

リグニンのアルカリ分解

田中治郎⁽¹⁾

Jiro TANAKA: Alkaline Degradation of Lignin

要 旨: リグニンのアルカリ性ニトロベンゼン酸化ならびにアルカリ分解を実施し, 次の結果を得た。

酸性亜硫酸塩パルプ工場で生成するアカマツノット粕についてニトロベンゼン酸化を行ない, 得られる vanillin 収量がアカマツ材の vanillin 収量の 38~40% に減少することを認めた。ノット粕の一般分析, 結合フェノールの種類ならびに量についての分析結果に, この vanillin 収量の減少結果を考え合わせ, 工場生産で得られるアカマツノット粕の生成機構をのべた。

広葉樹ブナリグニンのニトロベンゼン酸化生成物として, syringaldehyde, syringic acid, aceto-syringone, vanillin, vanillic acid, 5-carboxyvanillin, dehydrodivanillin を確認した。

針葉樹アカマツリグニンのアルカリ分解で, guaiacol, acetoguaiacone, vanillin, vanillic acid, 3,3'-dimethoxy-4, 4'-dihydroxystilbene の生成を確認した。

広葉樹ブナリグニンのアルカリ分解では, pyrogallol-1, 3-dimethyl ether, syringaldehyde, acetosyringone, vanillin, 3, 3'-dimethoxy-4, 4'-dihydroxystilbene, syringyl ethane を得た。

これらの分解生成物からリグニン構造について考察を加えた。

また, 広葉樹リグニンのアルカリ分解生成物である syringyl ethane の起源構造をモデル実験から推定した。

目 次

I. 緒 論	78
1. リグニンの化学構造研究	78
1) リグニンの化学構造の特異性	78
2) リグニンの化学構造研究	79
2. 本研究の概要	82
1) 分解実験について	82
2) 本研究の目的	83
II. ノットリグニンの性状とニトロベンゼン酸化	84
1. ノットリグニンの性状	84
2. ノットリグニンのニトロベンゼン酸化	88
3. ま と め	94
III. 広葉樹リグニンのニトロベンゼン酸化	95
IV. リグニンのアルカリ分解	104
1. 針葉樹リグニンのアルカリ分解	104
2. 広葉樹リグニンのアルカリ分解	108
3. ま と め	111
V. アルカリ分解によるアリルエタン類の生成	112
1. 側鎖エチル基生成の普遍性	112

1972年7月1日受理

(1) 林産化学部

2. 側鎖エチル基生成に影響する因子	114
3. ま と め	117
VI. モデル化合物のアルカリ分解	117
1. 側鎖炭素数 1 個のモデル化合物についての検討	118
2. 側鎖炭素数 2 個のモデル化合物についての検討	120
3. 側鎖炭素数 3 個のモデル化合物およびその重合物についての検討	122
4. ま と め	127
VII. 総 括	127
文 献	130
Summary	135

I 緒 論

リグニンは広く植物界に見い出される主要な天然有機高分子化合物の一つで、植物組織中にリグニンが沈積してくると、その組織は木質化したといわれる。この木質化のもっとも著しいのが木材組織であろう。

化学的には木材は主として、セルロース、ヘミセルロースの炭水化物とリグニンとからなり、リグニンは針葉樹に 27~29%、広葉樹に 20~24% 含まれ、量的にみてセルロースにつぐ天然有機資源の一つである。

しかし、セルロースと比較すると、その構成単位、結合様式などすべての点で異なっており、両者間の化学特性で類似した点は全くみられない。セルロースの場合は、その化学構造が早くから明らかにされたが、リグニンについては、幾多の努力が重ねられてきたにもかかわらず、いまだに不明な部分を多く残しているのが現状であろう。

近年、化学の多くの分野では、進歩した分析手法を駆使して困難な問題をつぎつぎと解決しめざましい発展をとげてきたが、リグニン化学の分野では化学構造上の特異性のために、これらの進歩した分析手法も期待するほどの威力を発揮しない面があるように見える。したがって、リグニン化学では、あらゆる方面から一つ一つ研究成果を積みあげ、核心に近づくことが望ましいと考えられる。

著者はこのような立場に立って、分解実験の面からリグニン化学の研究に努力を重ねてきたが、ここに今までに得られた成果を整理し、本論文にとりまとめた。

本研究にあたり終始懇篤なるご指導を賜った九州大学近藤民雄教授に厚く感謝の意を表します。

ご校閲を賜った九州大学千手諒一教授、岡前川一之教授に深謝いたします。

本研究は農林省林業試験場林産化学部において行なわれたものであり、多大なご支援を賜った林産化学部米沢保正部長、第 2 科宮崎 信科長、元素分析をしていただいた田中亘江技官(元)、橋井孝一技官、赤外吸収スペクトルの測定をおねがひした加藤昭四郎技官に感謝いたします。

1. リグニンの化学構造研究

1) リグニンの化学構造の特異性

リグニンの構造研究にあたって研究の展開をさまたげている化学構造上の特異性については、まず、リグニンが種々の複雑な結合様式で組み立てられた三次元の高分子化合物である点をあげなければならない。天然有機高分子化合物として、リグニンのほかに、蛋白質やセルロース、ヘミセルロースのような多

糖類があげられるが、これらは構成単量体間の結合様式からみると、リグニンよりはるかに単純であるといえよう。

たとえば、蛋白質の場合は各種のアミノ酸を構成単量体とし、それらが互いに酸アミド結合によってできあがった高分子化合物である。その他にS—S結合も含まれているが、その量はきわめてわずかに過ぎない。

また、セルロースのような多糖類では、ヘキソース、ペントースの単糖類が構成単量体となっており、これらがグリコシッド結合により直鎖状、または枝分かれした構造で結ばれてでき上がった高分子化合物である。

このように、蛋白質、多糖類の結合様式が限定された比較的単純なものであるのに対し、リグニン分子内のそれはきわめて複雑多様で、今までに明らかにされているものだけをあげても、アリル—アリル型、ジフェニル型、アルキル—アリル型、アルキル—アルキル型のようなC—C結合、また、アリル—アルキルエーテル型のC—O—C結合などがあり、今後研究が進むにしたがってさらに追加される可能性すら残されている。しかも、これら性質の異なった結合が、ある種の規則性をもってくり返されるか否かも今のところ不明であり、現状ではそれぞれの結合様式が、どの程度ずつ含まれているかをわずかに推測する域にとどまっている。

このような結合様式の複雑さに加えて、リグニンが予想以上に化学的に活性であることが、かえってその化学の進歩における障害の一つとなっていることを指摘しなくてはならない。

リグニンの一部は細胞の一次膜、二次膜の中にあつて、そのある部分は炭水化物、とくにヘミセルロースと化学的に結合していたり、また組織的にみると、中間膜の部分に集中的に存在する、というような複雑な分布をしている。そのため、リグニンの単離に際しては、一般に炭水化物との結合を化学的に切断したり、または、物理的に組織を破壊するなどの前処理を必要とする。この場合、リグニン自身が化学的に安定なものであれば、構造上の変化を受けること少なく単離されるが、本来非常に不安定なため、研究者が手にし得るリグニン試料は単離法にいかにも注意をはらっても、なんらかの変質を受けることは避けられない。したがって、試料とされるリグニンのプロトリグニンからの偏異の程度は、単離の方法、さらに精製の度合によって当然異なることになり、それに応じて推測される化学構造にもまた差の生ずることをまぬがれない。

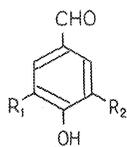
このように考えるならば、リグニンの化学構造と呼ばれるものはある幅をもって考慮される性質のものであり、平均的な構造とでも表現されるものであろう。

2) リグニンの化学構造研究

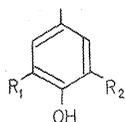
リグニンの化学構造究明に際して、まず試みられたことは、元素組成ならびに官能基の性状とその定量に関する研究であった。その結果、リグニンはフェノール性およびアルコール性の水酸基、メトキシ基、エーテル状酸素等を含んでいることが明らかにされた⁵⁶⁾。

ついで、各種の分解反応を適用し、その結果から化学構造を究明する方法がとられるようになった。その初期には、乾留、あるいはカリ熔融等の方法が用いられ、これらの場合の分解生物としては、フェノール性物質が主なものであったが、その収量はリグニンの芳香族性を立証するのに十分なものではなかった。その他にも同様な酸化分解が多く試みられたが、いずれも確定的な結果は得られなかった⁵⁶⁾。

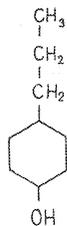
しかし、アルカリ性ニトロベンゼン酸化⁵⁵⁾で、針葉樹リグニンから約20%の収量で芳香族アルデヒド



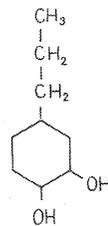
- (1) $R_1 = H, R_2 = OCH_3$
- (2) $R_1 = R_2 = OCH_3$
- (3) $R_1 = R_2 = H$



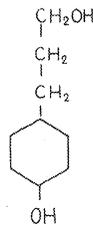
- (4) $R_1 = H, R_2 = OCH_3$
- (5) $R_1 = R_2 = OCH_3$
- (6) $R_1 = R_2 = H$



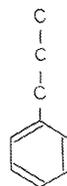
(7)



(8)



(9)



(10)

vanillin(1)が得られたことから、リグニンの芳香族性をはじめて立証された。さらに、広葉樹リグニンから vanillin と syringaldehyde (2) がほぼ1対3の割合で²⁴⁾²⁵⁾²⁶⁾、またイネ科植物から vanillin, syringaldehyde がおよそ1対1の割合で見い出され、同時に後者には微量の *p*-hydroxybenzaldehyde (3)が副生すること²⁷⁾も認められた。したがって、リグニンは guaiacyl 核(4), syringyl 核(5), *p*-hydroxyphenyl 核(6)を核構造にもつフェノール性高分子化合物とみなされるに至った。

また、リグニンの水素化分解⁵⁹⁾では、過酷な条件で行なった場合、その分解生成物中に 4-*n*-propylcyclohexanol (7), 4-*n*-propylcyclohexane-1,2-diol (8) および 3-(4-hydroxy-cyclohexyl)-1-propanol (9)等のいわゆるシクロヘキサノール誘導体が多量に見い出され、さらに実験条件を変えることによってフェニルプロパン誘導体(10)そのものも認められた⁵²⁾⁵³⁾⁵⁴⁾。

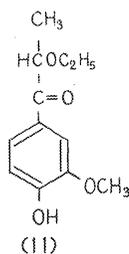
これらの結果から、リグニンがフェニルプロパン体を構成単量体としていることが確定的となり、しかも側鎖がフェノール性水酸基に対して、パラ位に結合していることも明らかにされた。

ニトロベンゼン酸化および水素化分解の結果、構成単量体が guaiacyl 核, syringyl 核, *p*-hydroxyphenyl 核を核構造とし、側鎖炭素数3個のフェニルプロパン体であることが確認されたが、側鎖における酸素官能基の種類や位置についての知見は、この段階ではほとんど得られなかった。この点に関して大いに貢献したのはエタノリシスであろう。

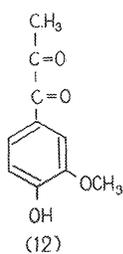
H. HIBBERT らによりエタノリシス生成物として、フェニルプロパン系のケトンである α -ethoxy propiovanillone(11), vanilloyl methylketone(12), guaiacylacetone(13)が単離され¹⁶⁾、これらの確認によって側鎖における酸素官能基の位置について手がかりが与えられた。

さらにこれらの分解生成物を生ずるリグニン中の起源構造を明らかにするために、多くのモデル化合物について実験が行なわれ、その結果 guaiacylglycerol(14)あるいは veratrylglycerol- β -guaiacyl ether (15)が起源構造と考えられるに至った²⁾³⁾⁴⁾⁵⁾。

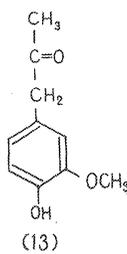
このモデル化合物による研究は、リグニンのスルホン化反応機構の解明、ひいてはリグニン化学構造の



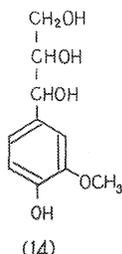
(11)



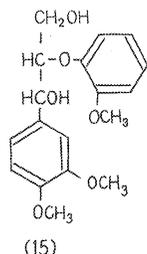
(12)



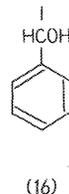
(13)



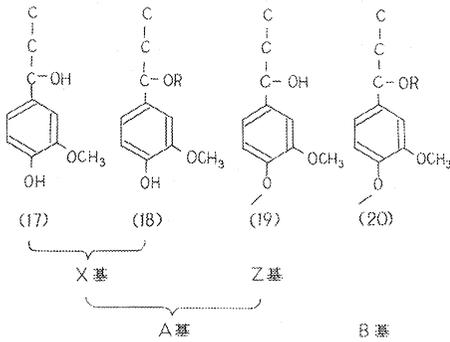
(14)



(15)



(16)

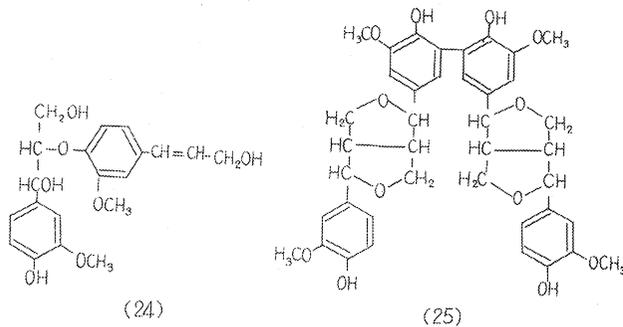
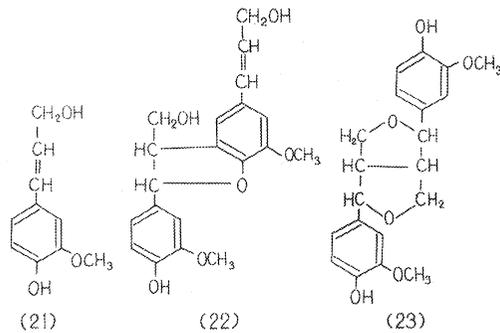


推定にも役だっている。スルホン化、フェノール化に対する挙動から、リグニンの活性基としてA基、B基³⁰⁾、さらにA基を細分してX、Zとする基の存在がそれぞれ推定され⁸⁵⁾⁹¹⁾⁹²⁾⁹³⁾、スルホン化機構が説明された。これら活性基の具体的な構造はベンジルアルコール型(16)を基本とする各種のモデル化合物の反応性を、リグニンの反応性と比較することにより明らかにされ、X、Z、B基に対して(17)~(20)の構造が与えられた。

これらの構造は、エタノリスの起源構造として考えられた *guaiacylglycerol* あるいは *veratrylglycerol-β-guaiacyl ether* に含まれるものであり、リグニン中のベンジルアルコール型水酸基の存在を一層確実なものとした。

以上の研究から、リグニン構成単量体の構造について主要な知見が得られたが、これらの単量体が高分子化合物を構成するときの結合様式についての知見は、生合成に負うところが大きい。

リグニンが *coniferyl alcohol*(21) の重合体であろうとする仮説は、1908年すでに P. KLASON によって発表され⁶⁸⁾、植物体内で *coniferyl alcohol* がなんらかの酵素作用を受けて重合し、その結果リグニンが生成するであろう、という考え方はかなり古くから一部で支持されていた。このような考え方を背景として、K. FREUDENBERG らは酵素を用いて C₆-C₃ 系のリグニン関連物質の脱水素重合の研究を行ない、



coniferyl alcohol の酵素的脱水素重合物が天然リグニンにあらゆる点で類似していることを見出した⁴⁴⁾。さらに脱水素重合の初期反応生成物の検索が行なわれ、二量体の分離につづいて中間生成物の単離にも成功し、それらの構造解明をまわって、リグニン中に存在すると推測される種々の結合様式が次々と発表されて今日に及んでいる⁴⁴⁾。

それによると、代表的な中間生成物として二量体では, dehydrodiconiferyl alcohol(22), *d. l.*-pinoresinol(23), guaiacylglycerol- β -coniferyl ether(24) が、さらに四量体では di-pinoresinol(25) がそれぞれ確認されており、これら中間生成物にみられる単量体の結合様式が、そのままリグニン中に存在すると考えられる点でその単離の意義は大きいというべきであろう。

一方、植物体内における coniferyl alcohol の生成に関しては、放射性トレーサーを用いた研究が行なわれるなどして、構成単量体の生成経路もしだいに明らかにされつつある。

2. 本研究の概要

1) 分解実験について

蛋白質、多糖類の場合にみられるように、天然高分子化合物の構造研究では、一般にまず分解実験を行ない、その構成単量体を確認したのち、単量体間の結合様式を明らかにすることにより、全体の構造を解明する方法がとられている。リグニンの構造研究においても分解実験が最初にとりあげられたが、蛋白質多糖類が容易に加水分解を受けるのに対し、リグニンでは円滑に進行せず、容易に満足すべき結果が得られなかった。そのため、リグニン構成単量体間の結合様式に関する知見については、生成成で得られた結果の単なる確認に終わっている場合が多い。しかし、このことから分解の手法がリグニン化学に全く無効であるとはいえず、これが今なお必要不可欠な手法であることは否定できない。

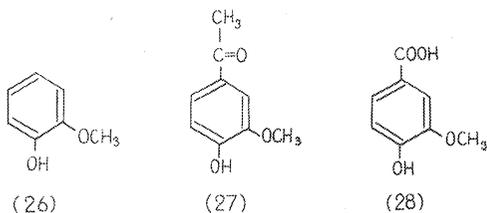
分解実験を手段とする研究の方向として、次の2つがあげられよう。その1つは分解生成物の収量変化から構造に関する知見を得ようとするもので、他の1つは分解生成物を有機化学的手法によって単離固定するものである。

本研究で行なったニトロベンゼン酸化による vanillin 収量の変化の検討は、前者に属している。

一方、分解生成物の検索については、1)新しい分解方法を用いて、今までに知られていない分解物を得ようとするものと、2)従来の方法で分解し、その生成物について今までに検索されなかった微量のものを、より詳細に検討しようとする2とおりの進め方が考えられよう。

最近では実験技術が進歩し、分解物の微量なものの取り扱いがかなり容易になったので、本研究では主として後者をとり、従来の手法でリグニンを分解し、その少量分解物の検索を行なうことにした。

複雑な高分子化合物を分解した場合、生成物のあるものは多量に得られ、あるものは少量しか得られない場合が多い。多量に得られる分解生成物がもとの化合物の構造推定に大いに貢献することはいうまでも



ないが、少量分解生成物といえども、もとの構造の一部に起因するものであれば、その重要性を見逃すことはできないであろう。

たとえば、B. LEOPOLD⁸⁰⁾によるニトロベンゼン酸化生成物の詳細な検索結果は、少量分解生成物の重要性を実証した良い例であろう。針葉樹リグニンのニトロベンゼン酸化生成物については、すでに vanillin, guaiacol(26), acetoguaiacone(27), vanillic acid(28)の確認が報告されているが、B. LEOPOLD はその他の分解生成物について、近年発達したクロマトグラフィーを利用する手法で検索した結果、vanillin のほかに syringaldehyde さらに *p*-hydroxybenzaldehyde を確認した。これより、針葉樹リグニンも単に guaiacyl 核を基本とするのみでなく、広葉樹リグニンの基本をなす syringyl 核、さらにイネ科植物リグニンのみ存在すると考えられていた *p*-hydroxyphenyl 核をもわずかな量ではあるが含んでいることを明らかにした。

このように、従来用いられてきた方法で分解しても、その分解生成物の検索結果のいかんによっては、さらに新たに重要な知見を追加することも期待できるのである。

2) 本研究の目的

木材から化学パルプを製造する方法の1つに酸性亜硫酸塩法がある。この方法で木材を蒸解すると、リグニンは親水性のスルホン基が導入される結果可溶性となり木材から溶出する。

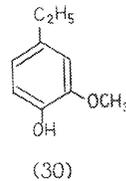
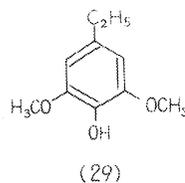
モミ材のように良質といわれるパルプ原木を上記の方法で蒸解する場合、反応が円滑に進行するのに対して、アカマツ材、とくにその心材のように樹脂成分を多量に含んだ原木ではリグニンの溶出が十分に行なわれず、原木に対し約10%に相当する難蒸解物すなわちノット粕を生じ、パルプ製造上の問題点になっている。

H. ERDTMAN⁸²⁾は、このノット粕生成機構について、材中のフェノール性物質がリグニンのスルホン化を妨げる結果その溶出を阻害するからであると説明している。

この生成機構が実際に、工場操業で得られたノット粕についても適用できるかどうかを考察するために、ノット粕の一般分析、結合フェノールの種類と量、およびニトロベンゼン酸化時の vanillin 収量などの諸点から検討を加えた。

古くは、パルプ工業の原料として針葉樹材が主として使用されていたが、近年、木材資源の枯渇にとまない広葉樹材の利用がしだいにのび、各方面で広葉樹の研究が行なわれるようになった。リグニン研究においても従来針葉樹を対象にするものが多く、広葉樹リグニンについては針葉樹リグニンほど研究が行なわれていない。そこで少量分解生成物の検索結果から、その化学構造についての知見を加える目的で、広葉樹リグニンのニトロベンゼン酸化を実施した。

また、リグニンの分解反応の1つにアルカリ性水溶液で加熱する方法があるが、これは元来、酸性亜硫酸塩パルプ製造時の廃液から、vanillin を工業的に製造する方法として開発されてきた。そのため、用いられたリグニン試料は酸性亜硫酸塩パルプ廃液、あるいはリグニンスルホン酸に限られていた。本研究で



はこの分解方法をプロトリグニンに適用し、針葉樹および広葉樹リグニンのアルカリ分解生成物について検索を行なった。

今日までの研究結果によると、一般にはプロト・リグニンの側鎖炭素はいずれもなんらかの形態の酸素官能基をもっていると考えてさしつかえない。このような側鎖構造をもつリグニンに、アルカリ分解のような酸化的反応をほどこした場合、分解物の大部分はその側鎖炭素になんらかの形態の酸素をもつであろうと期待される。しかし、ブナ・リグニンのアルカリ分解物の1つに *syringyl ethane*(29) が得られ、これは予想に反して側鎖に酸素をもたない分解生成物であった。この事実は起源構造の1つとして何か特異な構造のものの存在を示唆していると推定された。

さて、このような特異な分解物の生成がブナ・リグニンに特有なものであるか、あるいは針・広葉樹を含めて木材一般に、普遍的なものであるかどうかは興味ある問題点の1つであろう。もし后者であれば、アルカリ分解で広葉樹リグニンからは *syringyl ethane*, 針葉樹リグニンから *guaiacyl ethane* がそれぞれ得られるであろう。この点の確認のため、15種の広葉樹リグニンのアルカリ分解を実施し、*syringyl ethane* 生成の有無を検討し、さらに、7種の針葉樹リグニンについても同様処理し *guaiacyl ethane* の生成について検索した。

一方、リグニンの側鎖がアルカリ分解によってエチル基に変化することが、樹種とは無関係で普遍的であるとしても、その収率について反応時の条件、なかでもアルカリ液の種類および反応温度の影響が大であろうと思われる。そこで、広葉樹リグニンの *syringyl ethane* 生成におよぼすこれら因子の影響について、検討を加えた。

ついで、この特異な分解物を与えるプロトリグニンの具体的な側鎖起源構造を究明するために、一連のモデル化合物を合成し、それぞれのアルカリ分解の結果から考察を加えた。

本論文は以上のような諸点について研究を行ない、その結果をとりまとめたものである。

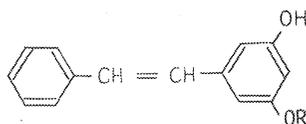
II ノットリグニンの性状とニトロベンゼン酸化

1. ノットリグニンの性状⁷⁸⁾

酸性亜硫酸塩法でパルプを製造する際、マツ材のように樹脂成分を多く含んだ材を原木に用いると、ノット粕と呼ばれる未蒸解物が残る。しかし、同じマツ材であっても心材と辺材とでは蒸解阻害の現われ方が異なり、心材では著しく現われるにもかかわらず、辺材ではほとんどみられない。このことから心材中に含まれる樹脂成分が阻害の原因となっているであろうと推測され⁷⁷⁾、ついで樹脂成分中のピノシルピン系フェノールが原因物質であることが明らかにされた²⁹⁾。

一方、H. ERDTMAN は酸性亜硫酸塩パルプ製造工程の主反応であるリグニンのスルホン化に関する研究で、リグニンのスルホン化を受ける基を pH 値による反応性のちがいによって分類した。すなわち、第1段階で中性亜硫酸塩溶液でスルホン化されるものをA基とし、第2段階で酸性亜硫酸塩溶液でスルホン化されるものをB基とした³⁰⁾。

さらに、これらの基の性質について特徴づけを行ない、その結果、全 pH 領域でスルホン化を受けるが、酸性ではスルホン化よりフェノール化が速やかに進行し、中性ないしアルカリ性ではフェノール化よりスルホン化が速やかに進行する基をA基とした。また、B基は酸性下においてのみスルホン化を受け、フェノール化よりスルホン化が速やかに進行する活性基と考えた。



(31) R = H

(32) R = CH₃

H. ERDTMAN はこの考えをもとにして、酸性亜硫酸パルプノット粕の生成機構を次のように説明している。それによると、フェノール成分を含んだ木材を酸性亜硫酸塩法で蒸解すると、酸性下の反応であるため、リグニンのA基はスルホン化に先行してフェノール化を受け、その結果リグニンのスルホン化は阻害される。さらにリグニン分子に結合したフェノール性物質が他のリグニン分子と架橋構造をとり、巨大分子である非溶解性固形フェノール化リグニン (insoluble solid phenol lignin) を構成し、ノット粕が生成されるとしている。

以上のH. ERDTMANによって提出されたリグニンフェノール化機構と、アカマツ心材に含まれる pinosylvine(31)、あるいは pinosylvine monomethyl ether(32) などのスチルベン系フェノール化合物が蒸解阻害の原因物質であることを考えあわせると、アカマツ・ノット粕にはリグニンとスチルベン系フェノール化合物との縮合物を含んでいる可能性が強い。

この種の蒸解阻害に関する従来の研究は、各種のフェノール類を酸性亜硫酸塩蒸解液に添加するか、あるいは、それらを直接チップに浸透させたのち蒸煮して、得られる未蒸解物について行なったものが多く、酸性亜硫酸塩パルプ工場でパルプ製造の際に副生するノット粕を、直接対象にした研究例は今までに見られない。したがって、上述のノット粕生成機構は工場におけるパルプ製造の場合への適用については未確認であるため、本研究では、工場で得られるアカマツ・ノット粕を直接対象にして二、三の実験を行なった。

その1つは、ノット粕中の残留リグニンについての検討である。推定されるような原因でリグニンの溶出が円滑に進行せず、ノット粕を生成するものであれば、ノット粕中にはかなり多量のリグニンが見い出されるはずである。この点をリグニン定量から追求した。またA基のスルホン化の阻害については、ノットリグニン中の硫黄およびメトキシル基の定量を行ない、スルホン化度(硫黄/メトキシル基)を求めることから検討を加えた。

つぎに、ノットリグニンを直接分解し、分解生物中にピノシルビン誘導体に起因する破片を見い出そうと試みた。ノットリグニン中でピノシルビン誘導体がリグニンと縮合する場合、図1に示す模型のように、ピノシルビン誘導体はそのフェノール核(I核)でリグニンと縮合し、フェノール性水酸基をもたないもう1つのフェニル核(II核)は縮合にあずからず、そのまま存在すると推定される。このようなノットリグニンについて、過マンガン酸カリ酸化を行なえば、ピノシルビン誘導体の酸化の場合と同じようにフェニル核(II核)から安息香酸(33)の生成が期待できる。一方、リグニン化学構造から考えて、リグニン部分から過マンガン酸カリ酸化で安息香酸が得られる可能性は否定的なので、リグニンと縮合したピノシルビン誘導体を検出する方法としては、過マンガン酸カリ酸化による安息香酸の生成の確認が適切な方法と考えられる。

しかし、この場合ノット粕の中に、少量であっても遊離のピノシルビン誘導体が含まれていては、生成した安息香酸の起源が不明確になる。そこで、酸化実験に用いる試料はあらかじめアルコール・ベンゼン

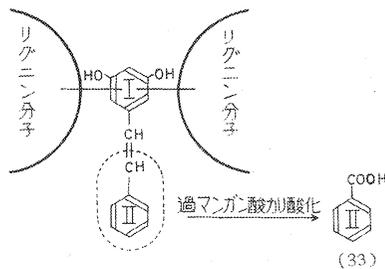


図 1. ノットリグニンの模型図

れ、ノットリグニンのフロログルシノール結合量をプロトリグニンのそれと比較した場合、その値は低いことが予想される。このような推定に立って、心材材粉を対照試料にノットリグニンのフロログルシノール結合量を求め、その中のフェノール化を受ける活性基量について検討した。

実 験

1. 試 料

試料は本州製紙株式会社富士工場のもので、通常の酸性亜硫酸塩蒸解工程で生じたノット粕を用いた。比較対照試料のアカマツ材は高知営林局高松営林署管内産のものである。

2. 一般分析

リグニン含量は硫酸リグニン法、硫黄含量は佐藤らの方法¹⁰⁹⁾、またメトキシ基含量はピリジン法で定量した。分析結果は表 1 に示したとおりである。

表 1. 一 般 分 析 値 (対絶乾試料)

	水 分 (%)	リグニン (%)	メトキシ基 (%)	硫 黄 (%)	アルコール・ベンゼン抽出物 (%)	灰 分 (%)
ノット	9.94	25.75	3.64	1.02	11.08	1.24
心 材	11.51	28.63	4.99	0.00	7.47	0.48

試料：アルコール・ベンゼン (1:2) で抽出処理済み。

3. 過マンガン酸カリ酸化

摩砕ノット粕を42時間アルコール・ベンゼンで抽出し、可溶部を完全に除去したのちから硫酸リグニンを調製した。これを希アルカリ中で過マンガン酸カリ酸化し、生ずる二酸化マンガン沈殿をろ別したのちろ液を酸性とし、エーテル抽出した。エーテル抽出物を FEWSTER の方法⁸⁹⁾にしたがい、ブタノール・エタノール・炭酸アンモニウム緩衝液 (40:11:19) の上層液でペーパークロマトグラフィーを行ない、展開後、ブロムクレゾールグリーンで発色させた結果、 $R_f=0.60$ に安息香酸の存在がみとめられた。

4. フロログルシノール結合量

フロログルシノール結合量の測定は三川の用いた方法⁹⁴⁾にしたがった。アルコールベンゼンで抽出処理をしたノット粕、および心材木粉約 1g をとり、それぞれ 0.3% フロログルシノール水溶液 10ml と、縮合助剤として 1N-塩酸 10ml を加え、室温で暫時浸透させたのち、湯浴上 95°C で所定時間 15, 30, 45 および 60 分間反応させた。ついで試料をガラスフィルターでろ過し、約 150ml の蒸留水で十分洗浄したのち、洗浄液についてホルムアルデヒド法でフロログルシノールを定量し、使用フロログルシノール量と残留フ

で徹底的に抽出し、遊離のピノシルビン誘導体が認められなくなったものを用いた。

さらに、上述の酸化による直接証明とは別に、ノット粕が両者の縮合生成物であることを明らかにする方法として、このものに対するフロログルシノールの結合量を検討した。すなわち、ノットリグニンがピノシルビン誘導体ですでにフェノール化を受けているとすれば、残存するフェノール化され得る位置はかなり減少しているものと考えら

ロログルシノール量の差を結合量とした。

考 察

表1にノット粕およびアカマツ心材の一般分析値を示した。アカマツ心材の分析値は、その個体、部位、産地等の差により一定していないので、対照試料に用いるアカマツ心材はノット粕を生じたパルプ原木であることがのぞましい。しかし、ここで用いたアカマツ心材は蒸解に用いられた原木ではないけれども、その分析値は平均値⁶⁰⁾に近似しているので、比較対照の試料として用いてさしつかえないと考えた。

さて、ノット粕とアカマツ心材の一般分析値を比較してみると、ノット粕の硫酸リグニン量はアカマツ心材の全リグニン量の約90%に達しており、リグニンの大部分が不溶性のままノット粕中に残存していることが明らかである。したがって、H. ERDTMAN の仮説の一部すなわち、リグニンが非溶解性となり材から円滑に溶出しないう結果、ノット粕が生成するという考え方は、工場操業の際副生するノット粕についても一応妥当なものといえよう。

一方、ノットリグニンのスルホン化度を硫黄含量からみると、 S/OCH_3 として約0.28、すなわち、メトキシル基3.5個あたりスルホン基1個が導入されたことになっている。通常の酸性亜硫酸塩パルプ廃液リグニンでは、メトキシル基2個あたりスルホン基1個が導入されていること⁶⁵⁾と比較すると、ノットリグニンではスルホン化が阻害されていることが明らかである。

しかし、ノットリグニンのスルホン化度は低スルホン化リグニン (Low Sulfonated Lignin, 以下 L. S. L. と略記) の場合の0.3⁶⁶⁾とほぼ等しい値である。H. ERDTMAN によれば³¹⁾、L. S. L. のスルホン化度はA基が完全にスルホン化された場合の値とされている。もし、ノットリグニンがフェノール化リグニンであれば、A基の一部でフェノール化を受けていることになり、フェノール化に費された以外の残存A基がスルホン化を受けていると考えなくてはならない。したがって、ノットリグニンではスルホン化度はL. S. L. のそれよりも低いと推定され、L. S. L. と同程度のスルホン化度となるためには、B基の一部もすでにスルホン化されていると考えざるを得ない。しかし、石川らはフェノール化リグニンを中性あるいは酸性でスルホン化しても、B基はスルホン化を受けないと報告している⁶⁶⁾。この結果を酸性で行なう通常の蒸解時におけるノットリグニンの挙動にあてはめると、そのB基はスルホン化されず、A基のみがスルホン化を受けているとみなさなければならぬ。ここでフェノール化がB基でおこることについて考えてみると、その可能性はA、B両基の定義³⁰⁾からしてほとんどない。したがって、ノットリグニンは主としてA基でスルホン化とフェノール化の両反応を受けるものとみなされ、L. S. L. と同程度のスルホン化を与えるには、A基のほとんどがスルホン化に費されることになり、その結果フェノール化を受けるA基はきわめて少ないと考えられる。

しかし、ノットリグニンがリグニンのフェノール化によって生成することは、下記の過マンガン酸カリ酸化の結果から明らかである。すなわち、ペーパークロマトグラフィーで検討しながら、遊離のフェノール性物質をアルコール・ベンゼンで徹底的に抽出(42時間)除去したノット粕から硫酸リグニンを調製し、ついで過マンガン酸カリで酸化すると、その生成物中に安息香酸が検出された。しかし、この酸化条件ではリグニンは安息香酸を与えないから、ノットリグニンは過マンガン酸カリ酸化でこれを与えるものが結合していると考えなければならぬ。一方、安息香酸を与える起源をアカマツ材に含まれる成分にもとめると、抽出成分であるピノシルピン誘導体があげられる。したがって、アカマツ・ノットリグニンはピノシルピン誘導体でフェノール化されている可能性が十分考えられよう。

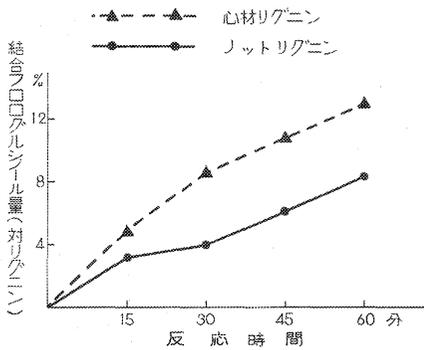


図 2. リグニンと結合するフロログルシノール量

また、このフェノール化はフロログルシノール結合量からも推測される。心材およびノット粘について、その結合量を求めると図 2 に示すとおりである。木材とフロログルシノールとの結合には、吸着のような物理的結合も含まれていると考えられるので、図 2 に示すフロログルシノール量のすべてがノットリグニン、あるいは心材リグニンと化学的に結合したものとはいえないであろうが、反応時間 30 分以上でみられるほぼ一定した結合量の差は、両リグニンの化学結合量の差と考えてよからう。

ここで前述の過マンガン酸カリ酸化の結果から明らかにされたノットリグニンが、ピノシルビン誘導体でフェノール化されていることを考慮すれば、ノットリグニンのフロログルシノール結合量が心材リグニンのそれよりも少ない原因は、ノットリグニンではリグニンのフェノール化を受ける基が、ピノシルビン誘導体ですでにフェノール化されているためであると考えるのが妥当であろう。

このように考えると、図 2 に示されたノットリグニンと、心材リグニンの各フロログルシノール結合量の差約 5% (対リグニン) は、ピノシルビン誘導体によるノットリグニンのフェノール化量に相当するとみなされる。この量は心材リグニンの物理的結合も含んだフロログルシノール結合量が、物理的結合がかなり進んでいるとみられる反応時間 60 分の場合でも、約 13% であることと比較すれば、ノットリグニンにはかなりのピノシルビン誘導体が結合しているといえよう。

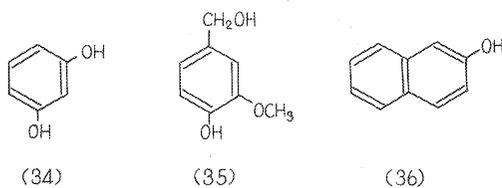
この結果は、さきにスルホン化度から推定した A 基のほとんどがスルホン化に費やされ、フェノール化をあまりうけていないとする推論と一致しない。この点がノットリグニンの特徴の著しいものの一つであり、簡単なモデル実験から類推された H. ERDTMAN の仮説の不十分な点でもある。そして、このような不一致をどのように説明したらよいか、それについて以下 II. 2. で触れることにする。

2. ノットリグニンのニトロベンゼン酸化⁷⁴⁾¹¹⁸⁾

II. 1. では、酸性亜硫酸塩パルプノット粘についてピノシルビン誘導体によるフェノール化の程度を、そのスルホン化度とフロログルシノール結合量から考察した。スルホン化度から考えれば、リグニンの A 基がほとんどスルホン化に費やされているため、同じ A 基でおこるフェノール化はきわめて少ないと考えられるが、フェノール化もかなり進んでいる結果になり、両者の間に大きな矛盾があった。そこで、ノットリグニンのフェノール化度を明確にする目的で、さらにニトロベンゼン酸化を行ない再検討しようと試みた。

B. LEOPOLD は、木粉を活性フェノール化合物である resorcinol(34) と酸性で処理したものを、ニトロ

ベンゼン酸化した時、vanillin(1) 収量は未処理木粉のその約 65% 減であると報告している⁸²⁾。



またリグニンのモデル化合物である vanillyl alcohol(35) と resorcinol との酸性下における縮合物を、ニトロベンゼン酸化した時、vanillin

収量は vanillyl alcohol の約1/3である⁷⁹⁾。

この場合、resorcinol のかわりに 2-naphthol(36) を用いて得られる縮合物でも結果は同じで、vanillin の収量は vanillyl alcohol のその約1/3に減少している⁸³⁾。

このような事実から推定すると、アカマツノットリグニンが、もし心材中の活性フェノールであるピノシルピン誘導体と、酸性下で縮合したフェノール化リグニンであるとすれば、これをニトロベンゼン酸化した時の vanillin 収量は、材リグニンのそれにくらべて約1/3に減少することが予想される。

他方、スルホン化度から推定されたように、ノットリグニンがフェノール化をあまり受けていないとすれば、その vanillin 収量の減少はきわめて小さいと考えられる。

以上述べたように、ニトロベンゼン酸化を行なった時の vanillin 収量の変化をみれば、リグニンのフェノール化の程度が推測されるので、本節では、1)酸性亜硫酸塩パルプ工場で得られたアカマツノット粕を試料として、ニトロベンゼン酸化を行ない、その際の vanillin 収量の変化を検討し、2)酸性亜硫酸塩蒸解過程とニトロベンゼン酸化によって生成する vanillin 量との関係から、蒸解のどの段階、つまり蒸解初期か、あるいは蒸解後期にフェノール化が起きるかを考察するの2点を目的として、実験室で調製したノット粕のニトロベンゼン酸化を行なった。

なお、針葉樹リグニンのニトロベンゼン酸化生成物中には、vanillin の他に数種のアルデヒド化合物が含まれるが、vanillin の収量が 27.5%であるのに対し、その他のアルデヒド化合物の収量は合計して 1.5%に過ぎず、きわめて小さい値である⁸⁰⁾。この様に vanillin は全アルデヒドの大部分を占めているとみなすことができるので、本研究では全アルデヒド量を定量し、これを vanillin 量とみなすことにした。

アルデヒドの定量法としては各種の方法が報告されている。たとえば、抽出物を減圧昇華にかけ昇華物の重量から求める方法¹¹³⁾、*m*-nitro-benzoylhydrazide を使用する重量法⁶³⁾、ポーログラフ法¹¹⁵⁾、紫外線吸収スペクトルによる方法¹¹⁴⁾ などがあるが、本実験では 2,4-dinitro-phenylhydrazone として沈殿させる重量法を採用した。

さらに、ノットリグニンのニトロベンゼン酸化生成物の定性的知見を得るため、ペーパークロマトグラフィーによる検索をあわせて行なった。

実 験

1. ニトロベンゼン酸化

i) マクロ法

酸化条件は B. LEOPOLD の方法⁸⁰⁾によった。すなわち、試料約 20g を 8%水酸化ナトリウム水溶液 220 ml およびニトロベンゼン 22ml とともに、内容 400ml の振盪式オートクレーブに入れ、1~1.5 時間で 180°C まで上げ、同温度に 2 時間保ったのち振盪しながら放冷した。反応生成物を水蒸気蒸留しニトロベンゼンの還元生成物その他の中性留出物を除去し、残留分を濃硫酸で pH 3 以下に調整して、朝比奈式抽出器で 60~61 時間ベンゼン抽出を行なった。抽出液をろ過して不溶部を除去したのち 250ml に濃縮した。この一部をペーパークロマトグラフィーの試料とし、残りを全アルデヒドの定量に用いた。

ii) セミ・ミクロ法

約 1g の試料を 8%水酸化ナトリウム水溶液 10ml およびニトロベンゼン 1ml とともに、内容 20~30 ml のハリオガラス製硬質アンブに封入し、400ml の振盪式オートクレーブに入れ、周囲にガラス綿をつめ、外液として 8%水酸化ナトリウム水溶液、または、硫酸ナトリウム飽和水溶液を用いて反応させ

表 2. ニトロベンゼン酸化生成物中の全アルデヒド量

試料	全アルデヒド量(対リグニン) %	
	マクロ法	セミ・マイクロ法
心材	26.08	14.45
辺材	26.03	14.58
亜硫酸ノット	10.24	5.44

樹種：アカマツ

亜硫酸水素ナトリウム水溶液 10ml で 5 回抽出し、抽出液を塩酸酸性として亜硫酸ガスを駆逐したのち、2,4-dinitro-phenylhydrazine 塩酸塩の飽和溶液を加え、沈殿したヒドラゾンを経ガラスろ過器上に集め、乾燥したのち秤量した。ヒドラゾンの秤量値に 0.4578 を乗じた値を全アルデヒド量とした。

アカマツ心材、同辺材ならびに工場ノット粕⁷³⁾について、それぞれニトロベンゼン酸化を行ない、全アルデヒドを定量した結果は表 2 のとおりである。

2. 心材の酸性亜硫酸塩蒸解とニトロベンゼン酸化

i) 酸性亜硫酸塩蒸解

アカマツの心材チップ 120 g (水分 15.84%) を表 3 に示す蒸解液 500ml とともに、1 l のオートクレーブに入れて蒸解を行なった。3 時間で 135°C に達するように加熱および圧力を調整し、所定時間 (1, 2, 3 時間) 同温度に保持した。蒸解終了後、ただちにオートクレーブを開き、チップをとり出して水洗後解繊し、16カットの篩を用いて分析試料を調製した。表 3 に示したパルプ収量は、篩上に残った残渣を秤量して合計した値である。

上記パルプ試料について、アルコール・ベンゼン抽出物、硫酸リグニン、メトキシル基および硫黄の各含有量を測定し、その結果を表 4 に示した。

ii) ニトロベンゼン酸化

このようにして調製したノット粕について 1. ii) に述べたセミ・マイクロ法によりニトロベンゼン酸化を

た。反応条件および反応生成物の処理はマクロ法の場合と同様である。ただし、反応液全量をアルデヒドの定量に使用した。

iii) 全アルデヒド定量

上記ニトロベンゼン酸化で得られたベンゼン抽出液 (マクロ法の場合はそのうち一定量 25 ml, セミ・マイクロ法の場合は、全量約 11 ml) を 5%

表 3. アカマツ心材の酸性亜硫酸塩 (カルシウム ベース) 蒸解 (実験室)

試料番号	全 SO ₂ (%)	遊離 SO ₂ (%)	蒸解時間	パルプ収率 (%)
ノット I	5.81	4.99	1	60.2
ノット II	5.90	4.87	2	61.7
ノット III	5.88	4.93	3	59.1

表 4. 酸性亜硫酸塩蒸解 (実験室) ノットの一般分析

試料番号	アルコール・ベンゼン抽出物 (%)	リグニン (%)	メトキシル基 OCH ₃ (%)	硫黄 S (%)	S/OCH ₃
アカマツ心材	12.69	26.43	4.37	—	—
ノット I	11.65	28.43	4.32	0.92	0.22
ノット II	11.42	28.74	4.16	1.33	0.33
ノット III	9.78	27.77	4.16	1.58	0.39

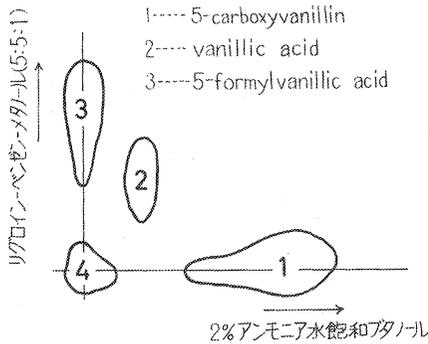
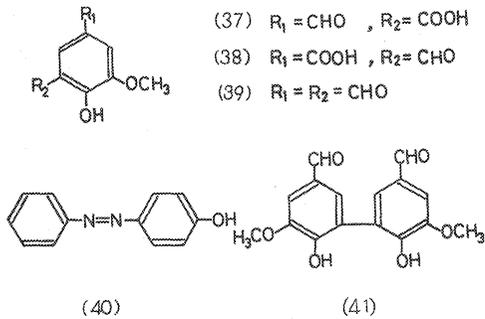


図 3. ニトロベンゼン酸化生成物のクロマトグラム



マトグラムを得た。

4. 標品の合成

i) 5-formylvanillin (39), 5-carboxyvanillin, および 5-formylvanillic acid は PEARL らの方法¹⁰⁾によった。

ii) *p*-hydroxyazobenzene (40) は ODDO らの方法¹⁰⁾によった。

iii) dehydrodivanillin (41) は TIEMANN の方法¹¹⁾によった。

考 察

前述のように、ニトロベンゼン酸化生成物中のアルデヒド成分は大部分 vanillin と考えられるので、全アルデヒド量を vanillin 量とみなして考察をすすめる。

アカマツ辺材、心材および酸性亜硫酸塩パルプノット粕について、マクロ法、セミ・マイクロ法でニトロベンゼン酸化を行ない、生成した全アルデヒド量を測定した。

その結果は表 2 に示したとおりで、アンプルで酸化したセミ・マイクロ法ではオートクレーブで酸化したマクロ法と異なり、全アルデヒド量がいずれの場合も一様にほぼ半量に低下した。

この理由としては、セミ・マイクロの場合は主として振盪効果の不良、アンプル内の温度の上昇、反応容器の材質等の影響を受け、オートクレーブ酸化の場合とは具体的な反応条件がちがうためと考えられる。しかし、上述のとおりマクロ法に比較して、全アルデヒド量の減少率が試料 3 者とも同じ程度であるので、vanillin を与える物質の量を相対的に知る上には、セミ・マイクロ法で行なってもさしつかえないと判断した。

さて、表 2 から、ノットリグニンおよびアカマツ辺、心材からの vanillin 収量をそれぞれ比較してみると、辺、心材では差がほとんど認められないが、ノットリグニンでは辺、心材の場合の 38~40% に減少している。このような vanillin 収量の減少はノットリグニンの特性によるものと考えてよさそう。

II. 1. ですでに指摘したとおり、ノットリグニンには、メトキシル基 3.5 個あたり硫黄 1 個の割合でスルホン基が導入されている。このスルホン化度は、木粉と同じ vanillin 収量が得られる可溶性リグニンスルホン酸のそれより低い値なので、このスルホン化度が vanillin 収量低下の原因とも考えられる。しかし、スルホン化度と vanillin 収量の両者間に、相関関係がないと B. LEOPOLD が報告している⁹²⁾から、ノットリグニンからの vanillin 収量が低い理由に、低スルホン化度をあげることは一応除外し得るであろう。

ところで、ノットリグニンの過マンガン酸カリ酸化、ならびにフロログルシノール結合量について検討した結果から、ノットリグニンはピノシルピン誘導体でフェノール化されていることが明らかであり、一方、前述のように、酸性下で resorcinol でフェノール化した木粉では、フェノール化処理しないものに

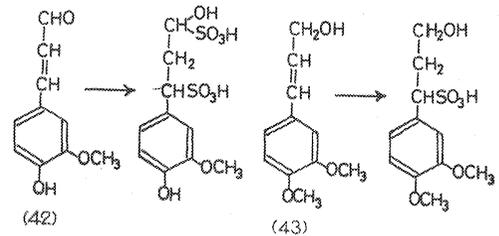
比べて、ニトロベンゼン酸化時の vanillin 収量が著しく低下している。これらのことを考え合わせると、ノットリグニンの vanillin 収量低下も、リグニンのフェノール化が原因の主なものとみなされる。

しかし、木粉リグニンをフェノール化処理し、ニトロベンゼン酸化した場合の vanillin 収量は、未処理のもの約33%に低下するのに比較し、ノット粕の場合は木粉リグニンに対するその値が38~40%である。この低下の度合が異なる理由としては、木粉リグニン中のフェノール化を受ける活性基が、ノット粕ではすべてピノシルビン誘導体でフェノール化されていないためと考えられる。

このように、ノットリグニンのフェノール化はかなり進んでいるので、フェノール化とスルホン化が同じA基でおけるとすれば、スルホン化を受ける機会はきわめて少ないものと推定される。しかし、すでに II. 1. で明らかにしたようにノットリグニンではスルホン化が進んでおり、また、その位置についてはプロトリグニン中のA基以外の基では受けられないものと考えられる。そこで、ノットリグニンでは新たにスルホン化を受け得る基が新生し、それがスルホン化されたと考えなくてはならない。その新生基の一つとしてピノシルビン誘導体の二重結合をあげることができる。

二重結合のスルホン化は, coniferyl aldehyde(42)⁷⁵⁾と 3,4-dimethoxy cinnamic alcohol(43)⁴⁷⁾で、その可能性が認められている。

そこで、ノットリグニン中に縮合しているピノシルビン誘導体の二重結合も、蒸解中にスルホン化されると考えると、スルホン化、フェノール化を受けるリグニンA基の大部分がフェノール化され、スルホン化の余地がほとんどないように思われるノットリグニンのスルホン化がかなり進んでいることが理解できよう。



また、蒸解過程におけるノットリグニン生成の時機 (リグニンのフェノール化の時機) を検討するため、アカマツ心材チップを酸性亜硫酸塩蒸解液とともに1, 2および3時間蒸煮し、それぞれについてノット粕の一般分析とニトロベンゼン酸化を行ない、vanillin 収量を検討した。結果は表3, 表4および表5のとおりである。

これらの表からわかるように、蒸解時間によってパルプ収量, 抽出物量, リグニン量およびメトキシル基量には、それほど著しい差異はみとめられなかった。しかし、硫黄含量については漸次増大し、蒸解3時間でメトキシル基1個あたり約0.4個のスルホン基が導入されている。一方、vanillin 収量は蒸解1時間ですでに約43%に低下するが、それ以後はほとんど変動していない。このことから、スルホン化度がvanillin 収量にあまり影響しないとする LEOPOLD の説⁸²⁾が再確認されるとともに、ノットリグニンの vanillin 収量低下の主な原因とみられる、ピノシルビン誘導体によるフェノール化反応が、蒸解初期においてすでに決定的に進んでいることが明らかにされた。

ここで、実験室で得られたノット粕と工場で得られたノット粕について、メトキシル基量, 硫黄量, リグニン量を比較してみると (工場ノット粕については表1参照), 実験室ノット粕の方がやや高い値を示しているが、スルホン化度では工場ノット粕は0.28と、実験室ノット粕の0.22~0.38の範囲に含まれており、特にノットIIに近似している。また、そのニトロベンゼン酸化の vanillin 収量もノットIIにかなり近い値となっているので、この実験室における蒸解で得られた結果は、工場における蒸解にも適用される

ものと考えらる。

なお、ニトロベンゼン酸化で生成する物質をペーパークロマトグラフィーで検討した結果は、表6および表7に示したとおりである。

dehydrodivanillin は酸化反応液のベンゼン抽出物のペーパークロマトグラム上では検出困難であったが、アルカリ性酸化液を酸性にしたとき生ずる無定形沈殿物を、熱ベンゼンで処理し、熱酢酸に溶解後放置すると結晶性物質として得ることができた。このものは2%アンモニア水飽和ブタノール ($R_f=0.25$)、および15%酢酸 ($R_f=0.00$) の両溶媒によるペーパークロマトグラフィーで標品と比較し、dehydrodivanillin であることを確認した。

表7中No. 2の acetoguaiacone はノットリグニンからのみ検出されているが、このものは針葉樹リグニンの、ニトロベンゼン酸化生成物から分離確認されているので、アカマツ心、辺材リグニンの酸化分解生成物中にも、acetoguaiacone が当然存在すると考えられる。心、辺材リグニンの場合、vanillin 量に比べて acetoguaiacone の量が少ないため、ペーパークロマトグラム上に検出されなかったのであろう。

もし、ノットリグニン生成の過程において、フェノール化以外の複雑な反応が高度におこり、プロトリグニンの構造が大きな変化を受けているのであれば、ノットリグニンからは、プロトリグニンと同じようなニトロベンゼン酸化生成物が得られるとは考えにくい。

しかし、ノットリグニンとプロトリグニンのニトロベンゼン酸化で得られた分解生成物に、著しい差がみとめられなかったので、この酸化で低分子化する部分は両者とも構造上ほぼ同じか、少なくとも類似したものと考えられる。したがって、ノットリグニンでは、フェノール化以外の複雑な反応が高度におこっているとは考えられず、その構造はフェノール化以外の点でプロトリグニンのそれをかなり保持していると推定した。

3. ま と め

アカマツを原木とする酸性亜硫酸塩パルプ工場で、副生するノット粕のリグニンについて、II. 1. ではその性状について、またII. 2. ではニトロベンゼン酸化後の vanillin 収量から、ノットリグニンの生成機構について検討した。

ノット粕中の硫酸リグニンを定量した結果、そのリグニン含量はきわめて高く、アカマツ心材中のその約90%に相当し、リグニンの溶出が円滑に行なわれていないことをみとめた。

また、ノットリグニンではメトキシ基3.5個に対し、スルホン基1個が導入されており、可溶性リグニンスルホン酸のスルホン化度と比べて低い値であり、ノットリグニンではスルホン化がさまたげられていることを示している。

つぎに、遊離のピノシルビン誘導体を抽出し除去したノット粕から、調製した硫酸リグニンを過マンガン酸カリ酸化すると、ピノシルビン誘導体由来する安息香酸が確認された。そこでノットリグニンは、ピノシルビン誘導体によってフェノール化されていると考えた。フェノール化は、またフロログシノール結合量からも支持された。

さらにノットリグニンがフェノール化されていることについて、ニトロベンゼン酸化時の vanillin 収量の低下から検討を加えた。その結果、ノットリグニンの vanillin 収量はプロトリグニンの38~40%で、ノットリグニンのフェノール化は相当すすんでいることを明らかにした。

モデル実験から提唱された H. ERDTMAN のノット粕生成機構からすれば、ノット粕ではリグニンのA

基はフェノール化にのみ費されており、同じA基で受けるとされているスルホン化やフロログルシノールとの結合はおこり得ないはずであろう。しかし、ここで示したように、工場生産で副生するノット粕はフェノール化を受けているとみられるにもかかわらず、スルホン酸基もかなり見い出されており、フロログルシノールとも結合する余地をもっている。

したがって、実際のリグニン分子ではA基の新生が考えられるが、その新生A基に結合したピノシルビン誘導体の二重結合をあてれば、ノットリグニンでフェノール化、スルホン化がともにすすんでいる事実が説明できるように思われる。

ノット粕生成の主な原因であるフェノール化が、蒸解過程のどの時機におこるのかを検討する目的で、実験室においてアカマツ心材チップを酸性亜硫酸塩蒸解液で蒸煮し、得られたノット粕について、一般分析およびニトロベンゼン酸化を行なった。その結果、スルホン化度がニトロベンゼン酸化時の vanillin 収量に、影響のないことを確認するとともに、ノット粕の vanillin 収量低下の原因であるフェノール化が、蒸解の初期にすでに起こっていることを明らかにした。

以上の結果を総合すると、アカマツ心材中に含まれているピノシルビン誘導体は、酸性蒸解の初期に、スルホン化に優先してリグニンのA基と縮合し、リグニンのスルホン化を阻害し、その結果リグニンの溶出が円滑に進行せず、難溶性のアカマツノット粕を生成すると考えることができる。

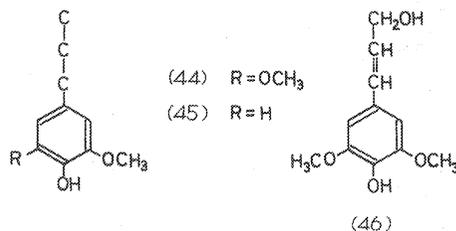
なお、ノットリグニンのニトロベンゼン酸化生成物が、プロトリグニンのそれと定性的にかなり近似しているので、ノットリグニンではフェノール化以外の複雑な反応は起こっていないと考える。

III 広葉樹リグニンのニトロベンゼン酸化¹²⁰⁾

従来のリグニン研究は針葉樹リグニンを対象にしたものが多く、広葉樹リグニンについて行なわれたものはきわめてその数が少ない。しかし、第2次世界大戦以後、針葉樹資源の枯渇にともない、わが国のみならず諸外国においても、パルプ原木中に広葉樹材の占める比率が年々増大するようになり、リグニン研究の分野でもその影響を受けて、広葉樹をとりあげその化学的性質を検討するものがふえてきた。

広葉樹リグニンのニトロベンゼン酸化の例をみると、H. HIBBERT ら²⁴⁾ はカエデ材について酸化し、分解生成物として syringaldehyde(2), vanillin(1) を確認するとともに、両者の量比が3対1であると報告しており、さらに、この比率が広葉樹リグニンに共通のものであることも明らかにしている²⁶⁾。その他にも樹種による syringaldehyde 対 vanillin 比の変動¹⁹⁾⁸¹⁾あるいは *p*-hydroxybenzaldehyde(3)の生成の有無など、ニトロベンゼン酸化の結果を植物分類の立場に関連づけて検討したものの⁸¹⁾がみられる。しかし、いずれの場合も、取り扱う生成物は主としてこれら3者に限られたものが多く、主要なものの以外の分解物について、くわしく検索した例はまだみられない。したがって、この分解法によって広葉樹リグニンの化学構造の一端を知ろうとする場合には、微量な成分を含めて分解生成物の詳細な検索を試みるのも一つの有効な手段のように思われた。そこで、ブナ

(広葉樹)リグニンのニトロベンゼン酸化を実施し、分解物の検索を試みた。
また、前述のように、広葉樹リグニンからニトロベンゼン酸化で syringaldehyde, vanillin が3対1で生成することから、両者を生成する過程が類似してお



り、しかも途中での損失が同じであると仮定すれば、これらアルデヒドの起源構造としての syringyl propane(44), guaiacyl propane(45) 両単位の割合が同じく3対1であろうと推測される。しかし、最近、M. W. L. (milled wood lignin) の分析結果¹³⁾、あるいは酵素脱水素重合の場合 synapyl alcohol (46) と coniferyl alcohol(21) の等量混合物がよく重合すること⁴⁰⁾ などから、広葉樹リグニンはほぼ同量の syringyl 部分と guaiacyl 部分から構成されていると考えられるようになった。

起源構造としての syringyl 部分と guaiacyl 部分が、1対1であるにもかかわらず、それらから得られる syringaldehyde と vanillin が3対1の割合であることは興味深い問題で、この点について考察を加えた。

実 験

1. 木粉のニトロベンゼン酸化および生成物の分離

アルコール・ベンゼン抽出処理を行なったブナ木粉 660 g (風乾試料) に、8% 水酸化ナトリウム水溶液 6.6 l とニトロベンゼン 660 ml を加え、180°C で2時間、攪拌式オートクレーブ中で加熱酸化した。冷却後、50% 硫酸で反応液を pH 10 付近に調整し、水蒸気蒸留によりニトロベンゼンの還元生成物であるアゾ化合物およびその他の留出物を除去した。ついて図4~6 に示した方法にしたがって成分分離を行なった。

すなわち、水蒸気蒸留残液を50% 硫酸水で pH 7.4~7.6 に調整後、ベンゼンで約48時間連続抽出し、抽出物 30.4 g を得た。これを再度 600 ml のベンゼンに溶解し、10% 亜硫酸水素ナトリウム水溶液、4% 水酸化ナトリウム水溶液で順次抽出し、アルデヒド(A)、フェノール(B)の2つの区分に分画した。A区分を塩酸酸性にし、空気を通じて亜硫酸ガスを追い出し、結晶性物質 14.1 g を得た。結晶をのぞいたろ液をベンゼン抽出し、抽出物 11.9 g を得た。

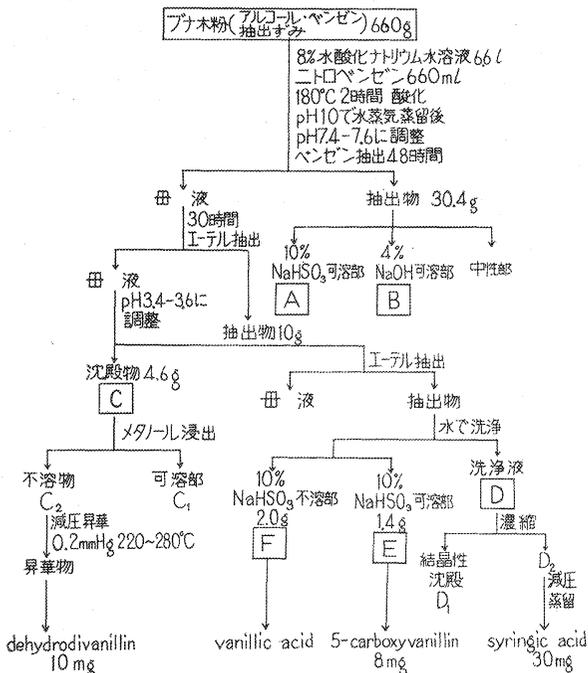


図 4. ブナ・リグニンのニトロベンゼン酸化生成物の分画

この抽出物を乾燥エタノールに溶解、乾燥アンモニアガスを通じ沈殿 A₁ 7.0g を得た。A₁ をろ取したのち、ろ液の溶媒を留去し、乾燥エーテルに溶解、これに

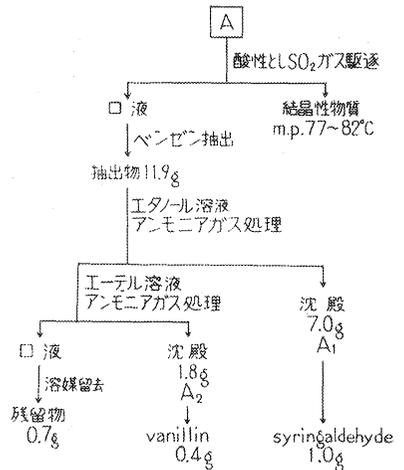


図 5. 亜硫酸水素ナトリウム可溶部の分画

乾燥アンモニアガスを通じ沈殿 A₂ 1.8gを得た。

上記A₁, A₂ のアンモニア付加物を塩酸で分解し, それぞれから粗結晶を得た。

B区分を塩酸酸性とし, 水蒸気蒸留し, 留出部 B₁ と残留部 B₂ に分けた。B₁ をベンゼンで抽出して 0.3g の抽出物を得, これをベンゼンおよびメタノール・水から順次再結晶し, 橙黄色の結晶を得た。B₂ は酸性のまま活性炭で脱色したのち, ベンゼン抽出して 50mg の抽出物を得た。このものは徐々に結晶化した。

ベンゼン抽出済みの反応液はさらにエーテルで約30時間抽出し, 5%硫酸で pH 3.4~3.6 に調整して, やや粘稠な沈殿 C 4.6g を得た。

数回のニトロベンゼン酸化で得た C 27.3g をメタノール可溶部 C₁ と不溶部 C₂ 7.6g に分割した。C₂ 3.5g を 0.2 mmHg, 220~280°C で減圧昇華し, 結晶 190 mg を得た。

Cを除いた pH 3.4~3.6 の反応液をエーテル抽出し, 抽出液を水洗, 洗浄液を濃縮し D を得た。これを放置後, 生ずる結晶性沈殿 D₁ を除去して残部を減圧蒸留 (3 mmHg, 230°C) し結晶 D₂ を得た。

水洗した上記エーテル抽出液を10%亜硫酸水素ナトリウム水溶液で処理し, 可溶部 E 1.4g と不溶部 F 2.0gに分けた。

E からベンゼン可溶部を除去し, 残った樹脂様物質を放置すると結晶を生成する。これをろ紙上で分離し 60 mg を得た。

F については 0.2~0.5 mmHg, 220°C 以下で減圧昇華し, 昇華物 500 mg を得た。

2. 物質の確認

i) syringaldehyde : A₁ から得た結晶を水から 4 回再結晶し, 無色針状晶 1.0g を得た。m. p. 111~113°C, 標品の syringaldehyde m. p. 111.5~112°C と混融し, 融点降下を認めなかった。

ii) vanillin : A₂ から得た結晶を熱水で 3 回再結晶すると無色針状晶 (0.4g) m. p. 81~82.5°C を与え, 標品の vanillin と混融して融点降下を認めなかった。

iii) acetosyringone(47) : B₂ から得た結晶をベンゼン, 熱水から順次結晶し, 無色針状晶 (15mg) m. p. 115.5~116.5°C を得た (acetosyringone の文献値⁶⁸⁾ m. p. 122~123°C)。

C₁₀H₁₂O₄ 実験値 C 61.21 : H 6.17

計算値 C 61.27 : H 6.17

iv) dehydrodivanillin (41) : C₂ から得た昇華物はメタノールで洗浄後, 熱酢酸から 2 回再結晶すると, 無色微小針状晶 (10 mg) m. p. 305~306°C (分解) を与えた。

C₁₄H₁₄O₆ 実験値 C 63.64 : H 4.64

計算値 C 63.57 : H 4.67

v) syringic acid(48) : D₂ から得た結晶を水から 2 回再結晶し, 無色針状晶 (30mg) m. p. 202.5~203.5°C を得た。標品の syringic acid と混融後, 融点降下を認めなかった。Pauly 試薬で桃赤色に呈色する。

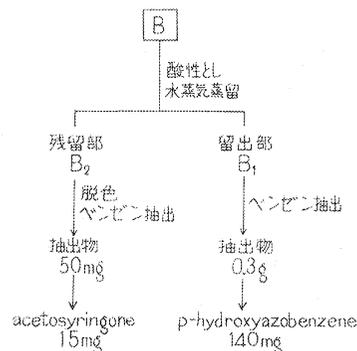
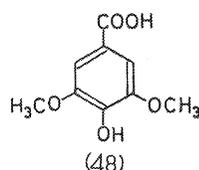
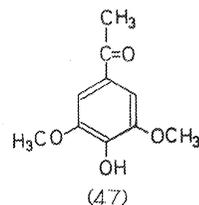


図 6. 水酸化ナトリウム可溶部の分画



vi) 5-carboxyvanillin(37) : E から得た結晶は熱水から 2 回再結晶すると、無色針状晶 (8 mg) m. p. 251.5~252°C (分解) を与えた。塩化第二鉄で紫色に呈色する。

$C_9H_8O_5$ 実験値 C 54.93 : H 4.33

計算値 C 55.01 : H 4.11

vii) vanillic acid(28) : F から得た昇華物をベンゼンに溶解し、ベンゼン溶液を水洗、洗浄液を濃縮して生ずる粗結晶をベンゼンから数回再結晶し、これをさらに常圧下 200°C 以下で昇華後、水から再結晶すると針状晶 m. p. 202~203.5°C を与えた。標品の vanillic acid (m. p. 203~206°C) と混融して融点降下を認めなかった。

考 察

1. ブナ木粉 (ブナリグニン) をニトロベンゼン酸化し、その分解生成物の検索を行なった結果、syringaldehyde, syringic acid, acetosyringone, vanillin, vanillic acid, 5-carboxyvanillin および dehydrodivanillin をそれぞれ分離確認した。これらのうち、5-carboxyvanillin, dehydrodivanillin は広葉樹リグニンのニトロベンゼン酸化生成物としては、はじめて確認されたものである。

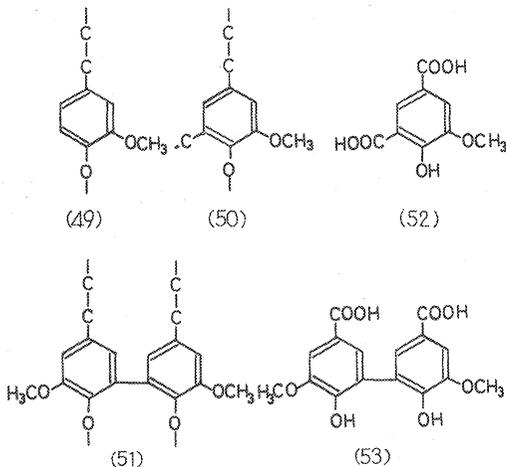
さて、針葉樹リグニンの化学構造については、前述のようにすでに多くの研究がなされた。それによると、主体をなす guaiacyl 部分は開放型 (49)、縮合型 (50) およびジフェニル型 (51) 構造を単位とし、それらが三次元網目状に結合していることが明らかにされている。このような針葉樹リグニンをニトロベンゼン酸化すれば、いわゆる開放型からは vanillin, vanillic acid, acetoguaiacone を、縮合型からは 5-formylvanillin, 5-carboxyvanillin, 5-carboxyvanillic acid (52), 5-formylvanillic acid を、さらにジフェニル型からは dehydrodivanillin, dehydrodivanillic acid (53) を生成する。

今回、ブナリグニンのニトロベンゼン酸化分解生成物に、開放型に由来する vanillin, vanillic acid, また縮合型に由来する 5-carboxyvanillin, またジフェニル型から導かれる dehydrodivanillin のいずれをも確認し得たことは、広葉樹リグニンのかなりの部分を占める guaiacyl 単位が、開放型、縮合型、ジフェニル型として分子中に存在することを示すものと考えられる。従来、広葉樹リグニンの guaiacyl 単位の結合様式については、明確にされたものがないが、ここで広葉樹リグニンのある部分、少なくとも guaiacyl 単位のかなりの部分の結合様式は、針葉樹リグニンのそれに類似したものであると

考えてさしつかえないことが示された。

したがって、広葉樹リグニンの核構造の 50% をしめる guaiacyl 部分も、針葉樹リグニンの guaiacyl 部分が同量の開放型と縮合型から構成されているように、25% ずつの開放型と縮合型を含んでいるとみなすことができよう。

2. 主要酸化生成物である syringaldehyde と vanillin の比 (S-V 比) を求めると、アンモニア付加物では 3.1, これを精製した結晶では 2.1 である。再結晶で精製する際の損失は物質により一定していないので、この比を得られた純結晶量から求めるよりは、すでにかなりの純度が高いとみな



されるアンモニア付加物を基準とする値の方が、適当と考えられる。なおこの様にして得た値は、一般にいわれている広葉樹リグニンについての値3に近い数字であり、S-V比3という値を再確認した。

広葉樹リグニンには syringaldehyde, vanillin の起源構造としての syringyl 部分, guaiacyl 部分が1対1の割合で存在するとみなされているにもかかわらず、それからニトロベンゼン酸化で syringaldehyde, vanillin が3対1の割合で生成するのは、syringyl 部分と guaiacyl 部分の重合様式に差があるためと考えられよう。

リグニン単量体の重合様式については、1)側鎖間で縮合が行なわれる場合と、2)核が関与する場合の2つに分けられる。

そのうち、1)の例をあげれば coniferyl alcohol および synapyl alcohol の脱水素重合による pinoresinol(23) と syringaresinol(54)³⁸⁾³⁹⁾の生成がそれである。この例から明らかなように、guaiacyl 系重合体 (guaiacyl 部分) と syringyl 系重合体 (syringyl 部分) とがその側鎖構造を異にするとは考えにくい。さらに、同じ構造の側鎖をもつ単量体からのアルデヒド収量は、芳香核の構造に左右されることは少なく、ほぼ同じと推測されるので、guaiacyl 部分からの vanillin, syringyl 部分からの syringaldehyde の各収量は大差ないものと期待される。

したがって、ニトロベンゼン酸化で guaiacyl 部分からの vanillin, syringyl 部分からの syringaldehyde の各収量に大きな影響を与える重合様式としては1)よりはむしろ2)、すなわち、核が重合に関与した場合を考えるのが妥当であろう。

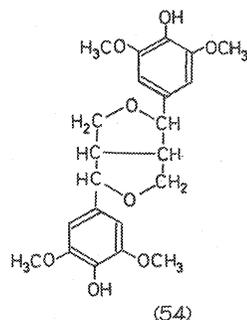
2)の場合は、さらに A)一方の核が他方の核あるいは側鎖の炭素と、炭素—炭素結合する場合と、B)一方のフェノール性水酸基が他方の水酸基とエーテル結合する場合の2つが考えられる。

しかし、後者のエーテル結合はアルカリ処理で容易に開裂する性質のものであり、これがニトロベンゼン酸化時フェノール性アルデヒドの収量に影響するとは考えにくい。一方、核炭素が炭素—炭素結合にあずかる前者 A) の場合は、その結合が核同志の間でおればジフェニル型となるが、この型からフェニル核1つの vanillin, syringaldehyde を生成する可能性は非常に少ない。したがって、核と側鎖の間で炭素—炭素結合を形成する場に vanillin, syringaldehyde の収量が大きく左右されるものと思われる。

さて、guaiacyl, syringyl 両核について重縮合反応の受けやすさを考えてみると、guaiacyl 核では5位炭素が空位でしかも活性に富み、ここで重縮合する可能性があるのに対し、syringyl 核では5位炭素はすでにメトキシル基で置換されており、もはや、ここで重縮合することは不可能である。そこで、guaiacyl 核についての5位炭素が関与する縮合様式をまとめると、次のとおりである。

- I 核5位炭素間の結合 (核—核結合)
- II 核5位炭素と側鎖炭素の結合 (核—側鎖結合)
 - a 側鎖 α 位炭素と結合
 - b 側鎖 β 位炭素と結合
 - c 側鎖 γ 位炭素と結合

I の場合は縮合の結果ジフェニル型を与えることは前述のとおりであり、リグニン分解物の中にしばしばこの型の化合物が見い出されている。II—b はフェニルクマラン型 (55) がそれで、リグニン中にかな



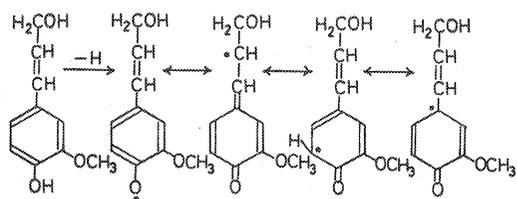
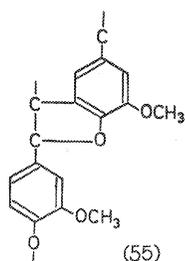


図 7. coniferyl alcohol の脱水素により生成するラジカル

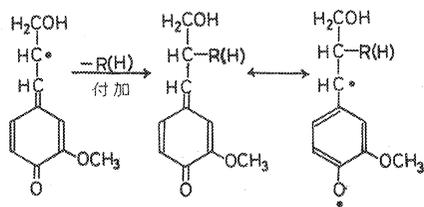
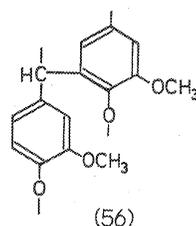


図 8. 側鎖 α 位炭素活性化の可能性



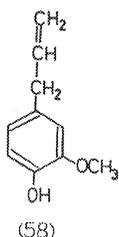
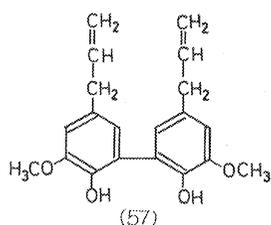
りの量存在することが確認されている。II-a, II-c は存在がまだ実証されていない。この縮合様式の存在の可能性について, coniferyl alcohol の重合過程を説明するのと同様, ラジカル生成機構の点から考察すると次のようになる。

単量体間の新結合形成にあたっては, 脱水素酵素によって両結合位置の炭素に, まずラジカルを生成し, その位置が活性化されることが必要であるが, coniferyl alcohol の側鎖の α , γ 位の両炭素はこのままでは構造的にもラジカル活性点となる可能性はほとんどない(図 7 参照)。しかし, β 位炭素が活性化し, 付加が完了すれば, この位置の活性が解消し, ついで二次的に α 位炭素がラジカル的に活性化する可能性があり(図 8 参照), 量はともかく既述した II-a に相当する α 位結合(ジフェニルメタン型(56))が, リグニン中に存在しうることは否定できない。しかし, この場合でも, γ 位炭素の活性化は全く期待できないから γ 位結合の II-c については, その可能性がほとんどないと考えられよう。

以上を総括すれば, 縮合型 guaiacyl 核としてはジフェニル型, フェニルクマラン型のほかジフェニルメタン型を考慮すれば, 少なくともラジカル重合の点から十分であろう。

一方, E. Adler らは針葉樹リグニン中の遊離フェノール性水酸基の定量を行ない, 開放型のフェノール性水酸基はフェニルプロパンあたり 0.16, 縮合型のそれは 0.14 と測定し, 開放型と縮合型とはほぼ同量ずつ存在すると推定している⁷⁾。これはアセチル化 M. W. L. の核磁気共鳴スペクトル解析結果からも支持されており⁸⁾, さらに 5 位に重水素をもつ coniferyl alcohol の脱水素重合物の重水素量が, 約 50% に減少していること⁴⁸⁾も報告されているので, ほぼ妥当なものと考えられ, 縮合型の guaiacyl 核は全 guaiacyl 核の約 50% をしめるとみて大差はないであろう。そしてこの値は上述のように縮合型 guaiacyl 核を構成するジフェニル型, フェニルクマラン型, ジフェニルメタン型の guaiacyl 核の総計に相当するものである。

そのうち, ジフェニル型の量に関する定説はまだ存在しないが, およその量をトウヒ材のニトロベンゼン酸化で vanillin 25.8% と, 同時に dehydrodivanillin 2.2% 得られる¹⁰⁾ ことから推定すると次のようになる。すなわち, ジフェニル型 guaiacyl 部分からの dehydrodivanillin の収量が開放型 guaiacyl 部分からの vanillin のそれと同じだと仮定すれば, 25.8% の vanillin は針葉樹リグニンの 50% を占め



る開放型から生じているので、2.2%の dehydrodivanillin はリグニンの $2.2 \times 50 / 25.8 \approx 4.3\%$ から生じたことになる。なおジフェニル型のモデル化合物である dehydrodi-eugenol (57)からの dehydrodivanillin の収量は 69%¹⁰⁴⁾で、開放型モデル化合物である

eugenol (58) からの vanillin 収量が 88%⁷⁸⁾であることを加味すれば、この値は $4.3 \times (88/69) \approx 5.5\%$ となり、ジフェニル型は全 guaiacyl 核のおよそ 5%前後存在すると考えても無理ではなからう。

一方、フェニルクマラン型水酸基の量は、開環したものを含めてフェニルプロパンあたり 0.12と報告されている⁸⁾ので、全 guaiacyl 核 12%の縮合型はフェニルクマラン型構成に関与していると考えられる。

したがって、ジフェニル型、フェニルクマラン型を形成している縮合型の合計は 17%となり、縮合型の残り 33%はジフェニルメタン型で構成されていることになる。

なお、縮合型 guaiacyl 核が、他の単量体の側鎖炭素と縮合してフェニルクマラン型、ジフェニルメタン型を形成する場合、相手単量体の核構造が開放型であるか、または縮合型であるかが問題になる。前述のように、全 guaiacyl 核はほぼ 1対1の開放型と縮合型とで構成されているので、二単量体が結合する場合、縮合型 guaiacyl 核が開放型 guaiacyl 核を相手にすると考えるのが妥当であろう。そこで、フェニルクマラン型、ジフェニルメタン型を構成している縮合型単量体の、相手単量体の核構造は開放型と考えられ、上述のように 12%、33%の縮合型がフェニルクマラン型、ジフェニルメタン型を構成するには、それぞれ 12%、33%の開放型 guaiacyl 核が関与していることになる。

以上の値を模式的に示したものが図 9 である。

このような組成の針葉樹リグニンをニトロベンゼン酸化した場合の vanillin 収量はどのようになるであろうか。

5位結合の縮合型モデル化合物である 5-formylvanillin, 5-carboxyvanillin からニトロベンゼン酸化で得られる vanillin 収量はそれぞれ 1.5%, 2.0%⁷⁹⁾程度できわめて低く、5位に側鎖をもつ縮合型構造から側鎖をもたない開放型を生ずる可能性は全く否定できないまでも、非常に少ないことが理解される。したがって、ニトロベンゼン酸化で得られる vanillin は縮合型に由来するものがきわめて少なく、ほとんど開放型から生ずるものとみなされよう。

以上のことから、開放型と縮合型とで構成されているフェニルクマラン型、ジフェニルメタン型の場合でも、vanillin は主として、開放型 guaiacyl 核から生成し、縮合型 guaiacyl 核は生成に関与しないと考えられる。

それでは、開放型 guaiacyl 核側鎖が縮合型 guaiacyl 核の 5位炭素と縮合し、フェニルクマラン、ジフェニルメタンの両型を形成する場合、vanillin 収量に対してどのように影響するであろうか。

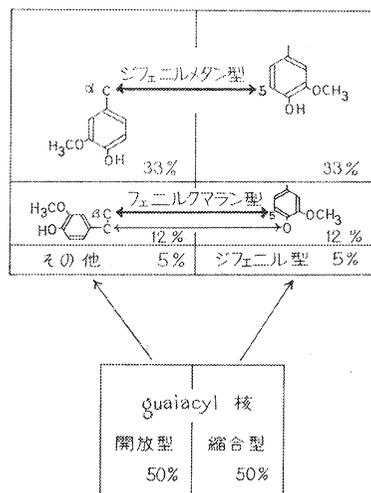
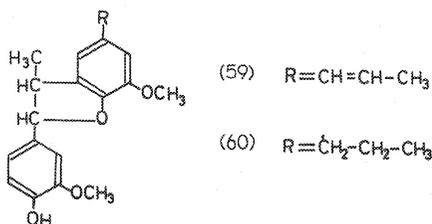


図 9. 針葉樹リグニンの構成核構造



フェニルマラン型構造をもつ dehydrodiisoeugenol (59) ならびに dihydrodehydrodiisoeugenol (60) の vanillin 収量 (開放型 guaiacyl 核を vanillin の起源構造と考えた理論値に対する収量) は 69%, 60% と報告されており, 一方, 開放型モデル化合物の vanillin 収量が 60~90% であることを考えると, リグニン中でフェ

ニルマラン型が形成されても, その vanillin 収量は大きく変化しないものと予想される。

一方, ジフェニルメタン型構造 (56) では, 開放型 guaiacyl 核側鎖の α 位炭素に guaiacyl 核 5 位炭素が縮合しており, guaiacyl 核で α -フェニル化されているとみなされる。すでに II. 2. で述べたように, 側鎖 α 位炭素がフェニル化されると, ニトロベンゼン酸化の vanillin 収量ももとの収量の約 1/3 に低下するので, リグニン中にジフェニルメタン型構造が形成されると, vanillin 収量は大きく減少すると考えられる。

以上の考えを基礎にして, 針葉樹リグニンのニトロベンゼン酸化時の核構造あたりの推定 vanillin 収量 (ここでいう核構造あたりの vanillin 収量は vanillin として得られる guaiacyl 核の回収率を意味する) を計算すると, 次のようになる。すなわち, vanillin 起源構造である開放型 guaiacyl 核は, 針葉樹リグニン核構造の 50% を占めているので, 開放型がすべて vanillin へ移行するとすれば, vanillin の核構造あたりの収量は 50% となるはずである。しかし, 開放型 50% のうち 33% は前述のようにジフェニルメタン型 (56) であり, その vanillin 収量は約 1/3 に減少しているので, この型から生ずる vanillin の核構造あたりの収量は 11% である。ジフェニルメタン型の構成にあずからない開放型は残り 17% であり, これから生ずる vanillin の核構造あたりの収量はそのまま 17% と考えられる。開放型 guaiacyl 部分から生ずる vanillin の核構造あたりの収量は, ジフェニルメタン型を構成している部分からの 11% とその残りの部分からの 17% の合計で 28% となり, これが針葉樹リグニンニトロベンゼン酸化時の核構造あたりの推定 vanillin 収量となる。なお, 針葉樹リグニンは coniferyl alcohol の脱水素重合体に非常に近似しているので, リグニン単量体の分子当量を coniferyl alcohol の分子量 180 とみなして, 核構造あたりの収量をリグニン重量あたりに換算すると 23.5% となる。今までに報告された針葉樹リグニンの重量あたりの収量としては, 20~28% 範囲のものが多くみられる。この値は上記の推定されたリグニン重量あたりの vanillin 収量と, 大体符合するものであり, 側鎖 α 位炭素と核 5 位炭素が縮合してジフェニルメタン型構造を形成しているとする考えは, 妥当なものであろう。

したがって, 図 9 に示した模型図にほぼ正しいものといえよう。

考察 1 で, 広葉樹リグニンの核構造の 50% を占める guaiacyl 部分は, 針葉樹リグニンの guaiacyl 部分と類似構造をもち, 縮合型 guaiacyl 核が存在することをのべた。このことをさらに拡張して, 広葉樹リグニンの guaiacyl 部分が針葉樹リグニンの guaiacyl 部分と同じように, 同量の開放型と縮合型を含んでいると考えれば, 広葉樹リグニンの核構造の 25% ずつは, 開放型縮合型 guaiacyl 核でそれぞれしめられているとみなすことができよう。

また, 針葉樹リグニンの縮合型の内容から類推すると, 広葉樹リグニンの縮合型 guaiacyl 部分 25% についても, ジフェニル型 2.5%, フェニルマラン型 6%, ジフェニルメタン型 16.5% とそれぞれ一応仮定しても, この段階では無理がないようである。

既述の論拠にたつて、広葉樹リグニンの構成を仮に模型図に示せば、図10ようになる。

なお、針葉樹リグニンでは guaiacyl 核 5 位炭素が guaiacyl 系側鎖炭素と結合してフェニルクマラン型、ジフェニルメタン型を形成するが、広葉樹リグニンでは guaiacyl 核 5 位炭素が結合する側鎖炭素は、必ずしも guaiacyl 系のもばかりでなく、syringyl 系のものである可能性は否定できない。すなわち、syringyl 部分でもジフェニルメタン型構造が形成され、その結果ニトロベンゼン酸化時に syringaldehyde 収量が低下することも考えられる。

もし、縮合型 guaiacyl 核の側鎖 α 位炭素への縮合がなければ、開放型 guaiacyl 部分からは核構造あたり 25% の vanillin 収量が、syringyl 部分からは核構造あたり 50% の syringaldehyde の収量が予想され、この場合の syringaldehyde-vanillin 比 (S-V 比) は 2 となる。しかし、側鎖 α 位に縮合型 guaiacyl 核が縮合していれば、開放型 guaiacyl 部分からの vanillin, syringyl 部分からの syringaldehyde の各収量はそれぞれ低下し、両部分と縮合する縮合型 guaiacyl 核の割合の変化にともない S-V 比も変動する。

そこで、縮合型 guaiacyl 核の側鎖 α 位がフェニル化されたもののニトロベンゼン酸化時におけるアルデヒド収量を、もとの収量の 1/3 に減少すると仮定し、広葉樹リグニン中に 16.5% 存在すると考えられる縮合型 guaiacyl 核が、開放型 guaiacyl 系側鎖および syringyl 系側鎖と種々の割合で縮合した場合の、vanillin, syringaldehyde の核構造あたりの各推定収量を計算し、それから S-V 比を求めると、表 8 に示すように 1.6~3.6 の範囲に分散する。

以上のように、広葉樹リグニンの guaiacyl 部分と syringyl 部分は、1対1の割合で存在していても、縮合型 guaiacyl 核 5 位炭素と側鎖 α 位との結合によりジフェニルメタン型構造を考えると、S-V 比が 3 になることも可能であり、さらに実験的に求められた S-V 比が、2.6~3.6²⁶⁾ と計算された S-V 比の範囲内に含まれることから、ジフェニルメタン型構造がリグニン中で重要な役割をもっていると推測される。

なお、広葉樹リグニンについての標準 S-V 比 3 の場合を考えてみると、表 8 より縮合型 guaiacyl 核は、開放型 guaiacyl 系側鎖ならびに syringyl 系側鎖のそれぞれの α 位に 80 : 20 の割合で縮合することになる。前述のように、開放型 guaiacyl 核は広葉樹リグニン全核構造の 25%、syringyl 核は 50% を占めるので、syringyl

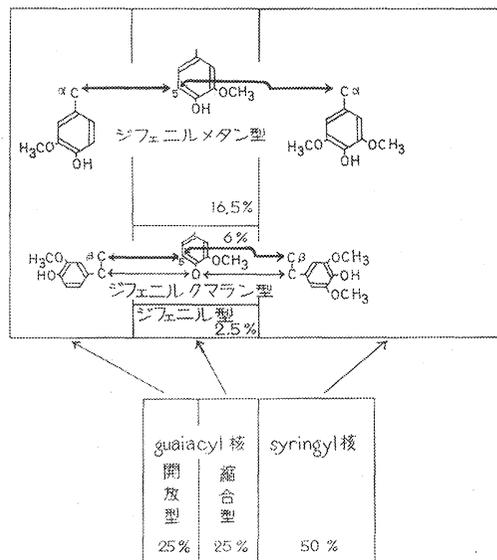


図 10. 広葉樹リグニンの構成核構造

表 8. ジフェニルメタン型構造形成による S-V 比変動

結 合 割 合		S-V 比
guaiacyl 系	syringyl 系	
100	0	3.6
80	20	3.0
60	40	2.5
40	60	2.1
20	80	1.9
0	100	1.6

S-V 比 : 広葉樹リグニンのニトロベンゼン酸化で生成する syringaldehyde-vanillin 比
 結合割合 : 16.5% の縮合型 guaiacyl 核が guaiacyl 系, syringyl 系側鎖 α 位炭素と結合する割合

系側鎖は開放型 guaiacyl 系側鎖の 2 倍量存在することになる。それにもかかわらず、縮合型 guaiacyl 核が、少ない方の開放型 guaiacyl 系側鎖と多く縮合していることは、開放型 guaiacyl 系の α 位炭素が syringyl 系の α 位炭素よりも活性が強いことを示すものであろう。

また、ブナリグニンのニトロベンゼン酸分解物の検索結果からは、syringyl 系分解物に縮合型 guaiacyl 核の 5 位側鎖のようにフェノール性水酸基のパラ位以外の位置に側鎖をもつ縮合型 syringyl 核を見出すことはできなかった。このことからただちに、syringyl 核には guaiacyl 核のように縮合型は存在しないとはいえないが、ジフェニルメタン型の形成をもとにして S-V 比を考える場合、とくに縮合型 syringyl 核を考慮しなくとも説明可能であることから、広葉樹リグニンの syringyl 部分には縮合型核構造は存在しないと考えてよいであろう。

IV. リグニンのアルカリ分解

1. 針葉樹リグニンのアルカリ分解¹¹⁹⁾

リグニンのアルカリ分解は、元来酸性亜硫酸塩パルプ廃液のリグニンを分解し、vanillin (1) を工業的に製造する目的で研究開発がなされてきた。そのためにこの分野では、vanillin 収量の向上を企図した改良法に関する研究例が多く見られる¹⁵⁾³⁷⁾。

そのほか、vanillin 以外のアルカリ分解生成物の検索結果も報告されているが²⁰⁾⁶²⁾⁷⁷⁾¹⁰⁵⁾、これらの研究試料はすべて廃液中のリグニスルホン酸である。しかし、リグニスルホン酸が蒸解時に二次的变化を受けることを考えると、分解物からプロトリグニンの化学構造を類推しようとする目的には適当な研究試料とはいえない。そこで、この研究では直接木粉を使ってアルカリ分解し、その分解生成物について検索を行なった。なお、本節では針葉樹 (アカマツ) について、アルカリ分解の結果をとりまとめた。

実 験

1. 木粉のアルカリ分解および生成物の分離

方法の概要を図 11 に示した。すなわちアルコール・ベンゼンで抽出処理したアカマツ心材木粉 1.2 kg を、8% 水酸化ナトリウム水溶液 13.2 l とともに、180°C で 2 時間加熱分解した。冷却後、アルカリ性反応液から遠心分離によりパルプ残渣を除去し、かきませながら 50% 硫酸を添加して十分酸性にした。アルカリリグニンが無定形沈殿として分離析出し、母液は帯赤褐色を呈した。

沈殿物を遠心分離し、数回水洗後、十分風乾した。このようにして得られたアルカリリグニン 369 g を粉砕しエーテル 700 ml で浸漬抽出した。この際、粉末状リグニン

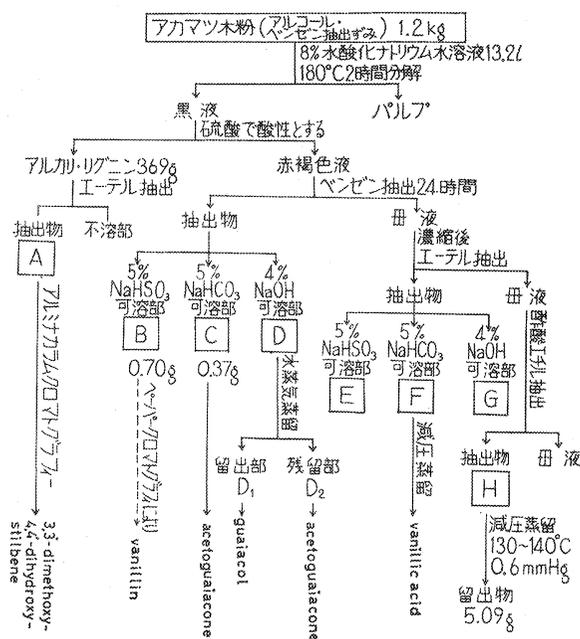


図 11. アカマツリグニンのアルカリ分解生成物の分画

が樹脂状に変化し、その後の浸漬抽出が困難なため抽出は1回にとどめた。エーテル抽出液を傾斜法で分け、樹脂状のアルカリリグニンをエーテルで洗浄し、これらを合して700mlのエーテル抽出液を得た。

この抽出液を5%亜硫酸水素ナトリウム水溶液、ついで5%炭酸水素ナトリウム水溶液で順次洗浄し、無水硫酸ナトリウムで乾燥したのちエーテルを留去し、10.54gの暗赤色の樹脂状物を得た。

そのうち、8.12gを少量のアセトンに溶解し、多量のベンゼンで希釈後、活性アルミナカラム(ベンゼンで充填)にかけると先端に広い黄褐色の吸着帯を生じた。これをエタノールで溶出し、溶離液を無水硫酸ナトリウムで乾燥後、溶媒を留去し、残渣(A)2.56gを得た。Aを少量のアセトンに溶解し放置すると、暗褐色の樹脂状物中に結晶が析出する。

エタノールで樹脂状物を除去し、黄白色の粗結晶150mgを得た。

一方、アルカリリグニンを分離した母液を、ベンゼンで約24時間連続抽出し、抽出液を5%亜硫酸水素ナトリウム水溶液、5%炭酸水素ナトリウム水溶液、4%水酸化ナトリウム水溶液で順次抽出し、アルデヒド(B)、カルボン酸(C)、フェノール(D)の3区分に分割した。

Cを放置すると、油状物中に小プリズム状の結晶が徐々に生成した。これを素焼板上にとり、少量のメタノールで洗浄し、得られた粗結晶を熱水から再結晶した。

Dについては、水蒸気蒸留によって留出部(D₁)と残留部(D₂)とに分けた。

D₂を酸性下に熱時活性炭で脱色し、冷却後ベンゼン抽出した。この抽出液を無水硫酸ナトリウムで乾燥したのち、溶媒を留去して得た油状物を放置すると結晶が析出した。少量のベンゼンを加えて油状物を溶解除去し、得られた粗結晶を減圧昇華および熱水からの再結晶により精製した。

ベンゼン抽出後の酸性母液を直火で加熱濃縮し(硫酸ナトリウムが析出する程度)、エーテル抽出した。この抽出液を上記ベンゼン抽出液と同様に処理し、アルデヒド(E)、カルボン酸(F)、およびフェノール(G)の各区分に分画した。

Fを減圧蒸留すると150~170°C(0.9mmHg)で少量の油状物が留出し、180~225°C(0.6mmHg)で器壁に結晶が析出した。この結晶をエタノールに溶解し放置すると、エタノールが蒸散するにしたがい結晶が析出した。これを素焼板上にとり、少量のメタノールで油状物を洗浄除去し、得られた粗結晶を水から再結晶した。

上記エーテル抽出後の酸性母液をさらに酢酸エチルで抽出し、その抽出物を減圧蒸留し、0.6mmHg、浴温130~140°Cで留出物(H)を得た。

2. 物質の確認

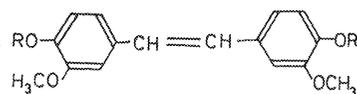
i) 3,3'-dimethoxy-4,4'-dihydroxy-stilbene (61): Aから分離した結晶をエタノールから2回再結晶し、無色針状晶 m. p. 209~210.5°Cを得た。合成した3,3'-dimethoxy-4,4'-dihydroxy-stilbeneと混融し、融点降下を認めなかった。

水に不溶、エタノールおよびメタノールに可溶、塩化第二鉄で赤色に呈色する。空气中に放置すると赤変する。紫外線下で強い青色の蛍光を発する(紫外線吸収スペクトルを図12に示す)。

C₁₆H₁₆O₄ 実験値 C70.36 : H5.86

計算値 C70.56 : H5.92

3,3'-dimethoxy-4,4'-diacetoxy-stilbene (62): 上記の結晶を



(61) R = H

(62) R = COCH₃

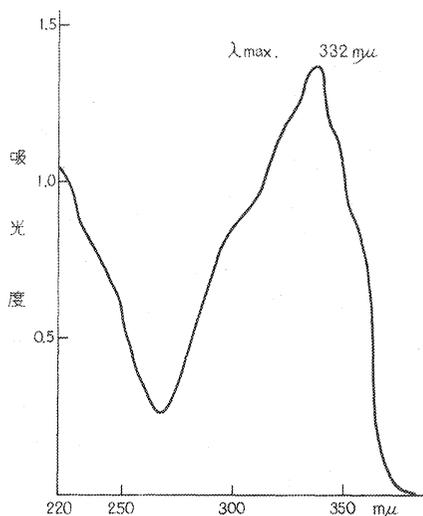


図 12. 3,3'-dimethoxy-4,4'-dihydroxy-stilbene の紫外線吸収スペクトル

常法にしたがい、ピリジン中無水酢酸でアセチル化した。生成物を熱酢酸から再結晶し、無色針状晶 m. p. 222.0~222.5°C を得た。このものは既知の 3,3'-dimethoxy-4,4'-dihydroxy-stilbene のアセチル化物 m. p. 222.0~222.5°C と混融して、融点降下を認めなかった。

$C_{20}H_{20}O_6$ 実験値 C 67.39 : H 5.66

計算値 C 67.14 : H 5.66

ii) acetoguaiacone (47) : C から得た結晶を熱水から再結晶し、無色立方晶 m. p. 112.5~113.5°C を得た。合成した acetoguaiacone m. p. 112.0~113.5°C と混融後、融点降下を認めなかった。D₂ から得た結晶も熱水から再結晶すれば m. p. 111.5~113.5°C を示し、混融試験の結果これも acetoguaiacone であることを確認した。

iii) guaiacol (26) : D₁ をピリジン中ベンゾイルクロライドによりベンゾイル化を行なった。生成物を含水メタノールから再結晶し、無色針状晶 m. p. 55.5~56.0°C を得た。このものは混融試験で guaiacol benzoate に一致した (文献値 m. p. 57~58°C⁸⁹⁾。

$C_{14}H_{12}O_3$ 実験値 C 73.62 : H 5.32

計算値 C 73.67 : H 5.30

したがって、D₁ は guaiacol であることを確認した。

iv) vanillic acid (28) : F から得た結晶を熱水から再結晶し、無色針状晶 m. p. 207.0~207.5°C を得た。既知の vanillic acid m. p. 203~206°C と混融し、融点降下を認めなかった。

塩化第二鉄で淡褐色を呈色する。2%アンモニア水飽和ブタノールでペーパークロマトグラフィーを行なうと $R_f=0.12\sim0.13$ にスポットを与え、vanillic acid のそれに一致した。

v) vanillin : B についてペーパークロマトグラフィーを行ない vanillin を検出した。すなわち、イソプロピルエーテル・メタノール・水 (1 : 1 : 1 v/v) の上層を展開溶媒とし、0.05N ホウ酸ナトリウム水溶液で前処理したろ紙を使用する方法¹⁴⁾と、2%アンモニア水飽和ブタノールで展開する方法の2つを用い、標品と比較して vanillin の存在を確認した。

考 察

アカマツ木粉のプロトリグニンをアルカリ分解し、その分解生成物を検索して、guaiacol, acetoguaiacone, 3,3'-dimethoxy-4,4'-dihydroxy-stilbene, vanillin および vanillic acid を確認した。

これらのものは針葉樹材の酸性亜硫酸塩パルプ廃液、あるいはリグニンスルホン酸のアルカリ分解物として、すでに報告されているもの²⁰⁾⁷⁷⁾¹⁰⁵⁾と同じであり、プロトリグニンとリグニンスルホン酸の構造上の差異を、示唆するような分解物は見い出されなかった。

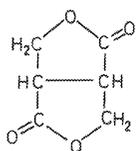
また、アルカリ分解物として得られたものはすべて開放型 guaiacyl 核をもったものであり、ニトロベンゼン酸化の場合のように縮合型 guaiacyl 核をもつものは得られなかった。

もし、縮合型 guaiacyl 核の 5 位側鎖が開放型 guaiacyl 核、あるいは縮合型 guaiacyl 核の 1 位側鎖と同じものであれば、開放型 guaiacyl 核の 1 位側鎖がアルデヒド基になるような、すなわち、vanillin を与えるような条件下では、縮合型 guaiacyl 核の 5 位側鎖もその 1 位側鎖と同様にアルデヒド基になるであろう。この推定にたてば、縮合型 guaiacyl 核からはアルカリ分解で、1 位と 5 位にアルデヒド基をもった 5-formylvanillin (39) が生成することが期待されよう。しかし、アルカリ分解の結果、5 位にアルデヒド基 (あるいはさらに酸化の進んだカルボキシル基) をもつ縮合型の分解生成物は見い出されなかった。したがって、縮合型 guaiacyl 核の 1 位と 5 位の側鎖について、少なくとも α 位炭素の酸素官能基の模様は、それぞれ相互にちがったものであろうと推定される。

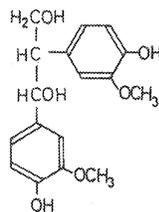
なお、アルカリ分解物の 1 つである 3,3'-dimethoxy-4,4'-dihydroxy-stilbene (以下 oxystilbene と略称する) は、ニトロベンゼン酸化生成物には見い出されていない。ニトロベンゼン酸化のモデル実験では、側鎖炭素 α , β 間の二重結合は開裂し高収量でアルデヒドを生成するので、oxystilbene もニトロベンゼン酸化ではさらに分解し、vanillin を与えるものと考えられる。すなわち、oxystilbene はニトロベンゼン酸化で、リグニンから vanillin に至る中間生成物の 1 つといえよう。

この oxystilbene は、はじめアルカリ分解生成物である vanillin の二次的産物と考えられたようであるが⁶¹⁾¹⁰⁶⁾、この考え方は否定されるに至った¹¹²⁾。本実験で、なんら化学処理を行なわないアカマツ材のアルカリ分解の結果、oxystilbene が見い出されたことは、プロトリグニン中のアルカリ分解で、oxystilbene を与えるような構造が存在していることを示唆するものであろう。

ここで、リグニンと木材抽出成分との関連性について考察してみることにする。リグニンは、 C_6-C_3 のフェニルプロパン体を単量体とする、重縮合物であることは周知のとおりである。この側鎖 β 位炭素間で、炭素-炭素結合した二量体に相当するリグナン類は、自然界に多数見い出されており、木材抽出成分としても広く分布している。また、リグニン中に β 位炭素間の結合が存在する可能性については、はやくから予想されていたが、その後、coniferyl alcohol (21) の酵素による脱水素重合の中間生成物とし



(63)



(64)

表 9. 天然 $C_6-C_1-C_1-C_6$ 型化合物の分布

化合物名	構造式	起源植物
pinosylvin		<i>Pinus</i> (心材) ²⁹⁾
pinosylvin dimethylether		<i>Pinus</i> (根) ²²⁾
resveratrol		<i>Veratrum</i> (根) ¹¹⁶⁾
piceid		<i>Picea</i> (葉) ⁶⁷⁾
chlorophorin		<i>Chlorophora</i> ⁶⁹⁾ (材)
rhapontigenin		<i>Rheum</i> (根) ⁶⁸⁾
oxyresveratrol		<i>Veratrum</i> (根) ¹¹⁷⁾
pterostilbene		<i>Pterocarpus</i> ¹¹³⁾ (材)
angolensis		<i>Pterocarpus</i> ⁷⁰⁾ (材)
prunetin		<i>Pterocarpus</i> ⁷¹⁾ (材)

て, pinoresinol 系物質がいくつか確認され³⁹⁾⁴⁵⁾⁴⁶⁾, さらに天然リグニン中にも pinoresinol 型結合の存在することが, α, β -bis-(hydroxy-methyl)-succinic acid の di- γ -lactone (63) が硝酸酸化生成物として分離確認されたことから⁹⁸⁾⁹⁹⁾ほぼ確定的になった。このように, リグニンと木材抽出成分はかなり多くの関連性をもっていると考えられるので, アルカリ分解で oxystilbene を与えるリグニンの化学構造の一つとして植物成分中にも数多く見出されるジフェニルエタン型 $C_6-C_1-C_1-C_6$ の構造をあげることはけっして無理なこととは思われない(表 9 参照)。

なお, このようにリグニン中に $C_6-C_1-C_1-C_6$ 型構造が存在するとの推定は, oxystilbene の起源物質と考えられる 1,2-bis(4-hydroxy-3-methoxy-phenyl) propandiol-(1,3) (64) が, リグニンの温和な酸分解生成物の一つとして分離確認されたことから強く支持されている。

2. 広葉樹リグニンのアルカリ分解¹²¹⁾¹²²⁾

IV. 1. で針葉樹リグニンのアルカリ分解物中に 3,3'-dimethoxy-4,4'-dihydroxy-stilbene(oxystilbene) を検出し, リグニン構造の一部としてジフェニルエタン型 $C_6-C_1-C_1-C_6$ 構造の存在を推定した。一方, ニトロベンゼン酸化の結果から, 広葉樹リグニンの guaiacyl 部分の構造は, 針葉樹リグニンの guaiacyl 部分のそれに類似するものであろうと推定しているのので, 広葉樹リグニンをアルカリ分解すれば, その guaiacyl 部分から oxystilbene を生成するであろうと予想された。

また, syringyl 核の 5 位はメトキシル基で置換されているから, guaiacyl 核のように 5 位における縮合はおこり得ない。syringyl 核を多量に含む広葉樹リグニンは針葉樹リグニンよりも縮合の程度が低く, 分解されやすいと考えられ, 針葉樹のアルカリ分解では分離確認できなかった別の型の分解物も, 比較的容易に検出され得ることも期待された。これらの点を明らかにするため, ブナリグニンのアルカリ分解を

実施し検討を加えた。

実 験

1. 木粉のアルカリ分解および生成物の分離

アルコール・ベンゼン (1 : 1) で抽出処理後風乾したブナ木粉 650g を 8% 水酸化ナトリウム水溶液 6l とともに, オートクレーブ中 180°C で 2 時間加熱分解した (図 13 に分離方法の概要を示した)。冷却後, 遠心分離によりパルプ残渣をアルカリ性反応液から除去した。得られた黒色液に 300 ml の濃硫酸をかきまぜながら加え十分酸性にし, 分離するアルカリリグニンをろ去して酸性母液をベンゼンで約 40 時間連続抽出し, 抽出液を濃縮した。この濃縮ベンゼン抽出液を 10% 亜硫酸水素ナトリウム水溶液, 5% 炭酸水素ナトリウム水溶液, 4% 水酸化ナトリウム水溶液で順次抽出し, その際ベンゼン母液中に残存し抽出されなかった部分を中性区分 (E) とした。各抽出水溶液はそれぞれ酸性とし, ふたたびベンゼン抽出し, アルデヒド (B), カルボン酸 (C),

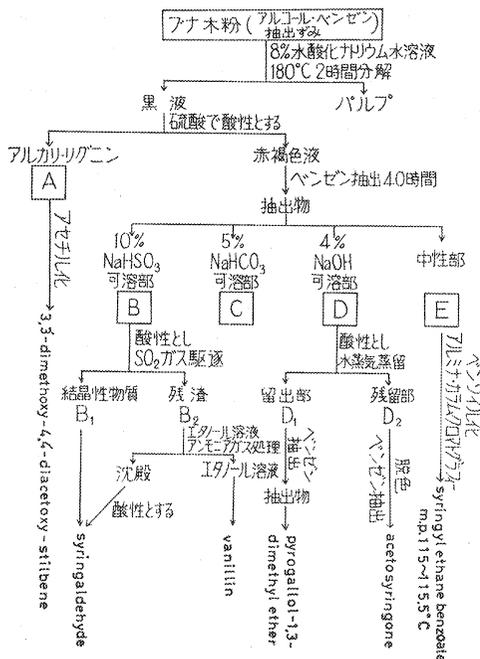


図 13. ブナ・リグニンのアルカリ分解生成物の分画

フェノール(D)の各区分に分けた。

アルカリリグニン(A)は風乾後、粉碎しベンゼン抽出した。得られた抽出液を10%亜硫酸水素ナトリウム水溶液、5%炭酸水素ナトリウム水溶液で逐次洗浄したのち硫酸ナトリウムで乾燥し、溶媒を留去、暗赤色の残渣を得た。これをピリジン中無水酢酸でアセチル化し、0.5mmHg、浴温 240~290°C で減圧蒸留して黄色粘稠物を得た。放置すると蒸留物の一部は結晶化し、ベンゼンで樹脂状物を洗浄除去すると粗結晶を与えた。

Bから結晶性物質(B₁)を分離し、得られた樹脂状物(B₂)を 2 mmHg、浴温 160~180°C で減圧蒸留した。留出物を乾燥エタノールに溶かしてアンモニアガスを通ずると、白色沈殿が生成する。この沈殿をろ取し、ろ液を酸性にしてエタノールを留去、残渣をベンゼン抽出した。この抽出物をセミカルバチッド塩酸塩と酢酸ナトリウムにより、セミカルバゾンにした。

Dを水蒸気蒸留にかけ、留出部(D₁)と残留部(D₂)との2部に分けた。D₁をベンゼンで抽出し、抽出物を 0.2mmHg、浴温 120~160°C で減圧蒸留し、留出物をピリジン中でベンゾイルクロライドでベンゾイル化した。D₂は酸性のまま活性炭で脱色し、ベンゼン抽出するとその1部は結晶化した。

Eについてはピリジン中ベンゾイルクロライドでベンゾイル化し、生成物をベンゼン抽出した。この抽出物をアルミナカラムを通して精製し、得られた淡黄色溶離液を濃縮乾固して結晶性物質を得た。

2. 物質の確認

i) 3,3'-dimethoxy-4,4'-dihydroxy-stilbene: Aから得た結晶性アセチル化物をベンゼンから2回再結晶した。m. p. 221~221.5°C。既知の 3,3'-dimethoxy-4,4'-diacetoxy-stilbene m. p. 222~222.5°C と混融して融点降下は認めなかった。

$C_{20}H_{20}O_6$ 実験値 C 67.17 : H 5.90

計算値 C 67.39 : H 5.66

ii) syringaldehyde (2) : B₁から得た結晶性物質を熱水から3回結晶し、m. p. 110.5~111.5°C の淡黄色結晶を得た。標品の syringaldehyde m. p. 111.5~112°C と混融して融点降下を認めなかった。

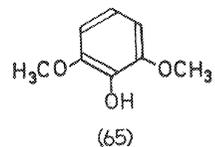
iii) vanillin : B₂から得たセミカルバゾン誘導体を50%エタノールから再結晶し、m. p. 229~230°C の淡黄色針状晶を得た。vanillin-semicarbazone m. p. 229~230°C と混融しても融点降下を認めなかった。

iv) pyrogallol-1,3-dimethyl ether (65) : D₁から調製したベンゾイル化物を石油エーテル (b. p. 40~60°C) から3回再結晶し、m. p. 114~115.5°C の針状晶を得た。合成した pyrogallol-1,3-dimethyl ether のベンゾエート m. p. 115~116°C⁵¹⁾ と混融して融点降下を認めなかった。

$C_{15}H_{14}O_4$ 実験値 C 69.69 : H 5.31

計算値 C 69.75 : H 5.46

v) acetosyringone (47) : D₂から得た結晶性物質を熱水から1回、リグロイン (b. p. 80~90°C)。ベンゼン混液から2回結晶し、m. p. 118~119°C の針状晶を得た。広葉樹リグニンのニトロベンゼン酸化生成物¹²⁰⁾から得た acetosyringone m. p. 115.5~116.5°C と混融して、融点降下を認めなかった。



vi) syringyl ethane (4-hydroxy-3,5-dimethoxy-phenyl-ethane)(29) : 中性油分E (収量はリグニンに対し0.17%) について下記の事項を検討し、syringyl ethane であることを確認した。

イ) ベンゾエートの調製 : 粗油状物を常法にしたがい、ピリジン中ベンゾイルクロライドでベンゾイ

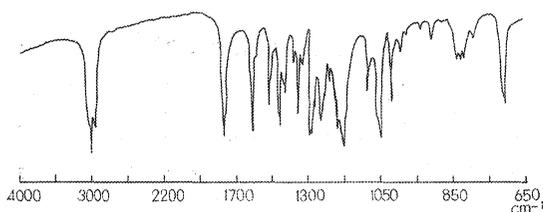


図 14. syringyl ethane benzoate の赤外線吸収スペクトル

ル化した。反応生成物をベンゼン抽出し、5%炭酸水素ナトリウム水溶液および水で洗浄、アルミナカラムを通して精製した。溶離液から溶媒を留去し得られた結晶性物質を、リグロインから再結晶して m. p. 115 ~ 115.5°C の針状晶を得た。標品 syringyl ethane benzoate m. p. 115 ~ 116°C と混融して融点降下を認めなかった(赤外線スペクトルは図

14に示した)。

$C_{17}H_{16}O_4$ 実験値 C 71.92 : H 6.38 分子量 291 (ラスト法), 計算値 C 71.33 : H 6.29 分子量 286 (ラスト法)。

ロ) *p*-ニトロベンゾエートの調製: 上記のベンゾエートをメタノール性水酸化ナトリウム溶液で加熱けん化したのち、水を加えメタノールを減圧下に留去した。水溶液を酸性にし、ベンゼン抽出後、抽出液を5%炭酸水素ナトリウム水溶液で洗浄し、けん化時に生成した安息香酸を除去した。けん化により得た原物質を紫外線吸収の測定試料とした。紫外線吸収スペクトルは図15に示したとおりである。

けん化により得られた原物質を、常法によりピリジン中 *p*-ニトロベンゾイルクロライドでベンゾイル化を行なった。生成物をメタノールおよびリグロインから順次再結晶し、m. p. 152.5 ~ 153°C の淡黄色結晶を得た。syringyl ethane の *p*-ニトロベンゾエート(標品) m. p. 150.5 ~ 152°C と混融し、融点降下を認めなかった。

$C_{17}H_{17}O_6N$ 実験値 C 61.59 : H 5.16 : N 4.22 : OCH_3 18.73, 計算値 C 61.63 : H 5.13 : N 4.23 : OCH_3 18.34

ハ) syringyl ethane の合成: ブナ材のアルカリ分解で得た acetosyringone¹²¹⁾ (m. p. 117 ~ 117.5°C, $C_{10}H_{12}O_4$ 実験値 C 61.37 : H 6.43, 計算値 C 61.21 : H 6.17, λ max. MeOH 229m μ (log ϵ 4.04), λ min. MeOH 247m μ (log ϵ 2.87)) をクレメンゼン法¹⁰²⁾により還元し、得られた油状物を常法によりベンゾイル化および *p*-ニトロベンゾイル化した。

ベンゾエート (m. p. 115 ~ 116°C)

$C_{17}H_{16}O_4$ 実験値 C 71.56 : H 6.20

計算値 C 71.33 : H 6.29

p-ニトロベンゾエート (m. p. 150.5 ~ 152°C)

$C_{17}H_{17}O_6N$ 実験値 C 61.88 : H 5.20

計算値 C 61.63 : H 5.13

考 察

広葉樹リグニン(ブナリグニン)をアルカリ分解し、その分解生成物検索の結果 pyrogallol-1, 3-dimethyl ether, syringaldehyde, acetosyringone, vanillin, 3, 3'-dimethoxy-4, 4'-dihydroxy-stilbene, syringyl ethane の存

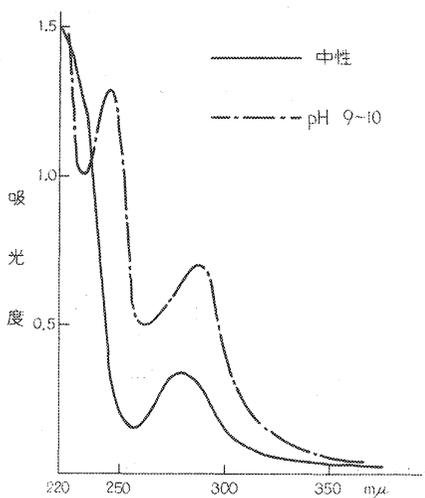


図 15. syringyl ethane の紫外線吸収スペクトル

在を認めた。これらのうち 3,3'-dimethoxy-4,4'-dihydroxy-stilbene と syringyl ethane は広葉樹リグニンのアルカリ分解生成物として、はじめて確認されたものである。

3,3'-dimethoxy-4,4'-dihydroxy-stilbene (oxystilbene) は核構造として guaiacyl 核をもっているもので、これは広葉樹リグニンの guaiacyl 部分から生じたものであり、また、oxystilbene の生成は前節でのべたように、リグニン中にジフェニルエタン型 $C_6-C_1-C_1-C_6$ 構造の存在を示唆している。したがって、広葉樹リグニンの guaiacyl 部分にも針葉樹リグニンの guaiacyl 部分と同じく、ジフェニルエタン型構造が存在すると考える。

III で広葉樹リグニンのニトロベンゼン酸化生成物中に、針葉樹リグニンと同様開放型、縮合型ならびにジフェニル型に相当するものが確認されたことから、広葉樹リグニンの guaiacyl 部分は針葉樹リグニンの guaiacyl 部分と同じ様な化学構造をもつものと推測した。このアルカリ分解で、広葉樹リグニンが針葉樹リグニンと同様 oxystilbene を与えたことは、以上のような推測の正しいことをさらに実証するものであろう。

広葉樹リグニンのアルカリ分解生成物を、針葉樹リグニンのそれと比較検討したが、期待に反して、特に新しい型の分解物は見い出されなかった。

しかし、リグニンの側鎖炭素はなんらかの型の酸素官能基をもっており、今までのアルカリ分解生成物の主なものが、アルデヒド、ケトンあるいはカルボン酸のように側鎖に酸素をもったものであることを考えあわせると、ここで存在が確認された syringyl ethane は、アルカリ分解生成物としては特異なものといえよう。なお、syringyl ethane の側鎖が飽和炭化水素構造であり酸素をもっていないのは、このものが特殊な反応経路によって生成したか、あるいは、特異なりグニンの部分構造から誘導されたものかのいずれかと推測される。この点についてV以下に述べる。

3. ま と め

針葉樹リグニン (アカマツリグニン) をアルカリ分解し、その分解生成物を検索した結果、guaiacol, acetoguaiacone, vanillin, vanillic acid, 3,3'-dimethoxy-4,4'-dihydroxy-stilbene を確認した。

アルカリ分解ではニトロベンゼン酸化の場合とちがった縮合型の生成物が見い出されないから、縮合型1位の側鎖構造と5位のそれとは少なくとも、その α 位炭素の酸素配置が互いにそれぞれ異なっているだろうと推測された。

さらに、3,3'-dimethoxy-4,4'-dihydroxy-stilbene の確認は、針葉樹リグニンにジフェニルエタン型 $C_6-C_1-C_1-C_6$ 構造が存在することを示すものと判断した。

つぎに、広葉樹リグニン (ブナリグニン) のアルカリ分解生成物を検索して、pyrogallol-1,3-dimethyl ether, syringaldehyde, acetosyringone, vanillin, 3,3'-dimethoxy-4,4'-dihydroxy-stilbene, syringyl ethane の存在を確認した。

さきにニトロベンゼン酸化で、広葉樹リグニンから針葉樹リグニンの分解物と同じ guaiacyl 系分解物が得られたことから、前者の guaiacyl 部分はその構造上針葉樹のそれときわめて類似しているものと推定した。ここで、両リグニンからアルカリ分解で 3,3'-dimethoxy-4,4'-dihydroxy-stilbene が得られたことは、上記の推定が正しいことを実証するとともに、広葉樹リグニンの guaiacyl 部分にも、ジフェニルエタン型 $C_6-C_1-C_1-C_6$ 構造が存在することを示すものと考えた。

なお、同時に得られた syringyl ethane の生成に関しては、V以下で検討を加える。

V アルカリ分解によりアリルエタン類の生成

IVでのべたように、ブナリグニンのアルカリ分解の主要生成物には、側鎖部分にカルボニル基あるいはカルボキシル基のような酸素官能基をもっているものが多い。しかし、同時に存在が確認された *syringyl ethane* (29) は、側鎖部分が飽和炭化水素基で酸素を含まぬ部分構造であり、この点注目すべき分解生成物といえよう。

すでに報告されているリグニンの分解生成物の中で、側鎖がエチル基のものは少なく、わずかに乾留⁸⁴⁾⁷²⁾あるいは水素化分解⁹⁾⁵⁴⁾⁶⁰⁾¹⁰⁸⁾のような還元的反応条件のもとで得られているにすぎない。還元的反応条件であれば、酸素を含んだリグニン側鎖から酸素を含まぬものが生成することも十分考えられるが、一般に酸化反応条件の1つとみられるアルカリ分解で、酸素を含まぬ側鎖をもつ分解生成物が得られるということは特殊なものといえよう。その起源構造がリグニン中に存在する特異な一部の部分構造であるのか、または一度生じた分解物の二次的生成物であるのかを検討することは、興味ある問題であろう。

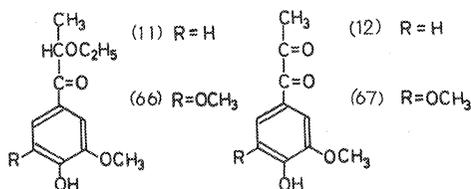
ここで、もし後者の場合であったとしても、これがすべての広葉樹リグニン、さらにリグニン全般について普遍的な現象であるならば、その生成機構を明らかにすることにより、他の方法では今までに得られなかったリグニンの側鎖構造について、新しい情報を得ることも期待される。

このような考えにもとづいて、リグニンのアルカリ分解、とくにエチル基側鎖の生成という観点から検討することにした。

1. 側鎖エチル基生成の普遍性

ブナ木粉のアルカリ分解で得られる *syringyl ethane* は広葉樹リグニンに特有の *syringyl* 核をもっているので、リグニンに起因した分解物と考えてさしつかえなからう。しかし、これが広葉樹リグニンの普遍的な分解生成物であるか否かを検討する必要がある、そのためには、1樹種に限ることなく広範囲にわたる広葉樹リグニンについて調査を行ない、常に *syringyl ethane* を生成することを確かめるのが妥当と考えた。そこで、広葉樹15種をえらびアルカリ分解して、その生成物中に *syringyl ethane* が存在するか否かを検討した。

また既知の多数の研究例からみると、針葉樹リグニンの分解では、その条件が同一ならば、それぞれから側鎖構造の同じ *guaiacyl* および *syringyl* 系分解物が得られる場合が多い。たとえば、エタノリシスでは、針葉樹リグニンから α -ethoxy propiovanillone (11)²⁸⁾, *acetyl vanilloyl* (12)¹⁹⁾ が得られ、広葉樹リグニンから α -ethoxy propiosyringone (66)⁶⁴⁾, *acetyl syringoyl* (67)¹⁸⁾ が得られるものもその一例である。同じことがアルカリ分解においても類推され、広葉樹リグニンから *syringyl ethane* を生ずるのに対して、針葉樹リグニンからは核構造のみ異にする *guaiacyl ethane* (30) を生成することが予想された。そこで、7種の針葉樹をえらび、それらについてアルカリ分解を実施し、*guaiacyl ethane* の検索を行なった。



実 験

1. ペーパークロマトグラフィー
syringyl ethane, *guaiacyl ethane* の検出確認は下記3溶媒系を用いるペーパークロマトグラフィーによって行なった。

溶媒A¹⁾: ベンゼン・シクロヘキサン (1:11.5v/v) 混合液に, 5vol%量のメタノールを加えたもの。

溶媒B²⁾: キシレン・ジメチルホルムアミド (2:9 v/v) 混合液。

溶媒C¹⁰⁾: ジメチルホルムアミド飽和リグロイン・リグロイン (1:25 v/v) 混合液。

BとCの溶媒系を用いるときはろ紙をあらかじめジメチルホルムアミド・アセトン (2:8 v/v) に約15分間浸漬する前処理をした。

展開後, 塩化第二鉄一赤血塩混液を噴霧して発色させ, syringyl ethane および guaiacyl ethane のスポットを確認した。

2. 木粉のアルカリ分解

アルコール・ベンゼン抽出処理した木粉1gを, 8%水酸化ナトリウム水溶液10 ml とともに, ステンレス製マイクロオートクレーブ中に入れ, 180°Cで2時間加熱分解した。冷却後, 分解液を酸性としてベンゼン抽出を行ない。これを syringyl ethane および guaiacyl ethane の確認試料とした。

3. syringyl ethane の確認

上記のベンゼン抽出液を, 4%水酸化ナトリウム水溶液で洗浄して得られた中性区分につき, 溶媒AおよびBを用いて標品と同時にペーパークロマトグラフィーを行ない, syringyl ethane を検索した。

4. guaiacyl ethane の確認

分解物のベンゼン抽出液を10%亜硫酸水素ナトリウム水溶液および5%炭酸水素ナトリウム水溶液で順次洗浄したのち, 溶媒Aによりペーパークロマトグラフィーを行なった。

展開後, guaiacyl ethane に相当する部分を切りとり, メタノールで溶離し, 溶出物について溶媒BおよびCにより標品と同時にペーパークロマトグラフィーを行ない guaiacyl ethane を検索した。

考 察

表10に示した15種の広葉樹について, 8%水酸化ナトリウム水溶液によるアルカリ分解を実施し, 生成物中の syringyl ethane を検索した結果, 実験に供したすべての広葉樹からその存在が確認された。上

表 10. 各種広葉樹のアルカリ分解

和名	材名	学名	syringyl ethane の生成
ネグンドカエデ		<i>Acer negundo</i>	+
トチノキ		<i>Aesculus turbinata</i>	+
ウラジロヤマハンノキ		<i>Alnus tinctoria</i> var. <i>glabra</i>	+
ロブスタユーカリ		<i>Eucalyptus lobusta</i>	+
ブナノキ		<i>Fagus crenata</i>	+
オニグルミ		<i>Juglans sieboldiana</i>	+
ハンテンボク		<i>Liriodendron tulipifera</i>	+
ホオノキ		<i>Magnolia obovata</i>	+
ヤマグワ		<i>Morus bombycis</i>	+
キハダ		<i>Phellodendron amurense</i>	+
アメリカスズカケノキ		<i>Platanus occidentalis</i>	+
ノグルミ		<i>Platycarya strobilacea</i>	+
ウメ		<i>Prunus mume</i>	+
コナラ		<i>Quercus grosseserrata</i>	+
シナノキ		<i>Tilia japonica</i>	+

表 11. 各種針葉樹のアルカリ分解

材 種		guaiacyl ethane の生成
和 名	学 名	
サ ワ ラ	<i>Chamaecyparis pisifera</i>	+
ス ギ	<i>Cryptomeria japonica</i>	+
イ チ ョ ウ	<i>Ginkgo biloba</i>	+
エ ゾ マ ツ	<i>Picea jezoensis</i>	+
ア カ マ ツ	<i>Pinus densiflora</i>	+
マ キ	<i>Podocarpus macrophylla</i>	+
コウヤマキ	<i>Sciadopitys verticillata</i>	+

記の15種はすべての広葉樹を網羅したものではないが、邦産広葉樹の代表的なものをとりあげており、特定のものに限っていない。したがって、この結果は広葉樹全般に行きわたった、かなり共通性のあるものといえよう。換言すれば、広葉樹リグニンは、アルカリ分解で syringyl ethane を生成すると考えてさしつかえなからう。

一方、7種の針葉樹を同一条件で分解して、その生成物中の guaiacyl ethane の存在を検索し、表11に示す結果を得た。

この場合にも実験に供した全部の針葉樹から、guaiacyl ethane の生成がみとめられたので、針葉樹リグニンは、アルカリ分解で guaiacyl ethane を生成すると考えてよからう。

以上のように同一条件のアルカリ分解で、広葉樹リグニンからは syringyl ethane、針葉樹リグニンからは guaiacyl ethane というような側鎖にエチル基をもつ分解生成物が得られることが確認できた。この結果はアルカリ分解による側鎖エチル基の生成が、広葉樹または針葉樹リグニンのいずれに限られることなく、両リグニン側鎖に共通しておこることを示すと考えられ、リグニンはアルカリ分解で、エチル基となるような部分側鎖構造をもっていると推定した。

2. 側鎖エチル基生成に影響する因子

前節で、アルカリ分解により広葉樹および針葉樹リグニンから、syringyl ethane および guaiacyl ethane のような側鎖にエチル基をもつ分解生成物が得られることを示したが、その生成量と反応条件の関係については、まだ明らかにしていない。

本節では、この点につき広葉樹リグニンをを用いて検討した結果をのべる。

syringyl ethane の生成確認に用いたアルカリ分解は、木粉を8%水酸化ナトリウム水溶液とともに、ステンレス製マイクロオートクレーブに入れ、180°Cで2時間加熱する条件である。一般に生成物の量を左右する因子は数多く考えられるが、そのなかでもっとも影響の大きいとみられるアルカリ液の種類、および反応温度の2点をとりあげ、これらについて検討を加えた。

目的の syringyl ethane 生成量の測定には、実験の部に示すように、まずペーパークロマトグラフィーで分離した後に、目的とする部分を切りとって溶離し、溶出液の紫外線吸光度による定量法を採用した。

実 験 (123)(124)

1. 試料：本実験の試料はすべて、アルコール・ベンゼン抽出ずみのネグンドカエデおよびブナ木粉で

ある。

2. ペーパークロマトグラフィー: V. 1. に記載したとおりである。

3. アルカリ分解

i) 分解液の種類による syringyl ethane 生成量の検討: 上記ネグンドカエデ木粉 1g を表12に示した所定の分解液 10 ml とともに, ステンレス製マイクロオートクレーブに入れ, 180°C で4時間加熱分解した。

ii) 反応温度による syringyl ethane 生成量の検討: 上記ブナ木粉 500 mg を 8% 水酸化ナトリウム水溶液 5 ml とともに, ステンレス製マイクロオートクレーブに入れ, 4時間加熱分解した。分解温度は 100°C, 150°C, 180°C, 210°C および 260°C の5点をとった。

i) ii) いずれの場合にも分解した後, アルカリ反応液を酸性とし, ベンゼンで連続抽出した。強酸性のフェノール性成分をのぞき, syringyl ethane の検出を容易にするために, ベンゼン抽出液を 4% 水酸化ナトリウム水溶液で洗浄し, 芒硝で乾燥後, 溶媒を留去して得られた残留物について syringyl ethane 生成の検討ならびに定量を行なった。

4. syringyl ethane の定量

上記の残留物を 0.07 ml のベンゼンに溶解し, そのうち 0.025 ml をペーパーストリップ (2×40cm) にスポットし, 溶媒Aで展開した。

展開した後 syringyl ethane に相当する部分を中心に, 長さ 5 cm にわたって切りとり, この切片 (2×5 cm) を 3 ml のメタノール中で17時間浸漬して溶離した。この溶離液の 2 ml をとり, これに 8% 水酸化ナトリウム水溶液 1 ml を加え, 盲実験で得たアルカリ性メタノール液を対照として, 250 mμ における吸光度を測定した。

考 察

まず, 広葉樹リグニンからの syringyl ethane 生成に影響を及ぼす, 分解液の種類を検討するために, ネグンドカエデ木粉についてアルカリ分解を行なった。分解液としては 8% 水酸化カリウム水溶液, 8% 水酸化ナトリウム水溶液, 水酸化バリウム飽和水溶液, 水酸化カルシウム飽和水溶液, 10%炭酸ナトリウム水溶液を使用し, 比較のために純水および 1% 塩酸水をあわせ試みた。それぞれの分解生成物について, syringyl ethane 生成の有無をペーパークロマトグラフィーで検討した結果は表 12 に示したとおり

表 12. syringyl ethane の生成と分解液の種類

分解液の種類	pH		Syringyl ethane の生成
	分解前	分解後	
8%水酸化ナトリウム水溶液	14.0	14.0	+
8%水酸化カリウム水溶液	14.0	13.2	+
水酸化バリウム飽和水溶液	13.2	9.2	—
水酸化カルシウム飽和水溶液	9.6	3.2	—
10%炭酸ナトリウム水溶液	11.6	8.8	—
純水	6.0	3.4	—
1%塩酸水溶液	0.6	2.4	—

試料: ネグンドカエデ アルコール・ベンゼン抽出済み。
液比: 1g/10ml
分解条件: 180°C 4時間

である。

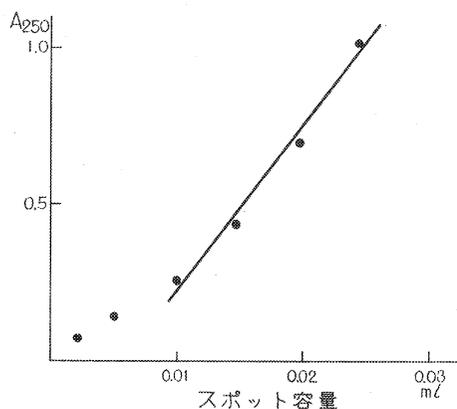
中性と酸性の分解液では syringyl ethane の生成はみられず、アルカリ性の場合はその種類によって異なる結果を得た。すなわち、水酸化バリウム飽和水溶液、水酸化カルシウム飽和水溶液、10%炭酸ナトリウム水溶液ではその生成が認められなかったが、8%水酸化カリウム水溶液、8%水酸化ナトリウム水溶液を用いた場合には、syringyl ethane の生成がみとめられた。

もし、反応液の pH 値が7以上であることが、アルカリ分解による syringyl ethane 生成に必要な条件であるならば、上記アルカリ性分解液のいずれの場合にも、その生成が期待されるが、上述のように syringyl ethane の生成がみられたのは、水酸化カリウム、水酸化ナトリウムの場合にのみ限られている。そこで、この分解には非常に高い pH 値領域が必要と考えられた。しかし、水酸化カリウム、水酸化ナトリウムの場合と同様、蒸解前は pH 13 以上であるが、蒸解後は pH 9 近くに低下する水酸化バリウム飽和水溶液の場合には syringyl ethane は生成していない。これは syringyl ethane を生成する分解液は分解前だけでなく、分解後も pH 13 以上を保つものでなければならないことを示すものと考ええる。

次に、syringyl ethane の生成には反応温度も重要な因子であると考え、反応温度と syringyl ethane の生成量との関係を検討した。

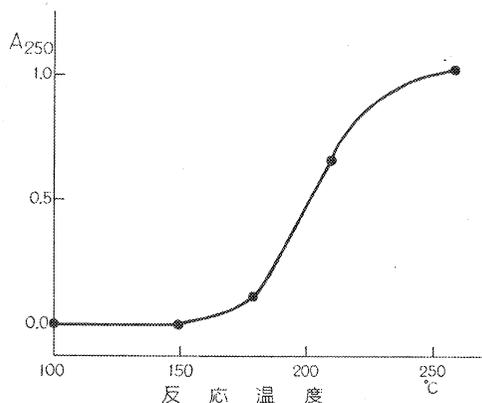
syringyl ethane の定量にはアルカリ溶液の紫外線吸収スペクトルによる方法を採用した。この定量法によるときは、吸光度と濃度の関係が、Lambert-Beer の法則にしたがうものでなければならない。そこで、これを確認するため、syringyl ethane を含むベンゼン溶液 0.0025, 0.005, 0.010, 0.015, 0.020 および 0.025 ml をそれぞれペーパーにスポットして展開したのち、syringyl ethane の相当部分を切りとって溶離し、これらにつき前記の方法で紫外吸収を測定した結果、図16に示す関係を得た。すなわち、250 mμ の紫外線を使用した場合、吸光度 0.3~1.1 の範囲ではほぼ直線関係が得られ、相対的な比較を目的とする定量には、この方法で十分であることを確かめた。

つぎにブナ木粉を実験の部に記した方法にしたがって、100°C、150°C、180°C、210°C および 260°C の5点でそれぞれアルカリ分解し、生成する syringyl ethane の量を上記方法で測定した結果は、図 17



吸光度はアルカリ性で 250mμ で測定

図 16. syringyl ethane のスポット量と吸光度



ブナ木粉 500mg を 8%水酸化ナトリウム水溶液 5ml で分解、吸光度はアルカリ性で 250mμ で測定。

図 17. 反応温度と生成 syringyl ethane の吸光度

に示したとおりである。

この分解温度範囲では温度の高い方が syringyl ethane の生成量が多く、210°C 生成量は180°C の約2倍になっている。

以上述べたことから、リグニンから syringyl ethane を生成する分解反応では、分解液の pH および反応温度がともにその生成に重要な役割をもつことがわかる。

3. ま と め

広葉樹15種および針葉樹7種をえらんで、アルカリ分解を行なった結果、いずれも例外なく広葉樹リグニンからは syringyl ethane、針葉樹リグニンからは guaiacyl ethane という、側鎖にエチル基を持つ特殊な分解物の生成を認めた。このエチル基生成は、広葉樹・針葉樹両リグニンに共通してみられるので、リグニンのアルカリ分解で普遍的に起こる現象とみなすことができ、したがってリグニン側鎖のある部分は、アルカリ分解でエチル基に移行し得る化学構造をもつものと考えられた。

つぎに、広葉樹リグニンから、syringyl ethane を生成する分解条件について検討した結果、分解剤として水酸化カリウム、水酸化ナトリウムを用いるときのみ、syringyl ethane の生成がみとめられた。

また、反応温度と syringyl ethane 生成量の関係は、実験の範囲内では、温度の高い方が syringyl ethane の生成量が多く、210°C では 180°C の場合の約2倍に達することが明らかになった。

VI モデル化合物のアルカリ分解

木材リグニンをアルカリ分解すると、リグニン側鎖の一部がエチル基に移行し、針葉樹リグニンから guaiacyl ethane (30) を、広葉樹リグニンから syringyl ethane (29) を生ずることは V で述べたとおりである。

ついでエチル基を与えるリグニンの側鎖構造を解明しようと意図したが、高分子量の複雑なリグニンを対象として検討する直接法は今までの経験からして、目的を達することが困難であろうと思われた。この様な場合、構造既知のモデル化合物を使って検討し、その結果から類推する方法が効果的であろう。

前にも述べたように、針葉樹、広葉樹両リグニンを同一条件で分解すれば、それぞれから側鎖構造が同じで核構造の異なる分解生成物が得られる場合が多い。この事実から、同一分解条件のもとでは guaiacyl 系側鎖も syringyl 系側鎖も同様な転位反応を経過するものと仮定し、モデル化合物としては今まで多くの研究者により取り扱われ、その合成法も知られている guaiacyl 誘導体を選定した。

なお、リグニンの単量体が側鎖炭素数3個の C_6-C_3 であることは、各種の分解反応の結果および生成の過程などから疑う余地がなく、側鎖エチル基を生ずる起源構造も、やはり C_6-C_3 であり、アルカリ処理中に側鎖炭素数が1個減少し、同時に転移反応を起こした結果エチル基を生じたものであろう。

一方、リグニン側鎖炭素はなんらかの形態の酸素を官能基としてもっているが、反応の結果側鎖がエチル基に移行する事実は、この反応のある過程で酸素官能基が水素置換されたと考えられる。

ここで、モデル化合物を選ぶとすれば、当然酸素官能基を側鎖にもった側鎖炭素数3個のものをとりあげなくてはならないが、考えられる数多くのモデル化合物をとりそろえることは、合成の面からかなり困難なものと予想された。

そこで、側鎖炭素を1個ずつふやししながら、その側鎖起源構造を検索することにし、まず側鎖炭素数1個のもので、アルカリ処理により、 α 位炭素上の水素置換をうけ得る酸素官能基の種類を検討した。

ついで、もとめられた炭素数個の側鎖構造に、さらにβ位炭素1個を追加し、同様な考えかたにより炭素数2個の側鎖構造を推定した。

最後に、γ位炭素1個をのぼした、側鎖炭素数3個のモデル化合物について検索し、求める側鎖構造を究明することにした。

1. 側鎖炭素数1個のモデル化合物についての検討

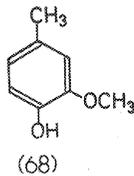
guaiacyl 誘導体で側鎖炭素数が1個の、もっとも簡単なモデル化合物としては vanillyl alcohol (35), vanillin (1), vanillic acid (28) があげられる。

このうち、vanillyl alcohol はスルホン化反応⁶⁴⁾、硫化反応⁶⁵⁾、フェノール化反応⁷⁹⁾、あるいはキノンモノクロロイミドによる呈色反応⁴⁸⁾などの研究で、すでにモデル化合物として広く用いられ、リグニンの反応性をよく代表するものと認められている。

また、vanillin, vanillic acid はアルカリ分解で vanillyl alcohol から生成することが考えられるので、vanillyl alcohol の関連物質としてアルカリ分解時におけるこれらの挙動を検討した。

なお、側鎖炭素数1個のモデル化合物の側鎖酸素官能基が水素置換をうければ、側鎖はメチル基になり、上記モデル化合物はいずれも guaiacyl 核にメチル基のついた creosol (68) を生成するはずである。

そこで、モデル化合物がアルカリ分解を受けて creosol を与えるか否かを、ガスクロマトグラフィーにより検索し、α位炭素上の酸素官能基の水素置換の有無を検討した。



実 験

1. ガスクロマトグラフィー

モデル化合物のアルカリ分解生成物中のフェノール性物質の検出には、次の2条件のガスクロマトグラフィーを用いた。

- I) TXP. 2 m, 140°C, He 60cm³/min,
日立製 KGL-2B (熱電導度型検出器)
- II) Apiezon L. 2 m, 175°C He 60cm³/min,
大倉製 M-1700 (熱電導度型検出器)

保持時間は表13に示したとおりである。

表 13. ガスクロマトグラフィーにおける保持時間

	guaiacol 分	creosol 分	guaiacyl ethane 分
I	10	16	24
II	10.5	18	25

2. モデル化合物のアルカリ分解

モデル化合物1~2gを水酸化ナトリウム水溶液(水酸化ナトリウム2gを水25mlに溶解したもの)20mlとともに、内容30mlの小型オートクレーブ中に入れ、上部の空気を窒素ガスで置換したのち180°Cで2時間加熱分解した。冷却後、反応液を取り出して塩酸酸性とし、

50 ml ずつエーテルで3回抽出した。エーテル抽出液を5%炭酸水素ナトリウム水溶液50mlずつで2~3回抽出し、この抽出液を塩酸酸性としたのちエーテル抽出し、抽出部をカルボン酸部とした。さきに炭酸水素ナトリウム水溶液で処理したエーテル抽出液を、10%水酸化ナトリウム水溶液50mlずつで2回抽出し、さらに水50mlでエーテル層を洗浄した。洗液とあわせてアルカリ抽出液約150mlを得た。これに亜硫酸ガスを送入して酸性としたのちエーテル抽出し、フェノール部とした。このエーテルを留去して得た残留物をリグロインで数回抽出して、リグロイン可溶部と不溶部に分け、両者についてガスクロマトグ

ラフィーを行ない creosol を検索した。

また、上記の亜硫酸酸性液を塩酸酸性とし、亜硫酸ガスを駆逐したのち、エーテル抽出してカルボニル部とした。

3. モデル化合物の調製

i) vanillyl alcohol

vanillin を CAROTHERS らの方法⁸¹⁾で接触還元して、vanillyl alcohol を調製した。m. p. 111~113.5°C

ii) vanillic acid

vanillin を PEARL の方法¹⁰⁰⁾で酸化銀酸化して vanillic acid を調製した。m. p. 210°C

iii) vanillin

市販品を水から再結晶して精製した。m. p. 80~81°C

考 察

アルカリ分解によって、水素置換をうけ得る酸素官能基について検討するため、側鎖炭素数 1 個の guaiacyl 系モデル化合物として、vanillyl alcohol、vanillic acid および vanillin を用いて分解を実施した。さきのべたように、側鎖炭素数 1 個のものに水素置換がおこり、酸素官能基が離脱すれば、側鎖がメチル基となり、guaiacyl 系では creosol が生成することになる。そこで、アルカリ分解で得たフェノール部についてガスクロマトグラフィーを行ない、creosol の存在から水素置換の有無を判定した結果、表 14 に示したように vanillyl alcohol から creosol が生成し、ベンジルアルコール型水酸基がアルカリ分解で、水素置換がおこることが認められた。なお、vanillin からほとんど creosol が生成しているが、これは vanillin のアルカリ処理の際、CANNIZZARO 反応の結果生じた vanillyl alcohol から転移したものと考えられる。

vanillyl alcohol から creosol 生成の機構として、図 18 に示したものが考えられよう。ここでは

表 14. 側鎖炭素数 1 個のモデル化合物のアルカリ分解

モデル化合物	側鎖構造	カルボン酸部 (%)	アルデヒド部 (%)	フェノール部 (%)	(68) の生成
(35)	-CH ₂ OH	2.8	1.1	93.6	+
(1)	-CHO	56.2	27.9	1.4	±
(28)	-COOH	49.1	0.3	30.5	-

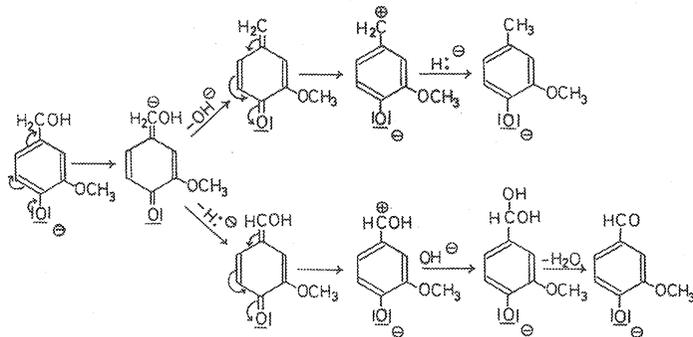


図 18. vanillyl alcohol から creosol の生成機構

CANNIZZARO 反応機構のうちで最も妥当と考えられる K. ASHIDA らの提唱する説⁶⁵⁾、すなわち H⁻アニオンの移動を伴う反応機構の考え方を適用した。CANNIZZARO 反応はカルボニル基の起ち上り効果が反応のきっかけとなるが、アルカリ分解ではフェノール性水酸基の解離が反応の出発点となっている。このフェノール性水酸基の解離については、V. 2. 側鎖エチル基を生ずる反応液の種類を検討した際の、フェノール性水酸基の解離を促進しうるアルカリ液が最適であるということからも支持され、したがって、ここで提出した反応機構は、creosol 生成の事実をよく説明するものと考えられる。

2. 側鎖炭素数 2 個のモデル化合物についての検討

さきに側鎖炭素数 1 個のモデル化合物について、アルカリ分解を行なった結果、アルコール性水酸基は水素置換される可能性のあることが明らかになった。すなわち、アルカリ分解によりメチレン基に移行し得る前段階の型は、メチロール基 -CHOH- となり、側鎖炭素数 2 個のモデル化合物としては α 位炭素がメチロールであるもの、β 位炭素がメチロールであるもの、α, β 両位炭素がともにメチロールであるものの 3 とおりが考えられよう。

本実験ではモデル化合物として、表15に示した 3 つの型を対象として 1-guaiacyl ethanol(70)、2-(3-methoxy-4-benzoyloxyphenyl)-ethyl benzoate(71)、guaiacyl ethyleneglycol-ω-guaiacyl ether(72) を合成した。

なお、リグニンのアルカリ分解では側鎖炭素数 2 個の acetoguaiacone(27)、あるいは acetosyringone(47)が生成し、これで二次的に変化して側鎖がエチル基になることも考えられる。そこで、モデル化合物として acetoguaiacone を加えることにした。

以上のモデル化合物についてアルカリ分解を行ない、生成フェノール中の guaiacyl ethane の存在をガスクロマトグラフィーにより検索し、エチル基生成の起源構造を究明した。

実 験

ガスクロマトグラフィーおよびアルカリ分解は、側鎖炭素数 1 個のモデル化合物の場合と同一の条件、方法で実施した。

1. モデル化合物の合成

i) 1-guaiacyl ethanol

酢酸と guaiacol をポリリン酸で縮合して調製した acetoguaiacone⁶⁶⁾を、ADLER らの方法⁶⁾によりホウ素化水素ナトリウムで還元した。m. p. 99~101.5°C

ii) 2-(3-methoxy-4-benzoyloxyphenyl)-ethyl benzoate

ARLT らの方法⁹⁾にしたがって調製した 2-guaiacyl ethanol (73) を、ピリジンとベンゾイルクロライ

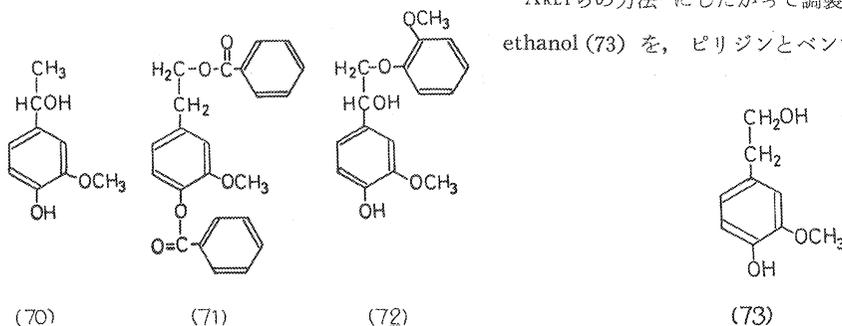


表 15. 側鎖炭素数 2 個のモデル化合物のアルカリ分解

モデル化合物	側鎖基本型	カルボン酸部 (%)	アルデヒド部 (%)	フェノール部 (%)	(30)の生成
(70)	-CHOH-CH ₂ -	0.6	0.6	88.2	+
(71)	-CH ₂ -CHOH-	21.4	1.7	12.5	-
(72)	-CHOH-CHOH-	8.8	1.4	77.6	-
(27)	-CO-CH ₂ -	3.2	0.6	10.3	-

ドでベンゾイル化して合成した。m. p. 129~130.5°C

iii) guaiacyl ethylene glycol- ω -guaiacyl ether

GIERER らの方法⁴⁹⁾にしたがい合成した。m. p. 129~131°C

考 察

側鎖炭素数 2 個のモデル化合物 1-guaiacyl ethanol, 2-(3-methoxy-4-benzoyloxyphenyl)-ethyl benzoate, guaiacyl ethylene glycol- ω -guaiacyl ether, acetoguaiacone についてアルカリ分解を実施し、生成フェノール部中の guaiacyl ethane をガスクロマトグラフィーで検索した結果は、表15に示すとおりである。

1-guaiacyl ethanol の α 位炭素のベンジル型水酸基は、アルカリ分解で水素置換をうけ、guaiacyl ethane を与える。このような α 位炭素についた水酸基が、アルカリ分解で水素置換される機構については、側鎖炭素数 1 個のモデル化合物の vanillyl alcohol の場合に考察を加えたが、この場合も同じ説明が適用されよう。

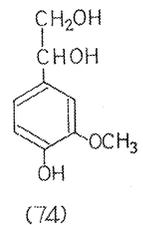
すなわち、フェノール性水酸基がアルカリにより解離してキノイド型構造を形成し、 α 位炭素の電子密度が増加する結果 OH⁻イオンの脱離がおり、そこで H⁻イオンが付加するとして説明される。

2-(3-methoxy-4-benzoyloxyphenyl)-ethyl benzoate の場合は guaiacyl ethane を生じないが、これは次のように説明されよう。アルカリによってまずけん化され、2-guaiacyl ethanol を生じ、このもののフェノール性水酸基の解離によるキノイド型構造生成の影響が β 位炭素にまで及ばず、したがって水酸基の水素置換はおこなわれない。

guaiacyl ethyleneglycol- ω -guaiacyl ether の場合はアルカリで guaiacol を脱離し、ethyleneglycol 型の側鎖を生成することが報告されている⁵⁰⁾。そこで、本実験の結果を論ずる場合には guaiacyl ethyleneglycol (74) から出発してよいであろう。

guaiacyl ethyleneglycol の α 位炭素についた水酸基は、前記 vanillyl alcohol や 1-guaiacyl ethanol の場合と同様に水素置換をうけると推定される。しかし、キノイド型構造生成の影響の及ばない β 位炭素に結合した水酸基では、水素置換は起こらず、最終的には、ethylene glycol 型からはアルカリ分解によりエチル基を生成しないものと考えられる。

一方、acetoguaiacone からも guaiacyl ethane の生成は認められないので、側鎖 α 位にあるケトン基はアルデヒド基と異なり、アルカリ的作用によって CANNIZZARO 反応を受けず、したがって、還元を受けないことが明らかとなった。また、アルカリ性反応液を酸性にしたとき生ずる沈殿物は、他のモデル化合物の場合には多く樹脂状物になるのに、この場合には m. p. 108~110°C の純粋に近い原物質が回収され、acetoguaiacone はアルカリ分解に対して非常に安定であることがわかった。したがって、guaiacyl



ethane は acetoguaiacone から二次的に生成するとは考えられず、他の起源構造から生じたと考えるのが適切であろう。

以上のモデル実験の結果から、側鎖炭素数 2 個のもので、アルカリ分解により guaiacyl ethane を生ずるものは 1-guaiacyl ethanol 型のみであることが明らかとなった。このことから、 α 位炭素に水酸基をもち、 β 位炭素はメチル基であるものが、アルカリ分解で側鎖エチル基を生成する基本型であると結論することができよう。

3. 側鎖炭素数 3 個のモデル化合物およびその重合物についての検討

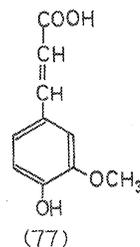
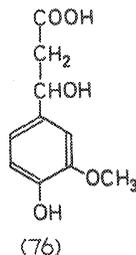
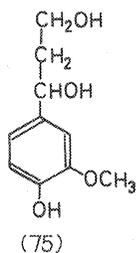
側鎖炭素 1 個および 2 個のモデル化合物から、アルカリ分解で側鎖エチル基に移行し得る起源構造の基本型として、 α 位炭素に水酸基をもち、 β 位炭素がメチル基である構造が考えられた。しかし、リグニンの構成単位は C_6-C_3 であり側鎖炭素数は 3 個となっているから、最終的には側鎖炭素数 3 個のモデル化合物について検討する必要がある。

アルカリ分解により guaiacyl ethane を与える、側鎖炭素数 3 個のモデル化合物を考える場合、前述の基本型をもとにして、これに炭素 1 個を直鎖状にふやしたものを、まず考慮するのが適当であろう。この場合、加える末端炭素にはアルコール性水酸基をもつ炭素か、またはカルボキシル基およびアルデヒド基があげられる。しかし、アルデヒド基は vanillin の場合のように、CANNIZZARO 反応を受けて一方ではカルボキシル基に酸化され、一方ではアルコールに還元されることが予想されるので、末端炭素の酸素官能基の種類としてはアルコール性水酸基と、カルボキシル基とを考慮すればよいと判断した。

そこで、末端炭素にアルコール性水酸基をもつものとして 1-guaiacyl-1, 3-propandiol (75)、末端がカルボキシル基であるものとして、 β -hydroxy- β -guaiacyl propionic acid (76) を合成し、アルカリ分解による guaiacyl ethane の生成を検討しようと試みた。

また、側鎖炭素数 2 個のモデル化合物のアルカリ分解の結果からみちびき出された、1-guaiacyl ethanol 型の基本型には適合しないが、リグニン構成単量体と考えられる coniferyl alcohol (21) をモデル化合物に追加した。一方、coniferyl alcohol の酵素による脱水素重合物 (DHP)、いわゆる合成リグニンの性質は、天然リグニンのそれに類似していることが明らかにされている⁴⁴⁾。そこで、合成リグニンもまたアルカリ分解で、guaiacyl ethane を生ずることが予想される。このため、coniferyl alcohol の酵素による脱水素重合物も、モデル化合物に追加した。

また、coniferyl alcohol の酸化型に相当する ferulic acid (77) が少量ではあるが、リグニン中にエステル状に結合して存在していると報告されている¹¹⁰⁾¹¹¹⁾。ferulic acid のエステルはアルカリ分解で当然遊離酸にけん化され、ひきつづき分解を受けると考えられるので、ferulic acid もまたモデル化合物に追加した。



ここでリグニンが高分子化合物であることを考えると、単量体のモデル化合物でなく、その重合物について検討することは、リグニンに少しでも近づく意味で好ましいと思われる。そのために、ferulic acidの重合物も対象にした。この場合の重合方法には酵素による脱水素重合、塩化第二鉄重合、アルカリ重合を用い、それぞれから得られた重合物についてアルカリ分解を実施し、guaiacyl ethaneの生成を検討した。

実 験

アルカリ分解およびガスクロマトグラフィーの条件と方法は、側鎖炭素数1個のモデル化合物の場合と同様である。

1. モデル化合物の合成

i) ethyl- β -acetoxy- β -(4-acetoxy-3-methoxy-phenyl) propionate (78)

PEARLらの方法¹⁰²⁾で合成した ethyl- α -acetoxy- α -(4-acetoxy-3-methoxy benzoyl) acetate(79)(m. p. 113~114.5°C, 文献値¹⁰²⁾ m. p. 117~122°C)を接触還元し、アセチル化して調製した。

10%パラジウム—炭素 100 mg でテトラヒドロフラン (T. H. F.) 50 ml をあらかじめ水素で飽和し、これに T. H. F. 20 ml に ethyl- α -acetoxy- α -(4-acetoxy-3-methoxybenzoyl) acetate 2.1 g をとかけたものに加え、ふりまぜながら接触還元を行なった。理論量の水素を吸収させたのち、触媒をろ別し、T. H. F. を減圧下 32°C で留去し、残留物を得、同様3回の操作で還元物質 8.65 g を得た。これをピリジン 87 ml にとかし、無水酢酸 43 ml を加えて一夜放置したのち、硫酸 20 ml を含んだ水 100 ml 中にかきまぜながら注入し、生成した固形物をエタノール・水から再結晶した。m. p. 78~80°C, 収量 4.57 g (文献値⁷⁶⁾ m. p. 77~79°C)。

ii) ethyl- β -acetoxy- β -(4-acetoxy- β -methoxy-phenyl) propionate のけん化

ethyl- β -acetoxy- β -(4-acetoxy-3-methoxy-phenyl) propionate をナトリウムメチラート・メタノール溶液にとかし、一夜室温に放置してけん化を行なった。けん化後、塩酸性にして生じた結晶沈殿を熱水から再結晶し、m. p. 170~171°C の結晶を得た。ジアゾ化スルフェニル酸で紫色に呈色、ferulic acid と混融して融点降下をみとめなかった。

iii) 1-guaiacyl-1, 3-propandiol

KRATZLらの方法⁷⁶⁾にしたがい、ethyl- α -acetoxy- α -(4-acetoxy-3-methoxy-phenyl) acetate をテトラヒドロフラン中で、リチウムアルミニウムハイドライドにより還元して油状物を得、これをピリジン中で *p*-ニトロベンゾイルクロライドで *p*-ニトロベンゾエートにした。m. p. 168~170°C (文献値⁷⁶⁾ 165~168°C)。

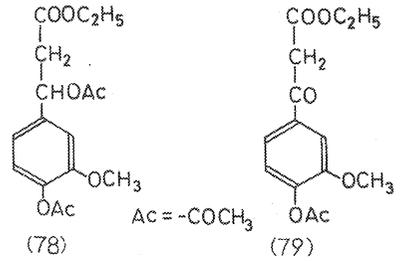
ニトロベンゾエートをナトリウムメチラート・メタノール溶液でけん化し、1-guaiacyl-1, 3-propandiol (油状物)を得た。

iv) ferulic acid

FREUDENBERG らの用いた acetyl sinapic acid の合成法³⁷⁾にならい、vanillin と malonic acid から合成し、水・エタノール (1:1 v/v) から再結晶して精製した。m. p. 73.5~75.5°C。

v) coniferyl alcohol

FREUDENBERG らの方法³⁷⁾にしたがい合成し、エーテル・石油エーテルから再結晶して精製した。m. p.



73.5~75.5°C。

2. 重合物の調製

i) coniferyl alcohol の酵素脱水素重合物

FREUDENBERG らの方法³⁷⁾にしたがい、西洋きのこ (*Agaricus bisporus*) から調製した粗酵素を用いて脱水素重合を行なった。

ii) ferulic acid の酵素脱水素重合物

coniferyl alcohol の酵素脱水素重合法に準じて重合を行なった。反応溶液から容易に沈殿を生じなかったため、水溶液を減圧下 55°C で濃縮乾固したのち、これをメタノールに溶かし、不溶物（主として無機塩と粗酵素）を除去した。メタノール溶液を無水芒硝で乾燥し、溶媒を留去して暗褐色の無定形重合物を得た。

iii) ferulic acid の塩化第二鉄重合物

FREUDENBERG 等の dehydridiferulic acid の調製法³⁸⁾により ferulic acid を塩化第二鉄で酸化的に重合させ、重合物は無定形のまま使用した。

iv) ferulic acid のアルカリ重合物

ferulic acid のアルカリ処理で得られた生成物のフェノール部中、リグロイン不溶の部分をアルカリ重合物とした。

考 察

側鎖炭素数 2 個のモデル化合物について、検討した結果を根拠としてみちびきだされた 1-guaiacyl ethanol 型構造に、末端炭素としてカルボキシル基を配した β -hydroxy- β -guaiacyl-propionic acid を、側鎖炭素数 3 個のモデル化合物の 1 つとしてとりあげた。しかし、このものを合成するため、ethyl- β -acetoxy- β -(4-acetoxy-3-methoxy-phenyl) propionate をアルカリでけん化した結果、生成物として目的とした β -hydroxy- β -guaiacyl propionic acid は得られず、脱水反応をともなって α , β 炭素間の二重結合を生成し、ferulic acid を生じた。このことから、 β -hydroxy- β -guaiacyl propionic acid と ferulic acid とは、アルカリ分解で同一挙動をとる可能性が大きいと考え、最初に側鎖炭素数 3 個のモデル化合物としてあげた 1-guaiacyl-1, 3-propanediol, β -hydroxy- β -guaiacyl propionic acid, coniferyl alcohol, ferulic acid のうち、 β -hydroxy- β -guaiacyl propionic acid を除いた残りの化合物についてのみ、アルカリ分解を実施することにした。これらモデル化合物からの反応生物中の guaiacyl ethane を検索した結果は、表16のとおりである。

guaiacyl ethane の生成がみとめられなかった 1-guaiacyl-1, 3-propanediol と、coniferyl alcohol はいずれも末端炭素がカルビノール基であり、このため末端カルビノール基をもつ C_6-C_8 化合物は、側鎖エチル基を与える起源構造にはなりえないと推定される。

これに対し、coniferyl alcohol のカルビノール基をカルボキシル基に置き換えた ferulic acid では、guaiacyl ethane を生成する。これはカルボキシル基がアルカリ分解の条件で脱炭酸反応を起こし、炭素数 3 個の側鎖から容易に炭素数 2 個の側鎖を生成するためと考えられる。

以上のことから、アルカリ分解で炭素数 2 個になる側鎖起源構造の条件の 1 つに、その γ 位にカルボキシル基をもつか、あるいはカルボキシル基に移行し得るものであることがあげられよう。

また、coniferyl alcohol がアルカリ分解で guaiacyl ethane を生成しなかったように、このものの

表 16. 側鎖炭素数 3 個のモデル化合物のアルカリ分解

モデル化合物	側鎖構造	カルボン酸部 (%)	アルデヒド部 (%)	フェノール部		(30)の生成
				全 (%)	リグロイン可溶部 (%)	
(75)	-CHOH-CH ₂ -CH ₂ OH	1.2	1.1	69.7	64.6	-
(21)	-CH=CH-CH ₂ OH	5.0	2.2	33.3	2.8	-
(77)	-CH=CH-COOH	4.9	1.2	69.1	2.5	+

表 17. 重合物のアルカリ分解

試料	カルボン酸部 (%)	アルデヒド部 (%)	フェノール部		(30)の生成
			全 (%)	リグロイン可溶部 (%)	
(21)のDHP	4.8	0.9	11.3	2.0	-
(77)のDHP	26.1	2.0	15.8	0.8	+
(77)のアルカリ重合物	4.8	1.4	83.9	2.5	+
(77)の塩化鉄重合物	33.6	0.7	38.8	6.1	+

表 18. 重合物調製法と guaiacyl ethane

試料	guaiacyl ethane 生成量* (副生 guaiacol 100 に対し)
ferulic acid	3.8
ferulic acid 塩化鉄重合物	4.5
ferulic acid アルカリ重合物	7.3
ferulic acid 酵素脱水素重合物	16.7

* TXP によるガスクロマトグラフィーのピークの高さから計算

酵素脱水素重合物も同様の処理で guaiacyl ethane を生成しなかった。これに対し, ferulic acid の重合物では, その重合法のいかにかわからず, それぞれからアルカリ分解で guaiacyl ethane を生成した (表17参照)。

これらの結果から ferulic acid とその重合物が, guaiacyl ethane を与えるとの結論が得られた。

なお, 表18に同時に生成する guaiacol を基準として, guaiacyl ethane の生成量を示した。この表に示されているように, 重合物のほうが ferulic acid そのものよりも guaiacyl ethane の生成量が多いことになり, 重合することにより guaiacyl ethane の起源構造が新生することが考えられる。

上記重合物の赤外線吸収スペクトル相互に比較すると, α , β 不飽和カルピノール基 $\overset{\beta}{C}=\overset{\alpha}{C}-C-OH$ の $-C-O-$ に基づく $1070cm^{-1}$ の吸収に, 明りょうな差がみられる (図19参照)。ここでもし不飽和基が ferulic acid の側鎖二重結合であるとすれば, 側鎖 γ 位炭素にアルコール性水酸基が新生したと考えなくてはならなくなるが, これは重合の条件から考えて否定的であり, したがって $1070cm^{-1}$ の吸収の帰属は他に求めねばならない。

いま側鎖 α 位炭素に水酸基が新生したと仮定してみると, この帰属は無理なく説明できる。しかも, この吸収の強さを比較すると, ferulic acid 塩化第二鉄重合物, アルカリ重合物, 酵素脱水素重合物の順で強くなり, これは表18で示した guaiacyl ethane の生成量の, 変動の順序に一致している。したがって,

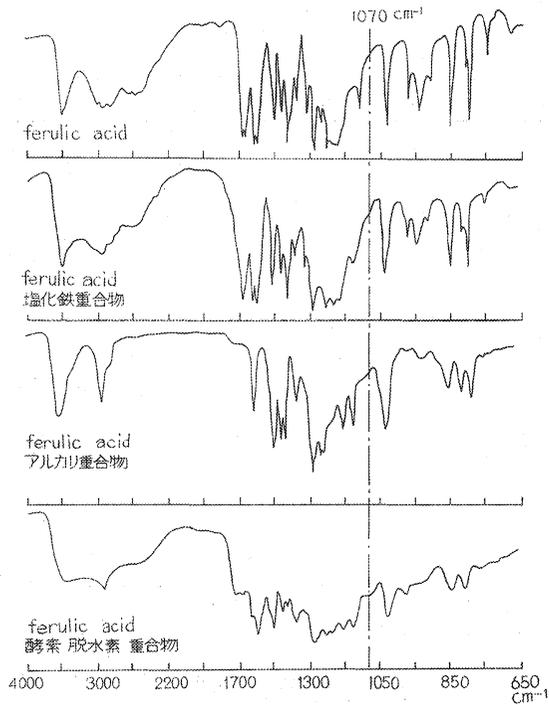
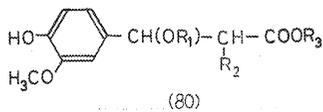


図 19. Ferulic acid 重合物の赤外線吸収スペクトル



重合物も, guaiacyl ethane を生成する中間体として, α -carbinol をもつものを経過していることが推定されるので, アルカリ分解で側鎖エチル基をあたえる直接の起源構造は α 位に水酸基をもち, 末端 γ 位炭素がカルボキシル基のもの β -hydroxy- β -guaiacyl propionic acid を考える。

プロトリグニン中にはカルボキシル基がわずかではあるが存在しているので, このような構造単位がリグニン中に存在することを否定することはできないが⁹⁰⁾, この型そのものがプロトリグニン中に存在すると考えるよりは, アルカリ分解の過程でこの型に移行することのできるものを, プロトリグニン中の起源構造を考えるのがより適切であろう。

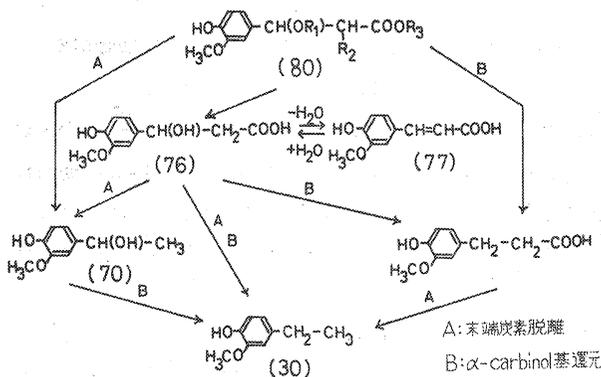


図 20. Guaiacyl ethaneの生成機構

α -carbinol 基が新生したとの仮定が正しければ, 側鎖 α 位炭素の水酸基が多いほど, guaiacyl ethane の生成量が多いことになり, しかも重合物においても側鎖 α 位炭素の水酸基が, guaiacyl ethane の生成に大いに寄与することとなり, 前のモデル実験の結果ともよく符合すると考えられる。

この側鎖二重結合に付加反応が起こり, α -carbinol 基を新生することは, coniferyl alcohol の酵素による脱水素重合のさいに, guaiacylglycerol- β -coniferyl ether が新生すること⁴¹⁾, ならびに側鎖 α, β 不飽和二重結合には, きわめて容易に溶媒中の H_2O が付加すること¹⁰⁸⁾ などからも是認されよう。したがって, ferulic acid の側鎖二重結合にも, アルカリ処理で十分付加反応が起こり, α -carbinol 基が新生することが考えられる。

以上のように, ferulic acid ならびにその

プロトリグニン中のこのような起源構造として(80)があげられ, これは 180°C のアルカリ処理で次のような挙動をとり, guaiacyl ethane を生成するものと推定した。

すなわち, α 位炭素のエーテル結合が開裂し, α -carbinol 基を形成し, さらに $-\text{CH}_2-$ 基に還元される。

β 位炭素の R_2 基は 180°C 処理で熱分解的に脱離し, $-\text{CH}_2-$ 基に移行する。

γ 位炭素のエステル結合は加水分解さ

れ、カルボキシル基となり、さらに脱炭酸で γ 位炭素は脱離する。

なお、guaiacyl ethane に至る過程は α -carbinol 基の還元と、末端炭素の脱離のいずれが優先するかにより、図 20 のような場合が考えられる。

4. ま と め

側鎖炭素数 1 個のモデル化合物 vanillin, vanillyl alcohol および vanillic acid を用いて、それぞれアルカリ分解した結果、側鎖 α 位炭素の水酸基は水素置換され creosol を与えることを認めた。

つぎに側鎖炭素数 2 個のモデル化合物として、1-guaiacyl ethanol, 2-(3-methoxy-4-benzoyloxy-phenyl)-ethyl benzoate, guaiacyl ethylene glycol- ω -guaiacyl ether および acetoguaiacone をえらびそれぞれをアルカリ分解した結果、guaiacyl ethane を与える起源物質の基本型として、1-guaiacyl ethanol 型を考えるに至った。

さらに側鎖炭素数 3 個のモデル化合物である 1-guaiacyl-1,3-propandiol, coniferyl alcohol および ferulic acid についてアルカリ分解を行なった結果、末端がカルボキシル基であることが guaiacyl ethane の生成に必要であると考えられた。

また、モデル化合物の重合体として coniferyl alcohol の酵素脱水素重合体ならびに ferulic acid の酵素脱水素重合体、塩化第二鉄重合体およびアルカリ重合体等を用いたアルカリ分解の結果からも側鎖 α 位炭素の水酸基が guaiacyl ethane の生成に影響していることを知った。

既述の結果を総合し、guaiacyl ethane を生成する直接の起源構造として β -hydroxy- β -guaiacyl propionic acid を提案する。なお、プロトリグニン中に存在するであろう起源構造としては、アルカリ分解でこの型に移行することのできる (80) を推定する。

VII 総 括

アカマツを原木とする酸性亜硫酸塩パルプ工場で、副生するノット粕を試料として、反応時みられるリグニン溶出阻害反応について検討し、以下の諸点を明らかにした。

ノット粕のリグニン量を硫酸法により定量し、アカマツ材中のその約90%が残存していた。このことは、蒸解時におけるリグニンの溶出が円滑に行なわれていないことを示すものである。

ノット粕に残留したリグニンのスルホン化度は、メトキシル基 3.5 個あたりスルホン基 1 個に相当し、正常の可溶性リグニンスルホン酸のスルホン化度と比較して、低い値を示し、ノット粕ではリグニンのスルホン化が阻害されているといえよう。また、ノットリグニンを過マンガン酸カリ酸化すると、その生成物中にピノシルビン誘導体由来する安息香酸の存在を認めたので、ノットリグニンがピノシルビン誘導体によりフェノール化を受けていることが明確になった。

なお、このようにリグニンが、抽出成分であるピノシルビン誘導体によってフェノール化され、難溶性のノットリグニンを生成していることは、ノットリグニンのフロログシノール結合量を、プロトリグニンのそれと比較して、はるかに小さかった事実からも支持される。

一方、ノットリグニンをニトロベンゼン酸化して得られる vanillin(1) 収量は、プロトリグニンのその38~40%に相当し、この収量低下はリグニンA基のモデル化合物を、フェノール化したものについて行なった場合と同程度であった。この点からも、ノットリグニンのフェノール化は実証されたものと考えた。

この種のフェノール化が蒸解にあたって、どの段階で起こるかを明らかにするため、実験室でアカマツ

心材チップを酸性亜硫酸塩蒸解し、生成したノット粕についてニトロベンゼン酸化時の *vanillin* 収量の低下を追跡した結果、ピノシルビン誘導体によるフェノール化は蒸解の初期までに、決定的に起こることを明らかにした。

以上の結果を総合すると、アカマツ心材中に含まれているピノシルビン誘導体は、酸性蒸解の初期に、スルホン化に優先してリグニンA基と縮合し、リグニンのスルホン化を阻害し、その結果リグニンの溶出が円滑にすすまず、難溶性のアカマツノット粕を生成すると考えることができる。

なお、モデル実験から提唱された H. ERDTMAN のノット粕生成機構からすれば、ノット粕ではリグニンのA基はフェノール化のみに費されており、同じA基で受けるとされているスルホン化や、フロログルシノールとの結合は起こりえないはずであろう。しかし、工場生産で副生するノット粕はフェノール化を受けているとみられるにもかかわらず、スルホン酸基もかなり見い出されており、フロログルシノールとも結合しうる余地をもっている。

したがって、実際のリグニン分子ではA基の新生がみられるはずであり、その新生基として、結合ピノシルビン誘導体の二重結合を考慮するならば、フェノール化、スルホン化がともにすすむ事実を説明できるようである。

つぎに、ブナ木粉(ブナリグニン)をニトロベンゼン酸化し、分解生成物の検索を行なった結果、*syngaldehyde* (2), *syngic acid* (48), *acetosyringone* (47), *vanillin*, *vanillic acid* (28), *5-carboxyvanillin* (37) および *dehydrodivanillin* (41) をそれぞれ分離確認した。これらのうち *5-carboxyvanillin*, *dehydrodivanillin* は、広葉樹リグニンのニトロベンゼン酸化生成物としてははじめて得られたものである。

このように、ブナリグニンのニトロベンゼン酸化分解生成物に開放型に由来する *vanillin*, *vanillic acid*, また縮合型に由来する *5-carboxyvanillin*, さらにジフェニル型から導かれる *dehydrodivanillin* のいずれをも確認し得たことは、広葉樹リグニンのほぼ50%に相当する部分を占める *guaiacyl* 単位が、開放型、縮合型、ジフェニル型として存在することを証明するものである。また、広葉樹リグニンの *guaiacyl* 部分の構造が、針葉樹リグニンのそれに類似することが推定された。

リグニンのニトロベンゼン酸化のさい、リグニン中の構造と *vanillin* 収量の間には、かなり規則性が見い出されることが知られている。いま広葉樹リグニンの *guaiacyl* 部分が針葉樹リグニンの *guaiacyl* 部分と同様、ほぼ等量の開放型と縮合型から、すなわち25%ずつの両型から構成されており、その縮合型 *guaiacyl* 核の一部が開放型 *guaiacyl* 核側鎖、ならびに *syringyl* 核側鎖の α 位炭素と、ジフェニルメタン型構造(56)を形成して縮合しているという仮定を設けて、広葉樹リグニンのニトロベンゼン酸化で得られる *vanillin*, *syngaldehyde* の収量を計算し、S-V 比を求めてみると、実測値とかなり符合するようになると思われる。

したがって、このような仮定は一応妥当なものと考え、リグニン中にジフェニルメタン型構造が存在すること、ならびに広葉樹リグニンの *syringyl* 核には縮合型は存在しないことを推定した。

針葉樹リグニン(アカマツリグニン)のアルカリ分解では、*guaiacol* (26), *acetoguaiacone* (27), *vanillin*, *vanillic acid*, 3, 3'-dimethoxy-4, 4'-dihydroxystilbene (61) の生成を確認した。

この分解では、ニトロベンゼン酸化の場合のように、縮合型分解物が見い出されなかったので、縮合型 *guaiacyl* 核の5位側鎖は1位側鎖と、少なくとも α 位炭素における官能基配置を異にしていると判断した。

また、3, 3'-dimethoxy-4, 4'-dihydroxystilbene と同じジフェニルエタン型 $C_6-C_1-C_1-C_6$ 構造のものが、植物成分として数多く見出されているので、3, 3'-dimethoxy-4, 4'-dihydroxystilbene はリグニンから二次的に生成したものでなく、針葉樹プロトリグニン中に、すでに存在しているジフェニルエタン型構造から生じたと考えた。

広葉樹リグニン (ブナリグニン) のアルカリ分解では pyrogallol-1,3-dimethyl ether (65), syringaldehyde, acetosyringone, vanillin, 3, 3'-dimethoxy-4, 4'-dihydroxystilbene, syringyl ethane(29) の生成を確認した。このうち、3, 3'-dimethoxy-4, 4'-dihydroxystilbene と syringyl ethane は、広葉樹リグニンのアルカリ分解生成物としてははじめて分離確認されたものである。

以上のように、広葉樹リグニンのアルカリ分解生成物中にも 3, 3'-dimethoxy-4, 4'-dihydroxystilbene が見い出されたので、広葉樹リグニンの guaiacyl 部分にも針葉樹リグニンの場合と同様、ジフェニルエタン型 $C_6-C_1-C_1-C_6$ 構造が存在することを推定するとともに、さきにニトロベンゼン酸化でのべた広葉樹リグニンの guaiacyl 部分が、針葉樹リグニンのそれに類似するとした推定は妥当なものと考えた。

また、ブナリグニンのアルカリ分解生成物として分離確認した syringyl ethane は、側鎖構造が飽和炭化水素であって酸素を持たず、従来既知のアルカリ分解生成物と対比して特異な分解物といえる。そこで、この種の分解物を与える起源構造について検討を行なった。

まず、広葉樹15種および針葉樹7種をえらび、アルカリ分解を行なった結果、いずれも例外なく広葉樹リグニンからは syringyl ethane, 針葉樹リグニンからは guaiacyl ethane が分解物として見い出された。このように、側鎖エチル基の生成は広葉樹、針葉樹リグニンに共通しており、リグニンのアルカリ分解で普遍的に起こる現象とみなされた。

つぎに広葉樹リグニンから、syringyl ethane を生成する分解条件について検討した結果、分解剤として水酸化カリウム、水酸化ナトリウムを用いるときのみ、syringyl ethane の生成がみとめられた。

反応温度と syringyl ethane 生成量の関係は、実験の範囲内では、温度の高い方が syringyl ethane 生成量が多かった。

このようにアルカリ分解により、エチル基に変化するリグニンの側鎖構造を明らかにするため、guaiacyl 系誘導体についてモデル実験を行ない、起源構造を検討した。

側鎖炭素数1個のモデル化合物 vanillin, vanillyl alcohol(35), vanillic acid を用いてそれぞれアルカリ分解した結果、vanillyl alcohol のみが側鎖 α 位炭素の水酸基を水素置換され、creosol (68) を与えるが、他はいずれもこれを与えないことを認めた。

また、側鎖炭素数2個のモデル化合物として、1-guaiacyl ethanol (70), 2-(3-methoxy-4-benzoyloxyphenyl)-ethyl benzoate (71), guaiacyl ethyleneglycol- ω -guaiacyl ether(72), acetoguaiacone をえらび、それぞれをアルカリ分解した結果、1-guaiacyl ethanol のみが guaiacyl ethane を与え、側鎖 α 位炭素に水酸基を持つことが必要であることを知った。

さらに、側鎖炭素数3個のモデル化合物である 1-guaiacyl-1,3-propanediol (75), coniferyl alcohol (21), ferulic acid (77) についてアルカリ分解を行なった結果、末端がカルボキシル基であることが guaiacyl ethane 生成に必要な側鎖構造と考えた。

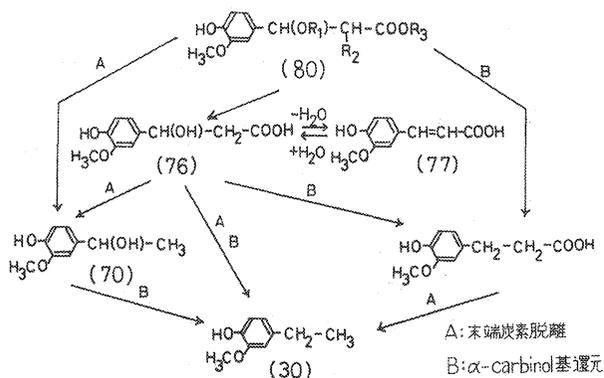
また、coniferyl alcohol の酵素脱水素重合物, ferulic acid の酵素脱水素重合物, 塩化第二鉄重合物, アルカリ重合物などのアルカリ分解の結果からも、側鎖 α 位炭素の水酸基が guaiacyl ethane の生成に

関与するであろうと推定した。

以上の結果を総合して、guaiacyl ethane を生成する直接の起源構造として、 β -hydroxy- β -guaiacyl propionic acid (76) が妥当であると考える。

プロトリグニン中にはカルボキシル基がわずかではあるが存在しているので、このような構造単位がリグニン中に存在することを否定することはできないが、この型がプロトリグニン中に存在すると考えるよりは、アルカリ分解の過程でこの型に移行する構造がプロトリグニン中に存在する、と考える方が適切であろう。

プロトリグニン中のこのような起源構造として、(80) があげられる。このものから guaiacyl ethane (30) に至る過程は、 α -carbinol 基の還元と末端炭素の脱離のいずれが優先するかによって、次のような場合が考えられよう。



文 献

- 1) 阿部房子・岸本定吉：すみがま木酢液のフェノール成分，木材誌，**5**，2，41～44，(1959)
- 2) ADLER, E. and S. YLLNER : Some reactions of veratrylglycerol related to lignin chemistry. Svensk Papperstidn., **55**, 7, 238～244, (1952)
- 3) ADLER, E., B. O. LINDGREN and V. SEADEN : The beta-guaiacyl ether of alpha-veratrylglycerol as a lignin model. *ibid.*, **55**, 15, 245～254, (1952)
- 4) ADLER, E. and B. O. LINDGREN : Some aspects on lignin structure. *ibid.*, **55**, 16 1/2, 563～575, (1952)
- 5) ADLER, E. and S. HERNESTEM : Estimation of phenolic hydroxyl groups in lignin. I. Periodate oxidation of guaiacol compounds. Acta Chem. Scand., **9**, 2, 319～334, (1955)
- 6) ADLER, E. : Action of mineral acid on lignin and model substances of guaiacylglycerol-beta-aryl ether type. Ind. Chem., **49**, 9, 1391～1392, (1957)
- 7) ADLER, E. and K. LUNDQUIST : Estimation of uncondensed phenolic units in spruce lignin. Acta Chem. Scand., **15**, 1, 223～224, (1961)
- 8) *ibid.* : Spectrochemical estimation of phenylcoumaran elements in lignin. *ibid.*, **17**, 1, 13～26, (1963)
- 9) ARLT, H. G. Jr., S. K. GROSS and C. SCHUERCH : A study of the lignin fraction obtained from the alkaline hydrogenation of maplewood. Tappi, **41**, 2, 64～70, (1958)

- 10) Beilstein Handbuch orgn. Chem. 8, p. 542, (1925)
- 11) *ibid.*, 16, p. 96, (1933)
- 12) BJÖRKMAN, A. and B. PERSON : Studies on finely divided wood. II. The properties of lignin extracted with neutral solvents from softwoods and hardwoods. Svensk Papperstidn., 60, 5, 158~169, (1957)
- 13) BLAND, D. E., G. HO and W. E. COHEN : Aromatic aldehydes from the oxidation of some australian woods and their chromatographic separation. Australian J. Sci. Research Ser. A. 3, 4, 642~648, (1950)
- 14) BLAND, D. E. and C. STAMP : Determination of lignin oxidation products by chromatography on paper impregnated with sodium tetraborate. Australian J. Appl. Sci., 6, 3, 353~358, (1955)
- 15) BRAUNS, F. E. : The chemistry of lignin. Academic Press, p. 405, (1952)
- 16) *ibid.* : *ibid.*, p. 465, (1952)
- 17) BRAUNS, F. E. and D. A. BRAUNS : The chemistry of lignin. supplement vol., Academic Press, p. 340, (1960)
- 18) BRICKMAN, L., J. J. PYLE, W. L. HAWKINS and H. HIBBERT : Structure of the ethanolysis products from spruce and maple wood. J. Am. Chem. Soc., 62, 4, p. 986, (1940)
- 19) BRICKMAN, L., W. L. HAWKINS and H. HIBBERT : Studies on lignin and related compound. XLVIII. Identification of vanillin and vanilloyl methyl ketone as ethanolysis products from spruce wood. *ibid.*, 62, 8, 2149~2154, (1940)
- 20) BRUCKLAND, I. K., G. H. TOMLINSON, JR. and H. HIBBERT : Occurrence of acetovanillone in waste sulfite liquor from coniferous wood. *ibid.*, 59, 3, p. 597, (1937)
- 21) CAROTHERS, W. H. and R. ADAMS : Platinum oxide as a catalyst in the reduction of organic compounds. V. The preparation of primary alcohols by the catalytic hydrogenation of aldehydes. *ibid.*, 46, 7, 1675~1683, (1924)
- 22) COX, R. F. B. : Constituents of wood rosin : 3, 5-Dimethoxystilbene. J. Am. Chem. Soc., 62, 12, 3512~3513, (1940)
- 23) CRAMER, A. B., M. J. HUNTER and H. HIBBERT : Studies on lignin and related compound. XXV. The ethanolysis of spruce wood. *ibid.*, 61, 2, 509~516, (1939)
- 24) CREIGHTON, R. H. J., J. L. MCCARTHY and H. HIBBERT : Aromatic aldehydes from spruce and maple woods. J. Am. Chem. Soc., 63, 1, p. 312, (1941)
- 25) *ibid.* : Studies on lignin and related compounds. LIX. Aromatic aldehydes from plant materials. *ibid.*, 63, 11, 3049~3052, (1941)
- 26) CREIGHTON, R. H. J., R. DARNLEY and H. HIBBERT : Studies on lignin and related compounds. LXXV. Alkaline nitrobenzene oxidation of plant materials and application to taxonomic classification. *ibid.*, 66, 1, 32~37, (1944)
- 27) CREIGHTON, R. H. J. and H. HIBBERT : *ibid.* LXXVI. Alkaline nitrobenzene oxidation of corn stalks. Isolation of *p*-hydroxybenzaldehyde. *ibid.*, 66, 1, 37~38, (1944)
- 28) ENKVIST, T. and M. MOILANEN : Kochung von Vanillylalkohol und einigen anderen Modellsubstanzen für Lignin mit Schwefelwasserstoff oder Natriumsulphydrat. Svensk Papperstidn., 52, 8, 183~188, (1949)
- 29) ERDTMAN, H. : Die phenolischen Inhaltsstoffe des Kiefernkernelholzes, ihre physiologische Bedeutung und hemmende Einwirkung auf die normale Aufschließbarkeit des Kiefernkernelholzes nach dem Sulfitverfahren. Ann., 539, 116~127, (1939)
- 30) *ibid.* : Ueber die Wirkung von Phenolen beim Sulfitkochprozess. Cellosechemie, 18, 4, 83~92, (1940)
- 31) *ibid.* : Untersuchungen über schwefelarme Ligninsulfonsäuren. Svensk Papperstidn., 48, 4, 75~81, (1945)
- 32) *ibid.* : The sulphonation and delignification of wood by the sulphite process. Tappi, 32,

- 8, 346~348, (1949)
- 33) FEWSTER, M. E. and D. A. HALL : Application of buffer solvent systems to the detection of aromatic acid by paper partition chromatography. *Nature*, **168**, 4263, 78~79, (1951)
- 34) FLETCHEr, T. L. and E. E. HARRIS : Products from the destructive distillation of douglas-fir lignin. *Tappi*, **35**, 12, 536~539, (1952)
- 35) FREUDENBERG, K., W. LAUTSCH und K. ENGLER : Die Bildung von Vanillin aus Fichtenlignin. *Ber.*, **73**, 3, 167~171, (1940)
- 36) FREUDENBERG, K. und R. DILLENBERG : Coniferylaldehyd und Sinapinalkohol. *Chem. Ber.*, **84**, 1, 67~70, (1951)
- 37) FREUDENBERG, K. und H. H. HÜBNER : Oxyzimtalkohole und ihre Dehydrierungpolymerisate. *ibid.*, **85**, 12, 1181~1191, (1952)
- 38) FREUDENBERG, K. und D. DIETRICH : Über das Syringaresinol ein Dehydrierungsprodukt des Sinapinalkohols. *ibid.*, **86**, 1, 4~10, (1953)
- 39) FREUDENBERG, K. und D. RASENAK : *d*, *l*-Pinoresinol, ein weiteres Zwischenprodukt der Ligninbildung. *ibid.*, **86**, 6, 755~758, (1953)
- 40) FREUDENBERG, K. : Neuere Ergebnisse auf dem Gebiete des Lignins und der Verholzung. *Fortschr. Chem. orgn. Naturstoffe*. XI, p. 63, (1954)
- 41) FREUDENBERG, K. und H. SCHLUTER : Weitere Zwischenprodukte der Ligninbildung. *Chem. Ber.*, **88**, 5, 617~625, (1955)
- 42) FREUDENBERG, K. und A. SAKAKIBARA : Weitere Zwischenprodukte der Bildung des Lignins. *Ann.*, **623**, 129~137, (1959)
- 43) FREUDENBERG, K., J. JAVANOVIĆ und F. TOPFMEIER : Coniferylalkohol zur Bestimmung der Substitution am C-Atom 5 der Coniferyleinheit des Lignins. *Chem. Ber.*, **94**, 12, 3227~3238, (1961)
- 44) FREUDENBERG, K. : Forschungen an Lignin. *Fortschr. Chem. orgn. Naturstoffe*. XX, 55~61, (1962)
- 45) FREUDENBERG, K. und H. NIMZ : Guaiacylglycerin- β -pinoresinoläther, ein Dehydrierungsprodukt des Coniferylalkohols. *Chem. Ber.*, **95**, 8, 2057~2062, (1962)
- 46) FREUDENBERG, K. und H. GEIGER : Pinoresinolid und andere Zwischenprodukte des Ligninbildung. *ibid.*, **96**, 5, 1265~1270, (1963)
- 47) GIERER, J., B. O. LINDGREN and H. MIKAWA : On structural elements in lignin. *Svensk Papperstidn.*, **54**, 17, 633~637, (1954)
- 48) GIERER, J. : Die Reaktion von Chinonmonochlorimid mit Lignin. I. Spezifität der Reaktion auf *p*-Oxybenzylalkoholgruppen und deren Bestimmung in verschiedenen Ligninpräparaten. *Acta Chem. Scand.*, **8**, 8, 1319~1331, (1954)
- 49) GIERER, J. and I. NORÉN : Über die Reaktion des Lignins bei der Sulfatkochung. II. Modellversuche zur Spaltung von Aryl-alkylätherbindungen durch Alkali. *ibid.*, **16**, 7, 1713~1729, (1962)
- 50) GIERER, J., B. LENZ and N.-H. WALLIN : The reactions of lignin during sulphate cooking. V. Model experiments on the splitting of aryl-alkyl ether linkages by 2*N* sodium hydroxide and by white liquor. *ibid.*, **18**, 6, 1469~1476, (1964)
- 51) GRABE, C. and H. HESS : Ueber 1, 3-Pyrogalloldimethyläther und über 2, 6-Dimethoxychinon. *Ann.*, **340**, 232~243, (1905)
- 52) 八浜義和・上代 昌・梅津正雄 : リグニンの接触的水素添加に関する研究 (第1報) 針葉樹リグニンの接触的水素添加について, *工化誌*, **43**, 4, 280~283, (1940)
- 53) 八浜義和・上代 昌 : 同 (第5報) 針葉樹リグニンの水素添加反応生成物中のフェノール分について, *同*, **45**, 3, 304~307, (1942)
- 54) ————— : 同 (第7報) 潤葉樹並に草本類リグニンの水素添加反応生成物中のフェノールについて, *同*, **46**, 2, 134~137, (1943)

- 55) ————— : リグニンの化学, 日本評論社, p. 250, (1946)
- 56) ————— : 同, 同, p. 399, (1946)
- 57) ————— : 同, 同, p. 452, (1946)
- 58) ————— : 同, 同, p. 508, (1946)
- 59) HARRIS, E. E., J. D'IANI and H. ADKINS : Reaction of hardwood lignin with hydrogen. J. Am. Chem. Soc., **60**, 6, 1467~1470, (1938)
- 60) HARRIS, E. E., J. F. SAEMAN and C. B. BERGSTRÖM : Lignin hydrogenation products. Ind. Eng. Chem., **41**, 9, 2063~2067, (1949)
- 61) HAGGLUND, E. : Chemistry of wood. Academic Press, p. 235, (1951)
- 62) HIBBERT, H. and W. H. STEEVES : A water-soluble lignin sulfonic acid from an extracted oak lignin. J. Am. Chem. Soc., **59**, 9, p. 1768, (1937)
- 63) 本間賢一 : サルファイト廃液からバニリンの生成について, 林産化学, **4**, 3-4, 121~125, (1949)
- 64) HUNTER, M. J., A. B. CRAMER and H. HIBBERT : Studies on lignin and related compounds. XXXVI. Ethanolysis of maple wood. J. Am. Chem. Soc., **61**, 2, 516~520, (1939)
- 65) 井本 稔 : 有機電子論 I, 共立出版, p. 270. (1953)
- 66) 石川久雄・井手隣之 : Lignin に関する研究 (第 16 報) Phenol 化と Sulfon 化との関係について (2), 日林誌, **37**, 2, 67~74, (1955)
- 67) 刈米達夫・高橋三雄・伊藤徳三・増谷孝一郎 : 松柏類および近縁植物の成分 (第 29 報) アカエゾマツ葉成分の研究 その 2 新配糖体 Piceid の構造, 薬誌, **72**, 2, 219~220, (1959)
- 68) 河村 俊 : Rhapontin の構造に就て, 薬誌, **58**, 5, 405~413, (1938)
- 69) KING, F. E. and M. F. GRUNDON : The constitution of chlorophorin, a constituent of iroko, the timber of *Chlorophora excelsa*. I. J. Chem. Soc., **1949**, 3348~3352
- 70) KING, F. E., T. J. KING and A. J. WARWICK : The chemistry of extractives from hardwoods. VII. Constituents of muninga, the heartwood of *Pterocarpus angolensis*. B : 2, 4-Dihydroxyphenylethyl ketone (angolensis). *ibid.*, **1952**, 1920~1924
- 71) KING, F. E. and L. JURD : *ibid.*, VIII. The isolation of 5, 4-dihydroxy-7-methoxyisoflavone (prunetin) from the heartwood of *Pterocarpus angolensis* and a synthesis of 7, 4'-dihydroxy-5-methoxyisoflavone hitherto known as prunusetin. *ibid.*, **1952**, 3211~3215
- 72) KLASON, P. und H. MELLQUIST : Untersuchung der in Schwedischen Nadelholztee erhaltenen Phenole. *Angew. Chem.*, **40**, 43, 1231~1233, (1927)
- 73) 近藤民雄・田中治郎 : 亜硫酸パルプノットに関する研究 (第 1 報) ノット・リグニンの性状について, 63回日林大会講演集, 361~363, (1954)
- 74) ————— : 同 (第 II 報) プロトリグニン並びにノット・リグニンのニトロベンゼン酸化, 日林誌, **37**, 8, 342~345, (1955)
- 75) KRATZL, K., H. DÄUBNER und U. SIEGENS : Über die Sulfitkochung von Phenylpropandervaten. II. *Monatsh. Chem.*, **77**, 1-5, 146~163, (1947)
- 76) KRATZL, K. und G. E. MIKSCH : Zur Synthese des 1-Guajacylpropandiols-(1, 3). *ibid.*, **94**, 3, 530~536, (1963)
- 77) LEGER, F. and H. HIBBERT : Studies on lignin and related compounds. XXXIV. Acetovanillone and acetosyringone as degradation products of lignin sulfonic acid. J. Am. Chem. Soc., **60**, 3, 565~567, (1938)
- 78) LEOPOLD, B. : Aromatic keto- and hydroxy-polyethers as lignin models. III, *Acta Chem. Scand.*, **4**, 10, 1523~1537, (1950)
- 79) *ibid.* : Nitrobenzene oxidation of the products formed by the condensation of resorcinol with lignin models. *ibid.*, **5**, 9-10, 1393~1394, (1951)
- 80) *ibid.* : Studies of lignin. III. Oxidation of wood from *Picea abies* (L.) KARST. (norway spruce) with nitrobenzene and alkali. *ibid.*, **6**, 1, 38~48, (1952)
- 81) LEOPOLD, B. and I. L. MALMSTRÖM : *ibid.* IV. Investigation on the nitrobenzene oxidation products of lignin from different woods by paper partition chromatography. *ibid.*, **6**, 1,

- 49~54, (1952)
- 82) LEOPOLD, B. : *ibid.* VI. Nitrobenzene oxidation of lignin sulphonic acids. *ibid.*, **6**, 1, 55~63, (1952)
- 83) *ibid.* : *ibid.* XV. Nitrobenzene oxidation of lignin-resorcinol condensation products, methylated with diazomethane. *ibid.*, **6**, 8, 1294~1297, (1952)
- 84) LINDGREN, B. O. : Substituted benzyl alcohols as lignin models. II, *ibid.*, **3**, 9, 1011~1020, (1949)
- 85) *ibid.* : Treatment of spruce lignin with sulphite solutions at pH 4-9. *ibid.*, **5**, 4, 603~615, (1951)
- 86) *ibid.* : Group B in lignin. *ibid.*, **5**, 4, 616~626, (1951)
- 87) LUDWIG, C. H., B. J. NIST and J. L. MCCARTHY : Lignin. XIII. The high resolution nuclear magnetic resonance spectroscopy of proton in acetylated lignins. *J. Am. Chem. Soc.*, **86**, 6, 1196~1202, (1964)
- 88) MAUTHNER, F. : Die Synthese des Acetosyringone. *J. prakt. Chem.*, **121**, 255~258, (1929).
- 89) Merck Index, 6th Ed., p. 477, (1952)
- 90) 右田伸彦・米沢保正・近藤民雄 : 木材化学 (上), 共立出版, p. 384, (1968)
- 91) 三川 礼・佐藤孝一郎・高崎千鶴子・岡田 元 : サルファイト蒸解とクラフト蒸解に於て硫黄と結合する木粉中のリグニンの異同について, *工化誌*, **54**, 4, 299~300, (1951)
- 92) 三川 礼 : 木材蒸解に関する研究 (第 2 報) $\text{NaHSO}_3 + \text{Na}_2\text{SO}_3$ (pH 6) による固形リグニンスルフォ酸生成の動力学, *同*, **54**, 11, 741~743, (1951)
- 93) ——— : 同, (第 3 報) サルファイト蒸解とクラフト蒸解に於て硫黄と結合するリグニン基の異同について (赤松) 及び電導滴定から得られる知見について, *同*, **54**, 12, 762~764, (1951)
- 94) ——— : 同, (第 4 報) $\text{NaHSO}_3 + \text{Na}_2\text{SO}_3$ (pH 6) 蒸解, H_2S 蒸解に関するリグニンの基とフロログルチンと結合するリグニンの基の異同について, *同*, **55**, 5, 294~296, (1952)
- 95) 木材工業便覧, 日本木材加工技術協会, p. 123, (1952)
- 96) 中沢浩一・松浦 信 : 縮合剤としてのポリリン酸の応用に関する研究 (第 1 報) カルボン酸によるフェノールのアシル化 (フェノールの新アシル化法), *薬誌*, **74**, 1, 69~72, (1954)
- 97) NIMZ, H. : Über die milde Hydrolyse des Buchenlignins. III. Isolierung von zwei weiteren Abbauphenolen mit einer 1, 2-Diaryl-propan-Struktur, *Chem. Ber.*, **99**, 2, 469~474, (1966)
- 98) 萩山紘一・近藤民雄 : リグニン分子中のピノレジノール構造について, *木材誌*, **11**, 5, 206~211, (1965)
- 99) OGIYAMA, K. and T. KONDO : On the pinoresinol type structural units in lignin. *Tetrahedron Letters*, **19**, 2083~2088, (1966)
- 100) PEARL, I. A. : Reactions of vanillin and its derived compounds. I. The reaction of vanillin with silver oxide. *J. Am. Chem. Soc.*, **68**, 3, 429~432, (1946)
- 101) PEARL, I. A. and D. L. BEYER : *ibid.* XVIII. Preparation and reactions of lignin model substances related to 5-carboxyvanillic acid. *ibid.*, **74**, 17, 4263~4267, (1952)
- 102) PEARL, I. A. and J. GRATZL : Studies on lignin and related products. XVI. Synthesis of lignin model compounds of the phenylglycerol β -ether and related series. *J. Org. Chem.*, **27**, 2111~2114, (1962)
- 103) PEPPER, J. M. and H. HIBBERT : Studies on lignin and related compounds. LXXXVII. High pressure hydrogenation of maple wood. *J. Am. Chem. Soc.*, **70**, 1, 67~71, (1948)
- 104) PEW, J. C. : Nitrobenzene oxidation of lignin model compounds, spruce wood and spruce "native lignin". *ibid.*, **77**, 10, 2831~2833, (1955)
- 105) RICHTZENHAIN, H. und C. von HOFE : Ein Stilbenderivat aus Sulfitablauge. *Ber.*, **72**, 10, 1890~1892, (1939)
- 106) RICHTZENHAIN, H. : Enzymatische Versuche zur Entstehung des Lignin, II. Die Dehydrierung des 5-Methyl-pyrogallol-1, 3-dimethyläthers. *ibid.*, **77**, 6-7, 409~417, (1944)
- 107) SANO, Y. and A. SARAKIBARA : Hydrolysis of lignin with dioxane and water. VI. Isolation

- of monomeric compound A and B. Mokuzaï Gakkaishi, **16**, 2, 81~86, (1970)
- 108) 榊原 彰: 未発表
- 109) 佐藤孝一郎・三川 礼・高崎千鶴子: パルプ及び木粉中の硫黄の微量定量法, 工化誌, **54**, 11, 717~719, (1951)
- 110) SMITH, D. C. C.: *p*-Hydroxybenzoate groups in the lignin of aspen (*Populus tremula*). J. Chem. Soc., **1955**, 2347~2351
- 111) *ibid.*: Ester group in lignin. Nature, **176**, 4475, 267~268, (1955)
- 112) SOHN, A. W. und H. MÜNDE: Beitrag zur Chemie der Oxistilbene der Nadelhölzer. Holzforschung, **9**, 6, 161~166, (1955)
- 113) SFÄTH, E. und J. SCHLÄGER: Über die inhaltstoffe des roten Sandelholzes. II. Die Konstitution des Pterostilbens. Ber., **73**, 8, 881~884, (1940)
- 114) STONE, J. E. and M. J. BLUNDELL: Rapid micromethod for alkaline nitrobenzene oxidation of lignin and determination of aldehydes. Anal. Chem., **23**, 5, 771~774, (1951)
- 115) 館 勇・浦野信助・溝川好夫: 木粉よりバニリンの製造研究 (第1報) 農化誌, **27**, 2, 62~65, (1953)
- 116) 高岡道夫: バイケイサウ中の新高級フェノールに就て (第1報) Resveratrol に就て, 日化誌, **60**, 11, 1090~1100, (1939)
- 117) ———: 同 (第2報) Oxyresveratrol に就て, 同, **60**, 12, 1261~1264, (1939)
- 118) 田中治郎・近藤民雄: 亜硫酸パルプノットに関する研究 (第3報) ニトロベンゼン酸化生成物について, 木材誌, **2**, 4, 145~147, (1956)
- 119) ———: リグニンのアルカリ分解物, スチルベン誘導体の意義, 紙パ技協誌, **11**, 2, 111~115, (1957)
- 120) ———: リグニンの分解に関する研究 (第2報) 広葉樹リグニンのニトロベンゼン酸化生成物について, 木材誌, **4**, 1, 34~37, (1958)
- 121) TANAKA, J. and T. KONDO: Studies on degradation of lignin. III. Alkaline oxidation products of hardwood lignin. Mokuzaï Gakkaishi, **5**, 3, 105~108, (1959)
- 122) TANAKA, J.: *ibid.* IV. Neutral fraction of alkaline oxidation products of hardwood lignin. *ibid.*, **6**, 4, 145~147, (1960)
- 123) *ibid.*: *ibid.* V. Syringyl ethane as an alkaline oxidation product. *ibid.*, **6**, 6, 227~229, (1960)
- 124) *ibid.*: *ibid.* VI. Further investigation on syringyl ethane. *ibid.*, **7**, 2, 77~81, (1961)

Alkaline Degradation of Lignin

JIRO TANAKA⁽¹⁾

Summary

The oxidation of sulfite pulping screenings from *Pinus densiflora* with alkaline nitrobenzene yielded vanillin only 40% as much as was obtained from the unsulfonated heartwood.

Benzoic acid which might be derived from pinosylvin phenols in wood was found in the potassium permanganate oxidation product of screenings freed from pinosylvin phenols.

The amount of resorcinol combined with screenings was less than with unsulfonated heartwood.

Received July 1, 1972

(1) Forest Products Chemistry Division

Consequently, the decrease of the vanillin-yield of screenings could be explained as resulting from a condensation of the lignin with pinosylvin phenols.

Furthermore, the vanillin-yield of screenings obtained from laboratory cookings suggested that the phenolation of lignin took place at the initial stage of an acidic sulfite pulping process.

The oxidation of beechwood (*Fagus crenata*) with nitrobenzene-sodium hydroxide for 2 hours at 180°C. gave syringaldehyde, syringic acid, acetosyringone, vanillin, vanillic acid, 5-carboxyvanillin and dehydrodivanillin. It was concluded from this that the guaiacyl moiety of hardwood lignin consists of open, condensed, and diphenyl-type units similar to those of softwood lignin.

On the basis of the existence of condensed- and diphenyl-type units of guaiacyl moiety in the guaiacyl part of hardwood lignin, the reason was conjectured why the syringaldehyde-vanillin ratio is 3, though the ration of syringyl and guaiacyl part might be 1 in the hardwood lignin.

From the alkaline decomposition product of protolignin in *Pinus densiflora* by heating 8% sodium hydroxide for 2 hours at 180°C. guaiacol, acetoguaiacone, vanillin, vanillic acid and 3, 3'-dimethoxy-4, 4'-dihydroxystilbene were identified. The formation of 3, 3'-dimethoxy-4, 4'-dihydroxystilbene was considered as an indication that softwood lignin contains the structure which might be diphenyl ethane C₆-C₁-C₁-C₆ type bond.

Similarly from hardwood lignin (*Fagus crenata*) by alkaline hydrolysis pyrogallol-1, 3-dimethyl ether, syringaldehyde, acetosyringone, vanillin, and 3, 3'-dimethoxy-4, 4'-dihydroxystilbene were produced. From the formation of 3, 3'-dimethoxy-4, 4'-dihydroxystilbene it was concluded that the guaiacyl part of hardwood lignin is also similar to that of softwood lignin.

Simultaneously syringyl ethane was produced. It has an ethyl group as a side chain. Generally speaking, the side chain of lignin had oxygen atoms, and it is of interest to note that a non-oxy side chain was produced from an oxy side chain. Therefore, several experiments on alkaline treatment were carried out about syringyl- and guaiacyl- ethane.

The formation of an ethyl group was considered to be a general phenomenon, because from hard- and soft-woods syringyl- and guaiacyl-ethane were produced, respectively.

In the range of between 100°C. and 260°C. the more ethyl group was formed at the higher temperature and a strong basic hydrazate was necessary to convert into ethyl group from lignin side chain.

From the results of experiments on model compounds, as the most reasonable substance that produces guaiacyl ethane by alkaline treatment, the following were considered: β -hydroxy- β -guaiacyl propionic acid and its polymerized substance in which (80) was contained as the residual group.