

β -シクロデキストリンのC-2位水酸基の選択的アミノ化

竹尾 健一・八木 史郎・久下 喬

KEN'ICHI TAKEO, FUMIO YAGI and TAKASHI KUGE:
Selective Amination of β -Cyclodextrin at the C-2 Position

要旨： β -シクロデキストリン(I)のC-2位の選択的アミノ化を行った。まずIの1級水酸基をトリチル化して保護し、ジメチルスルホキシド-無水酢酸で酸化し、ついで得られた生成物を、オキシム化、還元、脱トリチル化した。得られたアミノ糖を加水分解し、ペーパークロマトグラフィーで、水解生成物を検討したところ、緩やかな条件下での酸化物より誘導されたアミノ糖の場合にのみ、Iのグルコース残基のC-2位が選択的にアミノ化されていることが分った。このようにして得たアミノ化環状オリゴ糖は、酸加水分解に対して著しい抵抗性を示し、また水溶液中で、Iに対する代表的な沈澱剤と不溶性の複合体結晶を形成しないことが見出された。

I 緒 言

ジメチルスルホキシド(DMSO)およびDMSO-脱水剤を用いる酸化法は、従来の酸化法では反応が進行しないか、あるいは進行しても、その収率が著しく低かった化合物の酸化に、現在では広く用いられている^{1,2)}。糖類の分野においても、従来合成が困難であった糖類、アミノ糖や側鎖を持った糖類が、この酸化法の適用により高収率で合成されている^{3,4)}。多糖類についても、DMSO-無水酢酸(Ac_2O)による酸化が、6-O-tritylamylose,⁵⁾ 6-O-tritylcellulose,⁶⁾ dextran⁷⁾ および澱粉⁸⁾などに適用された結果、これら糖類の構成グルコース残基のC-2位水酸基が選択的に酸化されること、グルコシド結合の開裂は従来の方法に比べて非常に少ないことが示された。

本報では、*Bacillus macerans* アミラーゼを澱粉に作用させて得られる環状オリゴ糖のうち、7個のグルコース残基が α -1,4結合した β -シクロデキストリン(I)のグルコース残基のC-2位が選択的にアミノ化された水溶性誘導体、即ちグルコサミンが α -1,4結合した環状オリゴ糖の合成を目的とした。このためDMSO- Ac_2O による酸化法を用いて、Iの構成グルコース残基のC-2位の選択的酸化を行い、その後アミノ化した。

II 結果および考察

まずIの構成グルコース残基の最も反応性に富む1級水酸基をトリチルクロライドで選択的に保護し⁹⁾、

6-O-trityl- β -cyclodextrin とした。Iのグルコース残基に対して当量のトリチルクロライドを作用させたところ、元素分析およびトリチル基含量の測定から、トリチル基はIの分子中の7個の1級水酸基のうち、4個の水酸基に結合し、tetrakis-[6-O-trityl]- β -cyclodextrin(II)が得られることが明らかになった。これまでにアミロースについては、グルコース残基に当量のトリチルクロライドを作用させると、グルコース残基当たりほぼ1個のトリチル基が結合し^{3,8)}、その結果アミロース分子は伸長した構造を取る⁹⁾とされている。IのX線回折¹⁰⁾およびNMR^{10,11)}による立体配座解析の結果から、Iのグルコース残基はすべてC1配座を取り、分子中の7個の1級水酸基は環に対して同一方向に、また14個の2級水酸基は環に対して1級水酸基とは逆の同一方向にあることが示されている。それ故、約10Åの直径を有するトリチル基が、外径約15ÅのI¹²⁾の1級水酸基に結合した場合には、Iおよびトリチル基の分子模型*による立体的な大きさを考慮すれば、1分子のIについて4個のトリチル基のみの結合が可能であるが、残存する未反応の2個の1級水酸基は4個のトリチル基により完全におおわれて試薬の攻撃から保護されることが推定される。

次に、IIのグルコース残基の選択的酸化をII 1mMに対してDMSO30mlおよび Ac_2O 20mlを用いて行い、IIの酸化物(III)を得た。その際IIの酸化反応はTLCによる時間的追跡から、6-O-tritylamyloseについて報告された⁵⁾よりも、著しく容易に進行すること

*HGS分子模型(丸善)

が分った。即ち 6-O-trityl amylose の酸化条件である 25°C, 20時間の攪拌では, 反応生成物は褐色になり, 脱トリチル化がかなり起ることが TLC により分った。その上生成物は粘着性のため水洗は不可能でその後の操作に支障を来した。そこで, より緩和な反応条件として, (A)25°Cで10時間攪拌, および(B)10°Cで18時間攪拌の2方法による酸化を試みたところ, IIの脱トリチル化は少なく, 反応生成物は白色粉末として得られた。またこの場合の酸化物中には, 元素分析により硫黄の存在は認められなかったことから, トリチル基のような保護基を持たない澱粉の酸化⁶⁾において見られたようなメチルチオメチルエーテルは生成していないことが分った。この事実は更に, メチルチオメチルエーテルの生成はグルコース残基の C-6 位水酸基に起る⁶⁾ことが知られているので, 上述したIIの分子中のすべての1級水酸基は4個のトリチル基の置換により攻撃試薬から保護され得るといふ推論を支持する。

続いて, 酸化物IIIに対し, ヒドロキシルアミン塩酸塩 ng を, ピリジン $5n$ ml および無水エタノール $5n$ ml の混合溶媒中で反応させてオキシム化し¹³⁾, IIIのオキシム(IV)とした。IVの元素分析による窒素含量の測定から, IVに含まれる全窒素が=NOH の形で存在するものとして, IIIの酸化度(DS/グルコース残基)を求めたところ, 上記(A)および(B)の酸化によるIIIのDSは, それぞれ0.97および0.39であった。

IVの還元は無水テトラヒドロフラン(THF)中 $LiAlH_4$ で行ないIIのアミノ化物(V)を得た。ここで還元反応終了後, 大過剰に残存する未反応の $LiAlH_4$ を分解する際, 一般に用いられている塩酸による方法¹⁴⁾では, 脱トリチル化のため収率は低下し, また酢酸エチルによる方法¹⁴⁾では, ゲル状の $Al(OH)_3$ の生成のため滯過が困難であった。そこで, アルカリ性水溶液による分解¹⁵⁾, 即ち使用した $LiAlH_4$ ng に対して水 n ml, 15% NaOH 溶液 n ml および水 $3n$ ml を順次適下したところ $Al(OH)_3$ はゲル状にならず THF 溶液の滯過は容易に行えた。

Vの脱トリチルは, メタノール性塩酸溶液で行ない白色粉末のIのアミノ化物(VI)を得た。VIについて, 水溶液中で, Iに対する代表的な複合体試薬¹⁶⁾との複合体結晶の形成を検討したところ, 上記25°Cおよび10°Cの酸化物IIIから得られたVIはいずれも不溶性の複合体結晶を形成しないことが分った。

VIを塩酸水溶液中加熱して加水分解したが, TLCによる加水分解の時間的追跡から, VIの水解速度はIのそれ¹⁷⁾に比べて著しく遅く, アミノ基の置換による加水分解に対する抵抗性の増加が見られた。これはIの分子中のアミノ基の存在による強い分子内水素結合の

生成¹⁸⁾に起因するものと推定される。水解生成物をペーパークロマトグラフィーにより検討したところ, 酸化条件(A)によるIII(DS, 0.96)から合成されたVIの水解物中には, グルコースおよびグルコサミン塩酸塩と同一 R_f 値を有するスポットの他に, ニンヒドリン試験陽性の5つのスポットが認められ, また酸化条件(B)によるIII(DS, 0.39)より合成されたVIの水解物中には, 主としてグルコースおよびグルコサミン塩酸塩と同一 R_f 値を有するスポットが検出された。ついで, 後者の水解物中から, アニオン交換樹脂, Dowex 50×2のカラムクロマトグラフィーによるアミノ糖の単離を行い, IR スペクトルおよび旋光度がグルコサミン塩酸塩の標準品と完全に一致する白色結晶を得た。

以上の実験結果から, 緩和な酸化条件(B)の場合にのみ, IIのグルコース残基の C-2 位水酸基の選択的酸化が行われ, より激しい条件(A)では, C-2 位のみならず C-3 位水酸基も酸化されることが考えられる。このように, DMSO- Ac_2O 試薬に対するIのグルコース残基の C-2 および C-3 位水酸基の選択的反応性が, その反応条件により大きく異なることは興味深い。また緩和な酸化条件(B)により合成されたVIの水解物中からグルコサミン塩酸塩を得たことから, オキシムIVの $LiAlH_4$ による還元において, グルコース残基の C-2 位の立体配置は保持されていることが示される。この還元における立体配置保持の理由は明らかではないが, 置換された C-2 位水酸基と隣接グルコース残基の C-3 位水酸基間の強い分子内水素結合の生成¹⁹⁾によるものとも考えられる。また, VIが水溶液中で種々の化合物と不溶性複合体結晶を形成しなかったのは, アミノ基の置換によりIの分子の荷電状態に変化が生じると共に, 分子内水素結合はより強くなり¹⁸⁾, 複合体試薬の包接に有効なIの分子の一種の疎水性-親水性の平衡がくずれるためと考えられる。

III 実験方法

1. 試薬

β -シクロデキストリン: 既報²⁰⁾により調製し, TLC により²¹⁾単一物質であることを確認して用いた。

$[\alpha]_D^{25} = +162.5^\circ (C=1, H_2O)$

溶媒類: いずれも市販一級試薬を脱水後蒸溜して用いた。

トリチルクロライド: Hauser らの方法²²⁾により合成した。mp.111~112°C。

ヒドロキシルアミン塩酸塩: 市販特級品を用いた。

2. 一般的方法

IRスペクトルは島津自記分光光度計 IR-27型を用い

KBr錠剤法により、旋光度は応用電気自動旋光計MP-1T型により測定した。元素分析は京都大学元素分析センターに依頼した。ペーパークロマトグラフィー(PC)は東洋濾紙NO.51を用い、TLCはシリカゲルG(Merck)、層厚0.25mmのガラスプレートで、いずれも上昇法により展開した。展開溶媒は、(a)*n*-BuOH:Pyridine:H₂O(6:4:3v/v)、(b)Pyridine:EtOAc:H₂O:AcOH(5:5:3:1v/v)、(c)benzene:EtOH(4:1v/v)、発色剤は、0.2%ニンヒドリン・*n*-ブタノール溶液、アルカリ性硝酸銀溶液、重クロム酸カリ-硫酸溶液を用いた。以下R_f、R_GおよびR_{GN}は、それぞれフロント、グルコースおよびグルコサミン塩酸塩に対する試料の移動度をあらわし、溶媒の濃縮は40°C以下での減圧濃縮を、 H_2O は吸引 H_2O を、また乾燥はすべて2mmHg、 P_2O_5 上、80°Cでの減圧乾燥をさす。

3. Tetrakis-[6-*O*-trityl]-β-cyclodextrin(II)

I 20g(0.018mol)をピリジン270mlに溶解し、これにトリチルクロライド34.5g(0.124mol)を加え、塩化カルシウム管をつけて除湿し、攪拌しつつ100°Cで4時間加熱した。室温に冷却後、反応液を氷水4ℓ中に激しく攪拌しながら徐々に注いだ。生じた白色沈澱を H_2O でよく洗浄し、 H_2O 紙上交換水1ℓで良く洗浄した。乾燥後、エーテル200ml中に分散、攪拌し、未反応トリチルクロライドから生じるトリフェニルカルビノールを溶解させ、 H_2O 過後、乾燥して白色粉末のII 37.1gを得た。 $[\alpha]_D^{25} = +121.0^\circ$ (C=1, MeOH), IR $\nu_{\text{max}} \text{cm}^{-1}$: 3400~3300(OH), 1485, 1440, 760, 700(aryl). Anal. Calcd. for $[(\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_5)_{0.43}(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_5-\text{C}_{19}\text{H}_{15})_{0.57}]_7$: C, 67.73; H, 6.03.

Found: C, 67.73; H, 6.07.

トリチル基含量は、II約300mgを3mlの濃硫酸に溶解し、水を加えて生じるトリフェニルカルビノールを H_2O 過し、乾燥後その重量を測定した。IIおよびトリフェニルカルビノールの重量を、それぞれ*x*および*y*、II1分子中のトリチル基数を*z*として次式により求めた。

$$\frac{x}{y} = \frac{260.4z}{1135 + 242.4z}$$

トリチル基含量: 3.84/I

4. Oxidized tetrakis-[6-*O*-trityl]-β-cyclodextrin(III)

IIの酸化は、II1mMに対してDMSO 30mlおよびAc₂O 20mlを用い、(A)25°Cおよび(B)10°Cにおいてそれぞれ攪拌する方法によった。

(A) II 6gをDMSO 60mlに溶解し、Ac₂O 40mlを加えて25°Cで20時間攪拌した。反応液を氷水750ml

中へ激しく攪拌しつつ加え、生じた沈澱を H_2O 過し、交換水100mlついでメタノール100mlで洗浄し、乾燥後、淡黄色粉末のIII 6.0gを得た。

TLC: 溶媒(b)で R_f 0.68, $[\alpha]_D^{25} = +72.0^\circ$ (C=1, CHCl₃),

IR $\nu_{\text{max}} \text{cm}^{-1}$: 3400~3300(OH); 1745(C=O); 1485, 1440, 760, 700(aryl)

Anal. Calcd. for $[(\text{C}_{5.03}\text{H}_{7.62}\text{O}_{4.03}(\text{C}_{19}\text{H}_{15})_{0.46}(\text{C}=\text{O})_{0.97})_7]$: C, 65.19; H, 5.39

Found: C, 64.66; H, 5.39

(B) 42.8gをDMSO 278mlに溶解し、Ac₂O 188.5mlを加えて、10°Cで18時間攪拌した。反応液を氷水4ℓ中に注ぎ、 H_2O 過して H_2O 紙上の白色沈澱を、交換水500ml、ついでメタノール500mlで洗浄、 H_2O 過後乾燥し白色粉末のIII 36.4gを得た。

TLC及びIRは(A)の結果に一致。 $[\alpha]_D^{25} = +104.5^\circ$ (C=1, CHCl₃) Anal. Calcd. for $[(\text{C}_{5.64}\text{H}_{8.74}\text{O}_{4.64}(\text{C}_{19}\text{H}_{15})_{0.54}(\text{C}=\text{O})_{0.36})_7]$: C, 66.82; H, 5.81

Found: C, 66.89; H, 5.81

5. Oximated tetrakis-[6-*O*-trityl]-β-cyclodextrin(IV)

(A) 4, (A)で得たIII 5gをピリジン25mlに溶解し、無水エタノール25mlを加え、更にヒドロキシルアミン塩酸塩5gを加え、塩化カルシウム管をつけて除湿し、湯浴上で2時間還流した。室温にまで冷却し、反応液を氷水1ℓ中に激しく攪拌して注ぎ、生じた沈澱 H_2O 過し、氷水100mlついでエーテル50mlで洗浄後、乾燥して薄紫色粉末のIV 4.7gを得た。IR: C=Oによる吸収消失。 $[\alpha]_D^{25} = +48.5^\circ$ (C=1, CHCl₃) Anal. Calcd. for $[(\text{C}_6\text{H}_7.60\text{O}_{4.03}(\text{C}_{19}\text{H}_{15})_{0.46}(\text{NOH})_{0.97})_7]$: C, 61.85; H, 5.45; N, 4.75

Found: C, 61.79; H, 5.58; N, 4.79

(B) 4, (B)で得たIII 23.9g, ピリジン120ml, 無水エタノール120mlおよびヒドロキシルアミン塩酸塩23.9gより、(A)と同様な方法により、IV 23.7gを得た。IR: C=Oによる吸収消失。 $[\alpha]_D^{25} = +96.2^\circ$ (C=1, CHCl₃) Anal. Calcd. for $[(\text{C}_6\text{H}_8.61\text{O}_{4.61}(\text{C}_{19}\text{H}_{15})_{0.49}(\text{NOH})_{0.39})_7]$: C, 64.13; H, 5.99; N, 1.97

Found: C, 64.45, H, 5.47; N, 1.90

6. Aminated tetrakis-[6-*O*-trityl]-β-cyclodextrin(V)

(A) LiAlH₄ 3gを懸濁した無水THF 200mlの溶液に、5, (A)で得たIV 4gを無水THF 50mlに溶解した溶液を徐々に適下し、塩化カルシウム管をつけて除湿し、室温で22時間攪拌後、更に3時間加熱還流した。寒剤で反応容器を冷却し、温度が5°C以上に上昇せぬよう注意して、激しく攪拌しつつ交換水3ml,

15% NaOH 溶液 3ml, 交換水 15ml の順に徐々に滴下し未反応の LiAlH_4 を分解した。溶液を濾過し, 更に THF 100ml で $\text{Al}(\text{OH})_3$ の沈澱を洗浄し, THF 溶液を合して濃縮し, 残存するアルカリを冷 N-塩酸で中和して粗生成物を得た。ついで, 冷N-塩酸 50ml, 冷水 100ml の順に洗浄後, 乾燥してニンヒドリン試験陽性の白色粉末, V 2.8g を得た。 $[\alpha]_D^{25} = +51.2^\circ$ ($C=1$, CHCl_3), $\text{IR}_{\nu_{\max}}: 1600\text{cm}^{-1}(\text{NH}_3^+)$ Anal. Calcd. for $[\text{C}_6\text{H}_{8.57}\text{O}_{4.02}(\text{C}_{19}\text{H}_{15})_{0.45}(\text{NH}_3\text{Cl})_{0.98}]_7$: C, 57.12; H, 6.02; N; 4.49

Found: C, 58.05; H, 6.10; N, 4.45

(B) 5, (A) で得た III 22.7g を無水 THF 700ml 中, LiAlH_4 10g で, (A)と同様に還元して, ニンヒドリン試験陽性の白色粉末, V 16.1g を得た。 $[\alpha]_D^{25} = +97.5^\circ$ ($C=1$, CHCl_3). $\text{IR}_{\nu_{\max}}: 1600\text{cm}^{-1}(\text{NH}_3^+)$

Anal. Calcd. for $[\text{C}_6\text{H}_{9.25}\text{O}_{4.74}(\text{C}_{19}\text{H}_{15})_{0.49}(\text{NH}_3\text{Cl})_{0.26}]_7$: C, 63.00; H, 6.23; N, 1.25.

Found: C, 64.03; H, 6.19; N, 1.22

7. Aminated β -cyclodextrin (VI)

(A), 6, (A) で得た V 2.5g をメタノール 70ml に溶解し, 濃塩酸 1ml を加えて室温で攪拌した。TLC: 溶媒(C)で反応を時間的に追跡し, 5時間後にVの脱トリチルは完全であることを認めた。メタノール溶液を Amberlite IRA-410(CO_3^{2-}) で中和, 続いて濃縮, 乾固し, 更に生成したトリフェニルカルビノールを除くためエーテル 100ml 中に分散, 攪拌後濾過し, 濾紙上の沈澱をエーテル 50ml, N-塩酸 50ml, 交換水 100ml で洗浄後, 乾燥してニンヒドリン試験陽性, 吸湿性の白色粉末, VI 0.6g を得た。 $[\alpha]_D^{25} = +98.0^\circ$ ($C=1$, H_2O) $\text{IR}_{\nu_{\max}}\text{cm}^{-1}$; 3400(OH, NH_3^+); 1620(NH_3^+); 1510~1500(NH_3^+) Anal. Calcd. for $[\text{C}_6\text{H}_9.03\text{O}_{4.03}(\text{NH}_3\text{Cl})_{0.97}]_7$: C, 36.67; H, 6.12; N, 6.91 Found; C, 35.89; H, 6.18; N 6.87.

(B) 6, (B) で得た V 8.0g をメタノール 200ml に溶解し, 濃塩酸 3ml を加え, (A)と同様に脱トリチルして, ニンヒドリン試験陽性, 吸湿性の白色粉末, VI 3.7g を得た。 $[\alpha]_D^{25} = +142.0^\circ$ ($C=1$, H_2O). IR は (A)で得たVIのそれに一致した。

Anal. Calcd. for $[\text{C}_6\text{H}_9.67\text{O}_{4.67}(\text{NH}_3\text{Cl})_{0.33}]_7$: C, 41.45; H, 6.18; N, 2.66.

Found: C, 40.06; H, 6.40; N, 2.69

(C) (A)および(B)で得たVIをいくつかの小型試料瓶中で少量の蒸留水にとかし2%溶液とし, それぞれに1, 1, 2, 2-テトクロロエタン, ブロムベンゼン, フルオロベンゼン, トリクロロエチレン, I_2 -KI溶液を加え, 時々振とうして室温に1週間放置したが, いずれにも不溶性沈澱は見られなかった。

8. Aminated β -cyclodextrin (VI) の加水分解

(A) 7, (A) で得た VI 0.5g を 3N-塩酸 60ml に溶解し, 湯浴上で還流した。途中加水分解の程度を TLC: 溶媒(a)で追跡した。24時間後活性炭で黄色反応液を脱色し, 濃縮, 乾固し, 再び少量の交換水にとかし, PC: 溶媒(a)により生成糖を調べたところ, R_G 1.00 およびニンヒドリン試験陽性の R_{GN} 1.00, 0.74, 0.50, 0.19, 0 の5つのスポット, また溶媒(b)により, R_G 1.00およびニンヒドリン試験陽性の R_{GN} 1.00, 0.75, 0.48, 0.21, 0 の5つのスポットを検出した。

(B) 7, (B) で得た VI 3.5g を 3N-塩酸 300ml で(A)と同様にして加水分解し, PC: 溶媒(a)および(b)により, R_G 1.00 およびニンヒドリン試験陽性の R_{GN} 1.00, 0 の3つのスポットを検出した。

9. Aminated β -cyclodextrin (VI)加水分解物のカラムクロマトグラフィー。

8, (B)で得たシラップ 2.2g を蒸留水 50ml にとかし, Amberlite IRA-410(CO_3^{2-}) で中和し, 10ml に濃縮した。ついで Dowex, 50W \times 2(H^+), 1.5 \times 25cm のカラムを通しアミノ糖を吸着させた。蒸留水 500ml でカラムを洗浄後, 0.5N 塩酸でアミノ糖を溶出し, 80~115ml の溶出液中に PC: 溶媒(a)でグルコサミン塩酸塩と同一 R_f 値を有するアミノ糖の存在を認めた。この溶出液を活性炭で脱色後, 濃縮, 乾固し, 数滴の濃塩酸を含むエタノール 1ml から結晶し, 無色針状結晶 120mg を得た。 $[\alpha]_D^{25} = +99^\circ \rightarrow 71.5^\circ$ ($C=1$, H_2O)。この結晶の IR スペクトルはグルコサミン塩酸塩のそれと完全に一致した。

引用文献

- 1) Epstein, W.W., and F. W. Sweat, (1967): Chem. Rev., **67**; 247.
- 2) Brimacombe, J.S., (1969): Angew. Chem., **81**; 415.
- 3) Wolfrom, M.L., and P.Y. Wang, (1970): Carbohydr. Res., **12**; 109.
- 4) Brederick, K., (1967): Tetrahedron Letts., 695.
- 5) Belder, A. N., B. Lindberg and S. Svesson, (1968): Acta Chem. Scand., **22**; 949.
- 6) Bernetti, R., and T. B. Aldrich, (1968): Stärke, **20**; 224.
- 7) Barker, G. R., (1963): Methods Carbohydr. Chem., ed. by R. L. Whistler and M.L. Wolfrom, Acad. Press, New York, P. 168.
- 8) Whistler, R.L., and S. Hirase, (1961): J. Org. Chem., **26**; 4600.
- 9) Hybl, A., R. E. Rundle and D. E. Williams,

- (1965) : J. Am. Chem. Soc., **87** ; 2779.
- 10) Casu, B., M. Reggiani, G. G. Gallo and A. Vigevani, (1966) : Tetrahedron, **22** ; 3061.
- 11) Takeo, K., and T. Kuge, (1970) : Agr. Biol. Chem., **34** ; 1416.
- 12) Takeo, K., and T. Kuge, (1969) : Agr. Biol. Chem., **33** ; 1174.
- 13) Shriner, R. L., P. C. Fuson and D. Y. Curtin, (1965) : The Systematic Identification of Organic Compounds, J. Wiley & Sons, New York, P. 289.
- 14) 実験化学構座, 17巻下 (1940) : 丸善, P. 14.
- 15) Fieser, M., and L. F. Fieser, (1967) : Reagents for Organic Synthesis, Wiley-Interscience, Vol I. P. 584.
- 16) Thoma, J A., and L. Stewart, (1965) : Starch ; Chemistry and Technology, ed. dy R. L. Whistler and. E. F. Paschall, Acad. Press, New Yock, Vol I, P. 209.
- 17) French, D., M. L. Levine and J. H. Pazur, (1949) : J. Am. Chem. Soc., **71** ; 356.
- 18) Darmon, S. E., and K. M. Pundall, (1950) : Discussions Faraday Soc., **9** ; 251.
- 19) Casu, B., M. Reggiani, G. G. Gallo and A. Vigevani, (1968) : Tetrahedron, **24**; 803
- 20) 竹尾・近藤・久下 (1970) : 京府大, 学報・農, **22** ; 106.
- 21) Takeo, K., Y. Kondo and T. Kuge, (1970) : Agr. Biol. Chem., **34** ; 955.
- 22) Hauser, C. R., and B. E. Hudson, Jr, (1955) : Org. Synth. Coll. Vol. **3** ; 842.

Summary

Amination of β -cyclodextrin at the C-2 position was carried out; tetrakis-[6-O-trityl]- β -cyclodextrin was oxidized with a mixture of dimethylsulfoxide and acetic anhydride under different reaction conditions, and then oximated. The oxime was reduced and detritylated. The acid hydrolyzate of the aminated dextrin that was derived from the product obtained by using mild oxidation conditions, contained only two major components with paper-chromatographic mobilities indistinguishable from those of D-glucose and 2-amino-2-deoxy-D-glucose hydro-

chloride, respectively. This fact may indicate that the aminated dextrin contains, on C-2, an amino group which was almost entirely oriented as in the D-glucose configuration. The aminated dextrin thus obtained possessed the high stability toward acid hydrolysis as compared with the unmodified dextrin, and formed no insoluble inclusion complexes in aqueous solutions with the guest molecules capable of forming the inclusion complexes with β -dextrin.