

ケツルアズキ種子の炭水化物に関する研究

II. アラビノガラクトランの化学構造

楠瀬博三・沢村正義

(農学部 農産製造学研究室)

Studies on the Carbohydrates in the Seed Cotyledon of Black Matpe

II. Chemical Structure of the Arabinogalactan

Hirozo KUSUNOSE and Masayoshi SAWAMURA

Laboratory of Chemical Technology of Agricultural Products, Faculty of Agriculture

Abstract: The composition of the water soluble nonstarchy polysaccharide of black matpe seed cotyledon has been examined by partial acid hydrolysis, periodate oxidation, smith degradation and methylation analysis. Three neutral oligosaccharides (di, tri, penta) were separated from partial acid hydrolysis of the polysaccharides. Disaccharide consumed 2.12 moles of periodate and liberated 0.92 mole of formic acid per one equivalent of galactose residue. Trisaccharide consumed 1.39 moles of periodate and liberated 0.70 mole of formic acid per one equivalent of galactose residue. Pentasaccharide consumed 0.79 mole of periodate and liberated 0.38 mole of formic acid per one equivalent of galactose residue. When the reduced, oxidized oligosaccharides were hydrolyzed with 0.5 N sulfuric acid at 100°C, glycerol and erythritol were produced, otherwise D-galactose was produced from tri- and penta-saccharide, respectively. These oligosaccharides gave only D-galactose on acid hydrolysis. Periodate consumption of the polysaccharide was 0.72 mole for one equivalent of galactose residue. The periodate oxidized and the reduced polysaccharide afforded, on acid hydrolysis, D-galactose and glycerol in the molar ratio of 1.00 : 2.32. The polysaccharide gave by methylation a product with the following properties; white powder, $[\alpha]_D^{25} -52.8^\circ$ (4% methanolic hydrogen chloride), methoxyl contents 29.3%. After complete acid hydrolysis the mixture of methyl derivatives on paper chromatograms (n-butanol: ethanol : water, 5 : 1 : 4 v/v) agreed with R_f value of the following reference substances; (1) 2-methyl-L-arabinose (R_f 0.38), (2) 2,3-di-O-methyl-L-arabinose (R_f 0.64), (3) 2,4-di-O-methyl-D-galactose (R_f 0.41) and 2,4,6-tri-O-methyl-D-galactose (R_f 0.67), (R_f 1.00 for tetra-O-methyl-D-glucose). Their approximate molecular proportion was determined to be 0.21 : 1.16 : 1.00 : 5.00, respectively.

緒 言

先に著者らは、ケツルアズキ (*Phaseolus radiatus* Linn.) 種子の子葉部に含まれる遊離糖としてD-グルコース、D-ガラクトース、D-キシロース、L-アラビノースおよび少量のL-ラムノースとシュウクロースの存在を認め、また、非デンプン質熱水可溶性多糖類として、一種のアラビノガラクトランを得、その化学的性質に関する若干の知見を報告¹⁾した。本報では、このアラビノガラクトランの化学的性質をさらに検討する目的で部分加水分解、過ヨウ素酸酸化、スミス分解およびメチル化分析等を行ない、本多糖類の化学構造の推定を行なった。

実 験 の 部

1) 試料の調製

前報¹⁾と同様にしてケツルアズキ種子の子葉部から熱水可溶性非デンプン質多糖類を調製した。これを再沈殿法により精製後、超遠心分析法およびゲル濾過法で均一であることを確認し本実験の試料に供した(収量:子葉部 20 g から 1.3 g の多糖類を得た)。本多糖類は D-ガラクトースおよび L-アラビノースのみから構成されており、以後アラビノガラクトタンと呼称する。

2) 部分加水分解によるオリゴ糖の調製

アラビノガラクトタン (1 g) を 0.1 N 三弗化酢酸 100 ml と共に沸騰下で 2 時間加水分解を行ない、分解液は放冷後 40°C 以下で減圧下に濃縮希釈を反復し可及的に酸を除去した。最後に得られた微酸性の濃縮液を水で 50 ml に希釈しイオン交換樹脂 Amberlite IR-120 (H⁺) および Amberlite IR-45 (OH⁻) で脱塩した後再び濃縮して約 10 ml とした。この濃縮液に約 30 ml のエタノールを添加し、生成する沈殿物を遠心分離により除き、上澄液は再び減圧下に約 40°C で濃縮を行ないカラムクロマトグラフィーで分画した。カラム (3.0×75 cm) は活性炭 (Darko G-60) とセライト 535 の当重量混合物を充填し、水および段階的に濃度の異なる希アルコールで展開溶出し 10 ml 宛を分画した。各画分から 1 ml についてフェノール硫酸法²⁾で糖濃度を測定して得られた溶出曲線より、単一部分を集めて減圧下に濃縮乾固し、F-1, F-2, F-3 および F-4 を得た。それぞれの収量は Table 1 の通りであり、部分加水分解生成物の約 56% は遊離の単糖類 (F-1) であり、F-2, F-3 および F-4 は酢酸エチル:ピリジン:水 (10:4:3) および酢酸エチル:酢酸:ギ酸:水 (18:3:1:4) を展開剤とする ペーパークロマトグラフィー (P C 法) で、それぞれ単一であることを確認した。なお、F-1 は遊離糖の混合物で L-アラビノースと D-ガラクトースよりなっている。

Table 1. Fractionation on the Carbon Column of the Partial Acid^{a)} Hydrolysate of the Arabinogalactan

	Elute volume (ml)	R _{Ara} ^{b)}	Yield (mg)	Component	Fraction
Water	800		232	(L-Arabinose D-Galactose	F-1
5% EtOH	850	0.44	58	Oligosaccharide	F-2
15% EtOH	900	0.36	42	"	F-3
25% EtOH	1500	0.17	81	"	F-4
35% EtOH	1300	—	0	—	

a) Partial acid hydrolysis was carried out with 0.1 N CF₃COOH for 2 hours at boiling state.

b) Developing solvents: (Ethyl acetate: Pyridine: Water=10:4:3 V/V.)

3) 各オリゴ糖の化学的性質

3-i) 構成糖の検索 各オリゴ糖は一定量を 1 N 三弗化酢酸 (10 ml) と共に封管中、100°C で 4 時間の加水分解を行なった。分解液は開封後減圧下に約 40°C で濃縮希釈を反復し、最後に得られたシロップについて P C 法で組成を検した結果、いずれのオリゴ糖も D-ガラクトースのみより構成されることが認められた。

3-ii) 重合度³⁾ および比旋光度の測定 各オリゴ糖の一定量を 10 ml の蒸留水に溶解し還元性末端基定量法にしたがってヨウ素消費量を求め重合度を算出した。その結果および比旋光度を

Table 2 に示した。Table 2 より F-2 は 2 糖類, F-3 は 3 糖類, F-4 は 5 糖類に相当すると推測した。

Table 2. Degree of Polymerisation and Specific Rotation of the Oligosaccharides

	Sample (mg)	Consumed iodine (mg)	-CHO (mg)	M. W ^{a)}	D. P ^{b)}	$[\alpha]_D$ in water
F-2	21.3	15.8	1.80	343.9	2.12	+57°
F-3	18.0	9.1	1.04	502.2	3.10	+52°
F-4	30.1	9.1	1.03	848.8	5.24	+38°

a) Molecular Weight.

b) Degree of polymerisation = $\frac{M.W.}{162}$.

3-iii) 過ヨウ素酸消費量⁴⁾ およびスミス分解

各オリゴ糖の一定量を 25 ml 以下の水に溶解し、この溶液に、0.041Mの過ヨウ素酸ナトリウム溶液 50 ml を正確に採取して加え、50 ml に定容して試料溶液とし、一方過ヨウ素酸溶液の残部は水で 50 ml に定容して空実験溶液とした。各溶液から一定時間おきに 1 ml を採取して過ヨウ素酸消費量を求め Table 3 に示す結果を得た。Table 3 から明らかのように各オリゴ糖は酸化開始

Table 3. Periodate Oxidation of the Oligosaccharides

Course of time (hour)		1	2	3	8	10	21	23	27	Liberated formic acid/162g
Mole of periodate consumptions per hexose unit	F-2 (12mg)	0.13	0.38	0.50	1.78	1.83	2.10	2.09	2.12	0.92
	F-3 (8 mg)	0.17	0.41	0.48	0.91	1.23	1.28	1.41	1.39	0.70
	F-4 (21mg)	0.14	0.32	0.40	0.48	0.71	0.78	0.81	0.79	0.38

後約27時間ではほぼ一定の消費量を示し、酸化完了が認められた。各反応液はエチレングリコールで過剰の過ヨウ素酸ナトリウムを分解し、生成したヨウ素酸を酢酸鉛で沈殿除去した後、イオン交換樹脂 Amberlite IR-120 (H⁺) で脱塩し、さらに炭酸バリウムで中和した。沈殿は遠心分離して除き、得られた上澄液に水素化ホウ素ナトリウム (1 g) を加え一夜放置した後、氷酢酸で微酸性となし過剰の還元剤を分解した。イオン交換樹脂 Amberlite IR-120 (H⁺) で脱カチオンされた溶液を減圧下に約 40°C で濃縮して少量となしメタノールと共に再び濃縮する操作を数回繰り返す。最後に得られた少量の各濃縮液より、その約 $\frac{1}{3}$ 量を使用してクロマトローブ酸法⁵⁾による定性の結果、ホルムアルデヒドの存在が認められた。各濃縮液の残部はそれぞれ0.5N 硫酸 (5 ml) と共に封管し 100°C で 4 時間加水分解を行い常法のように処理して濾液を減圧下に濃縮し P C 法の試料とした。その結果 F-2 からはグリセリンおよびエリスリットがほぼ当モル、F-3 からはグリセリン、エリスリットおよび D-ガラクトースがほぼ当モル、F-4 からはグリセリン、エリスリットおよび D-ガラクトースがほぼ 1 : 1 : 3 のモル比で検出された。これらの結果は Table 4 に示す通りである。以上の実験結果より、これら 3 種類のオリゴ糖は互いに重合度の異なる同族列とみなされ、D-ガラクトースの結合は (1→3) であると推測される。

Table 4. *Smith Degradation Products*^{*)} of the Oligosaccharides

	D-Galactose (mole)	Erythritol (mole)	Glycerol (mole)	Formaldehyde
F-2	0	0.93	1.01	+
F-3	0.92	0.88	0.92	+
F-4	2.81	0.91	0.98	+

*) Relative molar ratio.

4) アラビノガラクトンの過ヨウ素酸酸化および酸化生成多糖類の還元物の調製

i) 過ヨウ素酸酸化 試料 (0.3285 g) を 50 ml 以下の水に溶解し、この溶液に、0.078 M 過ヨウ素酸ナトリウム溶液 100 ml から 50 ml を正確に採取して加え、水で 900 ml に定容して試料溶液とし、一方、0.078 M 過ヨウ素酸ナトリウム溶液の残部は水で 100 ml に定容して空実験溶液とした。反応開始直後から一定時間おきに 1 ml を採取して過ヨウ素酸の消費量を測定し、Table 5 に示す結果を得た。Table 5 から本多糖類は約34時間後にほぼ一定の消費量となり、D-ガラクト

Table 5. *Changes in Specific Rotation and Periodate Consumption of the Arabinogalactan under Periodate Oxidation*

Time (hour)	0	1	3	5	8	15	20	24	28	32	34	37
Periodate consumption ^{*)}	0.01	0.13	0.24	0.29	0.35	0.52	0.58	0.61	0.64	0.71	0.72	0.71
$[\alpha]_D^{25}$	-60.3	-58.7	-45.2	-41.8	-39.5	-33.3	-28.0	-13.1	-8.8	-4.2	+18.2	+18.0

*) Mole per anhydrohexose unit.

ース残基当り 0.72 M の過ヨウ素酸を消費することが明らかである。この値は酸化に抵抗性を有する糖残基の存在を暗示している。

ii) ギ酸の定量 酸化反応混液 10 ml を採取し酸を含まないエチレングリコール (試薬特級：和光純薬) 0.1 ml で過剰の過ヨウ素酸を分解し、ヨウ素法によって滴定した結果、ギ酸の生成は認められなかった。

iii) 酸化生成物の還元 ギ酸の定量に使用した 残液はセルロース透析膜で流水中3日間の透析を行ない、透析内液は水酸化ホウ素ナトリウムと共に時々攪拌して室温で16時間放置した。反応液を 1 N 塩酸で pH 3 に調節して過剰の還元剤を分解し、再び流水中で3日間の透析を行なった。透析内液はイオン交換樹脂 Amberlite IR-120 (H⁺) と Amberlite IR-45 (OH⁻) で処理した後減圧下に約 40°C で濃縮して少量となし多量のアセトンを加えて白色沈殿 (0.043 g) を得た。この白色沈殿は 4%硫酸 20 ml と共に沸騰下に4時間の加水分解を行ない常法によって処理してシロップを得た。このシロップからは酢酸エチル：ピリジン：水 (40：10：5) を展開剤とする PC 法でD-ガラクトース、グリセリンおよび痕跡量のエリスリットが認められたがL-アラビノースは認めえなかった。これらの結果から全アラビノース残基は過ヨウ素酸酸化を受ける結合様式にあると推測される。また、D-ガラクトース残基はすべてが過ヨウ素酸酸化に抵抗性を有する結合で存在するか、あるいは一部分は酸化を受けるものかは明確でない。

iv) 過ヨウ素酸酸化と比旋光度の変遷 ケツルアズキ種子から得られたアラビノガラクトンは水溶液において比旋光度 -46.3° を示した。また、0.039 M 過ヨウ素酸ナトリウム溶液では比旋

光度 -60.3° を示したが酸化の進行と共に漸次正の方向に変化した。その結果は Table 5 に示す通りである。有機化合物の旋光度が不斉炭素原子に由来し、その量に比例することから推測すれば、多糖類の酸化による環状構造の開裂に伴って不斉炭素数が減少するため比旋光度は次第に減少することになる。Table 5 に示されたように酸化完了時の比旋光度が $+18.2^\circ$ を示したことはグリコシド結合の右旋性への寄与が大きいものと推測される。

v) 還元生成物の加水分解産物として認められたD-ガラクトース、グリセリンおよびエリスリットの相対量の測定⁹⁾ 過ヨウ素酸酸化とそれに続く水素化ホウ素ナトリウムによる還元によって得られた還元多糖類の加水分解液を東洋濾紙 No. 50 (40×40 cm) に帯状につけ、n-ブタノール：エタノール：水 (4 : 1 : 5) を展開剤として下降法、室温で48時間の展開を行ない、アンモニア性硝酸銀を呈色剤として、D-ガラクトース、グリセリンおよび痕跡量のエリスリットのスポットが検出された。各スポットに相当する部分から一定量の水でそれぞれの物質を抽出し、グリセリンおよびエリスリットに相当する部分はクロマトロブ酸法、D-ガラクトースに相当する部分はフェノール硫酸法で定量し、それぞれの相対量を算出した。その結果はD-ガラクトース 1.00 モルに対しグリセリン 2.32モルの比を得た。なお、エリスリットに相当する部分は空実験値との差が殆んど認められなかった。

5) アラビノガラクトランのメチル化分析^{7,8)}

新たに調製し均一と認められたアラビノガラクトランを五酸化リン上、減圧下に 60°C で乾燥させ、その 1 g を新しく蒸留精製した DMSO 30 ml に、 N_2 ガス気流下に約 40°C に加温しつつ溶かし、箱森法にしたがってメチル化を行なった。反応完結後、反応液を 100 ml の水で希釈しセルロース透析膜で流水中 1 昼夜の透析を行なった。透析内液はクロロホルムによる抽出を繰り返し、各抽出液は合せて無水硫酸ナトリウムにより脱水後、減圧下に濃縮して約 10 ml となし多量の石油エーテル中に注加して部分メチル化多糖類の淡黄色沈殿を得た。このメチル化多糖類は赤外吸収スペクトルにおいて水酸基に由来する吸収が認められたので再び箱森法およびヨウ化メチルと酸化銀によるメチル化⁹⁾ を繰り返し、水酸基に由来する赤外吸収を殆んど認めない完全メチル化多糖類を得た。この物質は 29.3% のメトキシ基を含み、比旋光度 -64.4° (クロロホルム中) を示した。

6) 完全メチル化アラビノガラクトランのメタノール分解

完全メチル化アラビノガラクトラン (0.72 g) を 4%メタノール性塩酸 (20 ml) と共に封管し、沸騰水浴中で加熱しながら旋光度の変化を経時的に測定した。Table 6 に示すように、約25時間後に

Table 6. Changes of Specific Rotation of the Methylated Arabinogalactan under Methanolysis

Time (hour)	0	3	7	10	15	20	25	30	40
$[\alpha]_D^{25}$ C, 1.6 in 4% $\text{CH}_3\text{OH-HCl}$	-42.8	-33.3	-21.2	-15.3	-5.0	+7.3	+8.0	+7.8	+7.8

ほぼ一定の旋光度 ($[\alpha]_D^{25}+8^\circ$) に達しメタノール分解の完結が示された。Table 6 からメチル化アラビノガラクトランはメタノール分解の進行と共に $[\alpha]_D^{25}-42.8^\circ$ から順次正の方向へ変旋光することが明らかである。次にこの分解液を1/2容の水で希釈し炭酸銀で中和後、濾過し、濾液は硫化水素によって銀イオンを除き減圧下に約 10 ml に濃縮した。この濃縮液は 2 N 硫酸 10 ml と共に沸騰下に加水分解を行ない常法のように処理してメチル化糖混合物のシロップを得た。このシロップは n-ブタノール：エタノール：水 (5 : 1 : 4) を展開剤とする PC法によって 4 個のスポット

に分離し、各スポットの2, 3, 4, 6-テトラ-O-メチル-D-グルコースに対する移動距離率 R_f は0.68, 0.64, 0.41および0.38であった。これらの R_f を文献値¹⁰⁾ と比較することにより、 R_f 0.68の物質は2, 4, 6-トリ-O-メチル-D-ガラクトースに、 R_f 0.64の物質は2, 3, 4-トリ-O-メチル-D-ガラクトースか2, 3-ジ-O-メチル-L-アラビノースのどちらかに、 R_f 0.41の物質は2, 4-ジ-O-メチル-D-ガラクトースか4, 6-ジ-O-メチル-D-ガラクトースのどちらかに、 R_f 0.38の物質は2-O-メチル-L-アラビノースに、それぞれ相当すると推測した。なお、P C法の展開剤として水飽和メチルエチルケトンおよびn-ブタノール：エタノール：水：アンモニア水（40：10：49：1）をそれぞれ使用したが、いずれの展開剤でもスポットの数は4個であった。

7) メチル化糖混合物の分画および定量

2項で使用したものと同径のガラス管に新しく整粒した活性炭 (Darco G 60) とセライト535の等重量混合物を30 cm 高に充填してカラムを作製した。カラムは20%エタノールで予備洗浄した後使用した。メチル化糖混合物 (0.328 g) を少量のエタノールに溶解させカラムの上端に注加、吸着させ、エタノール濃度を段階的に高めながら溶出し、7 ml 宛に分画した。各溶出画分から1 ml を採取してフェノール硫酸法でメチル化糖の溶出位置を検索し、Figure に示すような4個のピ

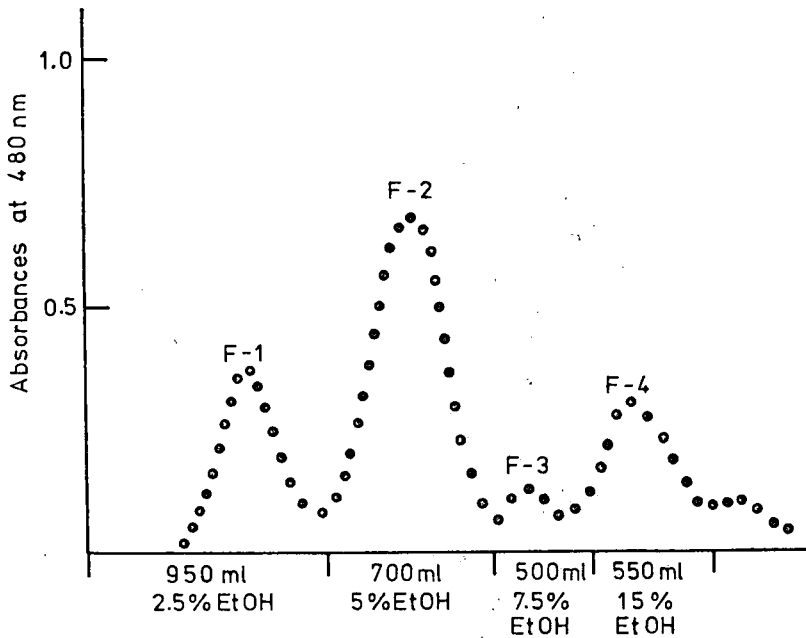


Figure. Elution pattern of the hydrolysis products of the methylated arabinogalactan. Fraction; 7 ml; Elution rate: 100 ml/h

F-1: 2, 3-Di-O-methyl-L-arabinose.

F-2: 2, 4, 6-Tri-O-methyl-D-galactose.

F-3: 2-O-Methyl-L-arabinose.

F-4: 2, 4-Di-O-methyl-D-galactose.

ークからなる溶出曲線を得た [収量: F-1 (R_f 0.64), 113 mg; F-2 (R_f 0.68), 82 mg; F-3 (R_f 0.38), 23 mg; F-4 (R_f 0.41), 95 mg]。各メチル化糖はP C法で R_f 値および単一性を確認した後、次項に記す臭化水素酸による脱メチル化の実験に用いた。次にメチル化多糖類の加水分解生成物の残部を同方法で分画し、各フラクションF-1, F-2, F-3およびF-4に相当する部分を、それぞれ少量に濃縮し、Hirst らの方法¹¹⁾ にしたがって各画分の相対量を求めた。そ

の結果, 6項と次の8項の結果よりF-1をジ-O-メチル-L-アラビノース, F-2をトリ-O-メチル-D-ガラクトース, F-3をモノ-O-メチル-L-アラビノース, F-4をジ-O-メチル-D-ガラクトースと仮定して, それぞれの相対モル比は 5.00 : 1.16 : 0.21 : 1.00 であった。

8) メチル化糖の脱メチル¹²⁾

7項で分離した各フラクションF-1, F-2, F-3およびF-4を, それぞれ臭化水素酸 (48%) 1 ml と共に封管して沸騰水浴中で5分間処理した。開封後直ちに 10 ml の水で希釈し炭酸銀で中和後, 濾過し, 濾液に硫化水素を通じて過剰の銀を沈殿除去し, さらに空気を通じて過剰の硫化水素を除いた。この濾液を減圧下に約 40°C で濃縮してシロップとなし, n-ブタノール:エタノール:水 (5 : 1 : 4) を展開剤としてPC法を行なった。F-1およびF-3からはL-アラビノースが, F-2およびF-4からはD-ガラクトースが検出された。

考 察

L-アラビノースおよびD-ガラクトースのみより構成される多糖類の化学構造に関しては多数の報告がみられるが比較的詳細に研究された例としてはカラマツ属の樹木の木質部¹³⁾, マメ科植物である *Centrosema plumari* の種子¹⁴⁾ あるいはダイズ種子¹⁵⁾ などから得られたアラビノガラクトタンがあり, これらは, いずれもD-ガラクトースがL-アラビノースよりも多く含まれ, D-ガラクトースよりなる骨格構造のC-6からL-アラビノースあるいはD-ガラクトースが分岐した構造を有することが知られている。ケツルアズキ種子から得られたアラビノガラクトタンは前記文献のものとは反対にL-アラビノースがD-ガラクトースよりも多く含まれる珍しい多糖類である。本アラビノガラクタンの部分加水分解で得られた2糖類, 3糖類および5糖類はいずれもD-ガラクトースのみより構成されていて, スミス分解の結果, 後2者からは過ヨウ素酸酸化を受けないD-ガラクトースが検出され, 各糖残基間の結合は(1→3)であると推察される。また, 同時に検出されたエリスリットは還元性末端から, グリセリンは非還元性末端から生成したものと推察した。一方アラビノガラクトタンは構成糖モル比がL-アラビノース:D-ガラクトース=2.5:1.0であること, スミス分解生成物中のD-ガラクトースとグリセリンの相対モル比が1.0:2.3であること, および過ヨウ素酸消費量が無水ヘキソース残基当り0.72モルで, L-アラビノース残基が全部酸化されること等からD-ガラクトース残基は過ヨウ素酸酸化を受ける部分と受けない部分の両方が存在するものと推察される。また, 完全メチル化アラビノガラクタンのメチル化分析により, R_G 0.67, 0.64, 0.41および0.38の4種類のメチル化糖が1.16:5.00:1.00:0.21のモル比で検出され, それぞれの脱メチルの結果, R_G 0.67 および0.41を示すメチル化糖からはD-ガラクトースが, R_G 0.64 および0.38を示すメチル化糖からはL-アラビノースが検出された。

R_G 0.67 を示す物質は文献値¹⁰⁾ との比較により2, 4, 6-トリ-O-メチル-D-ガラクトースに相当すると推測されるが, 2, 3, 4-トリ-O-メチル-D-ガラクトース (R_G 0.64) および2, 3, 6-トリ-O-メチル-D-ガラクトース (R_G 0.71) の R_G 値と近似していて, これらを R_G 値のみから判別するのは困難である。しかし部分加水分解で得られたオリゴ糖に関する過ヨウ素酸酸化の結果を考慮して R_G 0.67 に相当する物質を2, 4, 6-トリ-O-メチル-D-ガラクトースと推測した。 R_G 0.41 に相当するメチル化糖は文献値¹⁰⁾ との比較によりジ-O-メチル-D-ガラクトースと推測されるが, 2, 4-ジ-(R_G 0.41), 4, 6-ジ-(R_G 0.42) および2, 6-ジ-O-メチル-D-ガラクトース (R_G 0.44) の R_G 値がそれぞれ近似していて, それらの識別が困難であった。しかし部分加水分解産物として得られたD-ガラクトースのみよりなるオリゴ糖の結合が(1→3)と推定されたこと, および文献¹³⁾ に見られるようにD-ガラクトース残基のC-6から分岐する構造が多い

ことを考慮して、 R_G 0.41 に相当する物質を 2, 4-ジ-O-メチル-D-ガラクトースと推測した。次に R_G 0.64 に相当する物質は L-アラビノースのメチル化物であり、本アラビノガラクトタンを弱い条件で加水分解することによって容易に L-アラビノースが遊離することから環状構造はフラノース型と推定され、また、文献値¹⁰⁾ との一致から 2, 3-ジ-O-メチル-L-アラビノフラノースと推定した。さらに R_G 0.38 に相当する物質は文献値¹⁰⁾ との比較から、2-O-メチル-L-アラビノフラノースと推測されるが、本メチル化糖が完全メチル化アラビノガラクトタンから生成したものであればアラビノフラノース残基の 3ヶ所で他の糖残基と結合することになり、この L-アラビノースが検出される筈である。しかし、この多糖類のスミス分解では、すべての L-アラビノース残基が過ヨウ素酸による酸化を受けており、メチル化分析と矛盾する結果を得た。この原因は明確には実証しえなかったが、完全メチル化多糖類の加水分解過程で偶発的に脱メチルが起ったためとも考えられる。しかし、すべての部分メチル化糖に脱メチルの可能性を考慮すれば、部分メチル化糖の多糖類化学構造上における考察がより複雑となり化学構造の推定が困難となる。このような考慮から多少の矛盾は残るが、本アラビノガラクトタンの主要な結合様式は D-ガラクトピラノース残基が β -(1 \rightarrow 3) 結合によって長鎖状に連結し、この糖残基の 1つおきに C-6 から L-アラビノフラノースが α -結合で枝分れとして結合し、さらに、この L-アラビノフラノースは α -(1 \rightarrow 5) 結合によって互に長鎖状に連結したものと推測される。

摘 要

ケツルアズキ種子の子葉部から得られた熱水可溶性非デンプン質多糖類の化学構造を推定するため、部分加水分解を行ない 2 糖類、3 糖類および 5 糖類を得、それらは D-ガラクトースのみから構成されていた。2 糖類は糖残基当り 2.12 モルの過ヨウ素酸を消費すると共に 0.92 モルのギ酸を生成した。また、スミス分解生成物としてグリセリンおよびエリスリットが当モル検出された。3 糖類は 1.39 モルの過ヨウ素酸を消費して 0.70 モルのギ酸を生成した。また、スミス分解生成物として D-ガラクトース、グリセリン およびエリスリットがほぼ当モル検出された。5 糖類は糖残基当り 0.79 モルの過ヨウ素酸を消費して 0.38 モルのギ酸を生成した。また、スミス分解では D-ガラクトース、グリセリン およびエリスリットが 3 : 1 : 1 のモル比で生成した。熱水可溶性非デンプン質多糖類として得られたアラビノガラクトタンは L-アラビノースと D-ガラクトースが 2.5 : 1.0 の相対モル比で含有されており、D-ガラクトース残基当り 0.72 モルの過ヨウ素酸を消費し、ギ酸の生成はみられなかった。スミス分解生成物として検出された D-ガラクトースとグリセリンの相対モル比は 1.00 : 2.32 であった。完全にメチル化されたアラビノガラクトタンは $[\alpha]_D^{25} -42.8^\circ$ (4% MeOH-HCl) を示し、水酸基による赤外吸収は殆んど認められず約 29% のメトキシル基を含有していた。この完全メチル化物を 4% メタノール性塩酸と共に沸騰水浴中で 18 時間加熱し、ついで加水分解を行なうと分解生成物として、P C 法で R_G 0.67, 0.41, 0.64 および 0.38 を示す 4 個のスポットが検出された。前 2 者は D-ガラクトースのメチル化物、後 2 者は L-アラビノースのメチル化物であり、それらの相対モル比は R_G 0.67 : R_G 0.64 : R_G 0.41 : R_G 0.38 = 1.16 : 5.00 : 1.00 : 0.21 であった。これらのメチル化糖は文献値との比較により R_G 0.67 は 2, 4, 6-トリ-O-メチル-D-ガラクトピラノース、 R_G 0.64 は 2, 3-ジ-O-メチル-L-アラビノフラノース、 R_G 0.41 は 2, 4-ジ-O-メチル-D-ガラクトピラノース、 R_G 0.38 は 2-O-メチル-L-アラビノフラノースと推定した。

文 献

- 1) 楠瀬博三・沢村正義, 高大学研, 28, (1979) 投稿中.
- 2) Whistler, R. L. and Wolfrom, M. C., "Methods in Carbohydrate Chemistry", 1, p. 388-389 (1962).
- 3) 船久保英一, 有機化合物確認法 (中巻), p. 295, 養賢堂, 東京 (1954).
- 4) Whistler, R. L. and Wolfrom, M. C., "Methods in Carbohydrate Chemistry", 1, p. 432-445 (1962).
- 5) *ibid*, 1, p. 443- (1962).
- 6) *ibid*, V, p. 377-380 (1965).
- 7) Hakomori, S., *J. Biochem.*, 55, 205 (1964).
- 8) Purdie, T. and Irvine, J. C., *J. Chem. Soc.*, 83, 1021 (1903).
- 9) 船久保英一, 有機化合物確認法 (中巻), p. 467 (1954).
- 10) Leaderer, E. and Leaderer, M., "Chromatography (2ed.) p. 164 (1954).
- 11) Hirst, E. L., Hough, L. and Jones, J. K. N., *J. Chem. Soc.*, 928 (1949).
- 12) Whistler, R. L. and Wolfrom, M. L., "Methods in Carbohydrate Chemistry", II, p. 203 (1963).
- 13) Wolfrom, M. L. (ed.), "Advances in Carbohydrate Chemistry", 20, p. 409 (1965).
- 14) Unran, A. M., *Can. J. Chem.*, 42, 916 (1964).
- 15) Morita, M., *Agr. Biol. Chem.*, 29, 564 (1965).

(昭和54年7月11日受理)

(昭和54年12月21日発行)

