U. D. C. 547.457 : 545.844.42

秋谷七郎*, 友田正司** : D-グルコサミン, D-ガラクトース, 及び D-マンノースの
メチル化体のペーパークロマトグラフィー

Shichiro Akiya* and Masashi Tomoda** : Paper Chromatography of
Methylated D-Glucosamine, D-Galactose, and D-Mannose.

(Medical and Dental College of Tokyo* and Kyoritsu College of Pharmacy**)

Paper chromatography of methylated D-glucosamine, D-galactose, and D-mannose was examined and R_F values of these were recorded in case of butanol-ethanol-water-ammonia (40 : 10 : 49 : 1) and butanol-acetic acid-water (4 : 1 : 1) mixture as the solvents.

(Received February 21, 1957)

寡糖類及び多糖類の構造研究に際し, 糖のメチル化を行つた後これを加水分解して得られるメチル化単糖体の定性及び定量分析は極めて重要な意義を有するが, 近年微量分析の発達に伴なつてこの方面に対するペーパークロマトグラフィーの応用が盛んに行われている. その方法についても Hirst 等の研究¹⁾をはじめとしているものの展開溶媒が報告²⁾されているが, 多くはアルドース特にグルコースのメチル化体を対象として居り, その他のメチル化単糖体に関する報告は少ない. 著者等は D-ガラクトース, D-マンノース, 及び N-アセチル-D-グルコサミンより成る多糖体の構造を研究中それ等のメチル化糖のペーパークロマトグラフィーを検討する必要にせまられ, 数種の展開溶媒を検討した結果, Hirst 等の用いたブタノール・エタノール・水・アンモニアとその対照としてブタノール・酢酸・水が適当である事を知つた. 前者の溶媒 (Solvent 1) に比べて後者 (Solvent 2) では, D-ガラクトース及び D-マンノースの誘導体は R_F 値が高くなり, これに反し D-グルコサミンの誘導体は R_F 値が低下する. Table I に各種のメチル化単糖体の R_F 値を記載報告する.

Table I. R_F Values of Sugars

	Solvent 1	Solvent 2
D-Galactose	0.14	0.17
D-Glucosamine hydrochloride	0.17†	0.13†
D-Mannose	0.22	0.25
2-Methyl-D-galactose	0.28	0.36
6-Methyl-D-galactose	0.29	0.37
3-Methyl-D-glucosamine hydrochloride	0.30†	0.25†
6-Methyl-D-glucosamine hydrochloride	0.32†	0.26†
6-Methyl-D-mannose	0.35	0.40
2-Methyl-D-mannose	0.37	0.42
3,4-Dimethyl-D-galactose	0.42††	
4,6-Dimethyl-D-galactose	0.49	0.58
2,3-Dimethyl-D-galactose	0.51	0.60
2,4-Dimethyl-D-galactose	0.53	0.62
2,6-Dimethyl-D-galactose	0.57	0.65
4,6-Dimethyl-D-glucosamine hydrochloride	0.59†	0.46†
3,4-Dimethyl-D-glucosamine hydrochloride	0.60†	0.48†
4,6-Dimethyl-D-mannose	0.59	0.67
2,3-Dimethyl-D-mannose	0.61	0.69

* Yushima, Bunkyo-ku, Tokyo.

** Shiba, Minato-ku, Tokyo.

1) E. L. Hirst, L. Hough, J. K. N. Jones : J. Chem. Soc. 1949, 928.

2) L. Hough, J. K. N. Jones, W. H. Wadman : Ibid. 1949, 2511; L. Boggs, L. S. Cuendet, I. Ehrenthal, R. Koch, F. Smith : Nature 166, 520(1950); P. Andrews, L. Hough, J. K. N. Jones : J. Chem. Soc. 1953, 1186.

3,4-Dimethyl-D-mannose	0.64	0.72
2,3,4-Trimethyl-D-galactose	0.68††	
2,4,6-Trimethyl-D-galactose	0.70	0.84
2,3,6-Trimethyl-D-galactose	0.74	0.82
3,4,6-Trimethyl-D-glucosamine hydrochloride	0.80†	0.73†
2,3,6-Trimethyl-D-mannose	0.83	0.90
2,3,4-Trimethyl-D-mannose	0.84††	
3,4,6-Trimethyl-D-mannose	0.86	0.91
2,3,6-Trimethyl-D-glucose	0.83	0.89
2,3,4,6-Tetramethyl-D-galactose	0.87	0.93
2,3,4,6-Tetramethyl-D-mannose	0.96	0.99
2,3,4,6-Tetramethyl-D-glucose	1.00	1.00

† ninhydrin positive.

†† depend on the literature¹⁾.

実 験 の 部

ペーパークロマトグラフィー 東洋汙紙 No. 50 を使用, 展開溶媒は, Solvent 1; ブタノール・エタノール・水・アンモニア (40:10:49:1) の上層, Solvent 2; ブタノール・酢酸・水 (4:1:1). 上昇法により Solvent 1 使用の場合は端より 7 cm を原点, Solvent 2 使用の場合は端より 5 cm を原点としてそれぞれ原点より 30 cm 展開. 発色剤は $\text{NH}_3\text{-AgNO}_3$ 及び ninhydrin を使用.

東京大学医学部薬学科

U. D. C. 547.826.1.07

中島辰巳: フザール酸及びその類似化合物に関する研究 (第4報*)

4-Alkylpicolinic Acid の合成

Tatsumi Nakashima: Studies on Fusaric Acid and Analogous Compounds. IV.
Synthesis of 4-Alkylpicolinic Acid.

(Osaka Branch, National Hygienic Laboratory**)

By a route similar to the synthesis of 5-butylpicolinic acid from 2-methyl-5-cyanopyridine, 4-butyl- and 4-pentylpicolinic acids were prepared from 2-methyl-4-cyanopyridine. 4-Ethyl- and 4-sec-butyl-picolinic acids were prepared by the method whereby a desired alkyl group is introduced into the 4-position by submitting 4-cyanopyridine to the Grignard reaction and Wolff-Kishner reduction (with hydrogen iodide in the case of sec-butyl group), amino group is introduced into 2-position by the Tschitschibabin reaction, substituted with bromine atom by diazotization reaction, heated with copper cyanide in diphenyl to form a nitrile, and hydrolyzed to the α -picolinic acid.

(Received February 23, 1957)

前報^{1,2)}で 5-alkylpicolinic acid の合成に関して報告したが, 今回はそれ等の異性体である 4 位にアルキル基を有するピコリン酸の合成に関して研究を行つた. 4-alkylpicolinic acid のアルキルが methyl 基の場合は Clemo 等³⁾, また propyl 基の場合には Solomon⁴⁾ の報告がある. 著者は文献記載のない ethyl, butyl, sec-butyl, pentyl の場合について次の 2 方法で合成した.

* 第3報: 本誌 76, 215(1956).

** Hoenzaka-cho, Higashi-ku, Osaka.

1) 中島: 本誌 75, 1012(1955).

2) 中島: 本誌 76, 216(1956).

3) G. R. Clemo, W. M. Jourlay: J. Chem. Soc. 1938, 478.

4) W. Solomon: Ibid. 1946, 934.