

大有機化学

第十九卷

天然高分子化合物 I

大有機化学 19

天然高分子化合物 I

小竹無二雄監修

朝倉書店

序

科学全般についていえることなのであろうが、戦前のわが国の化学、わけでも有機化学は、先輩の人々の異常な精進と叡知によって世界の檣舞台に登場して見劣りしないまでになっておったのである。それが思いあがって戦争の渦中に没入して、各国の文化から目も耳も完全に蔽われ結局は一人とりのこされる破目に立入ってしまったのである。ちょうど先輩達が丹精に丹精をつんで育てた花のすでに蕾もすくすくとのび始めたのを、不心得にも雪や霜にあてて蕾ばかりか葉も茎も萎えしぼませてしまったのに似ており、一時は最早枯れて再生は不可能と思ひあきらめた人さえ少なかったのである。いや今度の場合はとり残されたというばかりでなく、この十年余りの鎖国の中に外国の有機化学は言葉にも想像にも絶した空前の進歩と発展をしたのであって、戦後の数年の間は外国の文献を手に入れ、これを人に先んじて読むことに優越感をもつ人が多かったほどで、これすら無理からぬことに思われて来たのである。

しかし幸なことに苦難に堪えうる国民性からか、あるいは若い学徒のたゆまぬ努力と学問に対する愛着の心からか、恐らくはこの双方からであろうがここ数年は着々と恢復の域にむかい立派な研究が続々と完成されて、再び花咲く春がまたれるまでになってきておる。とはいうもののそうでなくてさえ、言葉の上での負担に喘いでおるところへ、学制の変革はこの負担を倍にも三倍にも大きくして、これからの進歩は別としても、この十五年ばかりの各国の文献を整理してなどということは研究の片手間では到底なしうる事柄ではなくなってしまっておるのである。この点を解決するにはいかなる困難を排しても、できるだけ詳細な、少くとも重要な事柄や性質を洩れなく記載した邦書を刊行するよりほかに途がない。

幸い戦後はもはや戦前のような独善主義ではこれからの科学の進歩に追隨

することができないという自覚が醒め、一方六十年の科学的訓練がわが国の科学者の心身を成長させたので、学界に明朗な協調の精神がみなぎり、各方面の研究者が一つになって母国の有機化学の確立と発展のために、この困難を克服しようとする気運が勃興して来た。わが国の有機化学のためには、まことに悦びにたえぬことである。このように、ちょうど溶液が自然に濃度を増して来て、ついに過飽和の状態にまでなつて来ておったところへ、偶然私が一片の種を投じたため一度に結晶にかたまつたとも思えるように、この大有機化学の刊行が決行されることになったのである。その編集の形式などに従来のしきたりとは幾分違うところがあり、見る人々によっては奇異の感を抱かれるかもしれないが、これは編集委員の非常な熱意と検討の結果であつていくらか理想に走つた傾もあるが、諒としていただきたいと思う。またほとんど日本の有機化学界を総動員しての仕事なのでぜひ分注意をしては来たが、重複や誤植もさげえないと思う。この点は諸賢の御厚意によって補正して行きたいと考えておる。御叱正をいただくことができれば幸甚である。

昭和32年5月

小 竹 無 二 雄

第 19 卷 天然高分子化合物 I

主 査		執 筆 者		巻 次	頁
さくら	だ い ち	ろう	京	77	87
桜	田	郎	都	78	88
			大	79	89
			学	80	90
			部	81	91
			教	82	92
			授	83	93
			工	84	94
			学	85	95
			博	86	96
			士	87	97
の	ま	かい	同	88	98
野	間	夫	志	89	99
			社	90	100
			大	91	101
			学	92	102
			部	93	103
			教	94	104
			授	95	105
			工	96	106
			学	97	107
			博	98	108
			士	99	109
ほり	お	まさ	京	100	110
堀	尾	正	都	101	111
			大	102	112
			学	103	113
			部	104	114
			教	105	115
			授	106	116
			工	107	117
			学	108	118
			博	109	119
			士	110	120
いま	むら	りき	姫	111	121
今	村	力	路	112	122
			工	113	123
			業	114	124
			大	115	125
			学	116	126
			部	117	127
			教	118	128
			授	119	129
			工	120	130
			学	121	131
			博	122	132
			士	123	133
はち	はま	よし	大	124	134
八	浜	義	阪	125	135
			大	126	136
			学	127	137
			部	128	138
			教	129	139
			授	130	140
			工	131	141
			学	132	142
			博	133	143
			士	134	144
			和	135	145
			大	136	146
			阪	137	147
			大	138	148
			学	139	149
			部	140	150
			教	141	151
			授	142	152
			工	143	153
			学	144	154
			博	145	155
			士	146	156
			和	147	157
			大	148	158
			阪	149	159
			大	150	160
			学	151	161
			部	152	162
			教	153	163
			授	154	164
			工	155	165
			学	156	166
			博	157	167
			士	158	168
			和	159	169
			大	160	170
			阪	161	171
			大	162	172
			学	163	173
			部	164	174
			教	165	175
			授	166	176
			工	167	177
			学	168	178
			博	169	179
			士	170	180
			和	171	181
			大	172	182
			阪	173	183
			大	174	184
			学	175	185
			部	176	186
			教	177	187
			授	178	188
			工	179	189
			学	180	190
			博	181	191
			士	182	192
			和	183	193
			大	184	194
			阪	185	195
			大	186	196
			学	187	197
			部	188	198
			教	189	199
			授	190	200
			工	191	201
			学	192	202
			博	193	203
			士	194	204
			和	195	205
			大	196	206
			阪	197	207
			大	198	208
			学	199	209
			部	200	210
			教	201	211
			授	202	212
			工	203	213
			学	204	214
			博	205	215
			士	206	216
			和	207	217
			大	208	218
			阪	209	219
			大	210	220
			学	211	221
			部	212	222
			教	213	223
			授	214	224
			工	215	225
			学	216	226
			博	217	227
			士	218	228
			和	219	229
			大	220	230
			阪	221	231
			大	222	232
			学	223	233
			部	224	234
			教	225	235
			授	226	236
			工	227	237
			学	228	238
			博	229	239
			士	230	240
			和	231	241
			大	232	242
			阪	233	243
			大	234	244
			学	235	245
			部	236	246
			教	237	247
			授	238	248
			工	239	249
			学	240	250
			博	241	251
			士	242	252
			和	243	253
			大	244	254
			阪	245	255
			大	246	256
			学	247	257
			部	248	258
			教	249	259
			授	250	260
			工	251	261
			学	252	262
			博	253	263
			士	254	264
			和	255	265
			大	256	266
			阪	257	267
			大	258	268
			学	259	269
			部	260	270
			教	261	271
			授	262	272
			工	263	273
			学	264	274
			博	265	275
			士	266	276
			和	267	277
			大	268	278
			阪	269	279
			大	270	280
			学	271	281
			部	272	282
			教	273	283
			授	274	284
			工	275	285
			学	276	286
			博	277	287
			士	278	288
			和	279	289
			大	280	290
			阪	281	291
			大	282	292
			学	283	293
			部	284	294
			教	285	295
			授	286	296
			工	287	297
			学	288	298
			博	289	299
			士	290	300
			和	291	301
			大	292	302
			阪	293	303
			大	294	304
			学	295	305
			部	296	306
			教	297	307
			授	298	308
			工	299	309
			学	300	310
			博	301	311
			士	302	312
			和	303	313
			大	304	314
			阪	305	315
			大	306	316
			学	307	317
			部	308	318
			教	309	319
			授	310	320
			工	311	321
			学	312	322
			博	313	323
			士	314	324
			和	315	325
			大	316	326
			阪	317	327
			大	318	328
			学	319	329
			部	320	330
			教	321	331
			授	322	332
			工	323	333
			学	324	334
			博	325	335
			士	326	336
			和	327	337
			大	328	338
			阪	329	339
			大	330	340
			学	331	341
			部	332	342
			教	333	343
			授	334	344
			工	335	345
			学	336	346
			博	337	347
			士	338	348
			和	339	349
			大	340	350
			阪	341	351
			大	342	352
			学	343	353
			部	344	354
			教	345	355
			授	346	356
			工	347	357
			学	348	358
			博	349	359
			士	350	360
			和	351	361
			大	352	362
			阪	353	363
			大	354	364
			学	355	365
			部	356	366
			教	357	367
			授	358	368
			工	359	369
			学	360	370
			博	361	371
			士	362	372
			和	363	373
			大	364	374
			阪	365	375
			大	366	376
			学	367	377
			部	368	378
			教	369	379
			授	370	380
			工	371	381
			学	372	382
			博	373	383
			士	374	384
			和	375	385
			大	376	386
			阪	377	387
			大	378	388
			学	379	389
			部	380	390
			教	381	391

大有機化学 第19回配本

第11巻 芳香族化合物Ⅲ 正誤表

頁	所 在	誤	正
78	上から10行	オリトリン酸エステル	オルトリン酸エステル
79	上から6行	一方第二,	また第二,
83	脚註 *	第3章	第4章
85	表註 4)	Dziewoński	K. Dziewoński
88	脚註 2行	<i>Soc. Dyers Colourists.</i>	<i>J. Soc. Dyers Colourists.</i>
91	下から8行	$n_D^{22.2} 1.5604$	$n_D^{22.2} 1.5604$
162	上から5行	S _N 1	S _N 1
163	下から9行	1-, 126°(2mm) ¹¹⁾	1-, bp 126°(2mm) ¹¹⁾
174	下から10行	いろいろある.	いろいろの合成法がある.
183	上から4行	ナフチルビルビン酸	ナフチルビルビン酸
186	上から2行	縮合される	縮合させる
235	上から14行	カリウム	カリウム塩
259	上から5行	フェニルヒドゾン	フェニルヒドラゾン
283	脚註 1)	P. F. Griedlaender,	P. Friedlaender,
	" 3)	L. ttermann,	L. Gattermann,
287	上から6行	フェニルヒラドゾン	フェニルヒドラゾン
298	下から10行	α -ナフトアエリド	α -ナフトアニリド
299	下から4行	(2-naphthamidine)	(β -naphthamidine)
300	上から4行	$\rightleftharpoons \beta\text{-C}_{10}\text{H}_7\text{C}(=\text{NH}_2)\text{NOH}$	$\rightleftharpoons \beta\text{-C}_{10}\text{H}_7\text{C}(\text{NH}_2)=\text{NOH}$
311	上から1行	つくった. 水に	つくった. 水に

大有機化学編集委員

井 本 稔	大阪市立大学教授・工学博士
久 保 田 尚 志	大阪市立大学教授・理学博士
後 藤 良 造	京 都 大 学 教 授・理学博士
目 武 雄	大阪市立大学教授・理学博士
島 村 修	東 京 大 学 教 授・理学博士
湯 川 泰 秀	大 阪 大 学 教 授・理学博士

(五十音順)

目 次

セルロース 桜田一郎・野間央之

1. 緒 論	1
2. セルロースの構造	2
2.1 セルロースの化学構造	2
2.2 セルロースの分子量	12
2.3 セルロースの結晶構造	16
2.4 セルロース繊維の構造	19
3. セルロースの加水分解（ヒドロセルロース）	23
3.1 セルロースの加水分解による少糖類の生成量	24
3.2 セルロースの加水分解速度	26
3.3 加水分解による重合度の低下	26
3.4 加水分解による重合度分布の変化	30
3.5 加水分解されやすい結合	31
3.6 不均一系加水分解	32
4. セルロースの酸化	34
4.1 過ヨウ素酸による酸化	35
4.2 二酸化窒素による酸化	38
4.3 次亜塩素酸塩による酸化	38
4.4 過酸化水素による酸化	40
4.5 酸素分子による酸化	40
4.6 そのほかの酸化剤による酸化	43
4.7 オキシセルロースの分析	43
5. セルロース付加化合物	45
5.1 アルカリセルロース	48
5.2 第四アンモニウム塩基付加物	57
5.3 アンモニアおよびアミン付加物	58

5.4 酸付加化合物	60
5.5 塩セルロース付加化合物	61
6. セルロースエーテル	70
6.1 メチルセルロース	75
6.2 エチルセルロース	85
6.3 カルボキシメチルセルロース (セルロースグリコール酸)	89
6.4 オキシエチルセルロース (グリコールセルロース)	92
6.5 ベンジルセルロース	93
6.6 シアノエチルセルロース	94
6.7 セルロースのメチレンエーテル (アセタール)	96
6.8 トリフェニルメチルセルロース (トリチルセルロース)	97
6.9 そのほかのセルロースエーテル	100
7. セルロース有機酸エステル	101
7.1 ギ酸セルロース (ホルミルセルロース)	103
7.2 アセチルセルロース (酢酸セルロース)	104
7.3 プロピオニルセルロース (プロピオン酸セルロース)	120
7.4 ブチリルセルロース (酪酸セルロース)	121
7.5 アセチルプロピオニルセルロース (酢酸プロピオン酸セルロース) およびアセチルブチリルセルロース (酪酸酪酸セルロース)	121
7.6 高級脂肪酸エステル	122
7.7 そのほかのカルボン酸エステル	122
7.8 スルホン酸エステル	125
7.9 カルバミン酸エステル (ウレタン)	127
8. セルロース無機酸エステル	127
8.1 ニトロセルロース (硝酸セルロース)	127
8.2 硫酸セルロース	137
8.3 リン酸セルロース	138
8.4 セルロースキサントゲン酸塩	138
9. セルロースグラフト重合体	146
9.1 重合体を重合開始剤として単量体を重合させる方法	146

9.2 重合体と単量体の共重合による方法	152
9.3 官能基により重合体連鎖を結合する方法	153

ヘミセルロース

堀尾正雄・今村力造

1. 序 論	157
2. 定義, 分析法および所在	159
2.1 定義および糖化学的構成	159
2.2 分 析 法	163
2.3 所 在	174
3. 細胞膜内の分布, 生合成および発生	179
3.1 細胞膜内の分布	179
3.2 生 合 成	181
3.3 発 生	183
3.4 リグニンとの結合	185
4. 分離, 分別および精製	186
4.1 方法の概略	187
4.2 実 施 例	190
4.3 α -セルロース中のヘミセルロース	200
5. 個々の多糖類の化学構造	202
5.1 研究法の概観	202
5.2 キシラン系多糖類	204
5.3 マンナン系多糖類	212
5.4 アラビガラクトン, ガラクトンおよびアラバン	216
6. 個々の多糖類の高分子性	220
6.1 研究法の概略	220
6.2 キシラン系多糖類	221
6.3 マンナン系多糖類	227
6.4 ガラクトン, アラバン系多糖類	230
7. 性質および反応	232
7.1 工業的諸問題	232

7.2 性 質	233
7.3 反 応	236

リグニン

八 浜 義 和

1. リグニンの意義	250
1.1 定 義	250
1.2 リグニンの存在形態とその分布	251
2. リグニン構造論の発展	252
2.1 古典構造論	252
2.2 Klason の業績	253
2.3 Schrauth, Dorée, Jonas, Fuchs らの構造論	254
2.4 Kürschner, Pavolini, Rassow-Gabriel, Chambovet の構造論	254
2.5 スウェーデン学派の業績	255
2.6 Freudenberg の構造論	256
2.7 Hibbert の業績	257
2.8 リグニン生合成	258
3. リグニンの単離法	258
3.1 可溶性リグニン	259
3.2 不溶性リグニン	264
3.3 リグニンと炭水化物間の結合	265
4. リグニンの呈色反応	268
4.1 リグニンの呈色反応	268
4.2 リグニン呈色反応の機構およびその化学構造との関係	271
5. リグニンの定量法	275
5.1 不溶性リグニンの定量法	275
5.2 リグニン溶液についての定量法	275
6. リグニンの物理的性質	276
6.1 一般物理的性質	277
6.2 分子重, 分子重分布およびそれに関連した性質	277
6.3 光学的性質	279

7. リグニンの化学的組成	281
7.1 リグニンの元素組成およびメトキシル基	281
7.2 酸素の存在形式	282
7.3 リグニンの化学組成	285
8. リグニンの化学構造	285
8.1 リグニンの分解	286
8.2 リグニンの反応	301
9. リグニンの生合成	314
9.1 植物体中におけるリグニン構成単位の生成	314
9.2 フェニルプロパン体からリグニンの生合成	320
9.3 植物体中の木質化過程	332
10. リグニンの誘導体	334
10.1 アシル誘導体およびアルキル誘導体	334
10.2 含イオウ誘導体	335
10.3 含窒素誘導体	338
10.4 ハロゲン誘導体	340
10.5 フェノール誘導体	340
10.6 そのほかの誘導体	341
11. リグニンの化学的利用	342
11.1 酸化分解	342
11.2 水素添加分解	350
11.3 そのほかの分解生成物	354
12. 補遺および総括	356
12.1 リグニンの第二次および第三次構成単位	356
12.2 リニグ構成単位について	360
索引	365

セルロース

桜田一郎・野間夫之

1. 緒 論

セルロースの研究は植物体の組成に関する研究にはじまる。Payen は植物体が骨格物質と木質化物質とよりなるとの考えから、木質化のあまりすすんでいない植物の若い部分を集め、これを希酸、希アンモニア、水、アルコールおよびエーテルで順次に抽出して木質化物質をできるだけ取り除き、元素分析すると、植物の種類のかんにかかわらず、炭素含量 43.6~45.0%、水素含量 6.0~6.5% でほぼ一定であり、またこの骨格物質を希酸で煮沸すると還元糖を生ずるが、ジアスターゼはまったく作用しない。それゆえに植物の骨格物質はグルコース残基よりできた炭水化物であり、デンプンの異性体であって、デンプンよりもはるかに緊密な集合状態にあるものと考え、これをセルロース (cellulose) と命名した¹⁾。

Payen の定義にしたがうと、植物体の組織を構成する物質のなかで、化学的処理に対する抵抗性の比較的に大であり、加水分解するとグルコースを生成する、デンプンとは異性体の炭水化物であるということになる。

木綿繊維を有機溶剤で抽出して油脂分を除き、希アルカリで煮沸してベクチンその他を除き、亜塩素酸水溶液などでゆるやかに漂白した試料は、標準セルロース (standard cellulose) と称せられ、セルロースの化学的研究の対象とせられる²⁾。

木材からリグニンその他を取り除いた繊維すなわちパルプは、加水分解するとグルコース以外の単糖類をも生ずる。アルカリに対する挙動により、 α -セルロース、 β -セルロースおよび γ -セルロースに分別される³⁾。 α -セルロースはほぼ純粋なセルロースであり、 β -セ

1) A. Payen, "Troisième Mémoire sur les Développements des Végétaux, Extrait des Mémoires de l'Académie Royale des Sciences, Tome VIII des savants étrangers, Imprimerie Royale", Paris (1842). 2) A. B. Corey, H. L. Gray, *Ind. Eng. Chem.*, 16, 853, 1130 (1924); Th. Lieser, "Kurzes Lehrbuch der Cellulosechemie", p. 8, Gebrüger Borntraeger (1953). (次頁へ)

ルロースはパルプ製造行程中に崩解された低重合度のセルロースであり、 γ -セルロースはほとんどヘミセルロース (hemicellulose) であるといわれる¹⁾。しかしパルプをいかに分別してもキシロースやマンノースをまったくふくまないフラクションは得にくいともいわれ²⁾、これらの単糖類は化学的に結合しているという意見もある³⁾。

ある種の動物体中にはセルロースのX線図とほとんど同様のX線図を示し、化学的挙動もセルロースとほぼ同様の物質が存在し、tunicin と称せられているが、動物性セルロース (animal cellulose) として、セルロースの研究の対象になっている⁴⁾。

セルロースの理論的取扱いにおいては、グルコースが1と4の位置で相互に β -グルコシド結合してできた長鎖状の高分子化合物であるとされている。1,4- β -グルコシド結合以外の結合の存在することも、しばしば論議せられるが、実験的根拠は薄弱のようである。植物体から注意深く単離しても、このような理想的な構造を常に有しているとは限らない。

Meyer¹⁾によれば、セルロースは化学的に確実に定義しうる均一な一定の物質を意味するものではなくて、共通の特徴は有しているが、同時にかなりの相異点をも有している、重合同族体混合物と考えられるような試料の名称 (Kennzeichnung) として使用されている。したがってある試料がセルロースであると認定されるためには、その試料の主な特徴が知られると同時に、種々のセルロース試料に共通な特徴が明らかにされていることが必要である。本書では主として木綿繊維のセルロースについて記述する。

2. セルロースの構造

2.1 セルロースの化学構造

セルロースの元素分析値が $C_6H_{10}O_5$ の理論値によく一致することは古くからよく知られている事実であり、一例⁵⁾を示すと表2.1のごとくである。

表 2.1 セルロースの元素分析

	$C_6H_{10}O_5$ (計算値)	ラミー	ラミー (2回再洗)	ラミー (マーセル化)	木綿	木綿 (精製)	銅アンモニア 人絹	銅アンモニア 人絹 (1回再洗)
C%	44.44	43.48	44.58	44.53	43.83	44.01	43.04	44.51
H%	6.22	6.56	6.44	6.35	6.71	6.56	6.61	6.51
O%	49.34	49.96	48.98	49.12	49.46	49.43	50.35	48.98

したがってセルロースの分子式は $(C_6H_{10}O_5)_n$ であらわされる。

(前頁より) 3) ASTM, D1103-50 T, TAPPI, T 203 m-44.

* 植物セルロースは直鎖であるが、動物セルロースおよびバクテリアセルロースは分枝しているという意見もある [A. J. A. van der Wyk, J. Schmorak, *Helv. Chim. Acta*, 36, 385 (1953)].

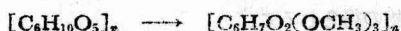
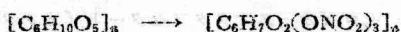
1) W. H. Algar, H. W. Glertz, A. M. Gustafsson, *Svensk Papperstidn.*, 54, 335 (1951). (次頁へ)

セルロースあるいはアセチルセルロースを無機酸の水溶液¹⁾ またはメタノール溶液²⁾ 中で適当に加熱して加水分解すれば、90%以上の収率でグルコースまたはメチルグルコシドの結晶が得られる。



したがってセルロースはグルコースの脱水によってできていると考えうる化合物である。

セルロースを酢酸化³⁾、硝酸化⁴⁾ あるいはメチル化⁵⁾ すると、アセチルセルロース、ニトロセルロースあるいはメチルセルロースを生ずるが、置換度はグルコース残基 ($\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_5$) 当り3以上にはなしない。



セルロースの完全メチル化については特に多数の研究が行なわれているが、トリメチルセルロースの理論的メトキシル含有量 (45.58%) を越える結果の得られていないことは、表2.2にみられるとおりである。

表 2.2 セルロースのメチル化

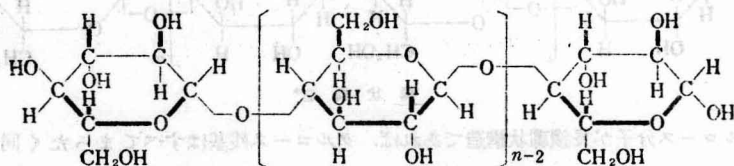
測 定 者	出 発 物 質	アルカリの種類 と 濃 度	メチル 化回数	メトキシ ル含量
Denham, Woodhouse ¹⁾	木綿よりつくったアルカリセルロース	NaOH 17%	6	26%
Denham ²⁾	Denham, Woodhouse のメチルセルロース	NaOH 40%	20	44.6
Irvine, Hirst ³⁾	精製木綿	NaOH 30%	14	43.8
Hess, Weltzien, Messmer ⁴⁾	アルカリ可溶性のアセチルセルロースケン化物	KOH 濃	2	42~43
Hess, Weltzien ⁵⁾	アルカリ可溶性のアセチルセルロースケン化物	NaOH 濃	10	45
Heuser, Hiemer ⁶⁾	木綿	NaOH 25~50%	22	43
	銅アンモニア溶液より CO ₂ で沈殿	NaOH 18~60%	23	45
	ビスコース人造繊維	NaOH 濃	9	45.4
	ビスコース人造繊維よりつくったジメチルモノアセチルセルロース	NaOH 濃	7	45.4
	アセチルセルロースケン化物	NaOH 12~25%	2	45
Urban, Freudenberg ⁷⁾	粗木綿	KOH 45%	2	44.7
Berl, Schupp ⁸⁾	木 綿	NaOH 17~40%	28	43.9
Hawth, Machemer ⁹⁾	アセチルセルロース	NaOH 30%	1	45

- 1) W. S. Denham, H. Woodhouse, *Cellulosechem.*, **1**, 13 (1920). 2) W. S. Denham, *J. Chem. Soc.*, **118**, 77 (1921). 3) J. C. Irvine, E. L. Hirst, *J. Chem. Soc.*, **123**, 518 (1923). 4) K. Hess, W. Weltzien, E. Messmer, *Ann.*, **435**, 76 (1924). 5) K. Hess, W. Weltzien, *Ann.*, **442**, 46 (1925). 6) E. Heuser, N. Hiemer, *Cellulosechem.*, **6**, 127 (1925). 7) H. Urban, K. Freudenberg, *Cellulosechem.*, **1**, 75 (1926). 8) E. Berl, H. Schupp, *Cellulosechem.*, **10**, 41 (1929). 9) W. N. Hawthorth, H. Machemer, *J. Chem. Soc.*, **1932**, 2270.

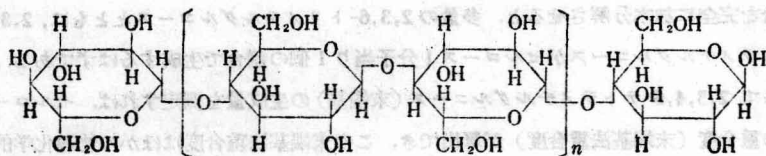
(前頁より) 2) J. L. Snyder, T. E. Timell, *Svensk Papperstidn.*, **58**, 889 (1955). 3) G. A. Adams, C. T. Bishop, *Tappi*, **38**, 672 (1955). 4) K. H. Meyer, "Die Hochpolymeren Verbind (次頁へ)

に、4位の水酸基は β -グルコシド結合にあずかっていたことが推定される。

セルロースの加水分解¹⁾または加酢分解を途中で止め、分解生成物を分別すると、セロビオース (cellobiose) のほかに、セロトリオース (cellotriose)^{1,2)}、セロテトラオース (cellotetraose)^{1,2)}、セロペンタオース (cellopentaose)²⁾、セロヘキサオース (cellohexaose)²⁾、セロヘプタオース (celloheptaose)²⁾などの少糖類が単離され、これらの少糖類はセロビオースと類似のつぎの一般式であらわされる化合物である*。



グルコースを43% 塩酸で処理しても上記のような少糖類は生成しないこと¹⁾、トリメチルセルロースを加酢分解してから完全メチル化しても³⁾、セルロースを加酢分解してから完全メチル化しても⁴⁾、セルロースを加酢分解してから脱酢酸し完全メチル化しても⁵⁾、上記のような少糖類の得られることなどより、これらの少糖類はセルロースのグルコシド結合の開裂で直接に生じたものであって、副反応により二次的に生成したものではない。したがってセルロース分子は上記の少糖類と類似の長鎖状分子であるか、あるいは長鎖環状分子であろう。



長鎖状構造

* セロトリオースを加酢分解すると、オクタアセチルセロビオースが得られるから、セロトリオースはセロビオシグルコースである [L. Zechmeister, G. Tóth, *Ber.*, **64**, 854 (1931)]。

デカメチルセロトリオースおよびヘンデカメチルセロテトラオースのメチルグルコシドの分子量およびグルコシド結合メチル基数は理論値に一致する [K. Freudenberg, K. Friedrich, J. Bumann, *Ann.*, **494**, 41 (1932)]。

デカメチルセロトリオースを加水分解すると、2,3,4,6-テトラメチルグルコースおよび2,3,6-トリメチルグルコースが理論の96%および84%取得される [W. N. Haworth, E. L. Hirst, H. A. Thomas, *J. Chem. Soc.*, **1931**, 824]。

デカメチルセロトリオースを部分的に加水分解すると、ヘプタメチルセロビオースおよび2,3,6-トリメチルグルコースが生成する [F. Klages, *Ann.*, **520**, 71 (1935)]。

↑ グルコース残基の数を重合度と称し、 $162 \times$ 重合度は分子量である。

1) L. Zechmeister, G. Tóth, *Ber.*, **64**, 854 (1931). 2) M. L. Wolfrom, J. C. Dacons, (次頁へ)