

# リグニンの呈色反応機構の研究 (II)\*

## MÄULE 反応の呈色機構

右 田 伸 彦

中 野 準 三

永 野 正

Nobuhiko MIGITA, Junzo NAKANO  
and Tadashi NAGANO:

On the Mechanism of Color Reaction of Lignin (II)  
The Mechanism of the MÄULE Color Reaction

### I 緒 言

第 I 報においては従来同一視された潤葉樹材塩素化リグニンの呈色反応 (Cross-Bevan 呈色反応) と MÄULE 呈色反応を検討して、両反応はその呈色機構を異にし、明らかに区別されるべきことを明かにした。著者等は更に MÄULE 反応の呈色機構を追求するため、予めフロログルシン処理やアセチル化及びメチル化前処理を行つたブナ木粉に常法に従つて MÄULE 処理を試み呈色の有無を検討したので、その結果を報告する。

### II フロログルシン前処理と呈色の有無

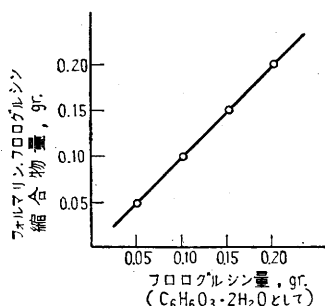
北浦氏<sup>(1)</sup>はフロログルシンと結合するリグニンの基は少くとも 3 種類あることを推定している。フロログルシンと結合する基の一つとして推定されるカルボニル基は、又リグニンの呈色に与ると考えられるので、フロログルシン前処理と MÄULE 反応との関係について実験した。前処理条件及び結合フロログルシンの定量<sup>(2)</sup>は次の通りである。

処理条件: ブナ木粉 1 g に 10 cc のフロログルシンの 1% 溶液 ( $C_6H_6O_3 \cdot 2H_2O$  として) 及び 1N-塩酸 10 cc を加え、暫時放置した後これを 98°C の浴中に入れて所定時間反応せしめる。

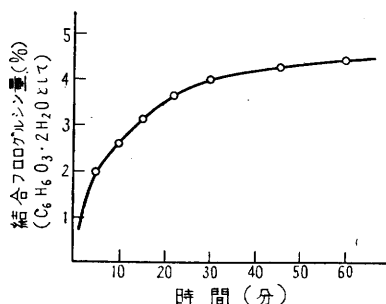
結合フロログルシン量の定量: 反応終了後 4 号ガラス・フィルターで濾過し、約 150 cc の水で充分洗滌する。その濾液及び洗液に 30% のホルマリンを加えて煮沸し、未反応フロログルシンをホルマリン-フロログルシン縮合物として析出させる。そして予め求めておいたフロログルシン量とホルマリン-フロログルシン縮合物の収量との関係を示すグラフ (第 1 図) から未反応のフロログルシン量を知り、使用したフロログルシン量から差引いて結合フロログルシン量

\* 本報を右田伸彦及び協力者のリグニンの研究の第 14 報とする。

第 1 図



第 2 図



とした。処理時間と木粉に結合したフロログルシン量 ( $C_6H_6O_3 \cdot 2H_2O$  として) との関係は第 2 図に示す通りである。

これ等の試料を MAULE 処理に付すると、30 分処

理迄の試料は何れも無処理木粉の場合に類似した呈色（多少橙色を増す）を示すが、30 分以上処理した試料では、初めは呈色は陽性であるが間もなく褪色して陰性となる。このように 30 分以下の処理と 30 分以上の処理とで何故呈色に差異を生ずるかは説明し難いが、60 分処理（フロログルシン結合量 4.4%）迄のものは何れも MAULE 反応が陽性であつて、リグニンのカルボニル基の反応性を除去したと考えられる状態に於いても、呈色が阻害されないものと推定される。

### Ⅲ メチル化木粉処理と呈色の有無

(1) メチル化木粉の呈色 試料としてアルコール・ベンゾール (33:67), 温水 (60°C) 及び熱水抽出済の 60~80 メッシュの木粉を使用した。試料約 2.2 g に 20% 苛性ソーダ溶液 80 cc を加え、20°C に保ち、攪拌しつつ 40 cc のデメチル硫酸を 1 時間で滴下し、後 1 時間 15~20°C に、更に 1 時間 80°C に保つた。この処理を反復する時はメトキシル基率は次第に上昇するが、WACEK 氏<sup>(3)</sup>の報告（メトキシル基量 39~39.4%）に比較して低い。それで 100 メッシュより細かいブナ木粉を用い 20% 苛性ソーダ溶液の代りに 40% 苛性カリ溶液中でメチル化したが、8 回反復処理後の木粉のメトキシル基量は 34.7% でやはり 39% に達しなかつた（第 1 表参照）。

第 1 表

温度 (°C)	アルカリの種類	メトキシル基 (%)							
		メチル化の回数							
		1	2	3	4	5	6	7	8
80	20% 苛性ソーダ	—	29.2	—	—	—	33.4	33.7	33.8
80	40% 苛性ソーダ	—	29.2	—	34.3	—	—	34.8	34.7

これらの試料は何れも MAULE 反応は陽性である。なおメトキシル基量が 30% より増大すると、その疎水性のため過マンガン酸カリによるリグニンの酸化が困難になり、常法による MAULE 反応は陰性となるが、予め試料を少量のアセトンで湿おした後過マンガン酸カリを加え、加温してアセトンを除去する方法を採れば、呈色は陽性となる。従来の報告に比較して高度のメチル化試料は得られなかつたが、恐らくリグニンはメチル化によつても MAULE 反応による呈色は阻害

されないものと推定される。

(2) **メチル化木粉のフラクションの呈色** メチル化木粉をアセトンに対する溶解性によつてフラクションに分け、<sup>(3)</sup> 各フラクションの間に MAULE 反応による呈色に差があるか否かを検討した。

メトキシル基量 34.5% のメチル化木粉 1.5 g に 17% 塩酸 10 cc を加えて 48 時間 20°C で放置した後、500 cc の熱水に注入、濾過減圧乾燥(硫酸デシケーター中)し、熱アセトンで抽出した。抽出物の収量は 9.8% で淡黄褐色を呈する。これを更に冷アセトン処理して可溶部及び不溶部に分別した。可溶部は黄褐色、不溶部は淡黄褐色であつて、メトキシル基量は夫々 27.4% 及び 39.3% である。しかしながら両部分の処理の MAULE 処理の結果は共に陽性(可溶部の呈色は不溶部のそれに較べて強い)であつて、両者の相違は単にリグニン量の分配の差と考えられる。

#### IV アセチル化前処理と呈色の有無

(1) 無水醋酸-硫酸、(2) 無水醋酸-氷醋酸-醋酸ソーダ、(3) 無水醋酸-ピリジンによつて木粉をアセチル化して、MAULE 反応を検討した。処理法は次の通りである。

(1) **無水醋酸-硫酸法**<sup>(4)</sup> 無水醋酸 20 g, 硫酸 2 滴の混液に攪伴しつゝ 2 g の木粉を除々に加え、60°C で 2 時間保つ。処理木粉は水中に注ぎ、濾過減圧乾燥する。

(2) **無水醋酸-氷醋酸-醋酸ソーダ法** 無水醋酸 10 g, 氷醋酸 10 g 及び醋酸ソーダ 0.2 g の混液に木粉 2 g を加えて攪伴しつゝ 1 時間加熱する。

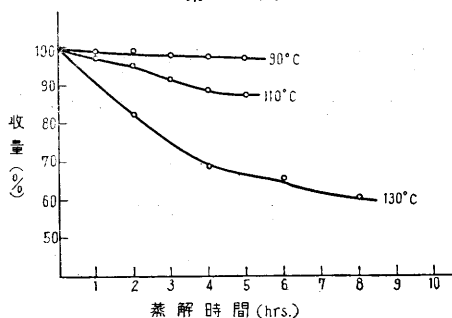
(3) **無水醋酸-ピリジン法** 無水醋酸:ピリジン (12:88) の混液 20 cc を木粉に加え、所定時間 (24 時間, 96 時間) 20°C で放置する。

これらの方法で調製した試料及び反復アセチル化した試料に就いて MAULE 反応を検討した結果、常法では無水醋酸-硫酸によるアセチル化の場合を除いて何れも呈色は陽性であつた。又無水醋酸-硫酸によるアセチル化試料も、メチル化試料の場合と同じく少量のアセトンで湿おすことによつて陽性となることが認められた。なおアセチル化生成物のアセチル化度は測定しなかつたが、少くとも無水醋酸-硫酸による反復アセチル化物に於いては略々完全にアセチル化されているものと考えられる。

#### V その他の前処理と呈色の有無

CROCKER<sup>(5)</sup>氏は種々の有機溶剤で抽出した試料、又酸、アルカリ及びフォルマリン前処理した試料は MAULE 反応が陽性であり、一方硫酸塩法及びソーダ法によつて得られた未晒パルプでは陰性であることを報告している。著者等も CROCKER 氏の追試を含め、2, 3 の前処理と呈色との関係を検討した。

第 3 図



(1) 亜硫酸法蒸煮 木粉 2.3 g に薬液 20cc (全亜硫酸 5.5%, 結合亜硫酸 1.5%) を加え, 内容 100cc のステンレス製小型オートクレーブに入れ, 種々の温度 (90°C, 110°C, 130°C) 及び時間 (1 時間乃至 8 時間) で蒸解した (第 3 図参照)。これによつて得た試料は何れも MAULE 反応は陽性であつた。因みに最高の処理条件は 130°C, 8 時間で収量は 62.2%

である。更に亜硫酸パルプの工業的製法に近い条件で蒸解 (2 時間に 110°C に上昇し, 同温度で 2 時間保ち, 次の 2 時間に 140°C に上昇し, 同温度で 2 時間保持, 全蒸解時間 8 時間) を行つたが, この方法で得た試料 (収量 49.4%) も呈色は陽性であつた。

(2) 硫酸塩法蒸煮 全アルカリ 15%, 硫化度 30%, 液化 1:5, 160°C で 2 時間蒸解して得た試料は, MAULE 反応が僅かに陽性であつて, CROCKER 氏の報告と異なるかに見えるが, これは蒸解条件の差異にあると思われ, 蒸解条件を強めれば当然陰性になるものと考えられる。

(3) 2N-硝酸 (95°C, 1 時間), 無水醋酸 (95°C, 2 時間) 及び氷醋酸 (95°C, 1 時間) で処理した試料は何れも MAULE 反応は陽性であつた。

## VI 総 括

各種の方法で処理したブナ木粉の MAULE 呈色反応の有無を検討した。フロログルシン, メチル化, アセチル化等の前処理をした木粉の MAULE 反応は何れも陽性で, 誘導基の導入量によつて呈色性が変化する事実を認め難かつたので, 呈色機構を説明する目的は達せられなかつた。併しながらメチル化, アセチル化によつても呈色が陽性であることは, 今後呈色の機構研究を模型物質を用いて進める上に有効な示唆を与える。

## 引 用 文 献

- (1) 南 宗孔, 北浦貞夫: 日本化学会, 第 4 年会 (1951)
- (2) 三川 礼, 佐藤考一郎, 高崎千鶴子: 工化誌投稿中
- (3) A. v. WACEK: Ber., **61**, 1604 (1928); Ibid., **63**, 282 (1930); 松崎啓: 繊維学会誌, **4**, 181 (1948)
- (4) O. HORN: Ber., **68**, 2542 (1928)
- (5) E. C. CROCKER: Ind. Eng. Chem., **13**, 625 (1921)

## Résumé

Beech wood meals treated with various reagents were examined whether or

not the MÄULE reaction is possitive. After acetylation, methylation or phloroglucinol treatment wood meal still gave a distinct red color. As the existence of introduced groups had no influence on the color developed by the MÄULE reagents, the authors could not succeed in explaining the mechanism of the MÄULE color reaction. However, the results that acetylated or methylated samples are positive in the MÄULE reaction will serve as a useful suggestion in the development of future experiments.