

終わりに元素分析の一部は武庫川女学院大学薬学科の分析センターの方々によった。また実験に協力してもらった教室員馬場マス氏とあわせて深甚の謝意を表します。

京都薬科大学、京都大学付属結核研究所

[薬学雑誌]
YAKUGAKU ZASSHI
86 (9) 864 ~ 866 (1966)

UDC 541.138.3 : 547.456

松本昌次、宮崎道彦： D-リボノラクトンの定電位電解還元について

Masatsugu Matsumoto and Michihiko Miyazaki : Electrolytic Reduction of D-Ribonolactone with Controlled Cathode Potential.

(Research Co-ordination Division, Tanabe Seiyaku Co., Ltd.*1)

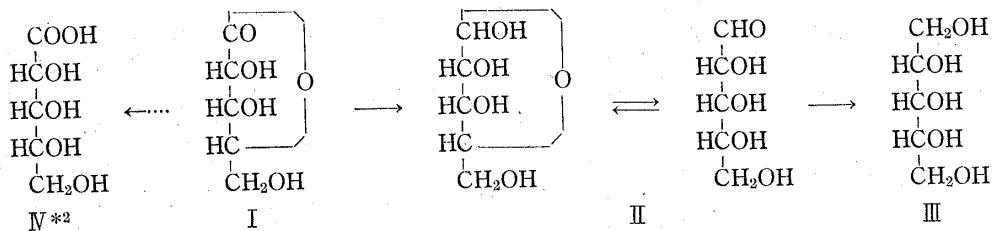
D-Ribonolactone and D-ribose indicate reduction wave in $1 \times 10^{-1} M$ tetramethylammonium chloride solution (A solution) or in $1 \times 10^{-1} M$ tetramethyl ammonium chloride- $3 \times 10^{-2} M$ boric acid solution (B solution, whose half-wave potentials are -2.4_5 , -1.9_8 , -1.8_6 , and -1.9_7 (vs. S.C.E.). Utilizing this nature, electrolytic reduction of D-ribonolactone with controlled cathode potential was carried out in A or B solution. The product obtained by the use of A solution was D-ribitol and that with B solution was mainly D-ribose. This result was interpreted from the point of half-wave potential. The reason for increased yield of D-ribose in the constant-current electrolysis of D-ribonolactone by the addition of boric acid was presumed from the foregoing point.

(Received October 21, 1965)

D-リボースの製法は D-リボノラクトンの還元によるのが一般的のようである。^{1,2)}

著者等は D-リボースを D-リボノラクトンの定電流電解還元によって製する方法の研究に従事した。その際 D-リボース以外にさらに還元を受けた D-リビトールも副生すること、硼酸を電解液に添加すれば D-リボースの収量が上昇する反面、D-リビトールの生成量が減少すること³⁾に興味を感じ、この事実の電気化学的な解明すなわちポーラログラフィー的検討に基づく定電位電解還元を試みた結果若干の知見を得たので報告する。

まず D-リボノラクトン (I) の直流ポーラログラムについて検討し、その半波電位 ($E_{1/2}$) が支持塩溶液の硼酸含有の有無によって異なること、D-リボノラクトンの還元時に D-リボース (II) 以外 D-リビトール (III) も生成することから II の $E_{1/2}$ も測定し、つぎに I の $E_{1/2}$ を陰極電位として硼酸含有または含まない支持塩溶液中で I の定



電位電解還元と還元生成物の検討を行ない、I, II の $E_{1/2}$ と生成種との関連、硼酸添加の意義を明らかにしようとした。なお糖ラクトンに関する定電位電解還元の例は見あたらない。

D-Ribonolactone および D-ribose のポーラログラフィー 支持塩として tetramethylammonium chloride

*1 Toda-machi, Kitaadachi-gun, Saitama-ken.

*2 ラクトンの開環したアルドン酸は還元を受けない、佐藤：東京工大学報、13, 133 (1948).

1) M. Steiger : Helv. Chim. Acta, 19, 189 (1936).

2) 佐藤：日化、71, 310 (1950).

3) 松本：本誌投稿予定。

溶液⁴⁾以外に、硼酸含有 tetramethylammonium chloride 溶液を用い、それぞれ I, II の $E_{1/2}$ を求めた。その結果を Table I に示す。

TABLE I. Half-wave Potentials and Limiting Current Constants of D-Ribonolactone (I) and D-Ribose (II)

Electrolyte soln.	D-Ribonolactone				D-Ribose			
	concentration (M)	$E_{1/2}$ (V _{vs} S.C.E.)	pH	i_d (μA)	concentration (M)	$E_{1/2}$ (V _{vs} S.C.E.)	pH	i_d (μA)
$1 \times 10^{-1} M$ $(CH_3)_4NCl$	1×10^{-3}	-2.4 ₅	5.7	2.3	5×10^{-3}	-1.9 ₈	5.8	3.6
$1 \times 10^{-1} M$ $(CH_3)_4NCl$	3×10^{-2}	-1.8 ₆	4.3	4.8	1×10^{-1}	-1.9 ₇	4.4	7.3
$3 \times 10^{-2} M$ H_3BO_3								

TABLE II. Controlled Potential Electrolysis of D-Ribonolactone with a Mercury Cathode and a Platinum anode

Catholyte soln.	Cathode potential (V _{vs} S.C.E.)	Initial C.D. (A/cm ²)	Final C.D. (A/cm ²)	Electrolysis time (hr.)	Current consumed (A·hr.)	pH	Products obtained	
							D-Ribose (g.)	D-Ribitol (g.)
$1 \times 10^{-1} M$ $(CH_3)_4NCl$ 60 ml. D-ribonolactone 2 g.	-2.4 ₅	1.24 ₀	0.53 ₇	7	1.70 ₀	4.6~5.4	0	0.92 ₀
$1 \times 10^{-1} M$ $(CH_3)_4NCl$ - $3 \times 10^{-2} M$ H_3BO_3 60 ml. D-ribonolactone 2 g.	-1.9 ₀	0.50 ₈	0.22 ₃	7	0.73 ₇	4.6~5.0	0.18 ₂	0.015

すなわち I, II の $E_{1/2}$ 関係が $1 \times 10^{-1} M$ $(CH_3)_4NCl$ (A 溶液と略記) と $1 \times 10^{-1} M$ $(CH_3)_4NCl$ - $3 \times 10^{-2} M$ H_3BO_3 (B 溶液と略記) とでは異なることを認めることができる。なお I は A, B 溶液いずれでも拡散支配の還元波を示し、その波高は A 溶液中では $0.5 \sim 5 \times 10^{-3} M$ の範囲で濃度に比例すること、またラクトンの開環に起因する経時的な波高の減少、pH 3~8 の範囲内^{*3} では $E_{1/2}$ の移行がほとんど認められず、pH 8 以上ではラクトンの開環にもとづく還元波の消失を認めた。

D-Ribonolactone の定電位電解還元 Table I より B 溶液中では A 溶液中より I の $E_{1/2}$ が正側に移行すること、また A 溶液中では $E_{1/2}$ の点から II が I より強い復極作用を示すと見なすことができる。したがって A 溶液中で I の $E_{1/2}$ を陰極電位として定電位電解還元を行なえば、ほとんど III しか得られないであろう、これに反して B 溶液中では I は II よりやや強い復極剤としての性質を示すと考えられるから II が主生成物であることが予測される。

そこで A 溶液中で -2.45 V (vs. S.C.E.), B 溶液中で -1.90 V (vs. S.C.E.) に陰極電位を設定し、水銀を陰極とし、所定の電解条件にしたがって I の定電位電解還元を行ない電解生成物を検索し、生成物に対する A, B 溶液間の差異を求めた。その電解結果を Table II に示す。また電解中生成 (II) および残存 (I) 量を定量した結果を Fig. 1 に示す。

*3 $1 \times 10^{-1} M$ $(CH_3)_4NCl$ + $1 M$ $(CH_3)_4NOH$ または $1 \times 10^{-1} M$ $(CH_3)_4NCl$ + $1 \times 10^{-1} M$ HCl 溶液中にて測定。

4) H. Matheson, H. S. Isbell: J. Research Natl. Bur. Standards, 28, 95 (1942).

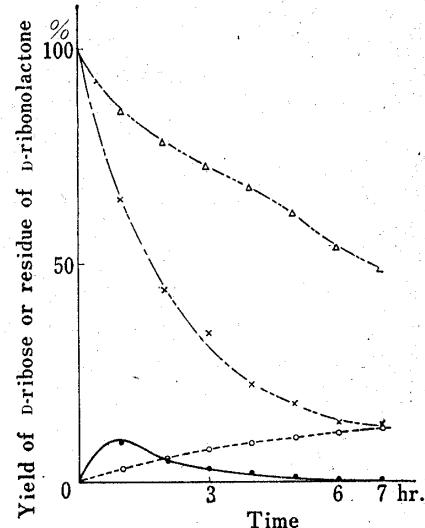


Fig. 1. The Rate of Reduction of D-Ribonolactone with Controlled Cathode Potential

- yield of D-ribose at a cathode potential -2.45 V (vs. S.C.E.)
- yield of D-ribose at -1.90 V
- × residue of D-ribonolactone at -2.45 V
- △ residue of D-ribonolactone at -1.90 V

すなわち A 溶液中では電解の初期において II の生成を認めることができるが、I と II の還元が同時に進行すると考えられるゆえ、電解の続行によってけっきょく IIIのみしか得られない。これに反して B 溶液中では大部分 I の還元で止まっている。これは前述の $E_{1/2}$ からの予測の正しさを裏付けたものである。したがって定電流電解還元の際硼酸の存在によって II の収率が上昇することは、硼酸の緩衝作用とか、II と硼酸が complex salt を形成することによると考えられてもいるが⁵⁾ 上述の定電位電解の結果、 $E_{1/2}$ の点から解釈することができると考えられる。

実験の部

ポーラログラフィー装置および試料、試薬 柳本製 ポーラログラフィー装置 (PA-102 型) を用い、対極は水銀池、外部基準電極は飽和甘汞電極を使用、毛細管特性は $m=0.882 \text{ mg./sec.}$, $t=4.21 \text{ sec./drop}$ ($h=68 \text{ cm.}$ Ov 25°), pH 測定は東亜電波製 HM-5A を使用。

D-ribonolactone m.p. 75~80°⁴⁾ C₅H₈O₅ Anal. Calcd.: C, 40.54; H, 5.41 Found: C, 40.75; H, 5.43. tetramethylammonium chloride は東京化成特級品を 25% メタノールアセトンより 3 回再結晶

D-ribose 和光純薬製品をそのまま使用。

H₃BO₃ 市販特級品を水より 4 回再結晶。

D-Ribonolactone, D-ribose のポーラログラム $1 \times 10^{-1}M$ tetramethylammonium chloride (A 溶液)— $1 \times 10^{-3}M$ D-ribonolactone あるいは $1 \times 10^{-1}M$ tetramethylammonium chloride— $3 \times 10^{-2}M$ H₃BO₃ (B 溶液)— $3 \times 10^{-2}M$ D-ribonolactone の溶液にピロガロール液で洗浄精製した N₂ ガスを通して溶存酸素を除去したのも 25±0.1° でポーラログラムを記録、D-ribose も $5 \times 10^{-3}M$ あるいは $1 \times 10^{-1}M$ 濃度でそれぞれ A, B 溶液中で同様に測定。

電解装置 直流電源は柳本製定電位電解装置 (VE-3 型)、参照電極は飽和甘汞電極、 $1 \times 10^{-1}M$ tetramethylammonium chloride-寒天の液絡管を用い電解槽陰極と照合、N₂ 気流中で電解、通電量は銅クロメーターによって測定。

定電位電解 下記の電解条件で電解を行なった。

陰極液: A 溶液または B 溶液 60 ml. に D-ribonolactone 2 g. を溶解；陽極液: 10% H₂SO₄ 10 ml., 陰極: Hg 20 ml. 35.4 cm²; 陽極: pt 線; 陰極電位: -2.45 V (vs. S.C.E.), または -1.90 V (vs. S.C.E.); 温度: 30° 以下。なお電解中生成 D-ribose および残存 D-ribonolactone を 1 hr. ごとに定量。⁵⁾

電解液の処理 a) 陰極液が A 溶液の場合: 沔過後液量を H₂O 400 ml. にし Amberlite IR-120, IRA-410 のカラムを通したのち減圧濃縮すればシラップ状の残渣が得られる。放置冷却すれば固化、EtOH より再結晶して白色針状晶を得る。m.p. 99~101° C₅H₁₂O₅ Anal. Calcd.: C, 39.47; H, 7.89. Found: C, 39.14; H, 7.73. 標品と混融して m.p. 降下なし。D-ribitol と同定。

b) 陰極液が B 溶液の場合: 沔過後液を減圧濃縮してシラップ状にし, phenylhydrazine 0.4 g., AcOH 1.1 g., H₂O 6 ml. を加え沸騰水浴中で 1 hr. 加熱し、析出する osazone の結晶を涙取、30% EtOH より再結晶、得量 0.356 g. m.p. 163~164°. D-ribose より得た osazone と混融し m.p. 降下認めず、母液は減圧濃縮し、10% NaHCO₃ で中和後エーテル抽出、水層は活性炭脱色したのち Amberlite IR-120, IRA-410 のカラムを通し、溶液を減圧濃縮、シラップ状残渣 15 mg. を得。その IR スペクトルは D-ribitol の標品のそれと一致した。

本研究に際し御鞭撻を賜わった東京大学名誉教授 菅沢重彦先生、東京工業大学教授 水口 純先生、生産技術本部長 藤沢正男博士、D-リボノラクトンを御提供下さった和田 博、元素分析担当の久道富美子、赤外吸収担当の村田良治の諸氏に深謝いたします。

田辺製薬株式会社研究総務室

*⁴ 融点はすべて未補正。

*⁵ D-ribose は Fehling-Lehmann-Schoorl 法にて、D-ribonolactone はヒドロキシルアミンを用いてヒドロキサム酸にかえたのち Fe³⁺-キレートの呈色を 510 m μ にての比色定量法にて定量 [松本: 分析化学, 15, 294 (1966)].

5) 佐藤: 東京工大学報, 13, 133 (1948); J. X. Khym, L. P. Zill: J. Am. Chem. Soc. 74, 2090 (1952).