

心材辺材別の木材成分に関する研究(第6報)：落葉 松リグニンの活性基について

渡部, 常樹

<https://doi.org/10.15017/14971>

出版情報：九州大学農学部演習林報告. 26, pp.91-101, 1955-09-30. 九州大学農学部附属演習林
バージョン：
権利関係：



心材辺材別の木材成分に関する研究 (第6報)

落葉松リグニンの活性基について

渡 部 常 樹

Tsuneki WATANABE: Studies on the Woodforming Constituents in the Heart Wood and the Sap Wood (VI) On the Active Radicals in the Lignin of *Larix Kaempferi* Sarg.

目 次

I 緒 言	IV 摘 要
II 実験並びに結果	参考文献
III 考 察	Résumé

I 緒 言

著者は前報¹⁾²⁾³⁾⁴⁾までにおいて落葉松類の心材の亜硫酸法蒸解の困難惹起の原因の1部を心材辺材別のからまつ材質の化学的性質の相違の面に探究する目的と共に、外観的に判然たる色調の差異を示している心材辺材別の木材普通成分の性状の差異に関して新しい知見を得らるるのではないかと予想して、落葉松類中最も蒸解困難なカラマツ（内地カラマツ、シナノカラ）を試料にしてその心材辺材別の2, 3抽出リグニンの性状の異同について報告して来た。一般にカラマツの心材辺材別の抽出リグニンの性状に関しては明かにその化学的性状に若干の差異があることを知った。就中その還元性基量に関する差異は、リグニンの抽出方法の如何に拘らず、常にかなり著しい相違があることは明瞭である。本報においては、前記の抽出リグニン並びに木粉試料を用いて主として還元性基量を中心として2, 3種の活性基量の相違について実験を行つたので、その結果を簡単に報告することにした。本研究を実施するに当つて、終始御指導御鞭撻を頂いた西田教授に深謝申上げる次第である。

II 実験並びに結果

A 還元性基量の比較

Aa 還元銅量による比較

カラマツの心材辺材別による2, 3抽出リグニンの性状のうち前第1, 3, 4, 5報を通覧して顕著に相異の認められた点は、硫酸銅のアルカリ性溶液における還元銅量の差異であつた。この差異がカラマツの心材辺材別のリグニン中のアルデヒド基又はケトン基量の差異によるものであるか、或はオルト位⁵⁾にある水酸基量の相違に基因するものであるか等を追究することが出来れば、カラマツはその心材辺材別のリグニンの相違によつて、その活性基量にはかなり著しい差異が存在することになる。依つて本報においても還元性基量の相違について今少しく検討することにした。即ち前出のカラマツの心材辺材別の抽出

リグニン²⁾³⁾と2, 3前処理済み木粉試料とについて, ベルトランド法によるフェーリング溶液の還元銅量を定量した. 次に本フェーリング溶液使用の方法は, 少々過大の数値を与えるとの説⁶⁾もあるので, クリッペン・ギーク法⁷⁾に準ずる定量法によつても2, 3実施した. それらの結果は第1表(イ), (ロ)の如くである.

Ab 還元銀量による比較

リグニンがトレン⁸⁾の銀溶液を還元する事実は既に古くから知られているので, カラマツの心材辺材別抽出リグニン及び木粉試料について冷時, 熱時における還元銀量を測定してみた. 硝酸銀醋酸曹達⁹⁾(醋酸ナトリウム 7.0 g を1%硝酸銀溶液 1 l に溶解する) 20 cc を試料に加え, 30分間温浴(98°C)上に加熱した後, 吸引濾過, 洗滌し, 析出した銀を稀硝酸に溶解し, 0.01 N チオシアン酸アンモニウム溶液にて滴定した. それらの結果は第2表の如くである.

第1表(イ) 木粉試料の還元銅量

試料	材別	採取量 (g)	滴定値 0.1NKMnO ₄ (cc)	銅量 (mg)	試料0.1g当り 銅量 (mg)
原木粉篩別 2mm 以下	心材 辺材	1.0146	16.27	103.31	10.18
		1.0183	5.26	33.40	3.28
同上 (C. G. 法)	心材 辺材	0.5000	10.25	65.09	13.02
		0.5000	2.32	14.73	2.95
温水, アルコール:ベンゼン, アセトン抽出木粉 (60~100mesh) I	心材 辺材	0.3053*	3.04	19.30	6.32
		0.3190*	1.61	10.22	3.20
温水, アルコール:ベンゼン, アセトン抽出木粉 (100mesh通過) II	心材 辺材	0.1000*	1.74	11.05	11.05
		0.1000*	1.08	6.86	6.86
同上 (C. G. 法) II	心材 辺材	0.3005*	5.10	32.39	10.78
		0.3005*	2.06	13.08	4.35
アセトン抽出 木粉篩 2 mm 以下	心材 辺材	0.5005	10.20	65.09	13.00
		0.5005	2.33	14.80	2.96
温水, アセトン抽出 木粉 (100mesh 通過) (I)	心材 辺材	0.0900	0.87	5.52	6.13
		0.0900	0.65	4.13	4.59
同上 (C. G. 法) (I)	心材 辺材	0.1000	0.98	6.22	6.22
		0.1000	0.81	5.14	5.14
同冷時還元 (6時間) (I)	心材 辺材	0.1000	0.71	4.51	4.51
		0.1000	0.49	3.11	3.11
同冷時還元 (24時間) (I)	心材 辺材	0.1000	1.08	6.86	6.86
		0.1000	0.65	4.13	4.13
温水, アセトン抽出木粉 (II) Δ_1	心材 辺材	1.0028	11.83	75.12	7.49
		1.0139	9.76	61.98	6.11
同 0.1NNaOH 20 cc 80°C 30分 上	心材 辺材	1.0000	11.83	75.12	7.51
		1.0000	9.00	57.15	5.72
温水, アセトン抽出木粉 (III) Δ_2	心材 辺材	1.0000	1.30	8.26	8.26
		1.0000	1.11	7.05	7.05

Δ_1 , Δ_2 は材幹を異にする. C. G. 法は Clibben Geake 法の略. * は2, 3回の平均値.

第 1 表 (ロ) 抽出リグニンの還元銅量

試料	材別	採取量 (g)	滴定値 0.1NK ₂ MnO ₄ (cc)	銅量 (mg)	0.1 g 当りの 銅量 (mg)
硫酸リグニン*	心材	0.0500	2.09	13.27	26.54
	辺材	0.0500	1.79	11.37	22.74
メタノール・リグニン	心材	0.0500	5.32	33.78	67.56
	辺材	0.0500	1.36	8.64	17.28
硫酸リグニン ^{○₁}	心材				35.81
	辺材				17.33
ブタノール・リグニン ^{○₂} (アルカリ性)	心材				24.75
	辺材				18.87
同 (中性) 上 ^{○₂}	心材				33.25
	辺材				24.10
メタノール・リグニン ^{○₃}	心材				46.00
	辺材				14.72

* 新に調製したもの。○₁、○₂、○₃ は夫々第1報、第3報、第4報に報告した値。

第 2 表 還元銀量

試料	材別	採取量 (g)	滴定値 NH ₄ SCN 0.01N (cc)	試料 0.1 g 当り 銀量 (mg)
温水, アルコール: ベンゼン, アセトン抽出木粉 (Ⅱ) (98°C 30分処理)	心材	0.0500	34.21	7.38
	辺材	0.0500	22.24	4.80
同 上 (Ⅱ) (室温, 6時間処理)	心材	0.0500	3.84	0.83
	辺材	0.0500	2.65	0.57
同 上 (Ⅱ) (室温, 24時間処理)	心材	0.0500	4.29	0.93
	辺材	0.0500	3.05	0.66
硫酸リグニン (98°C 30分間処理)	心材	0.0500	49.71 51.27	10.73 11.06
	辺材	0.0500	40.73 42.68	8.79 9.21
同 上 (室温, 6時間処理)	心材	0.0500	12.54	2.70
	辺材	0.0500	10.05	2.17
同 上 (室温, 24時間処理)	心材	0.0500	14.10	3.04
	辺材	0.0500	11.80	2.55
メタノール・リグニン (98°C 30分間処理)	心材	0.0300	40.51	14.57
	辺材	0.0300	35.08	12.61
同 上 (室温, 24時間処理)	心材	0.0300	9.79	3.52
	辺材	0.0300	9.72	3.45

B フロログルシンとの結合反応量による比較

フロログルシンのようなフェノール類と結合するリグニンの活性基についても、少くとも2〜3種類のものがあるように推論¹⁰⁾されている。このフロログルシンと結合する基の一つとして推定されているカルボニル基は、フェノール類との間により反応性を有すると云う点を利用して、結合フロログルシン量の測定によつて求められる。

試料の一定量に 10 cc のフロログルシンの 1% 溶液 ($C_6H_6O_3 \cdot 2H_2O$) 及び 1 N 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させる。反応終了後 4 号ガラスフィルターで濾過し、約 200 cc の水で十分に洗滌する。その濾液及び洗液に 40% フォルマリン 10 cc を加えて煮沸し、未反応のフロログルシンをフォルマリン・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調節自試験結果から差引いて結合フロログルシン量とした。それらの結果は第 3 表の如くである。

第 3 表 フロログルシンとの縮合量

(木粉の場合)

98°C の場合	反 応 時 間 (分)	温水, アセトン抽出木粉 (I)	
		心 材	辺 材
木粉 0.1g 当り 縮合フォルマリン・ フロログルシツド量 (mg)	30	3.8	3.4
	60	5.1	4.7
	120	5.7	5.1
	180	6.8	7.2
室温の場合	反 応 日 数	同 上	
		心 材	辺 材
木粉 0.1g 当り 縮合フォルマリン・ フロログルシツド量 (mg)	1	1.4	1.7
	3	2.4	2.1
	7	3.2	3.3
	14	3.3	4.1
時 間 15 分	塩 酸 濃 度 (N)	同 上	
		心 材	辺 材
木粉 0.1g 当り 縮合フォルマリン・ フロログルシツド量 (mg)	1	6.1	5.4
	3.3	5.5	6.4
	6.6	7.3	7.6
(抽出リグニンの場合)			
試 料	反 応 日 数	(O)硫酸リグニンと(Δ)メタノール・リグニン	
		心 材	辺 材
試料 0.1g 当り 同 上 縮 合 量 (mg)	3 O	6.3	7.0
	7 O	8.0	7.7
	3 Δ	3.0	6.5
98°C 15 分	採 取 量 (g)	硫 酸 リ グ ニ ン	
		心 材	辺 材
試料 0.1g 当り 同 上 縮 合 量 (mg)	0.0500	3.0	2.2
	0.1000	3.5	3.3

C 水酸基量の比較

Ca メチル化による水酸基量の比較

木粉試料の場合は 1.1 g に 20 % 苛性曹達溶液 40 cc を加えて 20°C に保ち、攪拌し乍ら 20 cc デメチル硫酸を徐々に滴定し、後 1 時間 15~20°C に、更に 1 時間 50~60°C に保つた。この処理を 7 回反復した。リグニン試料の場合は 0.3 g にデメチル硫酸 5 g を加えて 60°C 温水中で攪拌し乍ら 20 % 苛性曹達溶液を滴下し、反応液が微アルカリ性になる点を以つて苛性曹達溶液の滴下を中止した。而して更に 2 時間同温度に反応を継続した。反応生成物は完全にアルカリ及び硫酸塩を除くまで水で洗滌した。又フェノール性水酸基の定量には、デアゾメタンのエーテル溶液に室温で 36 時間反応を行つた。その後未反応

第 4 表 デメチル硫酸によるメチル化後のメトオキシル基量 (イ)

試料	材別	採取量 (mg)	沃化銀 (mg)	メトオキシル基 (%)	平均 (%)
木粉 (温水, アセトン抽出 (I))	心材	21.1 17.9	53.14 43.44	33.28 31.99	32.64
	辺材	25.3	74.63	39.00	39.00
硫酸リグニン	心材	16.6 18.7	36.54 39.54	29.10 28.20	28.65
	辺材	16.3	34.34	27.84	27.84
メタノール・リグニン	心材	24.8 27.3	50.24 51.24	26.77 24.80	25.79
	辺材	29.7 28.6	51.24 49.24	22.80 22.75	22.78

デアゾメタンによるメチル化後のメトオキシル基量 (ロ)

試料	材別	採取量 (mg)	沃化銀 (mg)	メトオキシル基 (%)	平均
木粉 (温水, アルコール: ベンゼン抽出 (II))	心材	29.7 31.6	16.44 18.44	7.23 7.71	7.47
	辺材	28.6 27.3	15.64 13.24	7.22 6.41	6.82
木粉 (温水, アセトン抽出 (I))	心材	26.4 29.4	18.24 14.64	9.13 6.53	7.82
	辺材	19.1 26.3	8.14 10.44	5.63 5.25	5.44
硫酸リグニン	心材	25.8 22.4	29.04 27.04	14.87 15.95	15.41
	辺材	31.2 32.2	35.54 37.44	15.05 15.37	15.21
メタノール・リグニン	心材	30.5 23.7	40.54 31.14	17.61 17.38	17.49
	辺材	24.7 20.5	33.14 27.64	17.22 17.82	17.77

メトオキシル基量 (h)

試料	材別	採取量 (mg)	沃化銀 (mg)	メトオキシル基 (%)	平均 (%)
木粉 (温水, アセトン抽出 100meh (I))	心材	25.2	11.54	6.05	5.93
		26.2	11.54	5.82	
	辺材	28.0	8.541	5.53	5.21
		31.5	1.64	4.89	
木粉 (温水, アルコール:ベンゼン抽出 (II))	心材	26.0	8.64	5.88	6.42
		22.8	8.34	6.95	
	辺材	23.9	8.64	6.35	5.88
		26.0	10.5	5.35	
硫酸リグニン*1	心材	22.59	23.97	14.02	14.01
		20.91	22.14	13.99	
	辺材	18.26	21.11	15.25	15.15
		25.59	29.14	15.04	
メタノール・リグニン*2	心材	52.76	59.03	14.79	14.83
		36.02	40.26	14.86	
	辺材	27.84	30.39	14.25	14.22
		34.72	36.79	14.19	

*1, *2 は第4報, 第5報の値を採用した.

のジアゾメタンをエーテルで洗滌し乾燥に附した. メトオキシル基の定量は前出の Zeisel 法の重量法に拠った. それらの結果は第4表 (イ), (ロ) の如くである.

Cb アセチル化による水酸基量の比較

木粉試料の場合は i) 無水醋酸—氷醋酸—醋酸曹達法と ii) 無水醋酸—ピリジン法とによつて行つた. i) は無水醋酸 10 g, 氷醋酸 10 g 及び醋酸曹達 0.2 g の混液に木粉を加えて1時間加熱した. ii) は無水醋酸:ピリジン (12:88) の混液 10 cc を木粉に加え, 72時間約 20°C に放置した.

リグニン試料の場合は, 0.3 g に試薬 8 cc (無水醋酸 120 cc:ピリジン 85 cc) を加え 50°C で3時間反応を行つた. 次に多量の水中に攪拌し乍ら注入し, 遊離するアセチル化物をピリジン臭のなくなるまで水洗し, 減圧下に乾燥した. アセチル基の定量は Kuhn-Roth 法に拠つた. それらの結果は第5表の如くである.

III 実験結果の考察

A 還元性基量の比較

Aa 還元銅量による比較

既に報告したように, カラマツの心材辺材別木粉中の還元性基量については, 明かに差異が見られ, 心材木粉は辺材木粉より大で, 又抽出法を異にする 2, 3 抽出リグニン中の還元性基量についても明かに, 心材リグニンは辺材リグニンより遙かに多量を示していた. 而して今回改めて再検討してみた第1表も, 明かにこの事実を示している. 而して又ベルトランド法によるフェーリング溶液による還元の場合, フェーリング液の不安定と自家還元とに基く誤差を避けるため, 炭酸曹達及び重曹にてアルカリ性とした銅溶液をフェー

リング溶液に代用する方法が提唱され、その後この方法は広く採用され多数の変法があるが、就中クリッペン・ギーク⁷⁾法が有名でアルデヒド基の定量法¹³⁾の一つとしても用いられているので、本法に準じて行つた結果も該表に示してあるように、大体前法フェーリング溶液の場合と著しい差異はなく、寧ろ略々よき一致を見たケースもある。而して後法がアルデヒド基量のみを還元するものとすれば、からまつの心材辺材別のリグニン中のアルデヒド基量は、常に心材リグニンの方が辺材リグニンより大であると言える。尙何れの場合においても、斯る強アルカリ性下に還元反応を行うために、試料木粉中において蔽われて存在している還元性基のエノール化度の相違が、心材辺材別試料木粉によつて差異があるがための相違とも考えられるので、原木粉をアセトン抽出後の還元銅量と該木粉を 0.1 N 苛性曹達 20cc 80°C 30 分間処理した残渣の還元銅量とを比較した結果は、略々よき一致を示して、斯る考え方の単なる危憂に過ぎないことを知つた。

Ab 還元銀量による比較

強アルカリ性ではなく、中性溶液に近い硝酸銀醋酸ナトリウム溶液を用いて試料を処理し、還元された銀量を比較した結果は、第2表の示すように、心材辺材別の区分によつて僅少乍ら差異が認められ、心材の方が辺材より大であるが、銅量の場合のように、顕著

第 5 表 アセチル化後のアセチル基量

アセチル化法	試料	材別	採取量 (mg)	滴定値 0.01N NaOH (cc)	CH ₃ CO量 (mg)	CH ₃ CO (%)	平均 (%)
醋酸曹達	木粉 (温水, アセトン抽出 (I))	心材	4.2	2.60	1.12	26.67	28.20
			4.3	2.90	1.29	29.53	
		辺材	5.3	2.90	1.25	23.58	23.67
			4.8	2.65	1.14	23.75	
ピリヂン	同上	心材	6.0	2.85	1.23	20.50	20.77
			6.8	3.32	1.43	21.03	
		辺材	5.8	2.96	1.27	21.90	21.68
			4.8	2.39	1.03	21.46	
同上	硫酸リグニン	心材	4.4	4.88	2.10	47.73	47.49
			5.1	5.61	2.41	47.25	
		辺材	8.4	7.84	3.37	40.12	41.95
			4.5	4.57	1.97	43.78	
同上	メタノール・リグニン	心材	5.2	5.29	2.28	43.84	42.92
			7.0	6.85	2.94	42.00	
		辺材	8.0	5.34	2.30	28.75	29.20
			8.7	5.97	2.57	29.54	

アセチル基量

試料	材別	採取量 (mg)	滴定値 0.01N NaOH (cc)	CH ₃ CO量 (mg)	CH ₃ CO (%)	平均 (%)
木粉 (温水, アセトン抽出 (I))	心材	7.0	1.61	0.69	9.86	10.80
		6.3	1.71	0.74	11.75	
	辺材	4.0	1.56	0.67	16.75	16.65
		5.2	2.08	0.86	16.55	

な相違は見出されない。而して前項の還元銅量の場合と同様に、還元銀量の差異は、冷時においても差異があるらしいが、熱時処理の場合ほどの差異は見られない。

B フロログルシンとの縮合量による比較

第3表を通覧すると判明するように、酸濃度の差異や冷温長時間処理、高温短時間処理等の一連の数値が示しているように、殆ど心材木粉も辺材木粉も赤心材リグニンも辺材リグニンもそのフロログルシンとの縮合割合は略々同一量で、前出の還元性基量の場合のように、心材の方が辺材よりも一般的に常に遙かに大となるような傾向は全く見られず、即ち亜硫酸蒸解中フェノール類と縮合反応による基の一つであるカルボニル基量については、全く差異がない。このことは予想に反した結果を示したが、注目すべきであると考え。

C 水酸基量の比較

Ca メチル化による水酸基量の比較

カラマツの心材辺材別木粉試料のメチレーションについては、第4表のように、辺材の方が遙かに高い結果を示しているが、ジアゾメタンによるメチル化においては大差は見られず、何れも心材の方が若干大である。抽出リグニンについては、ジアゾメタンを用いた場合は、心材辺材共に全く差異がない結果を示しているが、デメチル硫酸によるメチル化度については、若干心材の方が大である。以上のメチル化度の結果から、これを水酸基量に換算すれば、第6表の如くとなり、ジアゾメタンによつてメチル化されるフェノール性水酸基量に関しては、心材も辺材も殆ど大差はないが、その他の水酸基量の総量については、辺材の方が大となつている。又抽出リグニンの場合は、硫酸リグニンにおいては、そのフェノール性水酸基量は、その心材においては可なり大であるが、辺材においては極め

第 6 表 全 水 酸 基 量

試 料	定 量 法	心 材 (%)	辺 材 (%)
木 粉 ^{(温水, アセト ン抽出 (I))}	デメチル硫酸によるメチル化	10.22	13.08
同 上	ビリヂン法のアセチル化	8.21	8.57
同 上	醋酸曹達法のアセチル化	11.14	9.35
硫 酸 リ グ ニ ン	メ チ ル 化	7.99	6.91
メタノール・リグニン	同 上	5.97	4.66
硫 酸 リ グ ニ ン	ア セ チ ル 化	18.77	16.58
メタノール・リグニン	同 上	16.96	11.54

フェノール性水酸基量

試 料	心 材 (%)	辺 材 (%)
木 粉	0.84	0.88
硫 酸 リ グ ニ ン	0.77	0.03
メタノール・リグニン	1.45	1.93

て僅少な結果となる。全水酸基量においては心材硫酸リグニンの方が辺材硫酸リグニンより若干上回り、メタノール・リグニンの場合には、そのフェノール性水酸基量は却つて辺材よりのリグニンにおいて大となり、木粉試料の場合の水酸基量より多いことになるが、その全水酸基量については、心材メタノール・リグニンの方が辺材メタノール・リグニンより上回ること略々硫酸リグニンの場合に近い。

Cb アセチル化による水酸基量の比較

木粉試を用いてリグニン中の水酸基をアセチル化した本実験の結果においては、ピリジン使用の場合は醋酸ソーダ使用の場合より、そのアセチル化度は小で、心材と辺材とでは殆ど差異は見られないが、醋酸ソーダ使用の場合は心材の方が明かに若干大となつてゐる。又抽出リグニンのアセチル化度からその水酸基量を比較した結果は、明かに心材リグニンの方が辺材リグニンよりも、その水酸基量は大きく、メタノール法による場合は、心材リグニン、辺材リグニン間の差異が3:2の比に近い。

IV 摘 要

カラマツの心材辺材別の木粉試料及び抽出リグニンについて、その活性基量の主なるもの2, 3について実験を行い比較した結果は、概ね次のようであつた。

(1) カラマツはその心材辺材の別によつて、そのリグニン中の還元性基量については可なり著しい差異があり、心材リグニンは辺材リグニンより明かに大である。即ち強アルカリ性下における銅の還元量は常に一般に心材リグニンの方が辺材リグニンより遙かに大であり、中性点近くにおける銀の還元量も僅差乍ら、心材リグニンの方が辺材リグニンより大である。換言すればアルデヒド基量は心材リグニンの方が辺材リグニンより大であるとも言える。

(2) カラマツの亜硫酸蒸解中に特殊フェノール性物質と反応するリグニン分子中の活性基の一種であるカルボニル基量は、カラマツの心材辺材別による差異は殆ど全く見られない。

(3) カラマツの心材辺材別の木粉試料のメチル化の結果から、そのリグニン中の水酸基量を比較すれば、フェノール性水酸基量については、心材木粉も辺材木粉も殆ど差異がないが、その他の水酸基量の全量については、辺材の方が心材より大である。又抽出リグニンのメチル化度から比較すれば、硫酸リグニンにおいては、そのフェノール性水酸基量は心材リグニンの方が大であり、全水酸基量も若干心材リグニンの方が辺材リグニンより大である。然るにメタノール・リグニンの場合は、そのフェノール性水酸基量は辺材リグニンの方が大であり、全水酸基量は心材リグニンの方が大である。之を要するに、本実験結果だけからは、判然とした一定の傾向的差異は見出し得ない。

(4) カラマツの心材辺材別の木粉試料及び抽出リグニンのアセチル化の結果からは、明かに心材リグニン中の水酸基量は辺材リグニン中のそれより、硫酸法、メタノール法の何れの場合も、若干大であり、特にメタノール・リグニンの場合は可なり著しい差異が見られる。

(5) これを要するに、抽出リグニンについて言えば、そのメチル化からもアセチル化からも略々同様の傾向が認められ、即ち心材リグニンの方が辺材リグニンよりもその水酸基量は一般に大であることになる。

参 考 文 献

- 1) 西田・窪田・渡部：日本林学会大会講演集，(昭. 26.).
- 2) 渡部・秋本：本誌，第3報.
- 3) 渡部・高村：本誌，第4報.
- 4) 渡部・高村：本誌，第5報.
- 5) 八浜・上代：リグニンの化学，382；P. B. Sarkar：J. Indian Chem. Soc., 11, 691 (1934).
- 6) 右田：パルプ及び製紙工業実験法，441；H. Braidy：Rev. gén. Mat. Col., 25, 35 (1921)；
C. Dorée：Methods of Cellulose Chemistry, 38 (1933).
- 7) 右田：同上著書，472；D. A. Clibbens and A. Geake：Shirley Inst. Mem., 2, 383 (1933)；
J. Textile Inst., 15, 27 T (1924).
- 8) 八浜・上代：リグニンの化学，380.
- 9) 右田：パルプ及び製紙工業実験法，472；K. Goetze：Z. angew. Chemie, 39, 343 (1926)；
J. L. Parsons：J. Ind. Eng. Chemie, 20, 491 (1928).
- 10) H Erdtman：Tappi, 32, 160 (1949)；F. E. Erdtman：Naturwiss., 27, 130 (1939)；Ann.,
116, 539 (1939). 南・北浦：日本化学会第4年会 (1951).

STUDIES ON THE WOOD FORMING CONSTITUENTS IN THE HEART WOOD AND THE SAP WOOD (VI)

On the Active Radicals in the Lignin of *Larix Kaempferi* Sarg.

Tsuneki WATANABE

(R é s u m é)

Concerning the lignin in the heart wood and that in the sap wood of *Larix Kaempferi* Sarg., the results of determination of a few main active radicals are summarized as follows.

1) A Large divergency between the quantities of the reducing radicals in the heart wood lignin and those in the sap wood lignin of *Larix Kaempferi* Sarg. is clearly recognized, and the heart wood lignin has more reducing radicals than the sap wood lignin. In other words, the reduced quantity of copper in Fehling's solution by the heart wood lignin is, in general, always larger than that by the sap wood lignin, and the reduced quantity of silver by the heart wood lignin is a little larger than that by the sap wood lignin. Namely, there are more aldehyde radicals in the heart wood lignin than in the sap wood lignin.

2) The divergency between the carbonyl radicals in the heart wood lignin and in the sap wood lignin reacting with the special phenols in *Larix Kaempferi* Sarg. is not clearly recognized.

3) The divergency between the phenolic hydroxide groups in the heart wood lignin and in the sap wood lignin is not recognized, but the total hydroxide groups in the heart wood lignin are larger than those in the sap wood lignin. The heart wood lignin by the sulphuric acid method has more hydroxide groups than the sap wood lignin, and there are more total hydroxide groups in the heart wood sulphuric acid lignin than in the sap wood sulphuric acid lignin. But with the lignins by the methanol method, there are more hydroxide phenolic groups in the sap wood lignin than in the heart wood lignin, and the total hydroxide groups in the heart wood lignin are larger than those in the sap wood lignin.

4) From the results of acetylation of the heart wood meals and the sap wood meals and the heart wood lignins and the sap wood lignins, the heart wood lignins have more hydroxide groups than the sap wood lignins.

5) In general, it is recognized from the results of methylation and acetylation of lignins that the heart wood lignin has more hydroxide groups than the sap wood lignin.