

結 語

キシランの過沃素酸による酸化を検討し、キシロース分子に対し、当量の過沃素酸を消費分解することを知った。最終加水分解産物のフェニールオサゾンとグリセリンアルデヒドのそれと融点が一致した。一方過沃素酸酸化による水溶性酸化キシランは定性検出は困難であつたが、低分子還元性物質の混合物と見られる。又寒天の過沃素酸酸化の際は、過沃素酸の消費は殆んど見られなかつた。

Summary

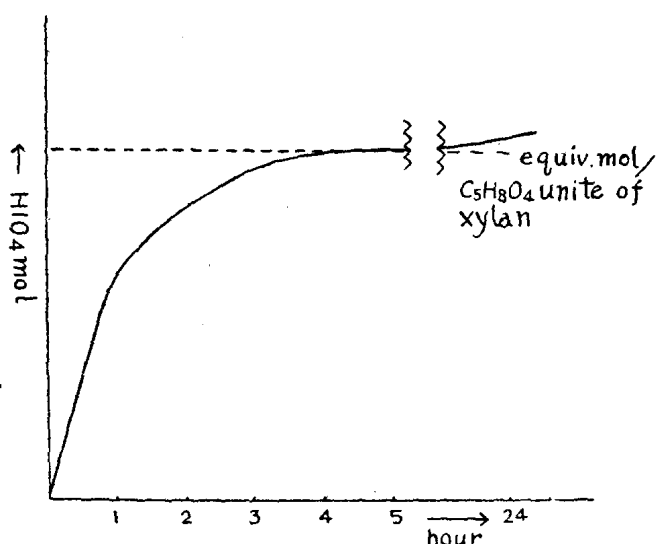
We experimented that xylan was oxidized readily by an aqueous solution of periodic acid with the consumption of about one mole of oxidant per $C_5H_8O_4$ unite of xylan, and the hydrolysate of oxidized xylan produced phenylosazon, melting at $131\sim 132^\circ C$. We knew that periodic acid was little consumed in the case of oxidation of agar-agar.

文 献

- 1) J. Am. Chem. Soc. 1938, 60 (I) 987

乾燥後 1.08 g であった。還元力は温時フェーリング溶液を還元する。又 α -ナフトール、チモール両反応に陽性であり、ナフトレゾルシン反応は紫色である。オサゾン混合物のためか、一定の物質を与えなかつた。

Fig. 1. Oxidation of xylan



II. 過沃素酸によるキシラン酸化物の加水分解

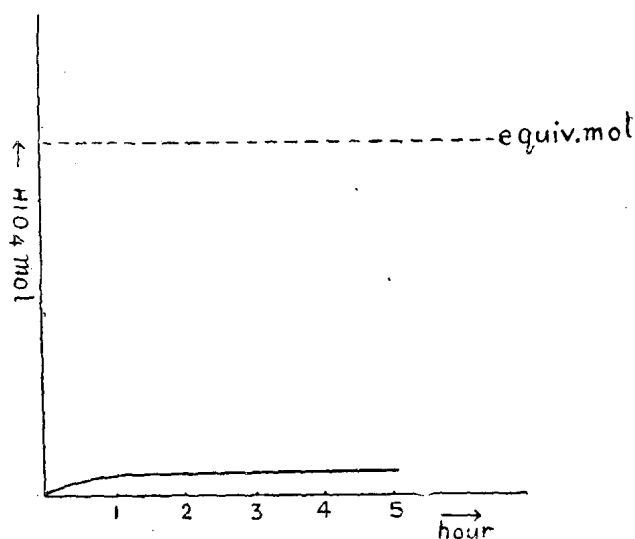
不溶性キシラン酸化物 2 g を 0.1N H_2SO_4 , 50cc にて 15 時間加水分解後、これを濾過し、濾液に水酸化バリウムを加へ沈澱を除去、これを $50^\circ C$ にて減圧濃縮し、褐色シラップ状物質 0.82 g を得た。この物質はメタノール、アルコールに難溶、加熱により caramel 化する。アルデヒドの反応

著るしくフェーリング液を温時還元し、レゾルシン、チモール、ナフトール諸反応は陽性である。理論的に推定した加水分解過程におけるグリオキサールは定性出来なかつたが、分解液より導いたフェニールオサゾンは融点 $131 \sim 132^\circ C$ を示し、グリセリンアルデヒドフェニールオサゾンと一致した。

III. 寒天の過沃素酸による酸化

精製寒天粉 5 g に 0.95 g. HIO_4 , 250cc を加え、5 分毎に振盪しつつ、 HIO_4 の減少度を測定した結果は Fig 2 の通りである。即ち、寒天を α -ガラクトーズの脱水結合せるものとして、それに対する HIO_4 当量消費量を計算し、5 時間後 0.06 Mol であった。なおこの際膨化著るしく分解物の処理は不能であつた。

Fig. 2. Oxidation of Agar-Agar



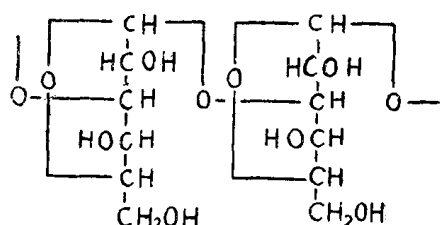
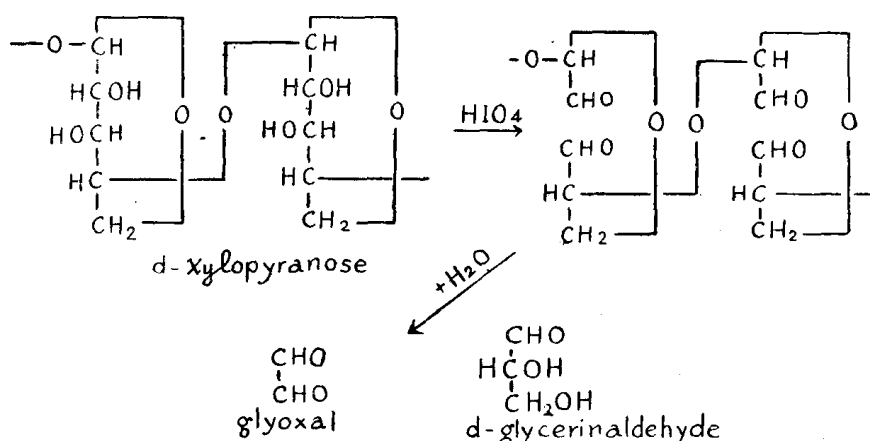
過沃素酸によるキシランの酸化について

On the Oxidation of xylan by Periodic-acid

坂 本 清

Kiyoshi Sakamoto

キシランの化学構造に関してはエスパルトキシランの如く、末端に *l*-アラボ、フラノシドを附着するものもあるが、主幹は α -キシロ、ピラノーゼが $C_1 \sim C_4$ 結合をなすものと考えられる。過沃素酸は1分子のグリコール結合に対し、当量作用し、ジアルデヒドを生成する性質があるが、これは既に α -グルコースの如き単糖類、トレハロースの如き複糖類、澱粉、セルロースの如き多糖類の酸化¹⁾に応用された。著者はキシランに過沃素酸溶液を作用させ、酸化キシランを加水分解し、グリセリンアルデヒドと見做される物質を得た。これは恐らく次の反応が起るものと推定される。なお寒天に対し同じく過沃素酸酸化を行つたが、殆んど作用せず、これは主要炭水化物が1及び3の炭素位置に於て結合すること、即ち β -ガラクトピラノーゼ型であるためと考えられる。



β -galactopyranose

実験の部

I. 過沃素酸によるキシランの酸化

キシラン 10 g に 0.95N HIO_4 溶液 250cc を加え、室温にて5分毎に振盪しつつ、 HIO_4 の減少度を測定した所、Fig I の如く5時間後当量を消費し、以後19時間殆んど減少を示さなかつた。酸化開始より24時間後これを濾過し、酸化キシラン不溶部を70%アルコールにて数回洗滌、40°Cにて乾燥後酸化キシラン粉末 8.134 g を得た。一方濾液は游離沃素、沃素酸塩等を亜硫酸、水酸化バリウムで除去、50°Cにて減圧濃縮により50ccとし、アセトン 200ccを加えて褐色粘調な沈澱を得た。この物質は