Beta vulgaris 根の澱粉集成阻害因子について (第6報)*

ライムケーキ† よりオレオノール酸の分離, 確認

小幡弥太郎, 石川 芳典 (北海道大学農学部農芸化学教室)

昭和 32 年 9 月 7 日 受 理

われわれは, *Beta vulgaris* (甜菜及び家畜飼料用ビート) の根部に phosphorylase 阻害物質が存在することを見出し, この物質の分別精製とその性状について報告し, この阻害因子の本態の1つはサポニンであることを明らかにした⁽¹⁾. そのサポゲニンは Liebermann-Burchard 反応赤紫色を呈し, 赤外線吸収スペクトルはヤドリギ (*Viscum album* L.) より得たオレオノール酸と一致する. 混融するも融点降下は見られないが, 微量のため更に誘導体を作って確認するに至らなかった⁽²⁾.

甜菜糖製糖工場において最初に得られるところの滲出液 (diffusion juice) に前記の阻害作用が見られるに反し, ライミング (石灰処理) 後の thin juice にはこの作用が認められない. 従って, この工程で phosphorylase 阻害物質が除去されることは明らかである. ライミングの

* On the Inhibitor for Starch Accumulation in the Root of *Beta vulgaris*. Part VI. Isolation and Identification of Oleanolic Acid from Lime Cake (Precipitate in Carbonation Process). By Yataro OBATA and Yoshinori ISHIKAWA (Department of Agricultural Chemistry, Faculty of Agriculture, Hokkaido University, Sapporo)

† 甜菜糖製糖工場において次のようにして生成する.

Sugar beet (100 kg) → DIFFUSION BATTERY ← Pulp water (100 kg)

↓
Diffusion Juice (135 kg)

CO₂ → LIMING TANK ← Lime milk (CaO : 2.5% on Beet) (sulfitation)

LIME CAKE (15 kg)

Thin Juice (160 kg)

第1図 (右図) オレオノール酸の赤外線吸収スペクトル

- A: ヤドリギより分離したもの
B: ライムケーキより分離したもの
C: 甜菜より分離したもの
D: 飼料用ビートより分離したもの

際の沈澱 (ライムケーキ) は明瞭な Liebermann-Burchard 反応 (赤紫色) を呈し, トリテルペン化合物の存在を示すので, ライムケーキに吸着沈澱したトリテルペンを分離してこれがオレアノール酸であるかどうかを確認しようと研究した。

ライムケーキを硫酸酸性の含水アルコールと煮沸して粗サポニンを抽出, アルコール溶液を濃縮したとき沈澱するサポニン区分を加水分解し, アンモニウム塩, カリ塩を経て精製しオレアノール酸を得た。この赤外線吸収スペクトル及び融点はヤドリギより得たオレアノール酸及びさきに甜菜や飼料用ビートから得たサポゲニンと一致する。更にこのオレアノール酸をメチルエステル, アセテート及びメチルエステルアセテートに導き, 融点及び元素分析からこれを確認した。

実 験 の 部

[I] ライムケーキよりオレアノール酸の分離 風乾したライムケーキ 1 kg に対して 50% アルコール 1.2 l (約 2 N の硫酸を含む) を加えて 1 時間還流加熱し, 熱時吸引濾過した。ライムケーキ 60 kg 処理後濾液を減圧濃縮し, 黒褐色の沈澱 63 g と濾液 3.5 l とを得た。沈澱 60 g を 10 倍量の 2 N 硫酸によって 100° で 40 時間還流加水分解しエーテル抽出した。エーテル抽出液を活性炭により脱色, 乾固。石油エーテルを加えて振盪し, 石油エーテル易溶部 28 g と難溶部 8.3 g (m. p. 180~250°) とを得た。石油エーテル難溶部をエーテル 850 cc に溶解, 濃アンモニア水約 100 cc を加えて振盪するとアンモニウム塩が析出。これを濾別し氷醋酸 500 cc と煮沸, 濾過, 冷却すると白色沈澱 5 g (m. p. 260~280°) を得た。含水エタノールから再結晶し, 絹糸光沢の結晶 2.2 g (m. p. 301~302°)。これを更に Dodge 法⁽³⁾により加里塩に導き精製。収量 1 g (ライムケーキ 60 kg より), m. p. 304~305° を示した。同様に精製したヤドリギのオレアノール酸⁽⁴⁾ (m. p. 305~6°), 甜菜及び飼料用ビートのサポゲニン (いずれも m. p. 303~304°) と混融するも融点降下を示さず, 赤外線吸収スペクトルも

それぞれ完全に一致した (第 1 図)。

[II] オレアノール酸誘導体の調製

(1) アセチルオレアノール酸: オレアノール酸 (m. p. 297°) 700 mg を無水醋酸 5 g, 熔融醋酸ソーダ 2 g を使って常法通り 2 時間アセチル化, 醋酸とエタノールの混合溶媒で再結晶し, 融点 259~60° のもの 250 mg を得た。ヤドリギより得たアセチルオレアノール酸⁽⁴⁾ (m. p. 255~7°) と混融するも融点降下せず, 文献値の 258°⁽⁵⁾, 259°⁽⁶⁾, 260~61°⁽⁷⁾ と一致する。

(2) オレアノール酸メチルエステル: オレアノール酸 (m. p. 304~5°) 150 mg をエーテル 20 cc に溶解, ジアゾメタンのエーテル溶液 60 cc (ジアゾメタン約 1 g を含有) を加えて氷室に 6 日間放置してメチルエステルとした。ジアゾメタンはモノメチルアミンより出発, ニトロソメチル尿素を経て合成した⁽⁸⁾。オレアノール酸メチルエステルはメタノールとクロロホルムの混合溶媒より再結晶し融点 197° のもの 30 mg を得た。文献値 195°⁽⁴⁾, 198°⁽⁶⁾, 198~9°⁽⁷⁾ と一致する。赤外線吸収スペクトルは第 2 図 A の如くで, F. A. Bellapart らの報告⁽⁹⁾

第 2 図 オレアノール酸メチルエステル (A) 及びアセチルオレアノール酸メチルエステル (B) の赤外線吸収スペクトル

に符合する。

(3) アセチルオレアノール酸メチルエステル : アセチルオレアノール酸 (m. p. 259~60°) 200 mg をエーテル 20 cc に溶解, ジアゾメタンエーテル溶液 30 cc (ジアゾメタン約 0.5 g を含む) を加えて氷室に 5 日間放置, メチルエステルとした。クロロホルムとメタノールの混合溶媒から再結晶, m. p. 215~6° のもの 100mg を得た。文献値 215~7°⁽⁴⁾, 217~8°⁽⁷⁾, 217~9°⁽¹⁰⁾ と一致し, 標品⁽⁴⁾と混融するも融点降下を認めない。赤外線吸収スペクトルは第 2 図 B の如くであった。

$C_{33}H_{52}O_4$ 計算値 C 77.28, H 10.22; 試料 4.516 mg, 分析値 CO_2 12.771 mg, H_2O 4.115 mg, C 77.17, H 10.20.

試料 (ライムケーキ) 入手に当り御尽力を賜った日本甜菜製糖株式会社土別製糖所及び帯広製糖所に厚く感謝する。赤外線吸収スペクトル測定には日本専売公社中央研究所伊沢正夫氏, 深谷嬢を煩わし, 元素分析は東京大学農学部農芸化学科微量分析室にお願いした。深く謝意を表する。

(1) 小幡弥太郎, 石川芳典, 吉田利男 : 本誌, 30, 89 (1956).	C. A., 48, 9977 ^f .
(2) 小幡弥太郎, 石川芳典 : 昭和 31 年 3 月, 日本農芸化学会大会にて講演.	(7) Th. Bersin, A. Müller : <i>Helv. Chim. Acta</i> , 35, 1891 (1952); C. A., 48, 652 ^d .
(3) F. D. Dodge : <i>J. Am. Chem. Soc.</i> , 40, 1917 (1918).	(8) H. Gilman : <i>Organic Syntheses, Collective Volume II</i> , 494, 449.
(4) 小幡弥太郎 : 本誌, 17, 222 (1941).	(9) F. A. Bellapart, A. Hidalgo : <i>Anales real soc. españ. fis. y quim.</i> , 50 B, 225 (1954); C. A., 48, 8655 ^a .
(5) D. E. White, L. S. Zampatti : <i>J. Chem. Soc.</i> , 1952, 5040; C. A., 48, 1955 ^d .	(10) C. Djerassi, L. E. Geller, A. J. Lemin : <i>J. Am. Chem. Soc.</i> , 75, 2254 (1953).
(6) W. Kahl : <i>Roczniki Chem.</i> , 24, 118 (1950);	

大豆粕の塩酸加水分解によるグルタミン酸製造の基礎的研究 (第 5 報)*

未処理大豆粕の加水分解

神津得一郎 (長野県短期大学), 森 治 夫 (東北大学教育教養部)

田 所 吉 忠 (防衛庁陸上幕僚監部補給課)

昭和 32 年 9 月 9 日 受 理

グルタミン酸製造を目的とする蛋白質原料の加水分解に於てはその蛋白質含有量の高いことが望ましいのは勿論である。このため諸原料について加水分解に附する前に不要の炭水化物, 脂肪等を予め除去する操作が考慮される。脱脂大豆粕は蛋白質原料として窒素含有率が十分に高いとはいえぬが, 之を水或は稀薄酸液を以て水溶性部分を浸出除去すると炭水化物が相当量除かれて窒素含有率は上昇する。この際若干の水溶性窒素物の逃出も免れないが, 之を考慮に入れても加水分解に対しては有効と考えられている。第 1~4 報^(1~4)所載の基礎実験に於ては斯る見地から予め水溶性物質を浸出し去ったいわゆる浸出大豆粕を試料として使用した。然乍ら浸出処理を行わない粗原料を用いる加水分解も実際に於て行われて居り, 両者間の優劣は慎重に考慮さるべきである。

前報に於ける基礎的研究の後に著者等は同様な方式に依て斯る未処理原料の加水分解をも比較研究することの必要を認めて之を試みた。その結果若干の注目すべき成果を得たので之を報告する。

実 験 方 針

実験の方針は粗原料と夫れから得たる浸出原料とにつき同様の加水分解処理を行ってその結果を比較するに在るが, この際に用いる浸出原料は基礎実験の原料と同類であり, その実験結果も亦両者合致すべきが当然である。

* Fundamental Studies on Manufacturing Glutamic Acid from Soy-bean Meal by the Hydrolysis with Hydrochloric Acid. Part V. Hydrolysis of Raw Soy-bean Meal.

By Tokuchirō KOHZU (Nagano Junior College), Haruo MORI (Tōhoku University, Sendai) and Yoshitada TADOKORO (Quartermaster Section, General Staff Office, Japanese Self-defence Force)