

易に想像される。

尚柑柿に於て Ascorbic acid oxydase の活力が澁柿よりも早期に増大する事實は前者が早期に脱澁を完結する事實とも符合する。

以上 Ascorbic acid 及 Ascorbic acid oxydase の消長より脱澁現象の一面につき考察した次第である。

文 献

- 1) S't.-Györgyi; Biochem. Z., **22**, 1387 (1928), J. Biol. Chem., **90**, 385 (1931).

(昭和 24 年 2 月 28 日 受理)

配糖體の α , β -轉換に関する研究 (第1報)

β -メチルグルコサイドの轉換

Studies on the α , β -Transformation of Glycosides. I

The Transformation of β -methylglucoside

井上吉之・小野寺幸之進・唐澤郁夫

Yoshiyuki Inouye, Konoshin Onodera and Ikuo Karasawa

配糖體結合には α -型及び β -型が存在するが、天然の配糖體が二、三の例外を除いては殆ど總て β -型である理由に對する適確な説明は未だなされていない。この問題は配糖體の生成に於ても可成り複雑であつて、 α 及び β -型の生ずる條件は根本的に明かにされていないし、又酵素によつて受ける作用も多くの問題を残している。著者等は之等の問題に關する知見を得たい目的を以て、その第一歩として α , β -轉換の基礎的研究に着手した。

配糖體の轉換に關しては、從來二、三の研究がなされてゐるのみで、Helferich¹⁾が初めて triacetyl-(triphenylmethyl)- β -methyl-D-glucopyranoside<1,5>を PBr_5 と熔融する時は α -methyl-D-glucopyranoside<1,5>-6-bromhydrinを得る事を發見し、次で E. Pascu は $\text{SnCl}_5^{2)}$, $\text{TiCl}_4^{3)}$ を觸媒として tetracetyl- β -methyl-glucoside を α -型に轉換し、又 β -cyclohexyl-glucoside⁴⁾ を α -型に轉換せしめたことを報告している。著者等は 2, 3, 4, 6-tetracetyl- β -methyl-D-glucopyranoside<1,5>⁵⁾ に對する TiCl_4 の作用を追試し検討した結果、 α , β -轉換の觸媒は配糖體と或る種の有機化合物を形成し、且つその際ハロクロミーの現象を呈し、尙鹽素が移動性に富む事が必要條件の如く考えられたので、 SbCl_5 に着目し實驗を行つた結果好收量で α -型が得られ、 β -配糖體を α -型に轉換せしめる觸媒として有効である事を發見した。

tetracetyl- β -methyl-glucoside (m.p. 104~105°, $[\alpha]_D^{20} = -18.6^\circ$ (クロロホルム)) を脱水精製

したクロロホルム(アルコールを含有しない)に溶解し、一方 SbCl_5 をクロロホルムに溶解し、両者を混合し一定時間反応させた後、氷水を加へ更に鹽素の反應の無くなる迄氷水で洗滌し、クロロホルム層を無水芒硝にて脱水乾燥減壓濃縮し、クロロホルムを溜出するとやや着色したシロップ状物質を残す。之を少量のアルコールで溶解し氷冷し(β -型が存在すると析出する)後少量の水を加へて放置すると結晶(α -型)が析出する。濾取し無水アルコールから再結する。種々の條件に於て實驗を行つた結果は次の如くである。

實驗番號	β 型 (g)	SbCl_5 (cc)	クロ、ホ ルム (cc)	温 度 ($^{\circ}\text{C}$)	時 間 (分)	α 型收量 (g)	融 點 ($^{\circ}\text{C}$)	$[\alpha]_D^{21}$ (クロ、 ホルム)
5	5	5.1	68	23~26	720	分 解		
7	3	3.2	41	0	150	1 (β 型)	104-105°	-18.6°
8	3	3.2	41	22~24	300	殆ど分解		
10	3	3.2	41	25~29	120	シロップ		
12	3	3.2	41	24~27	60	0.05	100°	
16	3	3.2	41	22~25	35	1	100°	+131°

上記の表中實驗16の例に示す如く β -型に對して 1:3 モル比に於て用い、22~25° で35分間反應せしめて、反應生成物として融點 100°, $[\alpha]_D^{21} = +131^{\circ}$ (クロロホルム)を示す結晶1gを得た。この値は α -型と一致する。別に既知の方法によつて合成した 2, 3, 4, 6, -tetracetyl- α -methyl-d-glucopyranoside<1,5>⁶⁾ との混融試験は融點の降下を示さない。よつて實驗16に於て得られた結晶は α -型である事が確認される。

以上の實驗によつて SbCl_5 は β -配糖體より α -型の轉換に對する一新觸媒として有効である事を知り得た。

文 献

- 1) Ber., **60**, 2002 (1927).
- 2) Ber., **61**, 137 (1928).
- 3) Ber., **61**, 1508 (1928); J. Am. Chem. Soc., **52**, 2563 (1930).
- 4) J. Am. Chem. Soc., **52**, 2568 (1930).
- 5) E. Fischer; Ber., **49**, 584 (1916); Knoor and König; Ber., **34**, 2835 (1901).
- 6) Perterson; J. Chem. Soc., London, 1929, 300; Behrend; Ann., **353**, 109 (1907).

(昭和24年2月28日受理)