て遊離塩基 (VII) を得. $b.p_{0.05}$ 196~200° (浴温). 収量 50 mg (7%). IR cm^{-1} : δ -CH 810, 745. UV λ_{max}^{EtOH} $m\mu$ (log ϵ) 225 (4.95), 280 (3.59), 320 (2.66).

終わりに元素分析を施行された京大元素分析センターの方々および IR スペクトルを測定された本学薬学部赤外分析室 町田勝之輔, 浜中郁子両氏に深謝します.

京都大学薬学部

UDC 547.483-145.2

新田義博, 井手淳二, 荻窪宣男: グルクロン酸エチルエステルの
水溶液中における挙動^{*1}

Yoshihiro Nitta, Junji Ide, Nobuo Ogikubo: Behavior of Ethylglucuronate
in the Water Solution.

(Research Laboratories, Chugai Pharmaceutical, Co., Ltd.*²)

It has been certified in buffer solution that glucuronic acid ethyl ester was converted firstly, in the water solution, into glucuronolactone, which later shifted to a equilibrium with glucuronic acid.

(Received March 28, 1962)

グルクロン酸エチルエステルおよびグルクロン酸アミドは, 最近生体内代謝研究にグルクロン酸とその塩, およびグルクロノラクトンとともに種々比較検討されてきている¹⁾が, これらの安定性について興味ある知見を得た.

グルクロン酸エチルエステルの水溶液中における量的変化の測定法としては種々考えられるが, 著者等はペーパークロマトグラフィー (PPC) を利用して, その分解過程を観察した.

Fig. 1. Calibration Curve and Recovery by P.C.

*¹ 本報は第79回日本薬学会年会で発表 (1959).

*² Takataminami-chō, Toshima-ku, Tokyo.

1) Y. Shirai, *et al.*: J. Biochem. (Tokyo) 45, 893(1958).

グルクロン酸誘導体の分別定量法としては、従来、イオン交換樹脂を用いる方法²⁾ また遊離酸型を酸化後、定量する方法³⁾ などが用いられて来たが、いずれも本法には利用できないため、著者等は PPC による分別定量法を試みた。すなわち PPC で分離したものを切り取り、水で抽出、これを石館・南原による naphthoresorcinpicrate⁴⁾ を用いて定量した結果、いずれも 97~103% で定量可能であることを認めた (Fig. 1)。

以下、該方法により分解過程を定量的に観察した結果について説明する。

グルクロン酸エチルエステルの分解は、各種温度によりその速度が著しく変化する。たとえば 27° の水溶液中で、全くグルクロン酸エチルエステルが認められなくなるには 6 カ月以上を要するが、75° では Fig. 2 に示すように 160~180 時間でグルクロン酸エチルエステルは消失する。Fig. 2 のグルクロン酸エチルエステルの減量曲線を眺める時、pH が一定のところでは一次反応に加水分解され、グルクロノラクトンとグルクロン酸の増加が見られるが、グルクロノラクトンは酸に比較して、急激な増加が観察される。

Fig. 2.
Glucuronolactone (○) and Glucuronic Acid
(Δ) from Hydrolysis of Ethyl
Glucuronate (×) in
H₂O at 75°

今井、平坂⁵⁾ 等はグルクロノラクトンと酸の平衡に関して報告しているが、その平衡は酸性溶液中 (pH 3.85) では著しくラクトンに偏し、また、中性緩衝液中ではグルクロン酸に偏する。pH がアルカリ性側に偏する時、グルクロン酸エチルエステルは瞬間的に加水分解を受ける。pH 6.86 の中性リン酸塩緩衝液中、50° で加水分解するとき、Fig. 3 に示すように、グルクロン酸エチルエステルは約 5~6 時間で消失し、グルクロノラクトンは

Fig. 3.
Glucuronolactone (○) and Glucuronic
Acid (Δ) from Hydrolysis of Ethyl
Glucuronate (×) in Phosphate
Buffer Solution (pH 6.86)
at 50°

約 12 時間でほとんどなくなる。このようにグルクロノラクトンとグルクロン酸の平衡において、その平衡に達する以前⁵⁾ にグルクロン酸エチルエステルの消滅を見、その後グルクロノラクトンが生成するが、これがその後酸に全部移行していくことがよく観察できる。

一方、酸性緩衝液中では、グルクロン酸はグルクロノラクトンに平衡が偏するため、この条件でグルクロン酸エチルエステルの挙動を観察すると、グルクロン酸エチルエステルはまずグルクロノラクトンを生成し、これがグルクロン酸へ移行することなく、グルクロノラクトンの生成量が増加していくのみである。その生成量およびグルクロン酸エチルエステルの減量曲線を Fig. 4 に示す。

以上、グルクロン酸エチルエステルの加水分解機構は、グルクロン酸に加水分解されることなくグルクロノラクトンに移行し、その後グルクロノラクトンとグルクロン酸との平衡に達する。

2) 石館、滝谷、中島：本誌 79, 843(1959).

3) 扇谷、片岡：本誌 79, 949(1959).

4) M. Ishidate, T. Nambara: Pharm. Bull. (Tokyo) 5, 515(1957).

5) 今井、平坂：本誌 80, 1139(1960).

Fig. 4.
Glucuronolactone (○) from Hydrolysis
of Ethyl Glucuronate (×) in Acid
Buffer Solution (pH 3.85)
at 50°
(Amount of glucuronic acid formed
after 96 hr., 2.3%)

Chart 1.

実 験 の 部

標準品 glucuronic acid: 水に溶かし EtOH を加えて再結晶, mp 154°. glucuronolactone: 90% ジオキサンで再結晶, mp 173°. ethyl glucuronate: EtOH より再結晶, mp 136°.

PPC の実施とその定量法 幅 2 cm の東洋汙紙 No. 50 を用い, 室温で上昇法によって 25~30 cm 展開. ethyl glucuronate 加水分解: BuOH·EtOH·H₂O (4:1:2), Rf 値: glucuronic acid 0.20, glucuronolactone 0.42, ethyl glucuronate 0.58.

PPC で分離したものを切り取り, 一定量の水で抽出後, 石館・南原法に基づき定量. 比較に用いた標準物質は 2-biphenylamine で呈色させた. 吸光度の測定には日立光電比色計 EPU-2A 型を用い, 570 mμ で測定.

本研究に当たり, 御指導御校閲を頂きました 東京大学 石館名誉教授, 九州大学 百瀬 勉教授および終始御鞭撻頂きました竜居研究所長に感謝致します.

中外製薬株式会社研究所

UDC 547.466 : 582.736

小延鑑一：カナバニンの新調製法について

Kan-ichi Konobu: A Simplified Preparation Method of Canavanine from Jack Bean.

(Faculty of Pharmacy, Kyoto University*¹)

Examinations were made on Kitagawa's method for preparation of canavanin from *Canavalia ensiformis* and a method was devised for the use of ion-exchange resin to prevent occlusion of deaminocanavanin, which is responsible for lowering the purity and biological activity of canavanin, and to simplify the procedure. This new method was found to give the free-form canavanin of high purity, easily and in a good yield, directly from its flavianate.

(Received April 26, 1962)

カナバニンは現在でもナタマメを原料として調整されているが, 調製法如何によってはえられたカナバニンがアルギニンを爽雑し, このアルギニンの爽雑が生物学的活性を左右することがしばしばある. またカナバニンは

*¹ Yoshida-konoe-cho, Sakyo-ku, Kyoto.