パラギン酸によるアスパラギンの代用性は第 3 表のように *L. saké* T. S., G 01 何れの菌株においても認められなかった。

考 察

清酒や酸性で糖化した米麴汁には *n*-ブタノール：醋酸：水 (4:1:1, v/v/v) を展開剤としたペーパークロマトで 0.09~0.16 の R_F を与える *L. saké* の生育因子が多量に存在することは既に報告した^(2,6) が、清酒中には約 400 γ /ml のアスパラギンが含まれると報告されている⁽⁸⁾ ことから考えて清酒中や麴汁中の生育因子はアスパラギンであろう。従って米麴を中性で糖化した麴汁にはこの生育因子が存在しない⁽⁶⁾ のは、アスパラギナーゼの至適 pH が中性であるので糖化の際蛋白質の分解にて遊離するアスパラギンが中性では速かに加水分解され、アスパラギン酸になるためであろう。

L. saké G 01 が 1% のカゼイン塩酸分解物を窒素源とした半合成培地では要求しないグルタミンをアミノ酸類を窒素源に用いた合成培地では要求する。この理由はカゼイン塩酸分解物は約 25% もの多量のグルタミン酸を含むこと⁽⁷⁾、合成培地に多量のグルタミン酸 (3.0 g/l) を添加するとグルタミンを要求しなくなることから説明される。

要 約

(1) カゼイン塩酸分解物を用いた半合成培地における *L. saké* の生育因子の中、ミクニペプトンに含まれる因子の純化を行い、それがアスパラギンであることを認めた。

(2) 合成培地から各種アミノ酸を除去して培養することにより *L. saké* のアミノ酸要求をしらべた。

(3) グルタミンは *L. saké* の生育に必須か生育促進作用を示すが、これらの効果は約 100 倍量のグルタミン酸で代替され、一方アスパラギンの必須性はアスパラギン酸で代替されない。

(1) 大林 晃, 北原覚雄: 本誌, 33, 623 (1959).

(2) 大林 晃, 北原覚雄: 本誌, 33, 832 (1959).

(3) 大高洋一: 本誌, 33, 671, 674 (1959).

(4) R. Consden, A. H. Gordon, A. J. P. Martin: *Biochem. J.*, 41, 590 (1947).

(5) 田村学造, 角田俊直, 桐村二郎, 宮沢 滋: 本誌, 26, 464 (1952).

(6) 大林 晃, 北原覚雄: 本誌, 33, 839 (1959).

(7) 田村学造, 角田俊直, 桐村二郎, 宮沢 滋: 本誌, 26, 474 (1952).

フラン誘導体とアンモニアの反応 (第 6 報)*

2-フリル・アリルケトン類とアンモニアの反応

杉沢 博, 杉山弘成, 麻生 清 (東北大学農学部農芸化学科)

昭和 34 年 12 月 21 日 受理

前報⁽¹⁾に於て 2-furyl-alkylketone 類と液体アンモニア、アルコール-アンモニア又はアンモニア水を NH_4Cl を触媒として 180°, 20 時間加圧加熱する事により夫々相当する 2-alkyl-3-hydroxy-pyridine 類及び 2-alkyl-pyrrylketone 類の両者が好収量に得られる事を報告したが、aryl 基を有する 2-furylketone 類とアンモニアの反応は Dunlop⁽²⁾, Gruber⁽³⁾, Leditischke⁽⁴⁾ の報告があるのみでまだ不明の点があり、且つその反応機構に就いても furan 核の開環に二つの考えがある^(4,5)。Dunlop⁽²⁾, Gruber⁽³⁾ 等は 2-furyl-phenylketone とアルコール-アンモニアの反応に依り 2-phenyl-3-hydroxy-pyridine のみ生成する事を報告しており、著者等が前報⁽¹⁾に於て述べたように β -hydroxy-pyridine 類と α -pyrrylketone 類の両者が得られる事に就いては何等触れていない。一般に furan 核に電子吸引基が入った場合、塩基性開環が可能であり前報⁽¹⁾に於てもそれを認めているので 2-furyl-arylketone 類とアンモニアの反応に於ても同様に開裂出来ると考え、その反応を行った。その結果、前報⁽¹⁾で指摘したと同様に 2-aryl-3-hydroxy-pyridine 類と 2-aryl-pyrrylketone 類の両者が生成する事を確認したのでその結果を報告する。

* Reaction of Furan Derivatives with Ammonia. Part VI. On the Reaction of 2-Furyl-Arylketones with Ammonia.

By Hiroshi SUGISAWA, Hironari SUGIYAMA and Kiyoshi ASO (Department of Agricultural Chemistry, Faculty of Agriculture, Tohoku University)

実験の部

A) 2-Furyl-arylketone 類の合成

i) 2-Furyl-phenylketone (I)⁽⁶⁾ フラン 50 g, 無水安息香酸 100 g を三⁸ホルベンに入れ10°以下にて30分間攪拌した後, 三弗化硼素-酢酸溶液 1 ml を加え温度の急激な上昇を避けて1時間攪拌した後, 更に35~40°にて1.5時間攪拌を続ける. 反応液をエーテル抽出し抽出液をNa₂CO₃溶液にて振り酸を除去後水洗し, エーテル液を脱水芒硝で乾燥, エーテル回収後減圧蒸溜すると b. p.₁₀ 170°で (I) 47 g (69%) が得られる. 室温に放置すると m. p. 43~44° の白色結晶となる.

ii) 2-Furyl-*p*-tolylketone (2-[4-methyl-benzoyl]-furan) (IV)⁽⁷⁾ フランカルボン酸塩化物 12 g, トルオール 30 g に触媒として AlCl₃ 25 g を数回に分けて加え, 油浴上3時間還流する. 反応後減圧にて残存するトルオールを除去した後, b. p.₂₀ 180~183°にて (IV) 12 g (70%) を得た. 放冷すると m. p. 41~42° の白色結晶となる.

iii) 2-[3-Methyl-4-methoxy-benzoyl]-furan (VIII)⁽⁸⁾ 田村・久山両氏がフランカルボン酸塩化物と *o*-クレゾールメチルエーテル(*o*-メトキシトルオール)を AlCl₃ を用いて Friedel-Crafts 反応により合成したものを頂いて本実験に用いた. m. p. 81~82°.

iv) 2-[3-Methyl-4-methoxy-benzoyl]-furan (VIII)⁽⁸⁾ 田村・久山両氏がフランカルボン酸塩化物と *o*-クレゾールメチルエーテル(*o*-メトキシトルオール)を AlCl₃ を用いて Friedel-Crafts 反応により合成したものを頂いて本実験に用いた. m. p. 81~82°.

B) 反応条件と生成物の分離

1) 2-Furyl-phenylketone とアンモニアの反応: 第1表に示す条件で各試料を内容 50 ml の小型オートクレーブ中 180°, 20 時間加圧加熱後, アンモニアを除去し 50 ml のメタノールを加え活性炭を用いて脱色, 濾別後減圧にてメタノールを除去しエーテルを用いて β-hydroxy-pyridine 類と α-pyrrolylketone 類の分別抽出を行う. pyrrole 自身は phenol と同様の性質を有するが, この pyrrolylketone 類は NaOH 溶液に不溶又は難溶であるので, この性質を利用して分別抽出を行った. エーテル抽出

第1図 2-Aryl-3-hydroxy-pyridine 類の紫外線吸収スペクトル

第 2 図 2-Aryl-pyrrylketone 類の紫外線吸収スペクトル

より生成物を分離した。

2-Tolyl-3-hydroxy-pyridine (V)⁽⁴⁾ 分別抽出により得た (V) をメタノールより再結, m. p. 200°, 無色柱状結晶を得た。分析値 $\text{C}_{12}\text{H}_{11}\text{NO}$, 計算値 C 77.81, H 5.95, N 7.56%。実測値 C 78.02, H 5.94, N 6.96%。FeCl₃ 溶液にて深赤色, Folin-Denis 試薬にて深緑色を呈する。紫外線吸収スペクトル図は第 1 図の通りで $\lambda_{\min}$ 265 mμ, $\lambda_{\max}$ 300 mμ である。(V) の赤外線吸収スペクトル図は第 3 図に示す如く 3030, 3000, 1615, 1595, 1580, 1515, 1457, 1370, 1240, 1180, 1033, 1015, 823, 800, 765, 686 に夫々吸収を有している。

2-Tolyl-pyrrylketone (VI) 熱水より再結, m. p. 119~120°, 無色針状結晶を得た。分析値 $\text{C}_{12}\text{H}_{11}\text{NO}$, 計算値 N 7.56%。実測値 N 7.62%。Ehrlich 試薬 (*p*-dimethylamino-benzaldehyde の稀塩酸溶液) では (VI) は α -位に置換基を有するので冷時呈色しないが, 加熱すると深赤色を呈する。紫外線吸収スペクトル図は第 2 図に示した如く $\lambda_{\min}$ 272 mμ, $\lambda_{\max}$ 308 mμ である。(VI) の赤外線吸収スペクトル図は第 4 図に示す通り 3300, 1615, 1605, 1565, 1540, 1425, 1395, 830, 750 に夫々吸収を有しており, (VI) である事を示している。

3) 2-(3-Methyl-4-methoxy-benzoyl)-furan⁽⁸⁾ とアンモニアの反応: Furylketone について phenyl 基に OH 基がついていると反応生成物は pyridine 類も pyrrylketone 類も両者共側鎖に phenol 性 OH 基を有

液を 2N-NaOH 溶液にて振り phenol 性物質即ち (II) を NaOH 層に移行させ残部のエーテル層より (III) が得られる。(II) を含む NaOH 溶液に CO₂ を吹込んで NaHCO₃ アルカリ性となし, 48 時間エーテル抽出を行い (II) を分離した。

2-Phenyl-3-hydroxy-pyridine (II)^(2~4)

分別抽出によって得た (II) を減圧下昇華法並びにメタノールより再結, m. p. 202° の無色稜形結晶を得た。分析値 $\text{C}_{11}\text{H}_9\text{NO}$, 計算値 C 77.17, H 5.30, N 8.18%。実測値 C 77.12, H 5.32, N 8.23%。FeCl₃ 溶液にて深赤色, Folin-Denis の phenol 試薬にて深緑色を呈する。紫外線吸収スペクトル図は第 1 図に示す通りで, $\lambda_{\min}$ 260 mμ, $\lambda_{\max}$ 300 mμ である。KBr 錠剤法 (以下同様) による赤外線吸収スペクトル図は第 3 図に示す通り (以下波数 cm⁻¹) 3030, 2990, 1595, 1580, 1550, 1233, 1180, 1065, 1015, 800, 736, 692 に夫々吸収を有し (II) である事を示している。

2-Phenyl-pyrrylketone (III)⁽⁸⁾

上記の分別抽出法により得た (III) を熱水より再結, m. p. 78~79° 無色針状結晶を得た。分析値 $\text{C}_{11}\text{H}_9\text{NO}$, 計算値 N 8.18%。実測値 N 8.32%。このものは Oddo⁽⁹⁾ の報告と一致している。紫外線吸収スペクトル図は第 2 図に示すように $\lambda_{\min}$ 270 mμ, $\lambda_{\max}$ 307 mμ である。

2) 2-Furyl-*p*-tolylketone とアンモニアの反応: 第 1 表 (2) に示す条件にて反応を行い, 上法 1) に述べた分別抽出法に

第1表 反応条件と生成物の収量

(1)			(3)		
Reactants (180°, 20 hrs)		Yield % (theoretical)	Reactants (180°, 20 hrs)		Yield % (theoretical)
		(II) (III)			(VIII) (K)
(I) 2 g	{ Liq. NH ₃ 10 ml MeOH 10 ml	25 15	(VII) 2 g	{ Liq. NH ₃ 10 ml MeOH 10 ml NH ₄ Cl 0.5 g	40 5
(I) 2 g	{ Liq. NH ₃ 10 ml NH ₄ Cl 0.5 g	15 10	(VII) 2 g	{ Liq. NH ₃ 10 ml NH ₄ Cl 0.5 g	35 30
(I) 2 g	{ 28% NH ₄ OH 20 ml MeOH 20 ml	22 10	(VII) 2 g	{ 28% NH ₄ OH 25 ml MeOH 15 ml	25 10
(2)		Yield % (theoretical)	(VII) 2 g		20 20
Reactants (180°, 20 hrs)		(V) (VI)	{ 10% Alcoholic ammonia 20 ml		
(IV) 2 g	{ Liq. NH ₃ 10 ml MeOH 10 ml	30 25			
(IV) 2 g	{ Liq. NH ₃ 10 ml NH ₄ Cl 0.5 g	25 20			
(IV) 2 g	{ 28% NH ₄ OH 20 ml MeOH 20 ml	40 20			

し、分別抽出が困難となるので OH 基をメチル化した (VII) を用いた。第1表(3)に示す条件で上法と同じく 180°, 20 時間反応後 1) に示す分別抽出法を行った。

2-(3-Methyl-4-methoxy-phenyl)-3-hydroxy-pyridine (VIII) 上法の分別抽出により得た (VIII) をエタノールより再結, m. p. 181~182°, 無色稜形結

晶を得た。分析値 C₁₉H₁₃NO₂, 計算値 C 72.55, H 6.04, N 6.05%。実測値 C 72.57, H 6.20, N 6.10%。FeCl₃ 溶液にて深赤色, Folin-Denis 試薬にて深緑色を呈する。又この (VIII) のピクリン酸塩は水より再結, m. p. 205°, 黄色針状結晶。分析値 C₁₉H₁₆N₄O₉, 計算値 N 12.61%。実測値 N 12.85%。(VIII) の紫外線吸収スペクトル図は第1図に示す通りで λ_{min} 272 mμ, λ_{max} 309 mμ である。赤外線吸収スペクトル図は第3図に

第3図 2-Aryl-3-hydroxy-pyridine 類の赤外線吸収スペクトル

第 4 図 2-Aryl-pyrrylketone 類の赤外線吸収スペクトル

示す通り 3030, 2990, 1610, 1585, 1515 にフェニル基に由来する吸収があり, 後者の吸収は酸素が核についているため強度が増加している. 1575 にピリジン核の環状 C=N 吸収, 1465, 1370 にメチル基の吸収, 1255 にベンゼン核についた OCH₃ の吸収, 1185, 1055, 990 にはピリジンの 2,3-ジ置換体の吸収⁽¹⁾, 895, 817 にはベンゼンの 1,3,4-トリ置換体の吸収, 800 には β-hydroxy-pyridine の特性吸収がある. この (Ⅷ) は文献未記載のものであるが, 上記の事実からみて 2-(3-methyl-4-methoxy-phenyl)-3-hydroxy-pyridine と思われる.

2-(3-Methyl-4-methoxy-phenyl)-pyrrylketone (IX) 熱水より再結, m. p. 139° の無色稜形結晶を得た. 分析値 C₁₃H₁₃NO₂, 計算値 C 72.55, H 6.04, N 6.05%. 実測値 C 72.63, H 6.15, N 5.93%. Ehrlich 試薬により (Ⅵ) と同様に加熱すると深赤色を呈する. 紫外線吸収スペクトル図は第 2 図に示す如く λ_{min} 246 mμ, λ_{max} 317 mμ である. 赤外線吸収スペクトル図は第 4 図の通りで 3298, 1548 に NH 吸収, 3020, 2990, 1577, 1508 にフェニル基の吸収, 1615~1595 には C=O とフェニルの吸収の overlap したものの, 1457, 1378 にメチル基の吸収, 1255 には (Ⅷ) と同様のベンゼン核についた OCH₃ の吸収, 895, 814 にはベンゼンの 1,3,4-トリ置換体の吸収を有している. このものも (Ⅷ) と同様文献未記載のものであるが, 上記の結果からみて 2-(3-methyl-4-methoxy-phenyl)-pyrrylketone と推定される.

2-(o-Cresyl)-3-hydroxy-pyridine (X), (Ⅷ) の脱メチル化 (Ⅷ) 0.2 g を 47% HBr 10 ml に溶かし, 1.5 時間還流を行い脱メチルを行った. 反応後減圧にて残留する HBr を除去し残部を NaOH 溶液にとかし, CO₂ を吹込んで NaHCO₃ アルカリ性となし 48 時間エーテル抽出して (X) 0.15 g を得た. エタノールより再結, m. p. 241~242°, 無色稜形結晶, 分析値 C₁₂H₁₁NO₂, 計算値 C 71.64, H 5.47, N 6.96%. 実測値 C 71.62, H 5.61, N 6.91%. FeCl₃ 溶液にて深赤色, Folin-Denis 試薬にて深緑色を呈する. この (X) は文献未記載のものであり, 紫外線吸収スペクトル図は第 1 図に示す通り λ_{min} 273 mμ, λ_{max} 309 mμ である. 赤外線吸収スペクトル図は第 3 図に示す通りで (Ⅷ) と比較してみると 3340 に OH 基の吸収がみられ, 1255 のベンゼン核についた OCH₃ の吸収は消失している. 又この (X) は (Ⅱ, V, Ⅷ) と同様に 2500, 1800 に幅広い吸収があるが, これは既に⁽¹⁾指摘したように分子間水素結合に由来するものである.

要 約

2-Furyl-arylketone 類も液体アンモニア, アルコール-アンモニア又はアンモニア水と 180°, 20 時間加圧, 加熱する事により夫々相当する 2-aryl-3-hydroxy-pyridine 類と 2-aryl-pyrrylketone 類の両者が生成する事を認めた. 2-furyl-phenylketone より 2-phenyl-3-hydroxy-pyridine と 2-phenyl-pyrrylketone, 2-furyl-*p*-tolylketone より 2-tolyl-3-hydroxy-pyridine と 2-tolyl-pyrrylketone, 又 2-(3-methyl-4-methoxy-benzoyl)-furan より 2-(3-methyl-4-methoxy-phenyl)-3-hydroxy-pyridine と 2-(3-methyl-4-methoxy-phenyl)-pyr-

rylketone を得た. 尚 2-(3-methyl-4-methoxy-phenyl)-3-hydroxy-pyridine を脱メチルして 2-(3-methyl-4-hydroxy-phenyl)-3-hydroxy-pyridine を得た.

終りに臨み試料を頂いた名古屋大学農学部田村悌一教授, 同久山真平氏, 元素分析の労を煩わした東北大学理学部化学科微量分析室の方々, 並びに赤外線吸収スペクトルをお願いした東北大学非水溶液化学研究所赤外分光分析室の方々に深謝する.

(本報は昭和34年4月, 日本農芸化学会大会にて発表した.)

(1) 杉沢 博, 麻生 清 : 本誌, 33, 259, 351, 353 (1959).	(5) 麻生 清 : 理研彙報, 18, 171 (1937).
(2) A. P. Dunlop, S. Swadesh : U. S. Pat., 2, 636, 882 (1953).	(6) H. D. Hartough : U. S. Pat., 2, 515, 123 (1950).
(3) W. Gruber : Can. J. Chem., 31, 564 (1953).	(7) W. Borsche, H. Leditischke : Ann., 529, 108 (1937).
(4) H. Leditischke : Ber., 85, 202 (1952).	(8) 田村悌一, 久山真平 : 未発表.
	(9) B. Oddo : Ber., 43, 1012 (1910).

高級脂肪酸のナトリウム塩と水の系における核磁気共鳴吸収*

野 口 駿 (ミツワ化学研究所)

昭和34年12月23日受理

脂肪酸のナトリウム塩が調製方法によって種々の異なる性質を示すことは古くから知られた所で, Thiessen の X線回折法による二つの異なる結晶型 α および β の発見⁽¹⁾以来多くの研究者⁽²⁻⁴⁾によってその結晶構造に関する研究が行われ, その結果現在それぞれ性状を異にし X線回折によって明瞭に弁別しうる4つの結晶型が見出されており, ナトリウムセッケンの性質を論ずる際の基礎とされている. しかしセッケンと水の系が示す複雑な挙動は結晶型の相異のみで説明することは難しく, 結晶化度, 微結晶の大きさ, 配向性, 非結晶部の構造あるいは結合水の有無についても考慮する必要がある. 近年高分子物質の物性研究に核磁気共鳴吸収が応用され結晶化度測定法が報告されている⁽⁵⁾. この方法は実験法が比較的簡単であるばかりでなく, プロトンを観測の対象とするために X線回折など他の方法では採りえない情報を得ることができるので, 筆者はこれを高級脂肪酸のナトリウム塩と水の系の研究に応用することを試み, 脂肪酸の飽和・不飽和, 炭素数の影響, 水の役割などについて検討した.

実 験 方 法

試料 : 各種の単一脂肪酸を約 20% 水酸化ナトリウム水溶液でこん跡の微アルカリ性となるまで中和し, 水を加えて約 60~70% 含水量としたものを冷却固化し薄片として適宜風乾し, 含水量 0~30% のものを調製, その 0.3~0.4 g を直径 5 mm のガラス管内に詰めて測定に供した. また混合試料として X線的に異なる結晶型をもつ市販の粹練セッケン (ω 型) と, 機械練セッケン (β 型) とを用いた. これらの脂肪酸の主な性状を第1表に示す.

装置および測定 : 装置は広幅スペクトル用 NMR 測定装置を用い, 常温で 4,000 gauss, 17 MC 付近で測定を行った. 測定結果は吸収スペクトルの微分曲線として記録される.

構成脂肪酸		第1表 構成脂肪酸の性状					測定を行った. 測定結果は吸収スペクトル	
構成脂肪酸	炭素数	二重結合数	m. p.	n. v.	i. v.	備 考	録される.	
飽 和	ステアリン酸	18	0	69.2	195.5	0	Merck 製	の微分曲線として記録される.
	パルミチン酸	16	0	62.0	218.6	0.6	木ロウより分離	
	ミリスチン酸	14	0	54.0	240.9	0	Eastman 製	
	ラウリン酸	12	0	45.1	276.0	0	Eastman 製	
不飽和	カブリン酸	10	0	30.2	321.3	0.6	国産市販品	観測の対象
	オレイン酸	18	1	8.0	199.1	90.5	Merck 製	
	リノール酸	18	2	—	199.8	158.0	国産市販品	
混合系	粹練セッケン	av. 16.6		38.0	212.3	44.0	ミツワ製品	試料中に分子が規則的に配列して比較的
	機械練セッケン	av. 16.9		39.2	208.8	41.6	ミツワ製品	

* On Proton Resonance of Sodium-Higher-Acylcarboxylates-Water System.

By Syun NOGUCHI (Mitsuwa Chemical Laboratory, Marumiya Co. Ltd., Sumida-ku, Tokyo, Japan).