木粉よりバニリンの製造研究 (第2報)

加圧釜の材質が反応に及ぼす影響について

館 勇, 浦野 信清 (京都大学農学部農芸化学教室林産化学研究室)

昭和 29 年 4 月 16 日 受理

Studies on the Preparation of Vanillin from Sawdust. Part 2.

By Isamu TACHI and Nobukiyo URANO (Laboratory of Agricultural Chemistry, Faculty of Agriculture, Kyoto University)

緒 言 著者等は第1報⁽¹⁾で、木粉を原料とし、Na-*m*-ニトロベンゼンスルホン酸を酸化剤とする反応系へ SeO₂ を添加すると、バニリンの収量を著るしく増加させることが出来る事実を報告した。

この報告では、SeO₂ の添加量及び酸化剤の使用量を変化させた場合、それがバニリンの生成量に及ぼす影響を観察すると共に、使用する反応釜の金属材料がバニリンの生成に与える作用を検討したので、その結果に就て報告する。

実 験 の 部

第1報に於て報告した如く、K. FREUDENBERG⁽²⁾, W. LAUTSCH⁽³⁾ の行つた方法に準拠し、酸化剤として Na-*m*-ニトロベンゼンスルホン酸を使用し、木粉を原料としてバニリンを生成さす際、反応系へ SeO₂ を添加すると、バニリンの収量が著るしく増大した。そして、その際 SeO₂ の添加量が 20% SeO₂ 溶液 3~0.05 cc の範囲内では、SeO₂ 量の増加によるバニリンの収量の増加は認められなかつた。それ故にこの実験に於ては SeO₂ 量を、SeO₂ の 20% 溶液 0.05 cc に一定せしめ Na-*m*-ニトロベンゼンスルホン酸の使用量を変化させた。その結果を Table 1 に示した。

バニリンの定量は第1報に記述した方法で行つた。

試料の木粉は第1報に使用した赤松の木粉である。

又酸化剤として使用した Na-*m*-ニトロベンゼンスルホン酸も特に説明を加えぬ限り、第1報に既述したものと同様に、純度 60% のものであつて、40%の不純物は殆んど NaCl であつた。

Table 1. Relation between Amounts of Oxidizer and Yield of Vanillin.

Exp. No.	Sawdust (dry) (g)	NaOH (5g/100cc) soln. (cc)	Na- <i>m</i> -nitro-benzene-sulphonate (g)	SeO ₂ (20% soln.) (cc)	Temp. (°C)	Time (hrs)	Yield of vanillin (Hydrazone method) (%)	Yield of vanillin (crude crystal) (%)
44	15	150	16	0.05	150	4	3.70	4.16
45	"	"	20	"	"	"	5.04	4.61
46	"	"	24	"	"	"	9.29	10.62
47	"	"	28	"	"	"	5.35	5.20
48	"	"	32	"	"	"	6.12	5.59

Table 2. Influence of Amounts of Added SeO₂ on the Yield of Vanillin.

Exp. No.	Sawdust (dry) (g)	NaOH (5g/100cc) soln. (cc)	Na- <i>m</i> -nitro-benzene-sulphonate (g)	SeO ₂ (2% soln.) (cc)	Temp. (°C)	Time (hrs)	Yield of vanillin (Hydrazone method) (%)	Yield of vanillin (crude crystal) (%)
49	15	150	20	0.1	150	4	3.77	4.43
50	"	"	"	0.5	"	"	4.68	5.78
51	"	"	"	2	"	"	4.77	4.99
52	"	"	"	4	"	"	4.70	5.77
53	"	"	"	0	"	"	4.14	4.98
54	"	"	(recrystallized) 12	0	"	"	4.67	6.66

明瞭にさせる為に、Na-*m*-ニトロベンゼンスルホン酸の量を一定とし、SeO₂の添加量を変化させて、その影響を検討すると共に、Na-*m*-ニトロベンゼンスルホン酸の純度とバニリンの生成量の関係を追求した。その結果を Table 2, 及び Table 3 に示す。

Table 2 及び 3 に於いて recrystallized と記した Na-*m*-ニトロベンゼンスルホン酸は、前述の粗製 (純度

Table 3. Influence of SeO_2 and Purity of Oxidizer on the Yield.

Exp. No.	Sawdust (dry) (g)	NaOH (5g/100 cc) soln (cc)	Na- <i>m</i> -nitro-benzene-sulphonate (g)	SeO_2 (2% soln.) (cc)	Temp. ($^{\circ}\text{C}$)	Time (hrs)	Yield of vanillin (Hydrazone method) (%)
55	3	30	4 (60%)		150	4	3.05
56	"	"	2.4 (recrystallized)		"	"	3.55
57	"	"	4 (60%)	0.1	"	"	3.14
58	"	"	2.4 (recrystallized)	"	"	"	3.50

60%) のものを

エタノールで1度再結晶したものである(その純度は測定していない。)

Table 3 の実

Table 4. Relation between Several Added Metals and Yield of Vanillin.

Exp. No.	Sawdust (dry) (g)	NaOH (5 g/100 cc) soln. (cc)	Na- <i>m</i> -nitro-benzene-sulphonate (g)	Metal (1g)	Temp. (°C)	Time. (hrs)	Yield of vanillin (Hydrazone method) (%)	Production rate (Blank=1)	
A	59	2	20	1.7	O	150	4	2.6	1.00
	60	//	//	//	Ni	//	//	2.9	1.12
	61	//	//	//	Cu	//	//	2.5	0.96
	62	//	//	//	Sn	//	//	0.0	0.00
B	63	2	20	1.7	O	150	4	4.58	1.00
	64	//	//	//	Fe	//	//	3.65	0.80
	65	//	//	//	Pb	//	//	2.89	0.63
	66	//	//	//	Zn	//	//	1.00	0.22

験は、数個の内
容約 40 cc の硝
子封管に木粉絶
乾 3 g, 5% Na
OH 溶液 30 cc
及び Na-*m*-
トロベンゼンス
ルフォン酸を入
れ、これらの封

管を一緒に一つの大きな加圧釜に入れて加熱反応させ、反応後加圧釜を直ちに水中へ浸して急冷した。

実験結果はこれら 2 表に示されている如く、 SeO_2 の量並びにその存否に関係なく、バニリンの収量は大体一定している。即ち SeO_2 を添加しない場合に於いても、第 1 報の結果を参照すると、バニリンの収量が可成り増加している。しかし反応系を直接加圧釜の金属に接触させない本実験の条件では SeO_2 は効果を示さなかつた。

ただ Na-*m*-ニトロベンゼンスルフォン酸の純度とバニリンの生成量との関係は、純度の高い Na-*m*-ニトロベンゼンスルフォン酸の方がバニリンの生成量がやや大となる結果を得た。

従つて使用する加圧釜の材質が反応に影響を及ぼすかどうかを明確にするために次の実験をした。即ち反応系へその素材構成成分の粉末を加え、Table 3 の実験と同様に、硝子封管中にて実験を行つた。その結果 Table 4 に示す如き結果を得た。

Table 4 にあげた実験では、比較の為に白実験として、金属粉を入れないものを毎回 1 本宛嵌入した。この実験では、封管の硝子の質が悪く、その上反応中にガスが発生する為に加熱中破損するものが多く出たので、多くの実験中から表示した 2 組の成績について白実験成績を 1 として、各種金属の影響を考察してみると、その値は Table 4 の右辺に示した如くである。即ちバニリンの生成量に対する金属の影響は収量の多いものから順位をつけると、 $\text{Ni} > \text{Cu} > \text{Fe} > \text{Pb} > \text{Zn} > \text{Sn}$ となる。

封管中で発生したガスは水素と思われる。

考 察 並 び に 結 論

第 1 報で報告した如く、 SeO_2 の作用はその添加量に関係なく、バニリンの生成量を高めたので、 SeO_2 は触媒的な作用を行うものであらうと考えた。然るに本実験 (Table 2, Exp. No. 53, 54) に於いて、 SeO_2 を添加しないでもバニリンの収量は増大した。一方封管実験に於いては SeO_2 はバニリンの生成に関して何等の効果も示さなかつた。これらのことから、Table 2, Exp. No. 53, 54 に示した成績は反応釜中に先に使用した SeO_2 が何等かの形で残留していた。これがバニリンの生成に影響を与えたと考えられる。

又他方本実験で金属材料がこの反応に影響を及ぼすことが明かとなつた。実験に使用した金属のバニリン生成に対する阻害度は大なるものから示すと、 $\text{Sn} > \text{Zn} > \text{Pb} > \text{Fe} > \text{Cu} > \text{Ni}$ の順位となり、Cu, Ni は全然阻害作用を示さなかつた。それ故に第 1 報に示した成績でバニリンの生成量が甚だしく少かつたのは反応容器の金属材料の阻害作用にもついたものと考えられる。

実験に使用した加圧釜は、第 1 報にも記した如く、胴はステンレスであるが、蓋は砲金であり、又ガスケットは鉛である。而して使用回数を重ねるにつれ、ガスケットの鉛は内方へ著るしく圧延されてくる。このような状態の釜を水平にして廻転させて実験を行つた為に、反応液は常に蓋の砲金と、ガスケットの鉛に接触している。従つてこれに SeO_2 が添加された為に、金属 (主として鉛と考えられる) と SeO_2 のアルカリ溶液、即ち重

ゼレン酸ソーダとの反応が起り、鉛の表面を不溶性の物質で被覆する為に、 SeO_2 の添加によりバニリンの収量が增大したものであろう。この事は第 1 報, Table 2, Table 6, 第 2 報, Table 1, Table 2 を参照すれば、バニリン収量が逐次上昇している傾向にあることから窺われることと思われる。而して SeO_2 を添加することにより、バニリンの収量を高め得ることが出来たのは、両性金属とアルカリの反応による水素の発生を阻止したためであらうと考えられる。

又一般的な通則であるが、純度の高い Na-*m*-ニトロベンゼンスルホン酸を使用した方が純度の低いものを使用した時よりも、バニリンの生成量はやや多い。

尙 Table 1, Exp. No. 46 の如く、木粉に対し 10%, リグニンに対し約 30% のバニリン収率を得たが、この場合酸化剤の量が適量であつた結果とも考えられるが、多くの実験の結果より推察すれば、他の何らかの微妙な条件に支配されたのではないと思われる。この事は Table 4 の A 及び B の 2 組の封管実験に於いて、等しい条件で実験し乍らその結果に甚だしい相違のあることから想像し得るものとする。この条件については更に検討しなければならない。

附 記 本研究は文部省科学試験研究費補助金によつて行つたものである。又実験に使用したトリクレンは東亜合成高岡工場の寄贈による。記して深謝する次第である。

- (1) 館 勇, 浦野信清 農化, 27, 62 (1953). (3) W. LAUTSCH, E. PLANKENHORN U.F.
(2) K. FREUDENBERG, W. LAUTSCH u. K. KLINK: *Angew. Chem.*, 53, 450 (1940).
ENGLER: *Ber.*, 73, 167 (1940).

Summary

In the first part of this series the present authors have reported that, when sawdust was oxidized by Na-*m*-nitrobenzenesulphonate in alkaline medium to get vanillin, the yield of vanillin increased, if SeO_2 was added to the reaction solution, and that this fact was most likely attributed to the catalytic action of SeO_2 .

In the later experiments, however, it was found that the metallic material of which the autoclave was made reacted with alkali and lowered the yield of vanillin. Accordingly the speciality of SeO_2 might be due to the following causes, i.e. SeO_2 reacted with the metallic material of the autoclave to result an insoluble substance which covered over the inside surface of the metal of the autoclave and hindered the dissolution of the metal. The metal which lowered the yield might chiefly be Pb. The poisoning power of several metals examined against the yield of vanillin was in the following series, (from large to small) namely, $\text{Sn} > \text{Zn} > \text{Pb} > \text{Fe} > \text{Cu} > \text{Ni}$. Cu and Ni showed no poisoning action.

When pure Na-*m*-nitrobenzene sulphonate was used, the yield of vanillin was always better in comparison with the result of the experiment in which Na-*m*-nitrobenzene sulphonate of 60% purity is used.

麦酒酵母の凝集形成に関する研究 (第 5 報) “Treberin”

の麦酒酵母凝集促進機作元の一考察

工 藤 四 郎 (麒麟科学研究所)

昭和 29 年 4 月 17 日 受理

Über die Bruchbildung der Brauerei Hefe. 5. Mitteil. Über den Mechanismus der Flocculation der Hefe durch “Treberin”

von Shiro KUDO (Kirin Institut für Brauerei)

さきに著者は第 1, 3 報に引続き日本六条種大麦麦芽から “Treberin” と名付けた Glukose, Xylose, Arabinose を構成糖とした麦芽ゴム質を抽出し、これが主醱酵中麦酒酵母の凝集を早期促進せしめる因子の一つである事を見出した⁽¹⁾。本報では醱酵液中の酵母粒子の沈降速度を測定し、該多糖類が何故酵母の凝集を促進せしめるかの機作に就ての考察を試みた。

実

験

酵母の沈降速度測定法に就て

前報迄の実験はすべて特殊醱管⁽²⁾に依り工場現場に即応した醱酵試験に依