

活性炭素を担体とする硫酸(10% SO_3 含有)触媒に対し温度 $110^\circ\sim 120^\circ\text{C}$, 接触時間5~6分にてイソブタン生成率15~20%, 副反応率数%以内の結果が達せられる。而して本方法は、副反応生成物が低級炭化水素(分裂による)を含まず CO_2 , カルボン酸等の分解容易なる化合物である点及び化学工業上取扱困難なる塩化水素の存在を必要としない点に於て、無水塩化アルミニウム触媒に依る在來法に比し格段に優れて居る。また本反應は硫酸に依り分裂又は酸化を伴はずして飽和炭化水素骨格の異性化せる実験例として有機化学上最初のものと云ふことが出来るやう。

37. 多糖類の集成機構に関する研究 (第1報)

甘藷フオスホリラーゼに就て(其一)

井 上 吉 之, 小 野 寺 幸 之 進

グリコーゲン, 澱粉等の分解或は合成に *phosphorylase* が関与する事は *Cori*⁽¹⁾, *Kiessling*⁽²⁾, *Hanes*⁽³⁾⁽⁴⁾ 等によつて報告されてゐるがその機構については猶不明の点も多い。著者等はその点を明かにし各種の多糖類の集成機構に関する知見を得んとする目的を以て第一着手として甘藷中のフオスホリラーゼに就て実験を行った。その第1報として甘藷粗汁液中の該酵素に就て報告する。

甘藷を磨り潰して得た液を遠心分離し上澄液を酵素液として用ひる。汁液10c.c., 可溶性澱粉⁽⁵⁾125mg, 0.5M phosphate (pH 8.0) 3c.c.に水を加へて25c.c.となし(トルオール1滴を加へる)反應を行ひ、一定時間毎に檢液1c.c.をとつて5c.c.の6% $\text{CCl}_3\cdot\text{COOH}$ 液に加へて除蛋白を行ひ、滲液について無機型及び有機型(エステル型)磷酸の定量を *Allen*⁽⁶⁾の方法に従つて行つた。反應液のpHは6.2~6.6。反應中10c.c.中のPの変化を示せば次の如くである。

実験 番号	温度	P	時間 (分)					
			0	10	30	60	120	180
1	20°	free-P	18.5 ^{mg}	18.4	17.3	16.9	17.0	
		ester-P	0.3	0.4	1.5	1.9	1.8	
2	25	free-P	22.8	22.2	21.0	20.4		
		ester-P	1.2	1.8	3.0	3.6		
3	12	free-P	19.3	19.1	18.7	18.4	18.4	18.2
		ester-P	0	0.2	0.6	0.9	0.9	1.1
4	8	free-P	19.2	18.9	18.3	18.0	17.8	
		ester-P	0.2	0.5	1.1	1.4	1.6	
5	6	free-P	19.3	18.8	18.4	17.8	17.5	17.3
		ester-P	0.2	0.7	1.1	1.7	2.0	2.3
6	20	free-P	21.1	20.0	19.1	18.4	17.9	17.3
		ester-P	0.3	1.4	2.3	3.0	3.5	4.1
7	15	free-P	18.9	18.5	18.4	17.3		
		ester-P	0.3	0.7	0.8	1.9		
8	25	free-P	18.9	17.7	16.6	16.0		
		ester-P	0.3	1.5	2.6	3.2		
9	30	free-P	20.0	19.5	18.9	15.2	16.0	
		ester-P	0.3	0.8	1.4	4.1	4.3	

上の表によって明な如く反應液に於て時間の経過につれて無機磷酸の減少が起り同時にエステル型磷酸が増加する。この事は甘藷粗汁液中にフォスホリラーゼの存在する事を示すものである。用ひた材料は農林二号及び護国である。材料入手に關し御援助を賜った松本熊市博士に感謝の意を表す。

文 献

- 1) G. T. Cori, C. F. Cori and G. Schmidt;
J. Biol. Chem., 129, 629, (1939)
- 2) W. Kiessling; Biochem. Z., 304, 50 (1939)
- 3) C. S. Hanes; Proc. Roy. Soc. B, 128, 421 (1940)
- 4) C. S. Hanes; ibid., 129, 174 (1940)

5) C. S. Hanes and M. Cattle; *ibid.* 125, 387 (1933)

の方法に依り調製

6) R. J. L. Allen; *Biochem. J.*, 34, 858 (1940)

38. 六塩化エタンとベンゾールとの 塩化アルミニウムによる反応

実 戸 圭 一, 河 西 三 省

我々の研究室では以前よりポリハロゲン化アルカンとベンゾールとのフリーデル・クラフツ反応に就き研究して来たが今回六塩化エタンとベンゾールとの縮合につき吟味した。

六塩化エタンを過剰のベンゾール中で常法による 60°C にて5時間反応せしめ、そこで反応を中断し、反応生成物を減圧蒸餾に附すると $110\sim 130^{\circ}\text{C}/8\text{mm Hg}$ で液状物を僅少溜出し、やがて結晶化する。之を繰返し氷醋酸より再結晶すれば融点 $234\sim 234.5^{\circ}\text{C}$ に一定する。分析値は $\text{C}_{20}\text{H}_{18}$ に一致し、種々既知物質を検索して 9, 10-Diphenyl phenanthren に一致することを確めた。

古く Anschütz (Ber., 16 623 (1883)) は四臭素化エタンとベンゾールのフリーデル・クラフツ反応により少量の Anthracen が生成することを認め之は次の如くして生成するものとした。

