

Title	2, 6-Dimethyl-D-galactoseの合成
Sub Title	Synthesis of 2, 6-dimethyl-D-galactose.
Author	友田, 正司(Tomoda, Masashi) 山本, 紀子(Yamamoto, Noriko)
Publisher	共立薬科大学
Publication year	1965
Jtitle	共立薬科大学研究年報 (The annual report of the Kyoritsu College of Pharmacy). No.10 (1965.) ,p.16- 17
JaLC DOI	
Abstract	
Notes	
Genre	Technical Report
URL	https://koara.lib.keio.ac.jp/xoonips/modules/xoonips/detail.php?koara_id=AN00062898-00000010-0016

慶應義塾大学学術情報リポジトリ(KOARA)に掲載されているコンテンツの著作権は、それぞれの著作者、学会または出版社/発行者に帰属し、その権利は著作権法によって保護されています。引用にあたっては、著作権法を遵守してご利用ください。

The copyrights of content available on the Keio Associated Repository of Academic resources (KOARA) belong to the respective authors, academic societies, or publishers/issuers, and these rights are protected by the Japanese Copyright Act. When quoting the content, please follow the Japanese copyright act.

2,6-Dimethyl-D-galactose の合成

友田正司, 山本紀子

Synthesis of 2,6-Dimethyl-D-galactose.

Masashi TOMODA and Noriko YAMAMOTO

2,6-Dimethyl D-galactose has been synthesized by a simple methylation of 3,4-isopropylidene methyl D-galactoside followed by acid hydrolysis and purification using paper chromatography.

2,6-Dimethyl-D-galactose は天然物の *Gigartina stellata* の多糖類,¹⁾ サクラのゴム質,²⁾ *Sterculia setigera* のゴム質,³⁾ *Strychnos nux-vomica* の種子 (ホミカ) の多糖類⁴⁾ などのメチル化後加水分解によつて単離されているほかに, すでに methyl D-galactopyranoside の 3,4-isopropylidene 誘導体のメチル化後加水分解という手段で合成されている。⁵⁻⁷⁾

Oldham & Bell⁶⁾ は β -methyl D-galactoside をピリジン中 trityl chloride と反応させてトリチル化してから無水酢酸と酢酸ナトリウムでアセチル化して 6-trityl-triacetyl- β -methylgalactoside を合成し, 低温でクロロホルム中発煙硝酸処理後ナトリウムメチラートで鹼化して β -Methylgalactoside-6-nitrate を得, さらに塩化水素含有アセトンを用いて 3,4-isopropylidene- β -methylgalactoside-6-nitrate を合成し, これを Purdie 法でメチル化後, アルカリ性硫化ナトリウム液との加熱により nitrate を除いて 3,4-isopropylidene-2-methyl- β -methylgalactoside を得て, 塩酸で加水分解して 2-methyl- β -D-galactose とする一方, さらにメチル化後塩酸で加水分解して 2,6-dimethyl-D-galactose を合成している。

また, Bell & Williamson⁷⁾ は diisopropylidene-D-galactose をピリジン中 *p*-toluenesulphonylchloride と反応させて 6-*p*-toluenesulphonyl-diisopropylidene-D-galactose を合成し, これを塩化水素含有メタノールと加熱して 6-*p*-toluenesulphonyl- α -methylgalactoside としてからアセトンと縮合させ, さらに Purdie 法で4回メチル化して 6-*p*-toluenesulphonyl-2-methyl-3,4-isopropylidene- α -methylgalactoside を得, アルコール性水酸化カリウム液と加熱して tosyl 基を除いてから Purdie 法によるメチル化で 2,6-dimethyl-3,4-isopropylidene- α -methylgalactoside を作り, 塩酸で加水分解して 2,6-dimethyl- β -D-galactose を合成している。これらの合成経路は長く収量も低いので本報ではより簡単な 2,6-dimethyl-D-galactose の合成法について報告する。

まず α -methylgalactoside のイソプロピリデン化について検討し, 無水硫酸銅と濃硫酸の存在でアセトンと室温で攪拌して好結果を得た。成績体は直ちにジメチルスルホキシドに溶かし

1) E. T. Dewar, E. G. V. Percival: J. Chem. Soc., 1622 (1947).

2) J. K. N. Jones: *Ibid.*, 3141 (1949).3) L. Hough, J. K. N. Jones: *Ibid.*, 1199 (1950).4) P. Andrews, L. Hough, J. K. N. Jones: *Ibid.*, 806 (1954).5) D. J. Bell: *Adv. Carbohy. Chem.*, **6**, 17 (1951).6) J. W. H. Oldham, D. J. Bell: J. Am. Chem. Soc., **60**, 323 (1938).

7) D. J. Bell, S. Williamson: J. Chem. Soc., 1196 (1938).

水素化ナトリウムとヨウ化メチルを用いたメチル化⁹⁾を行ない、ついで硫酸で加水分解後、沝紙クロマトグラフィーを行なつて3種のメチル化単糖類を分離し、その80%を2,6-dimethyl-D-galactoseが占め、15%の2,3,4,6-tetramethyl-D-galactoseと5%の6-methyl-D-galactoseが副成したことを知つた。沝紙から抽出した2,6-dimethyl-D-galactoseはシロップ状に得られるが、酢酸エチルを用いて再結晶すると白色針状結晶となり、融点、比旋光度、および分析値は文献に一致する。2,3,4,6-tetramethyl-D-galactoseの生成はイソプロピリデン化の不完全によると考えられ、6-methyl-D-galactoseの生成はイソプロピリデン化中に一部グリコシド結合が切れて1,2-3,4-diisopropylidene-D-galactoseが生成したためと考えられる。本合成過程は従来法に比較して最も簡単である。

実 験 の 部

イソプロピリデン化 α -Methyl D-galactoside (m.p. 96~98°) 1.92 g をアセトン 40 ml に加え、無水 CuSO_4 4 g および conc. H_2SO_4 0.2 ml をこれに加えて室温で 24 時間攪拌、不溶物を沝別した液を攪拌しながら無水 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ を加えて中和し、沝液を減圧濃縮して溶媒を除去、シロップ状残留物 1.19 g を得。

メチル化 イソプロピリデン化の成績体 1.19 g をジメチルスルホキシド 24 ml に溶かし、水素化ナトリウム 1.2 g (in oil, リグロインで数回処理) をジメチルスルホキシド 12 ml に加えた液を、攪拌下に少量ずつ混和して 30 分間攪拌を続け、ヨウ化メチル 24 ml を注意深く滴加してさらに一夜攪拌した。反応液に水 20 ml を加えてふりまぜ、水層をクロロホルム 10 ml で 3 回抽出し、抽出液を前のヨウ化メチル層に合して無水 Na_2SO_4 で脱水後、減圧で溶媒を留去してシロップ状の残留物 1.04 g を得。

加水分解 メチル化体 1.04 g を N H_2SO_4 10 ml に溶かし、沸騰水浴中で 3 時間加熱したのち BaCO_3 で中和、沝液を減圧濃縮して残留物 0.79 g を得。

沝紙クロマトグラフィーによる精製 加水分解物に約 10 倍のアセトンを加え、不溶物を除いた沝液を減圧濃縮して試料液とした。東洋沝紙 No. 50 (40×40 cm) の一端より 5 cm に線状に試料液をつけて風乾後、 n -BuOH : $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$: H_2O (4 : 1 : 5, 上層) を溶媒として上昇法により 30 cm 展開。ベンジジン-酢酸試薬⁸⁾ で 3 個のスポットを検出し、相当する各部分を切りとつてメタノールで抽出、溶媒を留去してシロップ状物質を得た。各部分の収量と R_G 値を Table I に示す。

Table I. R_G Values and yields of methylated sugars

	yield (mg)	R_G
frac. 1	61	0.91
frac. 2	340	0.63
frac. 3	22	0.41

Frac. 1 は 2,3,4,6-tetramethyl-D-galactose に、frac. 2 は 2,6-dimethyl-D-galactose に、frac. 3 は 6-methyl-D-galactose に、それぞれ R_G 値が一致する。

2,6-Dimethyl-D-galactose Table I frac. 2 のシロップ状物質を酢酸エチルを用いて再結晶し、白色針状結晶を得。m.p. 129°, $[\alpha]_D^{25} = +48^\circ$ (initial) $\rightarrow +86^\circ$ (at equilibrium) ($c=3.8$, H_2O), Anal. Calcd. for $\text{C}_8\text{H}_{16}\text{O}_6$: OCH_3 , 29.8%, Found : OCH_3 , 29.5%.

8) S. Hakomori : J. Biochem., 55, 205 (1964).

9) J. S. D. Bacon, J. Edelman : Biochem. J., 48, 114 (1951).