin	0.85
2,3-Dihydroxy-pyridine	0.57
Solvent... <i>n</i> -butanol: acetic acid: water (4:1:5), 3% FeCl ₃ methanol solution.	

TABLE 6. PPC of Organic Acids Formed from T. H. F.

	R_F
2,5-Diethoxy-tetrahydrofurfural diethyl acetal+H ₂ O, autoclaved { 3 hrs. 0.72 0.85 0.94 30 min. 0.72 0.85	
2,5-Diethoxy-tetrahydrofurfural diethyl acetal+2.5% H ₂ SO ₄ , autoclaved { 3 hrs. 0.60 0.72 0.85 0.94 30 min. 0.60 0.72 0.85	
2,5-Diethoxy-tetrahydrofurfural diethyl acetal+0.01 N HCl, autoclaved { 3 hrs. 0.60 0.72 0.85 0.94 30 min. 0.60 0.72 0.85	
Reductive acid	0.60
Succinic acid	0.72
Levulinic acid	0.85
Glutaric acid	0.82
Fumaric acid	0.94
Solvent... <i>n</i> -butanol: formic acid: water (4:1:1), B. P. B. 0.04%.	

TABLE 7. PPC of Carbonyl Derivatives Formed from T. H. F.

	R_F
2,5-Diethoxy-tetrahydrofurfural diethyl acetal+2.5% H ₂ SO ₄ , heated for 5 min.	0.19 0.48 0.64
2,5-Diethoxy-tetrahydrofurfural diethyl acetal+0.1 N HCl, heated for 5 min.	0.19 0.48 0.64
α -Ketoglutaric acid DNP	0.19
Pyruvic acid DNP	0.48
Solvent... <i>n</i> -butanol: 0.5 N NH ₄ OH: ethanol (70:20:10).	

合 α -ケトグルタル酸, ピルビン酸は現れなかつた。

(c) カルボニル化合物 T. H. F. を常圧で 5 分間加熱した際の生成カルボニル化合物を DNP として PPC 法で検討した。方法は前回の DNP の PPC と同様である (Table 7 参照)。

α -ケトグルタル酸, ピルビン酸の生成せる事が認められ, 前報⁽⁵⁾で T. H. F. を 0.1 N HCl にて容易に開環し α -ケトグルタルアルデヒドを生成する事を報告したが, PPC で見ると α -ケトグルタル酸が 5 分後に生成しているのも、これは α -ケトグルタルアルデヒドの生成を裏附けるものと考えられる。R_F 0.64 のものは不明である。Table 2, 3, 7 に示す如くピルビン酸が生成している。

註 PPC の R_F 値の相異, 例えば Table 3, 7 は室温で展開したため若干の温度変化に由来する。尚ピルビン酸の DNP の幾何異性体⁽¹⁴⁾ については検討を加えてない。

要 旨

マンニユロン酸ラクトン及び T. H. F. を中性又は酸性溶液中で加圧加熱する事により, アルギネチン, レダクチン酸, コハク酸及び α -ケトグルタル酸が結晶状に得られる事を明らかにし, ウロン酸含有物からそれらの生成物が得られる中間体として先に指摘したように α -ケトグルタルアルデヒドが当る事を裏附けた。なお PPC 法によつてもそれらの生成物の存在を確かめると共に, ピルビン酸, フマル酸も生成する事を認めた。

終りに臨み本実験に当りアルギン酸を寄贈して頂いた鴨川化工 KK の尾間一彦氏, 並びに 5-ケトグルコン酸石灰を頂いた医薬資源研究所の山崎正孝氏に深く感謝する。なお本研究費の一部は文部省科学研究費によつたものであり附記して謝意を表す。

(1) 麻生 : 本誌, 10, 1189 (1934).	(1948); C. A. 42, 7788 (1948).
(2) 麻生 : 本誌, 15, 161 (1939).	(10) P. A. YODER, B. TOLLENS ; <i>Ber.</i> , 34, 3453 (1901).
(3) 麻生 : 理研彙報, 18, 171 (1939).	(11) 谷山, 高田 : 工化, 57, 149 (1954).
(4) 麻生 : 本誌, 15, 251 (1939).	(12) M. F. S. EL HAWARY and R. H. S. THOMPSON : <i>Biochem. J.</i> , 53, 340 (1953); D. CAVALLINI, N. FRONTALI, G. TOSHI : <i>Nature</i> , 163, 792 (1949) ; R. G. RICE G. J. KELLER : <i>Anal. Chem.</i> , 23, 194 (1951) ; 朝井, 相田 : 本誌, 26, 528 (1952) ; 28, 479 (1954).
(5) 麻生, 杉沢, 磯 : 本誌, 29, 985 (1955).	(13) 小沢 : 本誌, 26, 505 (1952) ; 水野, 金兵 : 本誌, 29, 665 (1955).
(6) 三宅, 林 : 熱農誌, 11, 45, 11, 204 (1939).
W. L. NELSON, L. H. CRTCHER : <i>J. Am. Chem. Soc.</i> , 51, 1914 (1929) ; 52, 2130 (1930).	(14) 森脇, 香月, 田中 : 日化, 76, 1367 (1955).
(7) 近藤, 成田 : 薬雑, 63, 289 ; 63, 303 (1943).	
(8) T. REICHSTEIN, R. OPPENAUER : <i>Helv. Chim. Acta</i> , 16, 988 (1933) ; 17, 390 (1934).	
(9) WESSANEN'S FAB. : <i>Dutch Pat.</i> 61, 296	

Summary

By heating mannuronic acid lactone or 2,5-diethoxy-tetrahydrofurfural diethylacetal as the precursor of α -ketoglutaraldehyde⁽⁵⁾ in either neutral or acidic aqueous solution at 150° in an autoclave, alginetin, reductic acid, succinic acid and α -ketoglutaric acid were obtained in crystalline.

As we proposed previously the formation mechanism, it is concluded from the results of this investigation that α -ketoglutar aldehyde might be the intermediate of them formed from uronides.

In addition to the above, by employing the method of paper partition chromatography it was recognized that pyruvic acid and fumaric acid were formed in the reaction mixture.