UDC 547.458.6'117.5 : 547.483.07

225. 今井祐次：硝酸酸化澱粉に関する研究(第1報) 酸化澱粉の酸加水分解
におけるグルクロン酸の生成と二酸化炭素の発生

Yūji Imai : Studies on the Nitric Acid-oxidized Starch. I. Formation of
Glucuronic Acid and Evolution of Carbon Dioxide in the
Process of Acid Hydrolysis of the Oxidized Starch.

(Research Laboratory, Ukima Plant, Chūgai Pharmaceutical Co., Ltd.*1)

Starch was oxidized with nitrogen dioxide and fuming nitric acid at a low temperature, hydrolyzed with acid, and the amount of glucuronic acid formed in the decomposition solution and the volume of carbon dioxide generated during decomposition were measured. Decarboxylation of oxidized starch is greater than that of glucuronic acid under the same condition and comparable to that of ascorbic acid and glucuronic acid osazone. Consequently, it would be difficult to consider that the oxidized starch is a glucuronic acid polymer, as was claimed by Kerr and others, and it was assumed that the molecule contained numerous labile carbonyl structures. Reduction of oxidized starch with sodium borohydride and subsequent acid hydrolysis resulted in marked decrease of carbon dioxide evolution and increase in the amount of uronic acid formed. Therefore, it was assumed that the carbonyl, in the majority, took the 2-oxo- or 3-oxo-glucuronic acid structure. The low yield of glucuronolactone by the acid hydrolysis of oxidized starch was concluded to be due to the formation of this oxo structure by secondary oxidation.

(Received April 20, 1961)

澱粉の二酸化窒素酸化物についてはすでに Kerr 等の研究があり、単位分子の第1級アルコール基の選択的酸化によつてグルクロン酸重合体を生成するとされている^{1,2)}。Heyns 等³⁾は発煙硝酸や硝酸-亜硝酸ナトリウムのような酸化剤を用いても酸化条件の選択とくに低温長時間酸化の実施により同様の生成物が得られることを報告している。また Davidson 等の研究から硝酸系以外の酸化剤による澱粉の酸化物は明らかに副反応に基因するアルデヒド、ケトン、カルボン酸基等の混在した複雑な組成をもつていて⁴⁻⁶⁾、グルクロン酸重合体を得る目的には NO₂ 系酸化剤が最も適当と考えられる。

筆者は酸分解でグルクロン酸を製するに適した澱粉酸化物(以下 oxystarch と略)を得る目的から澱粉を発煙硝酸 0~5° および二酸化窒素還流で酸化した。生成物中のグルクロン酸基含有量は Kenyon 等のアルカリ滴定法^{7,8)} Ludtke 等の酢酸カルシウム法^{9,10)} および二酸化炭素発生法^{8,11,12)} によつて測定した。得られた分析値を Table I に示す。発生二酸化炭素の定量には Fig. 1 の装置を作製し、水酸化バリウムに吸収後滴定する容量法を採用した。

Table I に示す分析値は測定方法によつて一定でないが完全と認められる方法はいまだ提出されず、繁用される酸性基測定による方法では明らかに非ウロン酸性カルボン酸の存在が誤差になる²⁾。したがつてウロン酸に

*1 Ukima-cho, Kita-ku, Tokyo.

- 1) W. Mensh, F. Degering : Proc. Indiana Acad. Sci. **55**, 69(1945).
- 2) W. Kerr : J. Am. Chem. Soc. **72**, 816(1950).
- 3) K. Heyns, G. Graefe : Ber. **86**, 646(1953).
- 4) F. Davidson : J. Textile Inst. **27**, 144(1936); **29**, 195T(1938).
- 5) C. Ellington, B. Durves : Can. J. Chem. **31**, 801(1953); **32**, 312(1954).
- 6) E. Martin : U.S. Pat. 2,658,817.
- 7) Yackel, O. Kenyon : J. Am. Chem. Soc. **63**, 121(1941).
- 8) C. Unruh, O. Kenyon : *Ibid.* **64**, 127(1942).
- 9) M. Ludtke : Biochem. Z. **233**, 25(1931); **268**, 372(1934); **285**, 78(1936).
- 10) Fowler, O. Kenyon : J. Am. Chem. Soc. **69**, 347(1947).
- 11) Whistler : J. Research. Natl. Bur. Standards **24**, 13(1940).
- 12) McGee, O. Kenyon : J. Am. Chem. Soc. **69**, 342(1947).

Chart 1.

R : $-\text{CO}_2\text{H}$ or $-\text{CH}_2\text{OH}$

Table I. Determination of Glucuronic Acid Groups in the Oxidized Starch

Oxidized starch ^{a)}	Alkalimetry		(AcO) ₂ Ca method	CO ₂ evolution method
	A ^{b)}	B ^{c)}		
(Ia)	57.0	74.2	59.0	74.1
(Ib)	62.0	86.5	61.8	82.4
(II a)	60.2	75.3	61.5	77.4
(II b)	65.8	82.7	66.0	86.5

Values show the weight percentage of the anhydroglucuronic acid group.

- a) (Ia) and (Ib) are the products by oxidation with fuming nitric acid at 0~5° for 168 and 216 hr. (II a) and (II b) are the products by oxidation with liquid NO₂ under refluxing for 40 and 80 hr.
 b) Oxidized starches were titrated with 0.05N NaOH under vigorous stirring.
 c) Oxidized starches were made alkaline with excess of 0.05N NaOH and after 3 min., the remainder of NaOH was titrated with 0.05N HCl.

Fig. 1. Apparatus for Determination of Carbon Dioxide

- ① Both contained 20% NaOH to eliminate CO₂ in the air.
 ② Reaction flask. ③ Cooler. ④ Both contained 50% H₂SO₄ to catch HCl.
 ⑤ CO₂-absorbing tubes. Ba(OH)₂ solution was used and small glass beads were settled in tubes. ⑥ Change-cock

特有な脱炭酸性を応用した二酸化炭素発生法が従来最も精度の高い方法とされている^{2,8)}. この定説にしたがえば、得られた oxystarch は Table I から 70~90%グルクロン酸を含んだ重合体と考えられるが、この oxystarch を酸分解してグルクロノラクトン (以下 lactone と略記) の結晶析出を試みた結果、最高で約 10~13%しか得ることができなかった. これは Table I の分析値と比較すると甚だ低率であるだけでなく、高いグルクロン酸基含有量を示す (Ib), (II b) が逆に (Ia), (II a) より lactone の析出量が劣るという矛盾した結果を与えた.

Fig. 2.
 Yields of Crystalline Glucuronolactone
 Each 10 g of oxidized starches was hydrolyzed with 2N H₂SO₄ 200 cc at 100°.

- oxidized starch (Ia)
 - - - - - oxidized starch (Ib)
 —□—□— oxidized starch (II a)
 - - ■ - ■ - oxidized starch (II b)

著者はこれらの疑点の解明に際し、まず既報のとおり lactone はとくに鉍酸存在下速やかにグルクロン酸に移行する性質があり、さらに液の組成によつては結晶の析出度が常に一定とは限らないので¹³⁾、酸分解液中のグルクロン酸生成量を確かめる必要を生じた。また生成グルクロン酸は酸分解の条件で直ちに脱炭酸崩壊する性質があり^{12,14)}、したがつて酸分解過程中的この崩壊量を測定吟味することにした。

oxystarch の酸分解液はグルコースやグルクロン酸重合体を含むためそのままではグルクロン酸の定量はできない。ペーパークロマトグラフィー (PPC) によるとブタノール・酢酸・水 (2:1:1) の上昇展開でかなり良好な分離を示し、lactone、グルコース、グルクロン酸以外に数種の低 Rf 物質を認めたが、この物質は抽出後さらに酸分解すると再びグルクロン酸等を与えることから重合体と考えられる。この重合体を活性炭-セライトで吸着除去する目的で、グルクロン酸、lactone、グルコースを別途製した重合体 (I)~(III)^{*2} と混じ活性炭-セライトに吸着後水で溶出し各フラクション中に含まれる三者を PPC で分離定量した結果を Fig. 3 に示す。重合体の溶出は認められなかつた。

Fig. 3.
Separation of Glucuronic Acid, Glucuronolactone, and Glucose in the Presence of their Polymerized Substances

—○—○— glucuronic acid
—△—△— glucuronolactone
—□—□— glucose

Carbon-celite; 1:2 by weight, 15×20 mm.
Test material; 0.5 mmole each of glucuronic acid, glucuronolactone, glucose, and 50 mg. each of polymers (I)~(III) in 15 cc water. Eluting agent: water

Fig. 4.
Recovery of Glucuronic Acid from Anion-exchanger

Exchanger: Amberlite IRA-411 (Cl)
15×60 mm.
Eluting agent: N HCl

さらにグルクロン酸および lactone をグルコースから分離するため、活性炭-セライトの水溶液を中和後^{*2} アニオン交換樹脂にとおしてグルクロン酸を吸着させ塩酸で溶出したときの回収を Fig. 4 に示す。つぎに oxystarch の酸分解液を中和後同手順で活性炭-セライト処理し、グルクロン酸の溶出終了を PPC で確認したのちアニオン交換樹脂で中性成分を除去しグルクロン酸を溶出後定量した¹⁵⁾。グルクロン酸の比色定量は川畑¹⁶⁾の方法によつた。この結果得られた加水分解条件とグルクロン酸定量値との関係を Fig. 5 に示す。一方 Fig. 1 の装置を酸分解フラスコに連結し経時的に脱炭酸量を測定した結果を Fig. 6 に示し、さらに同条件で同量のグルクロン酸を処理したときの二酸化炭素発生量を Fig. 7 に示した。

Fig. 5 より oxystarch の酸分解液中のグルクロン酸量はいずれも最高約 20% で予測に反してかなり低く、したがつて lactone 結晶の低収率の主原因はグルクロン酸への移行や結晶化の困難性以外に求めねばならぬことは明らかである。一方 Fig. 6 から酸分解中極めて多量の二酸化炭素発生を認めたが、この二酸化炭素はすべて

*2 重合体は oxystarch を 1% 塩酸含有 75% メタノールで 30 分煮沸抽出した後エタノール、アセトン、エーテルの順で分別沈殿して (I)~(III) を得た。

13) 今井, 平坂: 本誌 80, 1139(1960).

14) P. Link, C. Nieman: J. Am. Chem. Soc. 52, 2474(1930).

15) 石館, 中島: 第3回グルクロン酸研究会発表 (1957).

16) 川畑: 本誌 77, 767(1957).

Fig. 5.
Determination of Glucuronic Acid
in the Acid-hydrolyzates
Oxidized starch (Ib) was hydrolyzed
with H_2SO_4 under refluxing.

—○—○— 1N H_2SO_4
—□—□— 2N H_2SO_4
—△—△— 3N H_2SO_4

Fig. 6.
Evolution of Carbon Dioxide during
Acid Hydrolysis of
Oxidized Starch (Ib)

—○—○— 1N H_2SO_4
—□—□— 2N H_2SO_4
—△—△— 3N H_2SO_4

Fig. 7.
Evolution of Carbon Dioxide from
Glucuronic Acid
Glucuronic acid was decarboxylated
in the same condition with the acid
hydrolysis of oxidized starch.

—○—○— 1N H_2SO_4
—□—□— 2N H_2SO_4
—△—△— 3N H_2SO_4

oxystarch 中のグルクロン酸崩壊に基因するとは考え難い。もし oxystarch が Table I に示す含有率をもつたグルクロン酸重合体であるとすればその酸分解中崩壊発生する二酸化炭素量は逐次反応の理論から当然 Fig. 7 に示すグルクロン酸自体の崩壊二酸化炭素量よりかなり低い値を示すはずであつて、この異常な脱炭酸性を説明するには oxystarch 中にグルクロン酸以外にさらに脱炭酸性に富んだ不安定構造が存在すると想定せざるを得ない。

Fig. 8.
 CO_2 Evolution of Various Compounds

2 g. each of compounds was decarboxylated in 100 cc. of
0.5N HCl (Fig. 8) and 1.0N HCl (Fig. 9) at 100° .

—○—○— glucuronolactone —□—□— oxidized starch (Ib)
—●—●— ascorbic acid —△—△— Me glucuronate osazone

Fig. 9.

Kenyon 等¹⁷⁾ は二酸化窒素酸化によつてセルロース中の第2級アルコール性水酸基がケトンとなることを推定しているが、著者はグルクロン酸類似化合物の脱炭酸性を測定した結果ビタミン C やグルクロン酸オサゾンのような分子内に不安定なカルボニル構造をもつたケト酸が oxystarch の脱炭酸性に極めて近似することを知つた。

また oxystarch を弱アルカリ性緩衝液中 0° で NaBH_4 で定量的に還元すると^{18,19)} Fig. 10 に示すように反応は約1時間で終了し、 NaBH_4 の消費をカルボニル基によるものとして換算すると²⁰⁾ oxystarch の基礎単位分子中約50%が副酸化を受けている結果になつた。さらに還元後 oxystarch を析出させ酸分解した結果、Fig. 11 に示すように脱炭酸量は激減し対照的にウロン酸生成量の著しい増加を見た。したがつて oxystarch 中のカルボニル構造が NaBH_4 還元によつて第2級アルコール性水酸基を再生したものと考ええるとよく事実と一致し、かつ還元後の oxystarch はアルカリ性煮沸下での Schaffer-Somogyi 還元力測定法²¹⁾ によつても全く銅還元性を示さなかつた。

Fig. 10.
NaBH₄ Consumption Curves

—•—•— glucuronic acid
—△—△— oxidized starch (Ib)
—○—○— blank test

1.0 g, each of test materials, was reduced with 300 mg NaBH_4 in 200 cc boric acid-NaOH buffer solution (pH 9.2) at 0° and the consumptions of NaBH_4 were determined iodometrically.

Fig. 11.
Determination of Carbon Dioxide and Uronic Acid in the Acid Hydrolysate of the NaBH_4 -reduced Oxidized Starch.

—○—○— uronic acid
—•—•— carbon dioxide evolved

以上の結果から澱粉を二酸化窒素系酸化剤で低温酸化した場合でも、第1級アルコール性水酸基の酸化以外に副酸化が並行し、oxystarch は従来の予測をはるかに越える多量のケト酸構造を含むものと推定される。したがつて脱炭酸法は oxystarch 中のグルクロン酸基定量法としては確定的とはいひ難く、また酸分解による lactone の低収量は主としてこの副酸化に基因するものと考えられる。

実 験 の 部

澱粉の酸化 oxystarch I: 発煙硝酸 (d 1.52) 33.6 cc と水 6.4 cc を冷却下混じ、攪拌下 $-5 \sim 0^\circ$ で P_2O_5 上減圧乾燥した potato starch 20 g を少量づつ加え (約 8 hr), 糊状反応液を $0 \sim 5^\circ$ で時折攪拌しつつ 168 hr (Ia) または 216 hr (Ib) 放置後, MeOH 400 cc を加えて析出する結晶を濾取, MeOH 中粉碎, MeOH 洗浄後減圧乾燥する。収量 (Ia) 22.0 g, (Ib) 21.2 g. いずれも N 0.008% 以下。

oxystarch II: potato starch を 85% MeOH 中 5 回繰返し煮沸脱脂し P_2O_5 上減圧乾燥後その 20 g を脱水精製 CCl_4 30 cc に浮遊, 液体 NO_2 20 cc を加え攪拌下還流 (浴温 $45 \sim 50^\circ$), さらに CCl_4 30 cc および NO_2

17) C. Unruh, O. Kenyon: J. Am. Chem. Soc. **70**, 2700(1948).

18) A. Struck: Anal. Chem. **24**, 1843(1952).

19) S. Chaikin: *Ibid.* **25**, 831(1953).

20) *Idem*: J. Am. Chem. Soc. **71**, 122(1949).

21) A. Schaffer, M. Somogyi: J. Biol. Chem. **100**, 695(1933).

20 cc を少量ずつ追加し 40 hr (IIa) または 80 hr (IIb) 反応させる。CCl₄ および NO₂ を汙別して去り結晶を水、MeOH で順次洗浄。収量 (IIa) 21.6 g, (IIb) 21.8 g。いずれも N 0.005% 以下。

Oxystarch の酸性基測定 alkalimetry: A. 試料約 200 mg を水 20 cc に浮遊させ、強く攪拌して 0.05N NaOH で滴定。B. 試料約 200 mg を水 10 cc に浮遊させ、0.05N NaOH 20 cc を一度に加えて強く振盪して溶解 (約 3 min), 直ちに 0.05N HCl で過剰の NaOH を滴定。

(AcO)₂Ca 法: 試料約 200 mg を 2% (AcO)₂Ca 水溶液 50 cc に加えて溶解後 0.1N NaOH で遊離 AcOH を滴定し別に盲検を実施して補正する。いずれも指示薬は phenolphthalein。

Oxystarch の脱炭酸法による定量 試料約 500 mg を精秤し、12% HCl 100 cc と混じて分解フラスコに入れ、装置の気密を確認した後 CO₂ 吸収塔の片方に 0.2N Ba(OH)₂ 10 cc を加え、適度に吸引しながら 1 hr 盲検を実施、さらに他の吸収塔でも繰返した後、油浴 135~140° で分解フラスコを加熱する。一定時間毎吸収塔は交互に使用し Ba(OH)₂ 消費量から CO₂ 発生量を算出する。0.2N Ba(OH)₂ 1 cc = 4.4 mg CO₂。通常分解終了まで 10~12 hr を要する。

Oxystarch の酸分解による glucuronolactone の単離 oxystarch 10 g を 2N H₂SO₄ 200 cc に加熱溶解後、浴温 130~135° 中攪拌還流し反応後直ちに冷却、活性炭で精製後真空ポンプで浴温 45° 以下で短時間内に減圧濃縮、種を加えて 2 日 0° に放置する。析出粗結晶は汙取し冷 MeOH 洗浄後乾燥。

Carbon-Celite による重合体の分離 oxystarch (Ib) 20 g を 1% HCl 含有 75% MeOH 1 L 中 0.5 hr 攪拌還流下抽出。未溶解物 11.8 g, mp 168~169° (decomp), $[\alpha]_D^{25} +158.5^\circ$ (10 min, c=0.25, H₂O)。可溶物は減圧で溶媒を留去し EtOH 50 cc 中に滴下し析出する結晶を汉取、減圧乾燥。重合体 (I) 5.2 g, mp 151~153° (decomp), $[\alpha]_D^{18} +144.5^\circ$ (10 min, c=1, H₂O)。汉液は再び減圧濃縮し Me₂CO 30 cc より重合体 (II) を得る。2.0 g, mp 115~120° (decomp), $[\alpha]_D^{18} +121.3^\circ$ (10 min, c=0.5, H₂O)。同様に Et₂O 30 cc より重合体 (III) 0.8 g を得る。mp 98.0° (decomp), $[\alpha]_D^{18} +108.9^\circ$ (10 min, c=0.1, H₂O)。いずれも PPC では BuOH·AcOH·H₂O (2:1:1), 上昇展開で殆んど原点から移動せず、HCl-anisidine で呈色する。(I)~(III) 各 50 mg, グルクロン酸, glucuronolactone, グルコース各 0.5 mmol を水 15 cc に溶解し, carbon-Celite (15×20 mm) (1:2 by weight) を通し, さらに水で溶出し, 通液は 5 cc ずつフラクションとし BuOH·AcOH·H₂O (4:1:5) により東洋汉紙 No. 50 (40×40 cm) で分離後 glucuronolactone (Rf 0.33), グルコース (0.18), グルクロン酸 (0.12) をそれぞれ熱水抽出後 Schaffer-Somogyi 法で定量。

分解液中のグルクロン酸の定量 oxystarch 5 g を 2N H₂SO₄ に加温溶解して全量 100 cc とし攪拌下浴温 130~135° で還流。一定時間後分解液を分取, 析出 carbon を汉別し, 4 cc とつて水 10 cc に加え BaCO₃ 1.2 g を加え室温で 3 hr 攪拌後沈殿を汉別。fusel oil (bp 120~134°)·AcOH·H₂O (2:1:1) による PPC で Rf 0.35 (glucuronolactone), 0.25 (グルコース), 0.19 (グルクロン酸) 以外に 0.10~0.12, 0.04~0.06, 0.01~0.02, 原点にやや連続した呈色を認める (発色剤 HCl-anisidine)。H₂SO₄ 除去液は carbon-Celite (1:2 by weight) (15×20 mm) を 1 cc/3 min の速度で通し, 水でさらに溶出し全量約 100 cc とする。さらに水 50 cc で溶出しても糖の存在を認めない (検出剤 NaIO₄-benzidine)。水溶出液を N NaOH 中和後さらに 6~7 滴追加し室温 10 min 放置して glucuronolactone を定量的に Na glucuronate とし, 0.1N HCl で弱アルカリ性に戻し Amberlite IRA-411 (Cl) (15×60 mm) を 1 cc/min の流速で通し, 水 50 cc で洗浄後 resin を N HCl で溶出, 全量を 50 cc とする。さらに 30 cc 溶出しても糖の存在は認められない。溶出液 1 cc をとり比色定量。

Methyl glucuronate osazone methyl glucuronate ($[\alpha]_D^{18} +47.6^\circ$ (3 min, c=3.12, H₂O)) 10 g を H₂O 18 cc, MeOH 44 cc に溶解し, (AcO)₂Cu 35 g を加えて攪拌下 10 min 還流後冷却, 析出 Cu₂O を汉別し減圧濃縮して析出 (AcO)₂Cu を汉別, さらに Amberlite IR-120 (H) で Cu²⁺ 除去後活性炭で精製し減圧濃縮する。収量 8.6 g, $[\alpha]_D^{17} +21.4^\circ$ (5 min, c=4.01, H₂O)。osazone 1 g を H₂O 30 cc に浮遊し C₆H₅NHNH₂·HCl 1.4 g を加え AcONa 1.4 g を加えて (pH 4.1), 室温 3 hr 放置後析出結晶を汉取, Et₂O 洗浄で精製し EtOH·石油エーテルから再結晶。methyl glucuronate osazone mp 178° (decomp), $[\alpha]_D^{17} -64.4^\circ$ (10 min, c=0.199, MeOH), C₁₉H₂₄O₅N₄ Anal. Calcd. C 58.75, H 6.23. Found C 59.06, H 6.71. MeOH, EtOH, AcOEt 易溶。CHCl₃, Me₂CO, iso-PrOH, dioxane 可溶。Et₂O, H₂O, benzene, 石油エーテル難溶。

Oxystarch の NaBH₄ 消費量 硼酸 30 g に水および NaOH を加えて全量 1 L (pH 9.2) とし, その 100 cc に NaBH₄ 約 300 mg を氷冷下溶解, 2 cc をとり 0.5N NaOH 10 cc に混じ, 0.25N KIO₃ 標準液 10 cc, 1 min 後 20% KI 5 cc, 4N H₂SO₄ 10 cc を加え遊離 I₂ を 0.1N Na₂S₂O₃ 標準液で滴定し NaBH₄ 含有量を測定する。つぎに oxystarch 1 g を精秤し水 30 cc に加え, 冷時注意して NaHCO₃ で pH 4.0 迄中和して直ちに NaBH₄ 液を加え全量を 200 cc とする。0° に冷却下一定時間ごとに残存 NaBH₄ 量を測定。一方盲検により NaBH₄ の自然崩壊量を求め補正すると, 反応は約 30 min で殆んど終了し NaBH₄ 消費量約 30 mg。NaBH₄ 1 mol が carbonyl >C=O 4 mol を還元するものとして換算すると >C=O (原子量 28) 存在量約 86 mg に相当する。mono-oxo-glucuronic acid anhydride 構造 (分子量 174) に換算すると約 540 mg。グルクロン酸 1 g を同様還元するとき NaBH₄ 消費量約 52 mg。理論量 50.3 mg。

NaBH₄ 還元 oxystarch の単離 oxystarch (Ib) 10 g を水 200 cc に浮遊し氷冷しながら攪拌下 NaBH₄ 2.5 g を少量ずつ 2.5 hr で加え, さらに 3 hr。氷冷下反応後 Amberlite IR-120 (H⁺) 100 cc を加えて過剰の

NaBH₄ を破壊し IR-4B (OH) 100 cc を通し²²⁾ resin は 300 cc の水で洗浄して通液と合し減圧で溶媒を留去, EtOH から析出結晶を得る. 水に溶解し EtOH から再結晶. 収量 8.8 g. alkalimetry A によるグルクロン酸含有量 61.3%.

本研究に当たり御懇篤な御指導を賜わった東京大学 石館守三教授, 多くの御助言を賜わった東京大学 田村善蔵助教授および尾張栄彦氏に厚く感謝いたします.

中外製薬株式会社浮間工場研究所

22) L. Wolfrom, K. Anno: J. Am. Chem. Soc. **74**, 5583(1952).

UDC 547.458.6'117.5 : 547.483.07

226. 今井祐次：硝酸酸化澱粉に関する研究(第2報^{*1}) 酸化澱粉の過ヨード酸酸化

Yūji Imai: Studies on the Nitric Acid-oxidized Starch. II.
Periodate Oxidation of the Oxidized Starch.

(Research Laboratory, Ukima Plant, Chūgai Pharmaceutical Co., Ltd.^{*2})

Oxidized starch, obtained by oxidation with nitrogen dioxide system agents,^{*1} was oxidized with sodium periodate, the aldehyde formed was reduced with sodium borohydride, and hydrolysis of the product with acid afforded tartaric acid as crystals. Separation of this acid as barium tartrate and oxidation of the filtrate with nitric acid afforded oxalic acid as crystals. Reduction of the oxidized starch with sodium borohydride, followed by oxidation with sodium periodate, and treatment of this product as above failed to afford any of the above crystalline products. It follows, therefore, that this oxidized starch has the 3-oxoglucuronic acid groupings in its molecule and the presence of 2-oxo structure was also confirmed.

(Received April 20, 1961)

前報^{*1}で澱粉の二酸化窒素または発煙硝酸低温酸化生成物(oxystarch)は Kerr 等¹⁾の主張するグルクロン酸重合体とは考えられず, 単位分子の末端第 1 級アルコール基以外もかなり酸化を受けていることを指摘した. この oxystarch は NaBH₄ 還元後酸加水分解するとウロン酸生成量の増大を示すことから分子内に C-2 または C-3 オキシグルクロン酸基の存在を推定したが, oxystarch の過ヨード酸酸化を実施してオキシ構造に関し新しい知見を得たので報告する.

まず可溶性澱粉の還元性基を NaBH₄ で還元して非還元性としたのち過ヨード酸酸化すると, 20 時間で酸化は停止し約 1 mol/mol の過ヨード酸消費を示した. 常法にしたがつて臭素酸化^{2,3)}したのち生成物をバリウム塩として単離すると収量は殆んど定量的であり, バリウム塩中の酸性基を測定した結果単位分子が Chart 1 の反応にしたがうときの酸性基生成量の計算値と一致した.

つぎに oxystarch の酸性基をメチルエステル化後 NaBH₄ で還元すると, 酸性基は Chart 1 に示すようにアルコール基に還元されたが, この生成物を可溶性澱粉の場合と同一の操作で過ヨード酸酸化および臭素酸化後単離したバリウム塩の酸性基含量を求めたところ, 計算値の約 10%の不足を示した. すなわち C-2 または C-3 オキシ構造は NaBH₄ 還元によって隣接水酸基を生成し Chart 1 により酸性基を生じるが, C-2~C-3 結合が開裂した場合は NaBH₄ 還元後過ヨード酸酸化しても酸性基は生成しない.

したがって計算値の 10%不足は主として分子内副酸化開裂に基づくものと考えられる. なお澱粉の 35° 酸化生成物の酸性基生成量を同手順で測定すると計算値の約 30%の不足を示した.

^{*1} 第1報: 本誌 **81**, 1109(1961).

^{*2} Ukima-cho, Kita-ku, Tokyo.

1) W. Kerr: J. Am. Chem. Soc. **72**, 816(1950).

2) J. Lucas, T. Stewart: *Ibid.* **62**, 1792(1940).

3) A. Levene, C. Kreider: J. Biol. Chem. **120**, 591(1937).