計算値 C 48.21, H 2.23, N 12.50, 実験値 C 47.77, H 2.56, N 12.35. (ii) 6-Chlor-5-nitrochinolin-*N*-oxyd (0.9 g) (B) アルカリ性クロロホルム抽出 0.4 g. (i) 6-Chlor-5-nitrochinolin (Fp 129°) (0.1g). (ii) 6-Chlor-5-nitrochinolin-*N*-oxyd (0.2 g).

6-Nitrochinolin-*N*-oxyd のニトロ化 6-Nitrochinolin-*N*-oxyd 1.0 g を 10% 発煙硫酸 7 g に溶解, これを寒剤で冷却, 硝石 2.0 g を加えて 5 時間更に室温 (5~10°) に 2 週間反応す. 水中にあって析出する結晶をアセトンより再結, 黄色柱状晶 Zp 218°, 4,6-Dinitrochinolin-*N*-oxyd¹⁾ 0.9 g を得. これを塩酸と処理すれば 1 個のニトロ基はクロル基に置換し得る. C₉H₅N₃O₅ 計算値 C 45.96, H 2.14, N 17.87, 実験値 C 45.99, H 2.72, N 17.49.

Summary

The effect of the *N*-oxide group in quinoline-*N*-oxide is more striking at a higher temperature. Nitration of 6-methyl-, 6-chloro-, and 6-bromo-quinolines at a low temperature gives 5-nitro compounds, while that at a higher temperature gives 4-nitro compounds. Due to the effect of the methoxyl group, 6-methoxyquinoline-*N*-oxide does not yield a 4-nitro compound. 4-Nitro compound is quantitatively obtained from 6-nitroquinoline-*N*-oxide by nitration at a low temperature.

(Received December 20, 1950)

213. 秋谷七郎, 手島節三, 原田博富: おごのり寒天質の化学的研究

Shichiro Akiya,* Setsuzo Tejima** and Hirotomi Harada*: Studies on Agar-agar.

(Pharmaceutical Institute, Medical Faculty, University of Tokyo* and Kumamoto College of Pharmacy**)

石花菜 (*Gelidium Amansii* Lamx.) 寒天質の化学構造に関しては, 近年に至り国内では荒木長次¹⁾, 海外では E. J. V. Percival²⁾ 等の卓越せる研究に見るべきものがある. しかし石花菜と同じ紅藻類 (*Rhodophyceae*) に属する おごのり (*Gracilaria Confervoides* Grev.) の寒天質に関する研究は極めて少く, 著者等は柳川鉄之助³⁾ の報告を見るのみであつた. 著者等はおごのり寒天質の化学構造は石花菜寒天質のそれと同じであるか否かを解明したいと思い, おごのりより製作した寒天製品 (天素⁴⁾) より寒天質を精製し化学的研究を行つているが, 若干の知見を得たので報告する. 実験方法及びその得たる結果の要旨は次の如きものである.

1) 寒天質の精製⁴⁾ 湯抽出液を濃縮し有機溶媒で沈殿する方法と熱湯抽出液を凍結する方法を用いた. 後者は古くより巷間でする寒天製法⁵⁾ の常法であるが実験室でも極めて良好な結果を得た. 2) 寒天質の分析 おごのり寒

第1表 各種寒天質, 硫酸含量

(i) 柳川鉄之助 (大阪工業試験所報告, 14 回 5 号 (1938).)

各 種 寒 天 質				全 硫 酸 (SO ₃)
て ん ぐ き	(<i>Gelidium Amansii</i> Lamx.)	寒	天 質	1.93%
ひ ら く き	(<i>Gelidium Subcostatum</i> Okam)	寒	天 質	2.86%
お に く き	(<i>Gelidium Japonicum</i> Okam)	寒	天 質	2.63%
と り あ し	(<i>Acanthopeltis Japonica</i> Okam)	寒	天 質	1.54%
関 西 産 角 寒 天				1.98%

* Motofuji-cho, Bunkyo-ku, Tokyo. ** Ōe-machi, Kumamoto.

1) 荒木: (第1報~第14報) 日化 58 (1937)~65 (1944). 荒木: 化学の領域 3 (5), 2 (1949).

2) E. J. V. Percival: J. Chem. Soc. 1937, 1615, 1939, 1844.

3) 柳川: 大阪工業試験所報告第11回第14号, 第17回第6号 (1936).

4) 勝田泰: 衛生試報 37, 117 (1930). ⁵⁾ 千葉縣東葛飾郡行徳町稻荷木 (天素糊料工業所製品)

(ii) 荒木長次 (化学の領域 3 (5), 2 (1949).)

各種寒天質	硫黄 (S)	全硫酸 (SO ₃)
てんぐさ寒天質	0.64%	—
えご (<i>Campylaeophora Hypneoides</i> J. Ag) 寒天質	1.2 %	3.1%
とりあし寒天質	0.75%	2.0%
ひらくさ寒天質	0.95%	2.6%

天質の分析値を石花菜寒天質のそれ⁹⁾と比較して見ると、全還元糖, galactose, 灰分等は大差ないが硫酸の含量が著しく少い。硫酸 (若しくは硫黄) 含量について、おごのり寒天質と従来文献に発表された市販の寒天又は特定の海草から作った寒天質の分析値を比較して見ると第1表の如くである。即ち原料海草により硫酸含量は異なるが通常 1.5 乃至 3% を有するが著者等のおごのり寒天質は僅か 0.57% である。3) 寒天質を硫酸により加水分解した。此の際、酸濃度と加熱時間を変化した場合の生成した還元糖の消長を還元力により検した。その結果石花菜寒天質のそれに⁷⁾類似する事を知つた。4) 寒天質より *d*-galactose を結晶状に分離し確認した。5) 寒天質のアセチル化体を作つた。種々条件を変えてアセチル化しアセチル基の含量を測定したが 36 乃至 37% 以上に上昇せず、アセチル含量及び性状は石花菜寒天質のそれに⁸⁾類似する。6) アセチル寒天質をデメチル硫酸と NaOH でメチル化せるも 6 回反覆するもメトオキシル含量 30% 以上に上昇せず、CH₃I と Ag₂O によるメチル化を併用したがメトオキシル含量は増加せず、石花菜寒天質に於ける荒木の結果⁹⁾と異り本物質を完全にメル化する事は困難である。7) 寒天質を稀薄な硫酸によりゼリー強度の消失する所迄短時間加水分解し分解産物を便宜上 α, β, γ, δ, λ の 5 種に分離した。此等はそれぞれ単一な物でないと思われ更に研究を続ける予定であるが、分離物の還元力、全還元糖, galactose 及び硫酸を定量しアセタートにして沃素價より平均分子量を求めた。石花菜寒天質の部分的加水分解産物の研究には高橋栄治の研究¹⁰⁾がある。氏は寒天質を熱湯で加圧加水分解し hydrate-Kanten δ 及び hydrate-Kanten λ の 2 つに分けているが、著者等の分解産物と比較して見ると著者の α はその性状は hydrate-Kanten δ に極めて類似する。

実験の部

1) 寒天質の調製 (a) 有機溶媒に依る沈澱法 天素 30g に水 1500 cc を加え還流冷却器を附し沸騰水浴上 3 時間加熱する。先ず布で濾過し次いで濾紙を貼つた大きな Büchner 漏斗を用い吸濾する。濾液は水浴上で 1/10 量迄濃縮する。濃縮液は熱時 3 乃至 4 倍量のアセトン (又はメタノール) 中に激しく攪拌しながら速かに注入する。1 夜放置し沈澱せる白色粉末状の寒天質を布で圧濾し風乾し硫酸を入れた乾燥器中に保存する。収量 12 g. 沈澱剤にはアセトンを用いた方がメタノールを用いた時より沈澱の分離が完全で濾過も容易である。メタノールを用いると一部ゼリー状となり濾過も困難である。

(b) 凍結法に依る精製法 (a) 法に依つて製した天素熱湯抽出濾液を濃縮する事無く大きなビーカーに入れ放置すれば冷却するに従い固化する。常温になつた後 -10° の製氷機中に 1 夜放置すれば全部凍結する。これに少量の水道水を注ぎ凍結せる内容物を取り出し Büchner 漏斗上に載せ放置すれば氷は次第に融解して流れ去り寒天質のみ漏斗上に残留する。良く水を絞り出し多量の無水メタノール中に浸し脱水し布にて圧濾風乾し硫酸を入れた乾燥器中に保存する。収量 14 g. 2) 寒天質の分析 (a) 風乾物の水分 試料 2.1310g. 乾燥後の減量 0.3145 g, 水分 % 14.76. (b) 風乾物の灰分 試料 0.4930g. 熱灼後の残量 0.0175g, 灰分 % 3.55. (c) 風乾物の galactose (粘液酸法 (Tollens 法) に依る) (i) 試料 1.1090 g. 粘液酸 0.2410 g. galactose % $\frac{0.2410 \times 1.33 \times 100}{1.1090} = 28.90$ (ii) 試料 1.2615 g. 粘液酸 0.2780 g galactose % $\frac{0.2780 \times 1.33 \times 100}{1.2615} = 29.31$

(d) 風乾物の pentose 定量¹³⁾ Tollens 法に依り pentose を furfural phloroglucide として定量 試料 2.9610 g, furfural phloroglucide 0.0305g, pentose % $\frac{(0.0305 + 0.0052) \times 1.0075 \times 100}{2.9610} = 1.22$ (e) 無水物の全還元糖 R. Willstätter, L. Zechmeister¹¹⁾ の方法に依る。試料 50.65 mg. Bertrand 法に依る galactose 37.0 mg, 全還元糖 (galactose として) 73.05% (f) 無水物の硫黄 S. Liebig 法に従い約 1 g の試料を硝石と KOH の混合物 (1:7) 8g で酸化し常法に従い BaSO₄ として秤量した。試料 1.0643g. BaSO₄ 0.0192g.

5) 朝比奈泰彦: 本誌 48, 383 (1928). 6) 荒木: 日化 58, 1214 (1937). 7) 荒木: 日化 58, 1214 (1937).

8) 荒木: 日化 58, 1338 (1937). 9) 荒木: 日化 58 1354 (1937). 10) 高橋栄治: 農化 7, 702 (1931) 8 659, 1259 (1937). 11) R. Willstätter, L. Zechmeister: Ber. 46 2401 (1913).

S. 0.25% SO_3 0.62% (g) 無水物の硫酸 無水物 0.5 乃至 1g を 50 倍量の $n\text{-HCl}$ を加え還流冷却器を附し初め水浴上で加熱する。溶解してから直火で 2 時間加熱し濾液を約 15 倍に稀釈し 5% BaCl_2 の過剰を加え BaSO_4 として秤量する。(i) 試料 0.4929g. BaSO_4 0.0124 g, $\text{SO}_3\%$ 0.62 (ii) 試料 0.5338g. BaSO_4 0.0079g, $\text{SO}_3\%$ 0.51 (iii) 試料 1.0746 g BaSO_4 0.0177 g, $\text{SO}_3\%$ 0.57, 平均 0.57%.

3) 寒天質の硫酸分解 寒天質 10g に 200 cc の $n\text{-H}_2\text{SO}_4$, $n/10 \text{ H}_2\text{SO}_4$, $n/50 \text{ H}_2\text{SO}_4$, 及び $n/100 \text{ H}_2\text{SO}_4$ をそれぞれ加え沸騰水浴上で還流冷却器を附し加熱し一定時間後その 10 cc を取り対応する濃度の Na_2CO_3 10 cc で中和し, その 5 cc を取り Bertrand 法で還元糖を定量し galactose として算定した. その結果を第 2 表に表示する.

第 2 表 各種濃度の硫酸で加熱せる時の還元力の消長

	加 熱 時 間	溶 液 の 状 態	原液 2.5cc中のガラクトーゼ
n 硫酸を用いた場合	15分	無 色 液	38.1mg
	30分	微 黄 色 液	56.8
	1時間	黄 色 液	68.0
	2	帯 褐 黄 色 液	69.8
	4	濃 褐 色 液	72.4
	8	濃 赤 褐 色 液	69.2
	12.5	茶 褐 色 液	63.8
	17	〃	50.2
	25	〃	46.3
n/10 硫酸を用いた場合	15分	無 色 液	12.8
	30分	〃	35.1
	1時間	微 黄 色 液	50.6
	2	〃	55.6
	4	〃	60.8
	8	黄 色 液	68.1
	12	淡 褐 色 液	73.9
	18	褐 色 液	72.5
	25	〃	70.5
n/50 硫酸を用いた場合	47分	無色粘稠液, 冷却せば凝固するも還元力あり	4.99
	1時間47分	無色液, 冷却するも凝固せず	25.25
	3時間47分	〃	41.8
	8時間	〃	57.3
	12	淡 黄 色 液	64.4
	20	濃 褐 色 液	75.6
	30	〃	91.3
	40	茶 褐 色 液	93.9
n/100 硫酸を用いた場合	47分	無色粘稠液, 冷却せば凝固し還元力なし	0
	1時間47分	無色粘稠液冷却せば凝固するが還元力あり	1.3
	3時間47分	〃	4.2
	8時間	無色液, 冷却しても凝固せず	8.6
	12	微 量 色 液	13.7
	18	淡 黄 褐 色 液	22.0
	25	〃	27.4

4) *d*-Galactose の分離 寒天質 15 g に $1n\text{-H}_2\text{SO}_4$ 200 cc を加え還流冷却器を附し水浴上 6 時間加熱する。冷後生成せるフーマン質を除き濾液を $\text{Ba}(\text{OH})_2$ と BaCO_3 で中和し BaSO_4 を除去した濾液を脱色後 $1/10$ 量に減圧濃縮し 10 倍容の 96% アルコールを加え 1 夜放置して生成する沈澱物を除去した濾液を $1/15$ 量に減圧濃縮

し2倍量の無水メタノールを加え冷所に放置すると結晶が析出する。収量 2.5 g. 母液を濃縮し更に 0.6g 計 3.1g の結晶を得、熱メタノールより2回再結晶し mp 167° (補正). $[\alpha]_D^{20} + 80.8^\circ$. *d*-galactose と混融するも融点降下せず、更に次の試験を行う。(a) galactosazone の生成 分離した結晶 0.5 g を水 10 cc に溶解し 2 g の塩酸フェニルヒドラチンと 3 g の結晶醋酸草達を加え加熱し黄色針状の osazone を得、熱アルコールより再結、mp 200° (補正), *d*-galactose より作った osazone と混融するも融点降下せず。(b) 粘液酸の生成分離した結晶 0.5 g に比重 1.15 の HNO_3 60 cc を加え水浴上 20 cc 迄濃縮し1夜放置後析出せる白色結晶を濾過し水、アルコール、エーテルで洗滌した。mp 213° (補正). 粘液酸と混融するも降下せず。

以上の結果から分離した結晶は *d*-galactose である事を確認した。

5) 寒天質のアセチル化 (a) アセチル寒天質の製法 2) (b) の方法で作った寒天質を細断してその 1 g を 1 cc の無水ピリジン中に浸し2日間放置後激しく振盪しながら無水醋酸 17cc を滴加す。約 5 cc を加え終る頃内容物は略々完全に溶解し均一となる。24 時間放置し多量の氷水中に注入する。沈澱物を吸濾し水、メタノール及びエーテルで洗い乾燥する。次いで 30 倍のアセトンに溶解し濾液に同量のエーテルを加え沈澱せるアセチル寒天質を吸濾乾燥す。性状は荒木氏の CHCl_3 可溶性アセチル寒天質⁸⁾のそれに類似しアセトン CHCl_3 に溶解し粘性の強い液となるがエーテル、アルコールに溶解せず。(b) アセチル基の定量⁸⁾ 試料約 0.1 g に $n/2$ 酒精性カリ 10 cc を加え 250cc の共栓付フラスコの中で時々振盪しつつ 24 時間放置後 7 cc の水で稀釈しフェノールフタレインを指示薬として $n/10$ HCl で過剰の KOH を逆測する。(c) 反応条件を変えてアセチル化するアセチル寒天質のアセチル基量 (i) 80%ピリジンを用いた場合 製法の骨子は (a) の通りであるが無水ピリジンの代りに 80%ピリジン 10 cc を用いた。無水醋酸を加え終つてから荒木氏の如く⁸⁾ 70°C で 10 時間加熱し氷水に注入したのが 1, 無水醋酸を加え終つて室温で 24 時間放置せるものが 2, 同じく 48 時間放置せるものが 3, 同じく 72 時間放置せるものが 4 である。結果は第Ⅲ表の如し。(ii) 無水醋酸の量を変化した場合 溶媒は無水ピリジンを用い無水醋酸量を 5 cc, 10 cc, 15 cc, 20 cc, と変化した (5, 6, 7, 8)。無醋を加え終つて 24 時間室温に放置して氷水中に注入する。結果は第Ⅳ表の如し。(iii) 反応時間を変化した場合 溶媒は無水ピリジンを用い無醋 17 cc を加え終つて 24 時間, 48 時間, 72 時間室温に放置し (9, 10, 11) 然る後氷水中に注入した結果は第Ⅴ表の如し。(iv) アセチル化を2回繰り返した場合 2 及 9 を原料とし (a) の方法で2回アセチル化した。何れも無水ピリジンを溶媒とし反応時間は 24 時間である。結果は第Ⅸ表の如し。

6) 寒天質のメチル化⁹⁾ (i) 第1回メチル化 5) (a) に依り製したアセチル寒天 10 g を水銀攪拌器をつけた四頸コルベンに入れ 200 cc のアセトンを加え溶解す。温度 60° に保ち攪拌しながら 100 g の $(\text{CH}_3)_2\text{SO}_4$ と 200 cc の 30% NaOH を2時間を要し同時に加え終る如く滴加する。滴加終了後、尚同温度に1時間攪拌を続ける。徐々に温度を上げアセトンを溜去し浴温 100° になつてから更に1時間攪拌する。メチル寒天質は煎餅状となり表面に浮ぶ。沸湯で洗滌し速かに布濾する。吸湿性である。収量 8 g (ii) 第2回メチル化 (i) の 8 g を同様操作でメチル化する。溶媒には 80%アセトン 200 cc を用いる。メチル化物は白色細粒状となる。(iii) 第3回乃至第6回メチル化 25 倍の 80%アセトンに溶解し 12.5 倍の $(\text{CH}_3)_2\text{SO}_4$ とその2倍容の 30% NaOH でメチル化する。(iv) 6回メチル化物を CH_3I と Ag_2O でメチル化 上記6回メチル化物 2 g に 20 g の CH_3I と 30 g の Ag_2O を加え 24 時間沸騰させる。減圧下に蒸発乾固し残渣を毎回 15 cc の CHCl_3 で3回抽出する。抽出液に同量のエーテルを加え沈澱物を吸濾する。収量 1.5 g. メチル寒天質はその性状は荒木氏⁹⁾ の CHCl_3 可溶性メチル寒天質に類似し冷水に溶けるが熱湯に溶解せず。 CHCl_3 , 氷醋酸に易溶, エーテルに不溶。(v) メトオキシル基定量 Halbmikro の Zeisel 法に依る。方法及装置は落合, 津田: 有機微量小量分析法 241 頁 (科学書院) 結果は第Ⅶ表の如し。

7) 寒天質の部分的加水分解産物 寒天質 30 g に 600 cc の $n/50$ 又は $n/100$ 硫酸を加え沸騰水浴上加熱すれば寒天質は膨潤し原型が崩れ出し略々溶解すれば初め粘度の強いコロイド状の均一体となるが更に加熱を続けると速かに粘度は低下し還元力は増加し略々透明な液となるが暫時にして再び絮状の白色沈澱が現われ始める。

(a) 分解産物の分離法 分解産物の分離操作を一括表示すれば第Ⅷ表の如し。そして前後7回の分離産物の収量は第Ⅸ表の如し。

(b) 各分解産物の性状及分析値 (i) 性状 α は熱湯に溶解するも冷時糊状となり析出する。50 倍の熱湯に溶解し冷却析出させて精製しメタノールで完全に脱水し粉碎すれば白色粉末となる。ピリジンにも温時溶解するが冷時析出する。吸湿性ではない。 β は吸湿性で分離困難だが完全に乾燥すれば淡黄色粉末となる。 γ は吸湿性であるが完全に脱水すれば白色粉末となる。 δ は γ より吸湿性強く分離は極めて困難であるが脱水すれば白色粉末となる。 λ は極めて吸湿性強く乾燥器から出せば飴状となる。淡黄色乃至褐色粉末 (ii) 分析 Bertrand 法で定量し galactose として計算した還元力。Tollens 法に依る galactose, Willstätter 法に依る全還元糖及び硫酸を定量した。結果は第 X 表に一括して示す。(c) 寒天質及部分的分解産物の分子量 (i) $\alpha, \gamma, \delta, \lambda$ のアセチル化 $a_3\gamma_3\delta_3\lambda_3$ の各 1 g を 10 cc のピリジンに溶解し無水醋酸 10 cc を滴加し 48 時間室温に放置後氷水中に注入する。白色粉末状のアセタートを吸濾水洗後乾燥する。15 倍のアセトンに溶解しアセトンの5倍量のメタノールを加え1夜放置後沈澱物を吸濾, エーテルで洗滌後乾燥する。 $\alpha, \gamma, \delta, \lambda$ 何れのアセタートもアセトン

CHCl_3 , ピリジンに易溶なるもエーテル, ベンゾール, アルコールに殆ど溶解せず. (ii) 沃度價測定及び分子量測定 M. Bergmann 氏法¹²⁾ に依りアセタートの一定量の酸化に要した $n/10$ I 溶液の量より試料 1g に対する $n/10$ I 溶液の cc 数を単位として表わした数値を以つて沃素價 (I, N) とした. 分子量は $\frac{20000}{I \cdot N} = M.G$ の Bergmann の法則に従い計算した. 結果は第 XI 表に一括して表示する.

東京大学医学部薬学科 熊本薬学専門学校

第 III 表

製 造 条 件		アセチル基定量					
番号	反応温度及び時間	試料 g	アルコール性 $n/2$ -KOH cc	$n/10$ HCl cc	消費せる $n/10$ KOH cc	CH_3CO mg	$\text{CH}_3\text{CO}\%$
1	70° 10 時間	0.1350	F. 0.891 10	F. 1.160 28.44	11.56	49.7	36.82
2	25° 24 時間	0.2145	F. 0.891 10	F. 1.160 23.18	17.66	75.9	35.40
3	25° 48 時間	0.0924	F. 0.891 10	F. 1.091 33.67	7.82	33.6	36.40
4	25° 72 時間	0.1040	F. 0.891 10	F. 1.160 30.71	8.93	38.4	36.92

第 IV 表

製 造 条 件		アセチル基定量					
番号	無水醋酸 cc	試料 g	アルコール性 $n/2$ -KOH cc	$n/10$ -HCl cc	消費せる $n/10$ KOH cc	CH_3CO mg	$\text{CH}_3\text{CO}\%$
5	5	0.1030	F. 0.891 10	F. 1.160 31.56	7.94	34.1	33.15
6	10	0.1095	F. 0.891 10	F. 1.160 30.38	9.31	40.0	36.56
7	15	0.0995	F. 0.891 10	F. 1.160 31.18	8.38	36.0	36.22
8	20	0.0935	F. 0.891 10	F. 1.160 31.50	8.01	34.4	36.84

第 V 表

製 造 条 件		アセチル基定量					
番号	反応時間(時間)	試料 g	アルコール性 $n/2$ -KOH cc	$n/10$ -HCl cc	消費せる $n/10$ KOH cc	CH_3CO mg	$\text{CH}_3\text{CO}\%$
9	24	0.0985	F. 0.891 10	F. 1.091 33.61	8.37	36.0	36.54
10	48	0.1100	F. 0.891 10	F. 1.091 32.29	9.32	40.1	36.43
11	72	0.0996	F. 0.891 10	F. 1.091 33.51	7.99	34.4	36.50

第 VI 表

製 造 条 件		アセチル基定量					
番号	2 回アセチル化	試料 g	アルコール性 $n/2$ -KOH cc	$n/10$ -HCl cc	消費せる $n/10$ KOH cc	CH_3CO mg	$\text{CH}_3\text{CO}\%$
12	2 を原料	0.1105	F. 0.891 10	F. 1.160 30.40	9.29	40.0	36.15
13	9 を原料	0.0886	F. 0.891 10	F. 1.091 33.91	7.55	32.5	36.65

第 VII 表

製 造 条 件		メ ト オ キ シ ル 基 定 量			
		試料 mg	AgI mg	CH_3O mg	$\text{CH}_3\text{O} \%$
$(\text{CH}_3)_2\text{SO}_4$ で 1 回 メチル化		17.7	32.54	4.295	24.26

$(\text{CH}_3)_2\text{SO}_4$ で メチル化	2 回	17.7	34.04	4.493	25.38
$(\text{CH}_3)_2\text{SO}_4$ で メチル化	3 回	24.4	27.00	6.209	25.45
$(\text{CH}_3)_2\text{SO}_4$ で メチル化	4 回	16.9	36.34	4.797	28.38
$(\text{CH}_3)_2\text{SO}_4$ で メチル化	5 回	10.1	22.44	2.962	29.33
$(\text{CH}_3)_2\text{SO}_4$ で メチル化	6 回	9.85	22.34	2.949	29.94
$(\text{CH}_3)_2\text{SO}_4$ 6 回メチル 化物を CH_3I でメチル化		9.20	19.74	2.606	28.32

第 VIII 表 寒天質の部分的分解産物の分離法

寒天質 30 g に 600cc の $d\text{-H}_2\text{SO}_4$ を加え沸騰水浴上で一定時間加熱する。加熱停止時の溶液の還元力を測定し 1 夜放置する

註; () は操作を示す

第 IX 表 寒天質の部分的分解産物の収量

番号	硫酸濃度	加熱時間 (分)	加熱停止時の 還元力, 註2)	α g	β g	γ g	δ g	λ g
1	n/50	62	30	7.0	0.7	9.0	0.8	4.0
2	n/50	50	17	10.5	0.8	6.5	註3) —	3.5
3	n/50	50	22	6.5	1.8	7.0	1.7	4.5
4	n/100	80	18	10.5	—	6.5	0.8	2.9
5	n/100	70	15	13.5	—	6.0	—	2.0
6	n/100	80	17.5	11.3	—	7.5	—	2.1
7	n/100	100	35	4.5	—	14.0	—	—
計				63.8	3.3	55.5	3.3	19.0

註 2) 反應 10 cc 液中の還元糖の量を Bertrand 法で定量し galactose として表わした mg

註 3) 吸湿性強く梅雨期であつたので分離出来なかつた

第 X 表 寒天質の部分的分解産物の分析値

	還元力 %	全還元糖 %	galactose %	SO ₃ %	分子量
寒天質	0	73.05	29.11	0.57	11494
α_3	0	77.46	29.99	0.14	4032
γ_3	4.78	67.31	36.33	0.56	2849
δ_3	9.89	68.92	39.03	0.20	2272
λ_3	24.71	65.83	—	—	1481

第 XI 表 寒天質の部分的分解産物の沃素價及び分子量

	試料 g	消費した n/10 I cc	沃素價	分子量
アセチル寒天質	0.3208	0.56	1.74	11494
アセチル α_3	0.4201	2.03	4.96	4032
アセチル γ_3	0.3819	2.68	7.02	2849
アセチル δ_3	0.2250	1.98	8.80	2272
アセチル λ_3	0.1430	1.97	13.50	1481

Summary

The agar substance from the agar preparation made from *Gracilaria Confervoides* Grev., was purified and chemically studied. It was hydrolyzed completely with 1N-H₂SO₄, and *d*-galactose isolated as crystals. By partial hydrolysis in a short period of time with 0.02 N- or 0.01 N-H₂SO₄, five kinds of oligosaccharide were obtained whose analytical values and molecular weights were compared with those of the original agar substance. Acetyl- and methyl-agar were prepared and their properties were found to be very similar to those of agar substance obtained from *Gelidium Amansii* Lam². However, complete methylation product of the former could not be obtained. The content of sulfuric acid was found to be much less in the agar from *Gracilaria Confervoides* than that from *Gelidium Amansii*.

(Received December 21, 1951)