および複雑な三次元の網状化は起こっていないことがわかった。

終りに終始懇切なる御指導を賜った大阪大学産業科学研究所二国二郎教授, ガスクロマトグラフ分析装置使用の便宜をはかられた滝沢武夫助教授, 赤外線吸収スペクトル測定に援助された樺沢佳代氏, γ 線照射の便宜をはかられた放射線実験所長浅田常三郎教授に感謝の意を表する。

(1) 三品岡良 : 本誌, 35, 40 (1961).	(7) F. Eirich, J. Risemann : <i>J. Poly. Soc.</i> , 4, 417 (1949).
(2) E. J. Wilson, Jr, T. J. Schoch, C. S. Hudson : <i>J. Am. Chem. Soc.</i> , 65, 1380 (1943).	(8) R. Gregy, F. Mayo : <i>J. Am. Chem. Soc.</i> , 70, 2373 (1948).
(3) A. L. Potter, W. Z. Hassid : <i>ibid.</i> , 70, 3774 (1948).	(9) 三品岡良 : 本誌, 34, 649 (1960).
(4) J. Weiss : <i>Nucleonics</i> , 10, 28 (1957).	(10) 桜田一郎, 岡田紀夫, 久語栄子 : 放射線と同位体, 2, 296, 306 (1959).
(5) L. B. Genung, R. C. Mallatt : <i>Ind. Eng. Chem. Anal. Ed.</i> , 13, 369 (1941).	(11) 篠原康夫 : 高分子化学, 17, 197 (1960).
(6) 松田竜夫, 早川 浄, 林 建中, 川瀬 薫 : 高分子学会第9回年次大会報告 (1960).	(12) 斎藤嘉蔵, 箕浦有二, 井本 稔 : 第3回放射線化学討論会講演 (1960).

[農化 第35巻, 第10号, p. 920~923, 1961]

1-Trichloroacetyl-heptaacetyl-cellobiose による

窒素配糖体の合成*

唐沢郁夫, 尾西玲子 (同志社女子大学)

昭和35年12月19日受理

二種類の窒素配糖体の研究は極めて少ない。すなわち Frérejacque⁽¹⁾ の phenyl-, *p*-tolyl-N-cellobioside heptaacetate, Weygand⁽²⁾ の *p*-nitrophenyl-N-gentiobioside heptaacetate, 足立⁽³⁾ の *p*-tolyl-N-lactoside, Wolfrom⁽⁴⁾ による二糖類の nucleoside の研究等である。

われわれは先に α -1-trichloroacetyl-2, 3, 4, 6-tetraacetyl-D-glucose がアリル窒素配糖体の合成の出発物として有効に利用し得られることを報告した⁽⁵⁾, さらに α -1-trichloroacetyl-heptaacetyl-cellobiose (結晶Ⅲとする) なる新物質を出発物とする窒素配糖体の合成について検討し, その合成条件を明らかにするとともに種々な芳香族, 脂肪族アミンの N-cellobioside (acetate) および tyrosine ethyl ester-N-cellobioside (acetate) を合成し得たので報告する。まず結晶Ⅲの調製および構造決定についてのべる。

α -Octaacetyl-cellobiose または β -octaacetyl-cellobiose に四塩化エタンを溶媒として, $\text{CCl}_3\text{-COOH}$ と PCl_5 を反応させると, 融点 168° , $[\alpha]_D^{17} +45.88^\circ$ (クロロホルム) を示すパイルシュタイン反応陽性, フェーリング溶液を還元する同一結晶が得られる。この結晶の元素分析値が trichloroacetyl-heptaacetyl-cellobiose として計算した値と一致し, α -1-trichloroacetyl-2, 3, 4, 6-tetraacetyl-D-glucose と同様に, 無溶媒で *p*-トルイジンと反応させ, 融点 $222\sim 224^\circ$, $[\alpha]_D^{18} -3^\circ$ (クロロホルム) を示す *p*-tolyl-N-cellobioside heptaacetate を得たので, トリクロロアセチル基はセロビオースの還元性 C1 にエステル結合しているとみなした。またこの結晶Ⅲおよび α -octaacetyl-cellobiose につき赤外吸収スペクトルを測定した結果, α -型に特有な吸収スペクトル⁽⁶⁾ としてタイプ I, タイプ 2a, タイプ 3 の吸収スペクトルを得た。すなわち結晶Ⅲについて 900 cm^{-1} (タイプ I), 842 cm^{-1} (タイプ 2a), 750 cm^{-1} (タイプ 3), α -octaacetyl-cellobiose については 905 cm^{-1} (タイプ I), 855 cm^{-1} (タイプ 2a), 752 cm^{-1} (タイプ 3) の吸収スペクトルを示した。タイプ 2a において, 前者は後者より長波長側にずれている。他は比較的よく一致した吸収スペクトルを示している。また一方 β -octaacetyl-cellobiose は $[\alpha]_D -14.6^\circ$ (クロロホルム), α -octaacetyl-cellobiose は $[\alpha]_D +42.0^\circ$ (クロロホルム) を示し⁽⁸⁾, 結晶Ⅲは $[\alpha]_D^{17} +45.88^\circ$ (クロロホルム) を示している。赤外吸収スペクトルおよび比旋光度の値より, アセチルグルコースよ

* The Syntheses of N-Glycosides from 1-Trichloroacetyl-heptaacetyl-cellobiose.

By Ikuo KARASAWA and Reiko ONISHI (Doshisha Women's College of Liberal Arts)

第 1 表

N-cellobioside heptaacetate	融 点	$[\alpha]_D^{18}$ (クロロホルム)	収量 %
<i>p</i> -tolyl	216~217°	+11.6°	22
phenyl	177°	+20.1°	15
<i>p</i> -bromophenyl	221°	+23.2°	30
2-naphthyl	203~205°	+24.9°	10
cyclohexyl	—	—	—
<i>n</i> -butyl	—	—	—

第 2 表

N-cellobioside heptaacetate	融 点	$[\alpha]_D^{18}$ (クロロホルム)	収量 %
<i>p</i> -tolyl	222~224°	-3°	80
phenyl	213~216°	-19.5°	65
<i>p</i> -bromophenyl	245°	-12°	79
2-naphthyl	227~229°	-18°	97
cyclohexyl	145~146°	-20°	11
<i>n</i> -butyl	140~142°	-12°	17

り得られたグルコースのトリクロアセチル誘導体と同様に結晶Ⅲのトリクロアセチル基は α -型にセロビオースの C₁ の位置でエステル結合しているものと推論される。

つぎにセロビオースの窒素配糖体の合成について述べる。結晶Ⅲは α -1-trichloro-2,3,4,6-tetraacetyl-D-glucose と異り, alcoholysis を受けにくいのでトリクロアセチル誘導体 1 モルに対して 2 モルの割合のアリルアミンおよびアルキルアミン類を用い, アルコール溶媒および熔融状態における縮合反応について比較検討した。その結果は第 1 表 (アルコール溶媒中における縮合反応), 第 2 表 (熔融縮合反応) のごとくである。

Cyclohexylamine, *n*-butylamine のごとき脂肪族アミンについては, 熔融縮合反応でその目的を達することができた。また *p*-tolyl-N-cellobioside heptaacetate として融点 216~217°, $[\alpha]_D^{18} + 11.6^\circ$ (クロロホルム), 融点 222~224°, $[\alpha]_D^{18} - 3^\circ$ (クロロホルム) の値を示す 2 つの結晶を得たが Fréjacque⁽¹⁾ は融点 215°, $[\alpha]_D + \epsilon$ (極めて小さい) (クロロホルム) の値を与えている。また phenyl-N-cellobioside heptaacetate として融点 177°, $[\alpha]_D^{18} + 20.1^\circ$ (クロロホルム), 融点 213~216°, $[\alpha]_D^{18} - 19.5^\circ$ (クロロホルム) の値を示す 2 つの結晶を得たが, Fréjacque⁽¹⁾ は融点 218°, $[\alpha]_D - 16^\circ$ (クロロホルム) の値を得ている。他の aryl-N-cellobioside heptaacetate においてもアルコール溶媒中での縮合によって得られた結晶は熔融縮合によって得られたものより融点は低く, $[\alpha]_D$ は右旋性で, 熔融縮合によって得られた結晶はいずれも左旋性を示している。それぞれの aryl-N-cellobioside-heptaacetate の結晶のうち右旋性を示す結晶が α -型で左旋性を示す結晶が β -型と断定することはできないが, α -1-trichloroacetyl-heptaacetyl-cellobiose とアミン類とがアルコール溶媒中で縮合する時は α -型がより多く生成される方向に, 熔融縮合するときは β -型がより多く生成される方向に反応が進行すると推論される。しかし収量という点からみると熔融縮合反応における場合はるかに好結果を与え, しかも脂肪族アミンの窒素配糖体が比較的好収量で得られる。この点に注目してさらにアミノ酸窒素配糖体の合成を企図した結果, tyrosine ethyl ester-N-cellobioside heptaacetate として融点 172~174°, $[\alpha]_D^{18} - 60^\circ$ (クロロホルム) を示す結晶を得た。

実 験

[A] α -1-Trichloroacetyl-heptaacetyl-cellobiose の合成

(i) α -Octaacetyl-cellobiose : Haworth, Hirst⁽⁷⁾ の方法によって合成し, 融点 229° の結晶を得た。Nujol 法により試料を調製し, 赤外吸収スペクトルを測定した結果, 905 cm⁻¹ (タイプ 1), 855 cm⁻¹ (タイプ 2a), 752 cm⁻¹ (タイプ 3) の吸収スペクトルを示した。

(ii) β -Octaacetyl-cellobiose : Hudson, Johnson⁽⁸⁾ の方法により合成して, 融点 192° の結晶を得た。

(iii) α または β -octaacetyl-cellobiose とトリクロル酢酸と三塩化リンとの反応 : α または β -octaacetyl-cellobiose 5 g, トリクロル酢酸 5 g, 三塩化リン 3 g を四塩化エタン 20 g に溶解し, 5 時間カルシウム管付逆流冷却を附して, 湯浴上で加熱する。反応終了後 80° で 3 時間減圧濃縮すれば, シラップが得られる。これを 30 ml のエタノールに溶解し, 冷却すれば結晶が析出する。これを濾取しエタノールより再結すれば, 融点 168°, $[\alpha]_D^{17} + 45.88^\circ$ ($c=0.8$, クロロホルム) の結晶が, α -octaacetyl-cellobiose より 2.7 g, β -octaacetyl-cellobiose より 1.3 g 得られる。

分析値 : H 4.74, C 43.04%。 C₂₆H₃₅O₁₉Cl₃ としての計算値 : H 4.52, C 43.01%。

Nujol 法により試料を調製し, 赤外線吸収スペクトルを測定した結果, 900 cm⁻¹ (タイプ 1), 842 cm⁻¹ (タイプ 2a), 750 cm⁻¹ (タイプ 3) の吸収スペクトルを示した。

[B] N-Cellobioside heptaacetate の合成

[I] *p*-Tolyl-N-cellobioside heptaacetate

(i) 1-Trichloroacetyl-heptaacetyl-cellobiose 0.5 g と *p*-トルイジン 0.3 g を 105~110° で熔融反応させる。反応物を熱エタノールに溶解し、放置すれば結晶が析出する。これを濾取し少量のエタノールより再結すれば、融点 222~224°, $[\alpha]_D^{18} -3^\circ$ ($c=0.9$, クロロホルム) の結晶 0.37 g (収量 80%) が得られる。

分析値: N 1.89%. $C_{38}H_{43}O_{17}N$ としての計算値: N 1.93%.

(ii) 1-トリクロロアセチル誘導体 1 g, *p*-トルイジン 0.6 g をエタノール 40 ml 中で 4 時間加熱反応させる。その後氷冷放置すれば、結晶が析出する。これを濾取し少量のエタノールより再結すれば、融点 216~217°, $[\alpha]_D^{18} +11.6^\circ$ ($c=1.2$, クロロホルム) の結晶が得られる。収量 22%.

分析値: N 1.96%. $C_{38}H_{43}O_{17}N$ としての計算値: N 1.93%.

[II] Phenyl-N-cellobioside heptaacetate

(i) 1-トリクロロアセチル誘導体 2 g, アニリン 1.2 g をエタノール 80 ml 中で 4 時間加熱反応させ、[I] (ii) と同様にして結晶を得る。これをエタノールより再結すれば、融点 177°, $[\alpha]_D^{18} +20.1^\circ$ ($c=1.5$, クロロホルム) の結晶が得られる。収量 15%.

分析値: N 1.60%. $C_{32}H_{41}O_{17}N$ としての計算値: N 1.96%.

(ii) 1-トリクロロアセチル誘導体 1 g, アニリン 0.6 g を 110~120° で 15 分熔融縮合させる。融点 213~216°, $[\alpha]_D^{18} -19.5^\circ$ ($c=1.2$, クロロホルム) を示す結晶が得られる。収量 65%.

分析値: N 1.84%. $C_{32}H_{41}O_{17}N$ としての計算値: N 1.96%.

[III] *p*-Bromophenyl-N-cellobioside heptaacetate

(i) トリクロロアセチル誘導体 5 g, *p*-bromoaniline 3 g を 100 ml のエタノール中で 2 時間加熱反応させる。融点 221°, $[\alpha]_D^{18} +23.2^\circ$ ($c=1.2$, クロロホルム) の結晶が得られる。収量 30%.

分析値: N 1.98%. $C_{32}H_{40}O_{17}BrN$ としての計算値: N 1.77%.

(ii) 1-トリクロロアセチル誘導体 1 g, *p*-bromoaniline 0.6 g を 110~120° で 15 分熔融縮合させる。融点 245°, $[\alpha]_D^{18} -12^\circ$ ($c=0.87$, クロロホルム) の結晶が得られる。収量 79%.

分析値: N 1.84%. $C_{32}H_{40}O_{17}BrN$ の計算値: N 1.77%.

[IV] 2-Naphthyl-N-cellobioside heptaacetate

(i) トリクロロアセチル誘導体 2 g, 2-naphthylamine 1.4 g をエタノール 40 ml 中で 80° で 3 時間加熱反応させる。融点 203~205°, $[\alpha]_D^{18} +24.9^\circ$ ($c=0.5$, クロロホルム) を示す結晶が得られる。収量 10%.

分析値: N 1.84%. $C_{36}H_{43}O_{17}N$ としての計算値: N 1.84%.

(ii) 1-トリクロロアセチル誘導体 1 g と 2-naphthylamine 0.7 g とを 110° で 1 時間熔融縮合させる。融点 227~229°, $[\alpha]_D^{18} -18^\circ$ ($c=0.8$, クロロホルム) の結晶が得られる。収量 97%.

分析値: N 2.14%. $C_{36}H_{43}O_{17}N$ としての計算値: N 1.84%.

[V] Cyclohexyl-N-cellobioside heptaacetate 1-トリクロロアセチル誘導体 1 g, cyclohexylamine 0.7 g を 110~120° で 10 分熔融縮合させる。融点 145~146°, $[\alpha]_D^{18} -20^\circ$ ($c=0.95$, クロロホルム) を示す結晶が得られる。収量 11%.

分析値: N 1.81%. $C_{32}H_{47}O_{17}N$ としての計算値: N 1.95%.

[VI] *n*-Butyl-N-cellobioside heptaacetate 1-トリクロロアセチル誘導体 1 g, *n*-butylamine 0.6 g を 80~90° が 3 分熔融縮合させる。融点 140~142°, $[\alpha]_D^{18} -12^\circ$ ($c=1$, クロロホルム) の結晶が得られる。収量 17%.

分析値: N 2.20%. $C_{30}H_{45}O_{17}N$ としての計算値: N 2.03%.

[VII] Tyrosine ethyl ester-N-cellobioside heptaacetate 1-トリクロロアセチル誘導体 2 g, tyrosine ethyl ester⁽⁹⁾ 2 g を 100~110° で 25 分熔融縮合させる。反応終了後少量のエタノールに溶解し、氷冷放置すれば結晶が析出する。結晶を濾取しエタノールより再結すれば、融点 172~174°, $[\alpha]_D^{18} -60^\circ$ ($c=1.2$, クロロホルム) の結晶が得られる。収量 22%.

分析値: C 53.23, H 5.92, N 1.74%.

分析値: $C_{37}H_{49}O_{20}N$ としての計算値: C 53.68, H 5.97, N 1.69%.

指導をたまわった京都大学小野寺幸之進教授に感謝致します。

(1) M. Frérejacque : <i>Compt. rend.</i> , 202, 119 (1936).	794 (1959); 唐沢郁夫, 尾西玲子 : 本誌, 35, 704 (1961).
(2) F. Weygand, W. Perkow, P. Kuhmer : <i>Ber.</i> , 84, 594 (1951).	(6) S. A. Barker, E. J. Bourne, R. Stephens, D. H. Wiffen : <i>J. Chem. Soc.</i> , 3468 (1954).
(3) 足立 達 : 本誌, 31, 97 (1957).	(7) W. N. Haworth, E. L. Hirst : <i>ibid.</i> , 119, 193 (1921).
(4) M. L. Wolf from, P. McWain, F. Schafizadeh, A. Thompson : <i>J. Am. Chem. Soc.</i> , 81, 6080 (1959); M. L. Wolf from, P. McWain, A. Thompson : <i>ibid.</i> , 82, 4353 (1960).	(8) C. S. Hudson, J. M. Johnson : <i>J. Am. Chem. Soc.</i> , 37, 1276 (1915).
(5) 井上吉之, 唐沢郁夫, 尾西玲子 : 本誌, 33,	(9) E. Fischer : <i>Ber.</i> , 34, 451 (1901).

[農化 第 35 卷, 第 10 号, p. 923~927, 1961]

蕃椒辛味成分に関する研究 (第 8 報)*

辛味成分の化学構造について (その 5)

辛味成分 II の化学構造

小菅貞良, 稲垣幸男**, 奥村 弘 (岐阜大学農学部農芸化学科)

昭和 36 年 1 月 30 日 受 理

蕃椒辛味成分は従来 capsaicin といわれ, N-(4-hydroxy-methoxybenzyl)-8-methylnon-*trans*-6-enamide⁽³⁾とされてきたが, 著者等は本邦産蕃椒より分離したカプサイシンは単一体ではなく, 2 辛味成分の混合体であることを見出し, さきに辛味成分 I と仮称したものが前記 enamide であることを確認し, 同じく II と仮称したものが I の側鎖部の飽和されたものに相当する anamide であることを推定した⁽⁵⁻⁸⁾.

しかし辛味成分 II の化学構造について, I を水素添加すれば II と殆んど一致する結果が得られることより上記推定がなされたのであるが, 本推定をさらに確認する目的をもって, カプサイシンの側鎖脂肪酸を分離検討し, 本脂肪酸としては 2 種あるも, これを水素添加すれば 8-methylnonanoic acid 1 種が得られることを明らかにし, 次に本酸の酸塩化物とバニルアミンとより N-(4-hydroxy-3-methoxybenzyl)-8-methylnonanamide を合成して, 辛味成分 II は本 anamide であることを確認することができた。

従って本邦産とうがらし果実から得られ, 辛味成分の本体とされてきたカプサイシンは, 従来の報告と異なり前記 enamide の単一体ではなく, それと前記 anamide との混合体であることを確認し, 本邦産蕃椒には辛味成分としてそれら両 amide の存在することを明らかにすることができた。以下その詳細について報告する。

実 験 の 部

I. カプサイシンの側鎖脂肪酸

分離 : カプサイシン (岐阜県産ホンダカ種より単離, 融点 64°) 15 g を 200 cc エルレンマイヤーフラスコに採り, 25% 苛性ソーダ液 60 cc に溶解して, 150° で 2 時間加熱分解した。冷後水 60 cc を加えて稀釈し, 炭酸ガスを飽和させた。次にエーテルをもって抽出洗滌した後, 水層を濃縮乾固して得られた残留物を熱アルコールにより抽出した。該抽出液を溶媒溜去後, 弱硫酸酸性となし, 水蒸気蒸溜に付した。溜出液よりエーテルをもって抽出, エーテル層を分取し, それを無水硫酸ソーダにより脱水した後, 溶媒を溜去して粗脂肪酸を得た。さらにこれを蒸溜, 137~142°/18 mm の溜出部分を捕集した。脂肪酸収量 6.51 g。

中和 : 該脂肪酸 0.1904 g を中和するのに, 0.184 N 酒精カリ溶液 6.08 cc を要した。すなわち脂肪酸平均分子量 172。なお 8-methylnonanoic acid の分子量計算値 172, また 8-methylnonenoic acid のそれは 170。

* Studies on the Pungent Principles of Red Pepper. Part VIII. On the Chemical Constitutions of the Pungent Principles. (5) On the Chemical Constitution of the Pungent Principle II. By Sadayoshi KOSUGE, Yukio INAGAKI and Hiroshi OKUMURA (Department of Agricultural Chemistry, Faculty of Agriculture, Gifu University)

** 現在, 愛知県西三河事務所