琉球大学学術リポジトリ

デン粉よりのD-glucosaccharic acidの製造について

メタデータ	言語: Japanese 出版者: 琉球大学文理学部 公開日: 2011-11-14 キーワード (Ja): キーワード (En): 作成者: 外間, 宏三, Hokama, Kozo メールアドレス: 所属:
URL	http://hdl.handle.net/20.500.12000/22192

デン粉よりの D-glucosaccharic acid の製造について

外　間　宏　三

On the Mauufacturing of D-glucosaccharic Acid from Starch

Kozo HOKAMA

Summary

D-glucosaccharic acid might be regarded as a source of useful products but little success has as yet been achieved in this direction.

D-glucosaccharic acid is generally obtained from the D-glucose by the action of strong oxidizing agents.

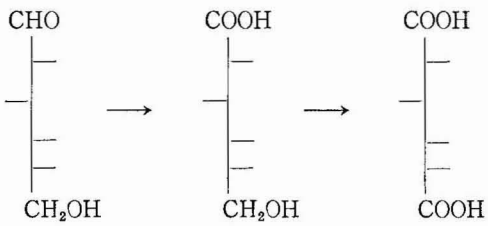
We obtained the D-glucose from starch by the following method.

Cation exchange resin Amberlite IR-120 is suspended stirring slowly at room temperature in 5 % NaCl Solution. Then filtered, the filtrate is used as a hydrolysis reagent for pasty starch which is formerly made by adding water. The solution containing pasty starch is dealed with in an autoclave at 2 atmospheric pressure for 15 min. and neutralized with anion exchange resin Amerlite IRA-410. In this way, obtained high good quality of D-glucose. Oxidized D-glucose with nitric acid by the common method, we obtained viscous D-glucosaccharic acid.

Beside, by using nitric acid instead of hydrochloric acid, hydrolysis and oxidation were continuously done at the same time. The result was good and given good quality of D-glucosaccharic acid.

緒　　言

D-glucose を酸化すると，次の如く，D-gluconic acid を経て，D-glucosaccharic acid を生成する．



Y. HACHIHAMA[1] は緩和な条件で，シヨ糖を酸化すると，28 % の収率で，glucosaccharic acid を得ると報告している．

D-glucosaccharic acid は非常に有用な物質として，着目されているが，その方面の研究は余りなされてない．

H. FUGITA[2] はグリセロール中で，アンモニヤと，D-glucosaccharic acid を加熱反応させて，45 % の収率で，pyrrole が出来ることを報告している．また，メチレン誘導体の 2,4-mono-methylene 3,6-D-glucosaccharic lactone[8] や 2,4:3,5-dimethylene-D-glucosaccharic acid[4] についても報告があり，後者はエピメリ化して 2,4 : 3,5-dimethylene-L-idosaccharic acid に変る[5]．これらの酸について，ナイロン様のポリアミドにする試みがなされているが，余り成功していないようである．

筆者らは，D-glucosaccharic acid の OH 基を不溶解性基に置き代えることにより，プラスチックス等の素材としての可能性を見付けるために，本研究を開始したが，D-glucose および D-glucosacchanic acid の製造について，些か，知見を得たので，玆に発表する．

デン粉の常法による加水分解では，常圧，加圧両法があるが，前者は反応に長時間を要し，後者は反応液が著しく着色したりして，両法とも収量，品質ともに芳しくない．

筆者らは，次の諸経過を試みてみた．

すなわち，デン粉，塩酸，水の量をそれぞれ一定にし，圧力，時間を次のように変えて加圧分解を行つた．

i）圧　力　　5 気圧　　時　間　　1 時間
ii）圧　力　　3 気圧　　時　間　　1 時間
iii）圧　力　　3 気圧　　時　間　　1 5 分

i），ii），iii）を比較すると，iii）が比較的良好な結果を得た．i），ii），の加圧時間 2 時間では，条件が苛酷に過ぎ，殆んど D-glucose は得られない．

iv）圧　力　　2 気圧　　時　間　　2 0 分
　　塩酸量 を i)〜iii）の半量

iv）が一番良く，この方法では，殆んど，90 % 以上の収率で，D-glucose が得られるが，やはり，反応分解液は若干着色は免れがたく，脱色の必要がある．

製品の品質，収量は圧力，加圧時間および塩酸の量に著しく影響されるので，最も好ましい条件を規正する必要がある．

F. SMITH[6] らは，ショ糖と Amberlite IR-120 をアセトンと水の混合液に浮游させ，ゆるやかにかきまぜると，24 時間後に D-glucose の結晶が現れ始め，72 時間後には全部結晶し終ると報告しているが，筆者らは，この方法をデン粉に応用したが，旨く行かないので，在来の加圧法とイオン交換樹脂による加水分解法の併用で，好成績を得た．

この方法で得た分解液および D-glucose は全然着色してないので，脱色の必要もなく，品質も極めて優れている．ただ，この方法では，収率がやや落ちる傾向にあるが，加圧時の条件の緩和や実験の習熟度等により，もつとカバーできると思う．

実　験　と　結　果

1．イオン交換樹脂によるデン粉の加水分解

Amberlite IR-120，50 g を 5 % 食塩水 200 cc にゆるやかに，かきまぜながら加え，後沪過する．この沪液を予め 90° C に加熱しておく．この溶液に，デン粉 30 g を水 50 cc に懸濁して

糊状になつたものを加える．これを，オートクレーブで，2気圧で15分間分解する．かくして得た加圧分解液を図1のような装置で，Amberlite IRA-410 を充塡したガラス管中を通して中和する．この際，糖液は脱色をも兼ね行われる．液はいく分，アルカリ性を帯びるので，再び IR-120 で中和する．これを濃縮してシロップとなし，93％アルコールに溶解すると，数日後に D-glucose の結晶がでてくる．

収 量　Ca 20 g　　収 率　70％

m. p.（一回再結晶後）144～146° C

$[\alpha]_D^{23} = +51.6°$（水）

元素分析結果

試 料　3.712 mg

CO_2 5.53 mg　　H_2O 2.22 mg

C　40.20％　　H　6.57％

実験式　CH_2O

D-glucose $C_6H_{12}O_6$ のCおよびHのそれぞれの理論値，40.00％，6.72％とよく一致している．

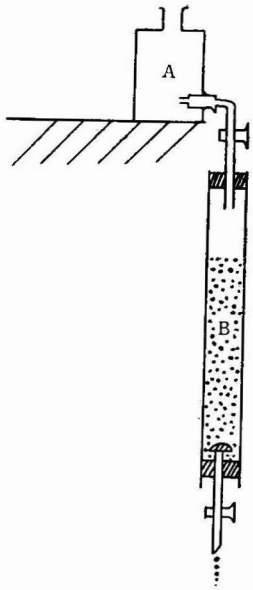


Fig. 1 Neutralization apparatus
A: Solution decomposed by Amberlite I.R.-120
B: Amberlite I.R.A.-410

2．D-glucose の酸化

Amberlite IR-120 の食塩水溶液で，デン粉を加圧分解して得た D-glucose 50 g を常法により硝酸で酸化して，酸化物を白色結晶のカリ塩として得た．これを冷水にて洗滌して，粗製品とした．

収 量（粗製）　Ca 35 g　　収 率　70％

この粗製品を活性炭で脱色後，三回再結晶して，水に難溶で，熱水にはかなりよく溶解する白色粉状の結晶とした．

収 量　Ca 15 g　　収 率　30％

かくして得たカリ塩を酸で分解して，アルコールで抽出して，淡黄色のシロップ状の製品を得た．

収 量　Ca 10 g　　収 率　20％

次に，得られたものが D-glucosaccharic acid であることを確認するために，元素分析値と IR スペクトルを求めてみた．

元素分析結果

試 料　4.288 mg

CO_2 5.450 mg　　H_2O 1.821 mg

C = 34.69％　　H = 4.71％

D-glucosaccharic acid $C_6H_{10}O_8$ のCおよびHのそれぞれの理論値 34.29％，4.44％とかなりよく一致している．

赤外吸収スペクトル

D-glucose の酸化生成物であるシロップ状の物質は，元素分析値より D-glucosaccharic

acid であると思われるが，これの I. R. スペクトルが文献に見当らないので，それを求めてみた．

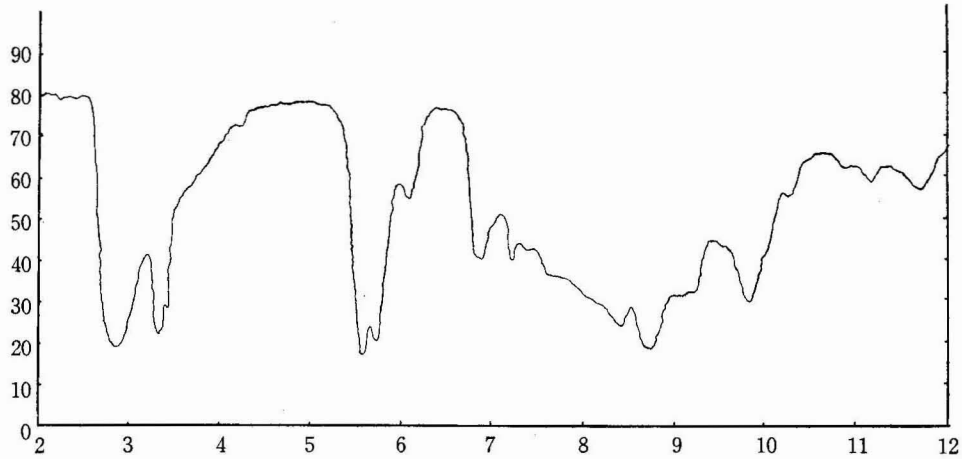
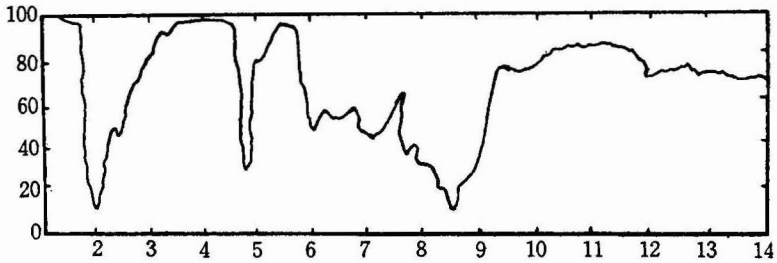


Fig. 2 I.R. Spectra of D-glucosaccharic acid
(Mulled in Nujol)

D-glucosaccharic acid の α 位のカルボキシル基が，アルデヒド基と置き変つた D-glucuronic acid の I. R. スペクトル[7]と，D-glucosaccharic acid のそれとは非常によく似ている．ただ，前者には 8 μ に強く吸収がでているが，5. 618 μ に吸収がでてない．

後者には 5. 618 μ に吸収が見られるが，D-glucosaccharic acid は一部 r-Lactone の形で存在していることを思われる．



(Film from Methanol)

Fig. 3 I.R. Spectra of D-glucuronic acid
(From Sadtler Card No. 1037-B)

3．デン粉の硝酸による加水分解および酸化

今までの酸化は

i） [デ ン 粉] $\xrightarrow{\text{塩酸}}$ 加水分解 ⟶ 分 離 (D-glucose)

ii） [分離された D-glucose] $\xrightarrow{\text{硝酸}}$ 酸化

と二段の化学操作を経過したが，これを次のように，加水分解試剤の塩酸の代りに，硝酸を使うことによつて，分離操作を省き，一段の連続操作のもとに，D-glucosaccharic acid を造つてみた．

$$\boxed{\text{デ　ン　粉}} \xrightarrow{\text{硝酸}} \underset{\left(\text{D-glucose を分離することなく}\right)}{\text{加水分解}} \xrightarrow{\text{硝酸}} \text{酸化}$$

筆者らの行つた方法は次の通りである．

デン粉に約3倍容の水を加え，これを80°C まで加熱して糊状となす．これに，デン粉の2倍容の硝酸 (d=1.38) を注加し，50°～60°C で常法により酸化を行い，白色結晶のカリ塩を得た．

この得られた結晶は，D-glucose を酸化して得た D-glucosaccharic acid の酸性カリ塩と全く同様な諸性質を示し，元素分析値および I.R. スペクトルが両者とも完全に一致したので D-glucosaccharic acid の酸性カリ塩であると断定した．

斯様にデン粉を硝酸で加水分解して，D-glucose の分離精製操作を省いても，常法に劣らず，好成績をあげ得ることが分る．

結局，この方法によれば加水分解によりできた D-glucose を分離することなしに，加水分解に使つた硝酸をそのまゝ酸化にまで使えるという利点がある．

以上の諸実験に使つたデン粉はすべて，ソ鉄の実より得られた，いわゆるソ鉄デン粉を使用した．

要　　約

i) Amberlite IR-120 の食塩水溶液を塩酸の代りに使用して，デン粉を2気圧で加圧加水分解し，Amberlite IRA-410 で中和して極めて優れている D-glucose を得た．

ii) D-glucose を常法により硝酸で酸化して，D-glucosaccharic acid を得て，このものの I.R. 吸収曲線を求めた．

iii) デン粉を塩酸の代りに，硝酸で加水分解して生じた D-glucose を分離精製することなく，そのまゝ酸化をも行わしめて，D-glucosaccharic acid の酸性カリ塩を得た．

最後に，本研究に非常な協力をしてくれた島袋義達君に深甚なる謝意を表します．

文　　献

1) Y. Hachihama and H. Fugita, J. Soc. Chem. Ind Japan, **38**, 744 (1935)

2) H. Fugita, T. Maschima and Y. Hachihama, Chem. Abstracts, **32**, 6902 (1938)

3) W. G. M. Jones and L. F. Wiggins, J. Chem. Soc., 364 (1944)

4) W. N. Haworth, W. G. M. Jones, M. Stacey and L. F. Wiggins, J. Chem. Soc., 61 (1944)

5) ibid.

6) F. Smith, J. Chem. Soc., 584 (1944)

7) 山口一孝著：植物成分分析法 p. 210.