

ベタインの還元によるコリンの調製 (予報)

伊藤 精亮・林 俊成・藤野 安彦

(帯広畜産大学農産化学科食品化学研究室)

1972 年 11 月 30 日受理

Reductive Preparation of Choline from Betaine (Preliminary report)

Seisuke ITO*, Toshinari HAYASHI* and Yasuhiko FUJINO*

ベタインは、甜菜、綿実、エビ、カニなどに存在し、旨味成分の一つにかぞえられている。われわれは、ベタインがコリンの構造と類似するところから、ベタインの還元によってコリンを調製する方法を検討した。従来、この問題に関する研究報告は見当たらないようである^{1,2)}。



実験方法

1. 原 料

実験に使用したベタインは、日本甜菜製糖(株)帯広製糖所技術研究課から供与された。このベタインは、ペーパークロマトグラフィー (実験方法 3-(i) 参照) で単一スポットを与え、また、その赤外線吸収スペクトルは、標準品のそれ (北大農芸化学科食品化学研究室) と一致した。

2. コリンの調製法

(i) ベタインの直接還元

アミノ酸からアミノアルコールへの還元反応³⁾ を参考にして行なった。ベタイン 100 mg に水素化リチウムアルミニウム 62 mg とテトラヒドロフラン 40 ml を加えて、マグネティックスターラーで攪拌しながら塩化カルシウム管を接続して、55°C で6時間反応させた。反応終了後、蒸留水 0.5 ml を加えて余剰の水素化リチウムアルミニウムを分解してろ過した。そのろ液を減圧濃縮し、0.9 N HCl を加えて、還元生成物とした。

(ii) ベタインメチルエステルの還元

ベタインのメチル化は、アミノ酸のメチル化⁴⁾の方法を参考にして行なった。ベタイン 2 g に 5% メタノール性塩化水素 40 ml を加えて、70°C で2時間反応させた。次に、反応混液

* Department of Agricultural Chemistry, Obihiro Zootechnical University, Obihiro, Hokkaido, Japan.

を Amberlite 1R 4B(OH⁻) のカラムに充填し、300 ml のメタノールで溶出させ、溶出液を減圧濃縮した。ベタインメチルエステルを含む反応生成物に、水素化リチウムアルミニウム 1 g とテトラヒドロフラン 40 ml を加え、乾燥管を接続して攪拌しながら 60°C で 6 時間反応させた。反応終了後、4 ml の蒸留水を加えてろ過し、そのろ液を減圧濃縮し、0.9 N HCl を加えて還元生成物をえた。

(iii) ベタインの酸塩化物 I の還元

ベタイン 2 g に 5 塩化リン 1.5 g を加え、60°C で 6 時間反応させた。次に、石油エーテル 40 ml を加えて、傾斜法で副産物のオキシン塩化リンを除き減圧乾燥した。生成したベタインの酸塩化物（これを I とよぶ）に水素化リチウムアルミニウム 1 g とテトラヒドロフラン 30 ml を加えて、乾燥管を接続し、攪拌しながら 55°C で 6 時間反応させた。反応終了後、蒸留水 1 ml を加えてろ過し、ろ液に 0.9 N HCl を加えて還元生成物とした。

(iv) ベタインの酸塩化物 II の還元

ベタイン 2 g に塩化チオニール 3 ml を加えて、80°C で 2 時間還流加熱した。次に、減圧濃縮して残留している塩化チオニールを除いて減圧乾燥した。このベタインの酸塩化物（これを II とよぶ）をメタノール 40 ml に溶解し、これに水素化ホウ素ナトリウム 1 g を加えて、乾燥管を接続し、攪拌しながら 60°C で 6 時間反応させた。反応終了後、余剰の水素化ホウ素ナトリウムを除くために、酢酸 10 ml を加えてろ過し、濃縮ろ液に 0.9 N HCl を加えて還元生成物をえた。

3. 分 析 方 法

(i) ペーパークロマトグラフィー

塩化コリンの検出のため、ベタインの還元生成物を東洋ロ紙 No. 51 を用いて上昇法で展開した。展開溶媒は、*n*-ブタノール-エタノール-酢酸-水 (8:2:1:3)²⁾ を用いた。発色剤は、ドラージェンドルフ試薬³⁾ を使用した。

(ii) 薄層クロマトグラフィー

ワコーゲル B5 の厚さ 0.3 mm の薄層プレートを調製し、ベタインの還元生成物を展開した。展開溶媒は、メタノール-水-28% アンモニア (60:35:5)²⁾ を用いた。発色剤は、ドラージェンドルフ試薬を用いた。なお、ベタインメチルエステルの呈色には、アルカリ性ヒドロキシルアミン-過塩素酸鉄試薬³⁾ を使用した。

(iii) ピクラーートの調製

精製した塩化コリンに、95% エタノール性の飽和ピクリン酸を加えて、60~70°C で 10 分間加熱した。次に、4°C に冷却して生成したコリンピクラーートの沈殿をろ別し、エタノールから再結した。

(iv) 赤外線吸収スペクトル

精製した塩化コリンの臭化カリウム錠剤を調製し、日本分光工業（株）製 1R-G 型赤外線分光光度計を用いて測定した。

結 果

1. ベタインとコリンのペーパークロマトグラムおよび薄層クロマトグラム

標準ベタインと標準塩化コリンのペーパークロマトグラムと薄層クロマトグラムの結果を図-1に示す。図から明らかなように、ベタインと塩化コリンの検出には、ペーパークロマトグラフィーも薄層クロマトグラフィーも有用であるが、ベタインと塩化コリンの分離には薄層クロマトグラフィーが適していた。

2. ベタインおよびその誘導体の還元生成物の薄層クロマトグラム

実験方法の 2-(i), (ii), (iii) および (iv) 法にしたがい、ベタインおよびその誘導体を還元して得た生成物の薄層クロマトグラムを図-2に示す。どの場合もドラージェンドルフ試薬でオレンジ色を呈する未反応のベタインのスポットが見られたが、そのほかに (i) の場合はベタインアルデヒド²⁾のスポット、(ii) の場合はドラージェンドルフ試薬でアズキ色を呈する塩化コリン²⁾とアルカリ性ヒドロキシルアミン-過塩素酸鉄試薬でエステル特有の赤紫色を呈するベタインメチルエステルのスポット、(iii) の場合は未同定物質のスポットおよび (iv) の場合は塩化コリンと未同定物質のスポットが検出された。すなわち、4つの調製法のうちで、コリンの生成がみとめられたのは (ii) と (iv) の場合であった。

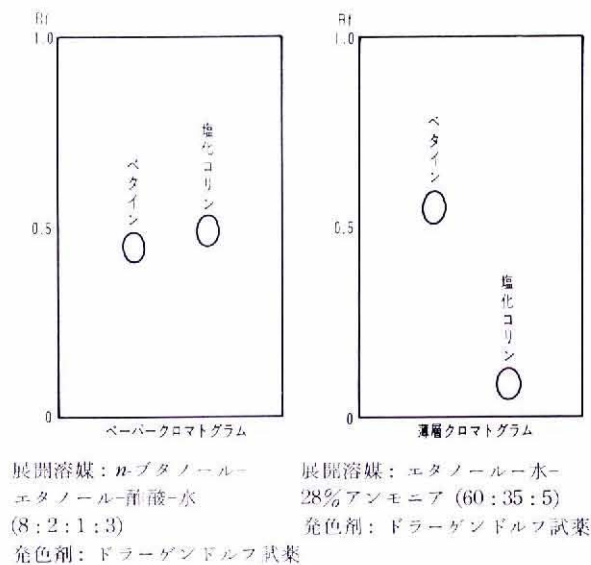
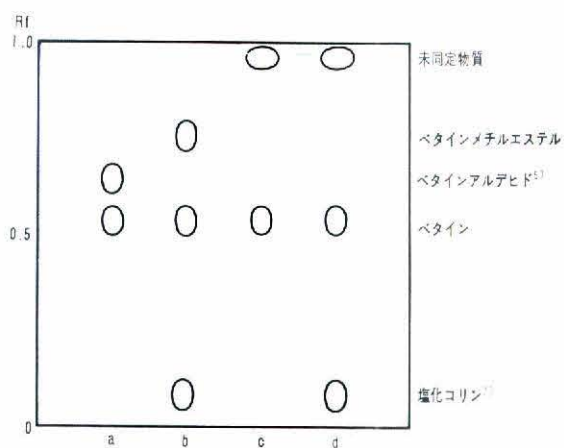


図-1 ベタインと塩化コリンのペーパークロマトグラムおよび薄層クロマトグラム



- a: 実験方法 2-(i) によるベタインの還元生成物
 b: ク 2-(ii) によるベタインメチルエステルの還元生成物
 c: ク 2-(iii) によるベタイン酸塩化物 I の還元生成物
 d: ク 2-(iv) によるベタイン酸塩化物 II の還元生成物
 展開溶媒: ブタノール-水-28%アンモニア (60:35:5)
 発色剤: ドラークエンドルフ, シッフおよびアルカリ性ヒドロキシルアミン-過塩素酸鉄試薬

図-2 還元生成物の薄層クロマトグラム

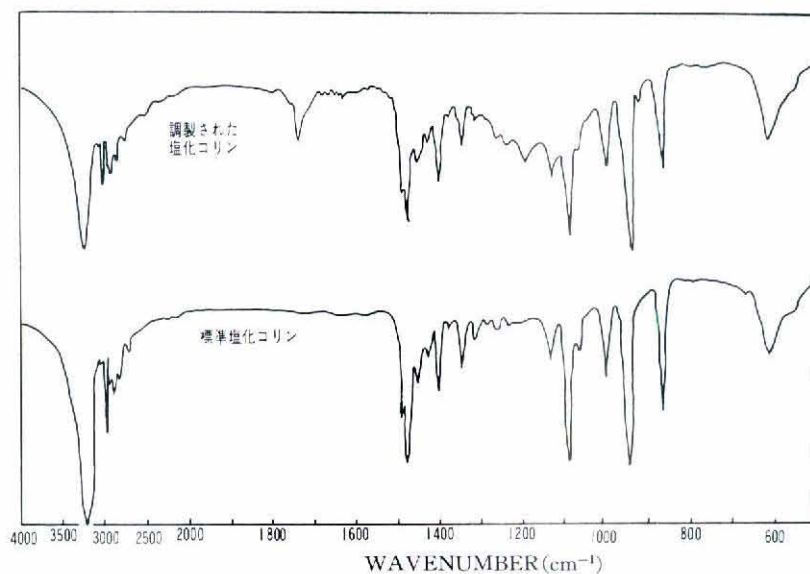


図-3 調製された塩化コリンと標準塩化コリンの赤外線吸収スペクトル

3. 塩化コリンの同定

実験方法 2-(iv) にしたがって得た還元生成物を、調製用薄層クロマトグラフィーでバンド状に展開し、相当部をメタノールで溶出して減圧濃縮し、塩化コリンを精製した。このピクラーットの融点は、235~240°C でこれは文献値⁹⁾ (240°C) とほぼ一致した。また、精製塩化コリンの赤外線吸収スペクトルを図-3 に示した。このパターンは、1740 cm⁻¹ のピークのほかは、標準塩化コリンのそれとほとんど一致した。

4. 塩化コリンの収率

ベタインから実験方法 2-(ii) および (iv) によって生成された塩化コリン画分を、それぞれ調製用薄層クロマトグラフィーに供し、塩化コリン相当部をかきとってメタノールで溶出し、溶媒を除いて塩化コリン量を測定した。塩化コリンの収率は、(ii) と (iv) でそれぞれ 10.0% および 16.8% であった。

要 約

1. ベタインの還元によるコリンの調製について検討した。
2. 試験した4つの方法のうち、ベタインを塩化チオニールによって酸塩化物とし、それを水素化ホウ素ナトリウムで還元する方法が有望と思われた。

文 献

- 1) 岩科 進 (1967): 精糖技術研究会誌. **18**, 60.
- 2) Chemical Abstract (1957-1971): **51**, (1)-75, (26).
- 3) NYSTRON, R. F. and W. G. BROWN (1947): J. Am. Chem. Soc., **69**, 2548.
- 4) 崎山文夫 (1970): 化学と生物. **8**, 236.
- 5) WILKEN D. R. and M. L. McMACKEN (1970): Biochim. Biophys. Acta, **216**, 305.
- 6) 山川民夫・原 一郎・舟橋三郎編 (1970): 脂質 I. 共立出版. p. 525.
- 7) 豊沢 功 (1970): 農化 **44**, 34.
- 8) RAPPORT M. M. and N. ALONZO (1955): J. Biol. Chem., **212**, 193.
- 9) 日本化学会編 (1952): 化学便覧. p. 132.

Summary

1. Reductive preparation of choline from betaine was investigated.
2. The process of deriving acid chloride from betaine with thionyl chloride and then reducing with sodium borohydride to choline seemed to be the most promising among the four processes tested.