

プロトリグニンの液体アンモニア 中金属ナトリウムによる分解

山口 彰⁽¹⁾

Akira YAMAGUCHI: Degradation of Protolignin with
Metallic Sodium in Liquid Ammonia

要 旨: エゾマツプロトリグニンを液体アンモニア (以下液安と略称) 中金属ナトリウムによって分解し, 生成物を検討した。

分解生成物のエーテル抽出物およびアセトン抽出物中のエーテル可溶部をカラムクロマトグラフィーによって分別し, 単量体として dihydroeugenol, *p*-*n*-propylphenol, guaiacyl-1-propanol, guaiacyl-3-propanol, guaiacyl-1,3-propanediol, *p*-hydroxyphenyl-1,3-propanediol, guaiacylglycerol および vanillyl alcohol, 二量体として guaiacylglycerol- β -*p*-*n*-propylphenyl ether および 1,2-diguaiacyl-1,3-propanediol を単離同定した。二量体のうち, 前者はリグニン分解生成物として新たに見出された。これらの物質のプロトリグニンよりの生成機構について検討した。

アセトン抽出物中のエーテル不溶部は, リグニンがやや低分子化された成分と, リグニン以外の成分の混合物であった。リグニン部分は主としてフェニールプロパン単位 5~6 個の成分より成り, リグニン以外の成分には糖が含まれていた。このリグニン部分とプロトリグニンの構造との関係について検討した。

液安—金属ナトリウム系のリグニンに対する反応機構を明らかにするため, 数種のモデル物質を用いて反応を行った結果, 水酸基は安定であり, シンナミルアルコール型側鎖は効率よく還元されること, カルボニル基は通常の還元他, 複雑な副反応を生じること, およびアリールアルキルエーテルは還元開裂し主としてフェノールを生じるが, 反応率は必ずしも良好でないこと等が明らかとなった。

目 次

I 緒 言	2
II 液安—アルカリ金属による反応	6
1. 液安の性質	6
2. 液安—アルカリ金属による還元	7
3. 各官能基に対する反応	8
4. 液安—アルカリ金属系をリグニンに適用した場合の反応の可能性	9
III 湿式法 (従来法) によるリグニンの分解	9
1. 湿式法によるエゾマツ材の分解とペーパークロマトグラフィーによる分解物の検討	9
2. Milled Wood Lignin (MWL), Lignin Carbohydrate Complex (LCC) 分解物のペーパークロマトグラフィーおよびガスクロマトグラフィーによる検討	13
3. ま と め	17
IV 反応条件の検討	17
1. 緒 論	17
2. 結果と考察	18
3. 実 験	21
4. ま と め	22
V リグニンモデル化合物の反応	22

1. 緒 論	22
2. 結果と考察	23
3. 実 験	33
4. ま と め	34
VI 乾式法によって得られた単量体と二量体	34
1. 緒 論	34
2. 結 果	35
3. 分解生成物の生成機構に関する考察	48
4. 実 験	52
5. ま と め	56
VII 乾式法により得られたリグニン各区分の特性	57
1. 緒 論	57
2. 結 果	57
3. 考 察	65
4. 実 験	66
5. ま と め	67
VIII 総 括	68
文 献	72
Summary	75

I 緒 言

木材を化学成分の立場から見ると、その主要構成成分はセルロース、ヘミセルロースおよびリグニンから成っている。形成層で作られた新たな細胞は主としてセルロースおよびヘミセルロースによって細胞膜が作られるが、時間が経過するにつれて細胞膜あるいは細胞間隙に次第にリグニンが沈着し木質化 (lignification) が起る。木質化した細胞は生理活性が低下するが、物理的性質が向上し化学的にも安定となる。木質化が完了すると木材中のリグニン含量はほぼ一定となり、針葉樹では27~30%、広葉樹では20~24%、イネ科植物では15~24%程度の値となる。多くの天然および合成高分子物質は比較的単純な構成単位と規則的結合様式によって作られているが、リグニンは構成単位が一様でなく、結合の仕方も複雑で三次元網状構造を取っており、また単独では存在せず植物体中で常に多糖類と共存する形でしか見出されないため、研究対象としてきわめて扱いにくい物質といえる。

リグニンの化学構造に関する研究は、当初元素組成および官能基の性状¹⁾が究明され、フェノール性およびアルコール性水酸基、メトキシル基、エーテル状酸素等を含むことが知られ、アルカリ性ニトロベンゼン酸化²⁾により芳香核を持つことが明らかとなり、さらに水素化分解の結果³⁾からフェニールプロパン体はその構成単位と考えられるに至った。HIBBERT⁴⁾らによるエタノリシスおよび SHORYGINA⁵⁾らによる液安-ナトリウムを用いた還元分解等の研究により、側鎖の酸素の結合位置に関する知見が得られた。

Björkman⁶⁾により化学的変質がきわめて少ないと考えられる磨砕リグニン (MWL) の製法が見出されたこと、および FREUDENBERG⁷⁾らによるリグニン生合成の研究が、リグニンの化学的研究に画期的進歩をもたらしたといえよう。

リグニンが coniferyl alcohol(1) の重合物であろうとする仮説は古く KLASON⁸⁾により提出されていた

が, FREUDENBERG はシンナミルアルコール類をリグニン前駆物質と考え, これらがフェノール脱水素酵素の作用によって各種のラジカルを生じ, これがランダムに結合しあって安定化し高分子のリグニンを生成するとの考えの下に, coniferyl alcohol にマッシュルームから得られたフェノールオキシダーゼを加えて重合反応を行わせ, 無定形の脱水素重合物 (DHP) を得た。この物質は針葉樹材から得られる MWL と種々な化学的性質がきわめて類似していると認められた。重合反応を早期に中止させると, 単量体相互の結合について重要な知見を与える二〜六量体を得られた。

Coniferyl alcohol の場合, 脱水素により図 1 に示すラジカル共鳴体が生じる。主要な二量体として, R_b と R_a が結合した dehydrodiconiferyl alcohol (2), R_a と R_d が結合した guaiacylglycerol- β -coniferyl alcohol ether (3), R_a が 2 個結合した pinoresinol (4) および R_b が 2 個結合した dehydrobisconiferyl alcohol (5) 等が得られた。これらの構造を基にさらにラジカル重合が進んだ三〜六量体も得られた。FREUDENBERG は上記二量体構造に示された結合様式が単量体相互の主要な結合様式と考え, その後の分解実験や元素分析の結果等の知見を加えて図 2 に示す分子構造モデル⁹⁾を提出した。

リグニン研究の次の段階として上記仮説の証明が必要であり, そのためには木材のプロトリグニンを分解し上記の構造から生じると考えられる分解物を取得する必要がある。そのため温和な条件下での加水分解や水素化分解が試みられたが, 本研究はそのような研究の 1 つとして行われた。

Nimz はブナ材およびトウヒ材の 100°C におけるパーコレーション生成物より, syringylglycerol (6)¹⁰⁾, guaiacylglycerol (7)¹¹⁾, 1,2-diarylpropane 型化合物 (8), (9), (10)¹²⁾, guaiacylglycerol- β -guaiacylglycerol ether (11)¹³⁾, さらに三量体 (12), 四量体 (13) 等¹³⁾を単離確認した。1,2-diarylpropane 型化合物は DHP 中間体としては見だされていないが, これは R_c と R_d が結合する際に R_c の側鎖が脱離して生成すると説明される (図 3)。

榊原らはジオキサン水混液を用いた加水分解により, エゾマツ材から (7)¹⁴⁾, (8), (12)¹⁵⁾等を, ヤチダモ材から (6), (10)¹⁶⁾, syringaresinol (14)¹⁷⁾等を取

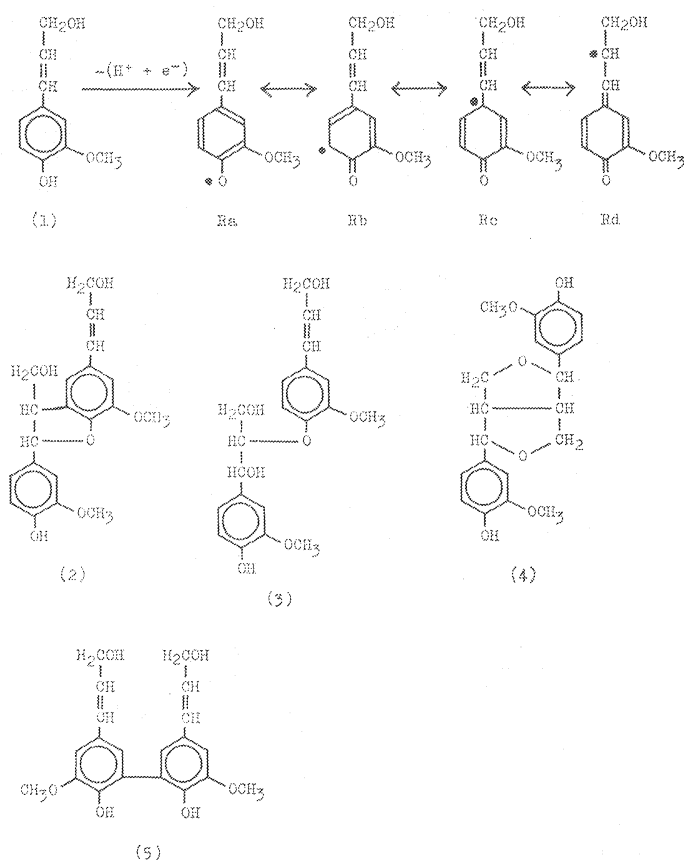
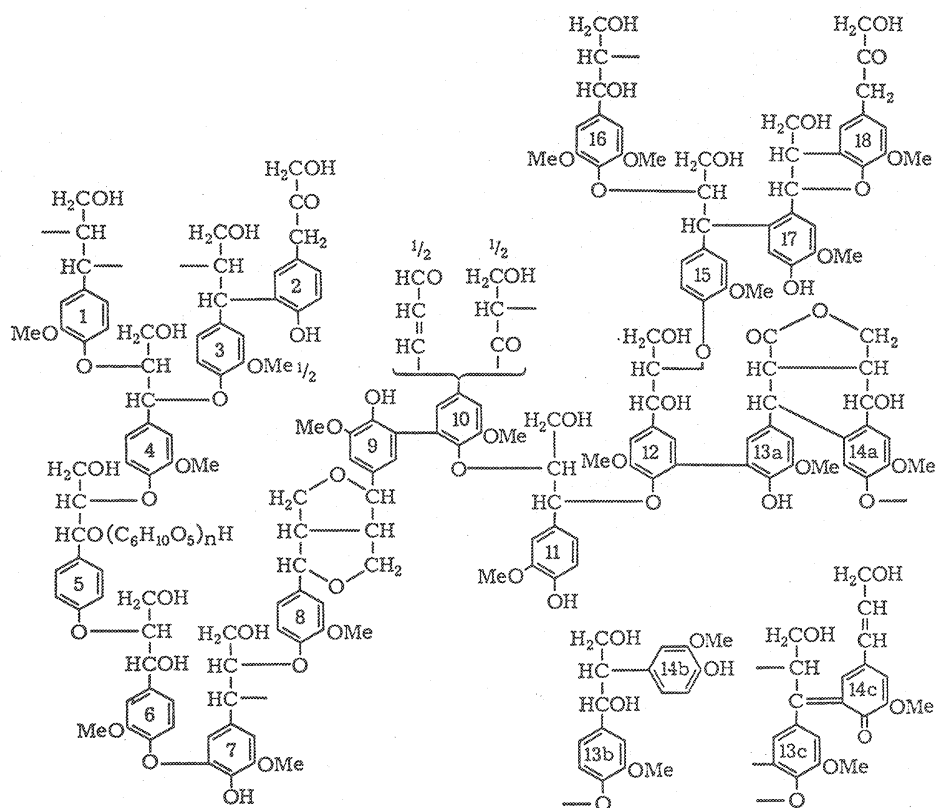
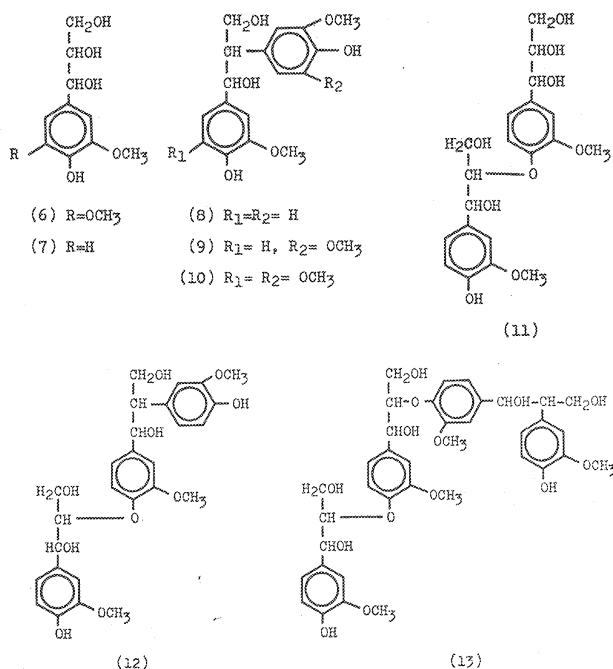


図 1. Coniferyl alcohol (1) の脱水素重合により生ずる主要な二量体



↑ 図 2. 針葉樹リグニンの分子構造モデル



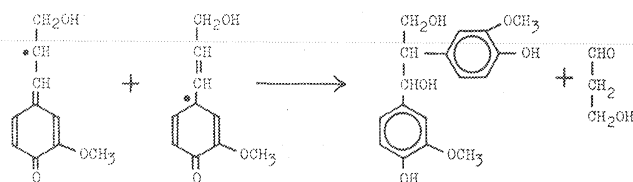
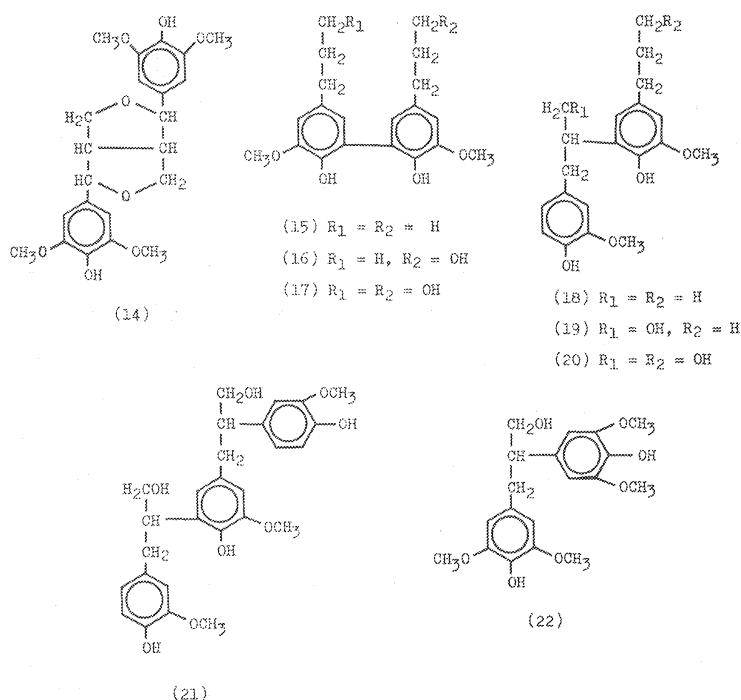


図3. (8) の生成機構

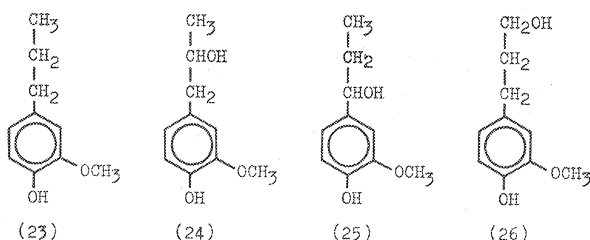


し、また、温和な条件による水素化分解により、エゾマツ材からジフェニール型化合物(15)、(16)、(17)¹⁸⁾、フェニールクマラン開環型化合物(18)、(19)、(20)¹⁹⁾、三量体(21)²⁰⁾等を、ヤチダモ材から(14)、(17)、(22)²¹⁾等を単離確認した。

これらの単離された各物質は木材中のプロトリグニンの部分構造を示すものであり、FREUDENBERG のリグニン化学構造の仮説を実際に証明するものとしてその意義はきわめて大きいと考えられる。

液安—アルカリ金属による分解法を最初にリグニンに適用したのは FREUDENBERG ら²²⁾であった。彼等はトウヒ材およびその銅アンモニアリグニンを常温で液安—金属カリウムによって分解し、リグニンに対して78.3%のメタノール可溶物を得た。

SHORYGINA ら^{5), 23)~28)}はアンモニアが常圧で液体の状態である -33°C 以下の条件で、液安—金属ナトリウムにより単離リグニンおよび木材を処理する一連の研究を行った。トウヒの銅アンモニアリグニン、塩酸リグニン等を反応に付し、リグニンに対し約28%の芳香族単量体を得た。この主成分は、dihydroeugenol(23) および guaiacyl-2-propanol(24) であった。この反応を数回くり返すことにより、リグニン



のおよそ90%がエーテルまたは水に可溶の低分子分解物として除かれた。しかしその後ペーパークロマトグラフィーによる分解物検討の結果、新たに guaiacyl-1-propanol (25) および guaiacyl-3-propanol (26) を (23), (24)の他に見出したが、他の

成分に比べ (24) の量がきわめてわずかであったと報告²⁹⁾した。

近年物質の分離法および分析法の進歩が著しく、そのため以前行われた研究も新たな観点から行ってみると、単なる追試に留らず新たな知見が得られる可能性が大きいと考えられる。この分解法によりフェニールプロパン単量体およびかなり多量の低分子分解物が得られ、またペーパークロマトグラフィーにより (23)~(26) 以外の未知成分の存在が知られること等の知見から、著者はこの反応による分解物からリグニンに関する新たな知見が得られると考え、本研究を行った。

研究を進めるに当たり、終始有益な助言と討論をしていただいた北海道大学農学部教授 榊原 彰博士、林業試験場林産化学部第二科長 宮崎 信博士、論文の校閲をしていただいた北海道大学農学部教授 水谷純也博士、助教授 笹谷宜志博士に深甚の謝意を表わします。本研究は林業試験場林産化学部で行われたもので、多大のご支援をいただいた古谷 剛林産化学部長に厚くお礼を申し上げます。

また、合成標品の提供をしていただいた、九州大学農学部 坂井克己博士、林業試験場林産化学部 石原達夫博士、同 田中治郎博士、元素分析をしていただいた同 桜井孝一技官、GPC の測定をしていた同 広居忠量技官にも厚くお礼を申し上げます。

II 液安—アルカリ金属による反応

1. 液安の性質

液安は常圧下で融点 -77.8°C 、沸点 -33.35°C の無色流動性の水によく似た性質を持つ液体である。純無水液安は純水と同様電気伝導度は低いが、電解質を溶解すると水溶液の場合と類似的に電離するため伝導度は良好となる。水と液安の電離を次式に示す。



従って液安溶液中ではアンモニウム塩は酸性物質であり、金属アミドは塩基性物質である。すなわち塩化アンモニウムは水溶液の塩酸に相当する酸であり、ナトリウムアミドは水溶液の水酸化ナトリウムに相当する塩基となる。

液安のきわめて注目すべき性質としてアルカリ金属およびアルカリ土類金属を溶解することが挙げられ、前者は溶媒の液安を留去すると変化することなく回収される³⁰⁾。しかし後者は $\text{Ca}(\text{NH}_2)_2$ 等として回収され、前者とは性質を異にする。アルカリ金属を液安に溶解すると稀薄な場合は青色を、濃厚な場合は青褐色の金属光沢を帯びた色を呈する。この呈色は鋭敏で、4万分の1モル程度の稀釈度で認められ³¹⁾、液安—アルカリ金属による反応の終点を知る指標となる。

液安は種々の無機化合物および有機化合物を溶解する。この溶解性は低級アルコールのそれに似てお

り、無機化合物に対してよりもむしろ有機化合物に対して大であり、とくに低分子量の有機化合物に対しすぐれた溶解能を示す。

2. 液安—アルカリ金属による還元

液安—アルカリ金属による還元はナトリウムアマルガムを用いて水中、アルコール中等で還元を行う場合と似ているが、水、アルコールに比べアンモニアは極性が小で塩基性が強く、従ってアルカリ金属の塩基性が小となるためその還元での選択性が大きく、これが本還元法の特長となっている。反応は通常均一系で、必要に応じてエーテル類を共溶媒として加える。反応温度は通常液安の沸点 (-33°C) またはそれ以下が用いられる。

反応に際し塩化アンモン等のアンモニウム塩、または低級アルコールがプロトン源として用いられるが、液安中のアンモニウムイオンは水溶液中におけるオキシニウムイオンに相当し、プロトンを放出する。



同様にアルコール類も強酸として作用する。これら酸の作用は 1) 還元中間体である陰イオンへのプロトン付加 (例えば $\text{RO}^- + \text{NH}_4^+ \rightarrow \text{ROH} + \text{NH}_3$)、2) 過剰の金属の分解 (例えば $2\text{Na} + 2\cdot\text{NH}_4\text{Cl} \rightarrow 2\text{NaCl} + 2\text{NH}_3 + \text{H}_2$)、3) 反応中に生じる塩基性の NH_2^- イオンの除去等である。酸の加え方には 2 とおりあり、反応後生成物の処理前に加える場合と、反応開始時または反応途中に加える場合がある。

第一の方法は古い方法で、反応終了後に通常塩化アンモンを加える。この場合は反応中特別のプロトン源がないため、還元によって生じた陰イオンはアンモニアからプロトンを引抜いて生成物と金属アミドを与え、生成物が強酸の場合はその金属塩を生じる。

従って $\text{R}^- + \text{NH}_3 + \text{Na}^+ \rightarrow \text{RH} + \text{NaNH}_2 \rightleftharpoons \text{R}^-\text{Na}^+ + \text{NH}_3$ 反応後に加える酸は、金属アミドや生成物の塩の分解に用いられることになる。

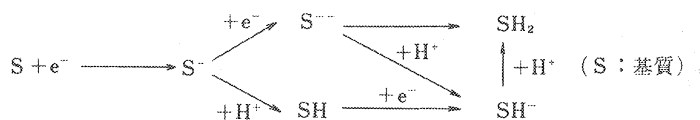
第二の方法は、水、アルコール等は後処理剤ではなく、そのプロトン化が反応の進行に重大な役割を果している。この方法は、BIRCH³⁹⁾⁻³⁷⁾によって広く研究され有用な還元法として用いられるようになった。アルカリ金属、液安、アルコール 3 者の組合せによる還元は一般に BIRCH 条件での還元と呼ばれ、第一の方法より強力で酸の種類を変えることによりその還元力を調節しうる場合もあり、反応中に生ずる NH_2^- による二次転移をさける利点もある。反応の目的により第一の方法、第二の方法が使われている。

反応機構に関しては、古くは金属が溶媒と反応して生ずる発生機の水素によって還元が起ると考えられ³⁸⁾、この説によれば還元作用は金属と溶媒の組み合わせによって生じ、金属のみでは還元が起らぬことになる。



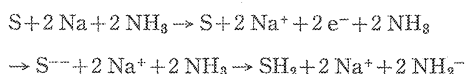
WILLSTÄTTER ら³⁹⁾は還元はアルカリ金属のみで起り、金属が不飽和結合へ付加し溶媒は単に金属と水素を置換するだけだと考えた。この考え方では酸が単なる反応完結剤ではなく、反応速度や生成物を左右する役割を果す点の説明に難点がある。

BIRCH⁴⁰⁾は液安、アルカリ金属、酸 3 成分系による還元では、まず金属より生ずる電子が基質に付加してラジカル陰イオン (1 電子付加) または 2 価陰イオン (2 電子付加) を生じ、ついで酸から出たプロトンが付加して生成物のジヒドロ化合物を与えたと考えた。



この還元反応では系中の各成分が競争的に反応するので、基質の構造やプロトン源の相違により各素反応の相対速度が変わると考えられる。

第一の反応条件では、プロトンはアンモニアから引抜かれるので次式のように考えられる。



3. 各官能基に対する反応

3.1 炭素間三重結合

モノアルキルアセチレン類は相当するオレフィンに還元される⁴¹⁾。ジアルキルアセチレン類からはトランスエチレン類^{41) 42)}が得られる。

3.2 炭素間二重結合

孤立二重結合は通常還元されない⁴³⁾。しかし 1-オレフィン類はアルコールの存在でパラフィン類へ還元できる⁴⁴⁾。共役ジエン類はアルコールが存在しなくとも、共役が失われる孤立二重結合まで還元される。ブタジエン類では水素が 1,4-付加を行う⁴⁵⁾。フェニール置換エチレン類も共役オレフィン類としてフェニール置換エタン類へ還元される⁴⁶⁾。この場合、重合、二量化等の若干の副反応が起る。 α, β -不飽和カルボニル化合物の二重結合も容易に還元され、飽和カルボニル化合物を与える。

芳香族環の還元は、一般に大きな共役系を有する多核芳香族炭化水素は液安—アルカリ金属によって容易に還元されてジヒドロ化合物を与え³²⁾、これがなお、他のベンゼン環と共役系を作るときはテトラヒドロ化合物となる。しかしベンゼンおよびアルキルベンゼン類では、酸としてアンモニウム塩を用いても還元されない。これらは Birch 条件では効率よくジヒドロ化合物まで還元される⁴⁷⁾。

3.3 水酸基

アルコール、フェノール類は金属塩を生成し、還元はほとんど起らない。しかし Birch 条件では還元的分裂が起り^{32) 33)}、水酸基が脱離しアルコール類から炭化水素が得られる。これは低級アルコールの方が強酸であって高級アルコールの塩生成を妨げるためと考えられる。

3.4 エーテル結合

アルキレンオキシド類は容易にアルコール類に還元される⁴⁰⁾。ジアルキルエーテル類は安定で、このため反応物の溶解度を増す目的で共溶媒として利用される。

ジフェニールエーテル類は還元開裂が起りフェノール類を生成する^{48) 49)}。ベンジルエーテル類もベンジルアルコール類へ還元される。アリールアルキルエーテルも同様の還元開裂を行いフェノールとアルキル化合物を生ずる。FREUDENBERG ら²²⁾は液安—カリウム系の反応によりメトキシル基は脱メチルを起し、収率よくフェノールを与えると報告している。

3.5 カルボニル基

カルボニル基は液安—アルカリ金属によって水酸基に還元されるのが主反応であるが、アンモニアとの反応、重合、縮合等の副反応が同時に若干起り、また他のすぐれたカルボニル基還元剤があるため、一般

にこの反応がカルボニル基の還元のために用いられることはない。

3.6 カルボキシル基はこの反応系では塩を生成し、まったく変化を受けない。

3.7 エステル基

エステル基は反応性に富み⁵⁰⁾、アルコール類への還元のほか種々の副反応、たとえばアルデヒド、二量化によるジケトン、縮合によるアシロイン等の生成、アルキル化剤の存在下ではアルキル化等を伴う。Birch 条件ではエステルはアルコールに還元される⁵¹⁾。酸アミドの生成は、加水分解の場合の酸の生成に相当する。

3.8 酸アミド

カルボン酸アミドは一般にこの反応系には安定であるが、アセトアミド、尿素等の酸性の強いものは水素を発生して塩を作る。

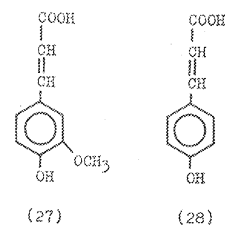
3.9 アミノ化合物

飽和アミン類は特殊な場合を除きこの反応系には安定である。Birch 条件ではアニリン類は環が還元される。

4. 液安—アルカリ金属系をリグニンに適用した場合の反応の可能性

Birch 条件では芳香核に対する水素付加が起るため分解生成物の解析に不適当と思われ、従ってこの反応をリグニンに適用する場合は第一の方法、すなわち反応終了後に酸を加える方法が選ばれる。

リグニン中に存在する各官能基のうち、アリールアルキルエーテルは還元開裂を受けて低分子化するであろう。また、脱メチルの可能性もあり、これらの反応によって分解物ではフェノール性水酸基の増加が考えられる。DHP 中間体として *guaiacylglycerol- β -coniferyl alcohol ether*(3)⁵²⁾ が見出されているので、このような部分構造ではエーテル結合の開裂の他、芳香核に共役した二重結合への水素付加が起るであろう。リグニン中には *ferulic acid* (27) および *p-coumaric acid* (28) がエステル結合した部分構造が少量存在する⁵³⁾⁵⁴⁾とされているので、このような結合からは還元開裂によりアルコールと酸アミドが生ずると考えられる。



リグニン中に存在するフェノール性およびアルコール性水酸基は、アルカリ金属と塩を生成しそのまま保存されるものと思われる。 -33°C 以下の低温で反応を行うこと、およびリグニン中にはカルボニル基およびエステル基の存在量は少ないとされているため、二次的縮合は少ないものと思われる。液安は木材を膨潤させる作用を持つので、この理由からも良好な反応性が期待される。

III 湿式法 (従来法) によるリグニンの分解

1. 湿式法によるエゾマツ材の分解とペーパークロマトグラフィーによる分解物の検討

1.1 緒 論

本研究はプロトリグニンの化学構造の究明を目的としたため、実験試料は原則として単離リグニンは使用せず木粉を用いた。個々の実験の目的に応じ、化学的変質がきわめて少ないと考えられる MWL および LCC も用いた。木材試料としては、代表的な針葉樹の一種であるエゾマツ (*Picea jezoensis*) 材を使用した。研究の第一段階として、分解物中のモノマー類および可能であればオリゴマー類の存在を確かめる

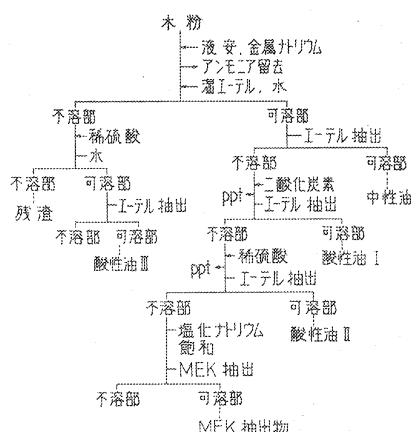


図 4. 湿式法による木材の分解と生成物の処理プロセス

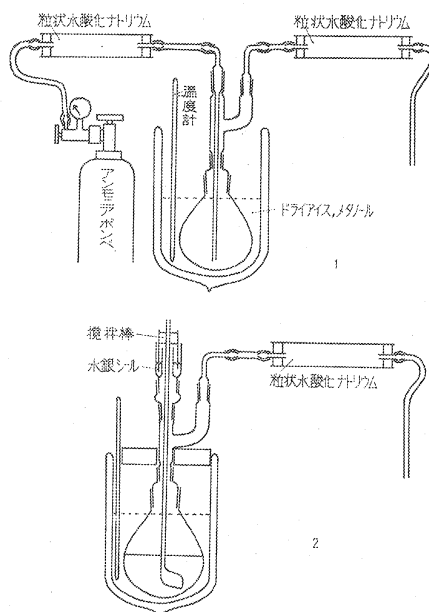


図 5. 液安調製装置および反応装置
1: 液安調製時, 2: 反応時

目的で, SHORYGINA らの方法⁵⁶⁾に従って木材を分解し, 主としてペーパークロマトグラフィーによって生成物を検討することとした。この分解法は, 木材を液安—金属ナトリウムで処理した後, 液安を留去し, 湿エーテルを加えて生成物中の中性油を抽出し, 次で稀硫酸を加えて酸性とし酸性油を抽出する。分解物の処理過程において水溶液の状態を経るため, この方法を湿式法と呼ぶこととした。硫酸酸性として酸性油を抽出する際, 強酸性下での生成物の二次的変質を防ぐため, およびもしも有機酸類が存在した場合, それらとフェノール類を分別する目的から, 本研究では図 4 に示すように二酸化炭素飽和の段階を設けて酸性油 I を抽出し, 次で硫酸酸性として酸性油 II を抽出するよう工程を改良した。分解反応は, 反応容器を大型ジュワー瓶中でドライアイス・メタノール混液により冷却しつつ乾燥アンモニアガスを通じ, 必要

表 1. 湿式法による木材分解反応の一例

木 粉 重 量	48.2 g
金属ナトリウム重量	50.0 "
反 応 時 間	60 hr
中 性 油	0.5 g
酸 性 油 I	1.0 "
酸 性 油 II	1.5 "
酸 性 油 III	0.1 "
MEK 抽出物	4.5 "
全 抽 出 物	7.6 "
沈 殿 物	6.9 "
残 渣	23.9 "
原木粉の KLASON リグニン量	29.8 %
残渣の KLASON リグニン量	10.0 "

量の液安を調製した後金属ナトリウムを投入して行った。反応装置を図 5 に示す。

1.2 結果と考察

湿式法による木材分解反応例を表 1⁵⁶⁾に示す。反応後の残渣は原木粉と外観は類似するが, 重量は約 1/2 に減少し, その KLASON リグニン量は 10% であった。従って原木粉のリグニンはおよそ 83% が除かれたことになる。全抽出物は原木粉に対し 16% であった。

各抽出物をペーパークロマトグラフィー (PPC) により検討した結果, 中性油にはフェノール成分はほとんど含まれず, 酸性油 I は主としてフェノール性成分から成っていた。酸性油 II もかなりフェノール性物質を含む

が、図6から知られるように酸性油Iと比べ高 R_f 値部にクロマトグラムが少なく、またジアゾ化スルファニル酸による呈色も、酸性油Iのオレンジに対し、特に低 R_f 値部が褐色を帯びていた。酸性油IIIは残渣部の酸洗液の抽出物であるが、酸性油IとIIを重ねたようなクロマトグラムを与えた。メチルエチルケトン抽出物には、フェノール成分はほとんど含まれないものと認められた。反応物の処理過程において、二酸化炭素飽和および硫酸酸性とした際それぞれ褐色の沈殿物を生じたが、これはかなり高分子の物質と考えられ、精査しなかった。

リグニン分解生成物として注目される酸性油Iは、カウンターカレント装置により主要構成成分の分別を行った。分別状況は適当な分配回数ごとに PPC によって検索した。分別された各フラクションのクロマトグラムには多数の物質が見出されたが、合成したグアヤシルプロパンアルコール類8種と比較して同一挙動を取る成分を検討した。

上層液の No. 6~20 の濃縮物には、2種の異なる展開液を用いて guaiacylglycerol(7) と、No. 21~50 には guaiacyl-1,3-propanediol(30) と、No. 66~100 には guaiacyl-1,2-propanediol(29) とそれぞれ一致するスポットが認められた。(7) および (30) のスポットの下に隣接して黄色の小さなスポットが認められたが、これらは同一側鎖を有する *p*-hydroxyphenyl 核の物質、*p*-hydroxyphenylglycerol(32) および *p*-hydroxyphenyl-1,3-propanediol(33) と推定された。guaiacyl-2,3-propanediol(31) と一致するスポットは、いずれのフラクションにも見出されなかった。

分配回数 897 において、分配管190~240の内容物をまとめて濃縮した。このフラクションは主として guaiacyl-3-propanol(26) および guaiacyl-1-propanol(25) より成ると認められた。リグロイン-DMF 混液 (50:1) により75時間展開したペーパークロマトグラムを図7に示す。これより主成分は (25) および (26) と認められるが、両者の中間にごく小さいスポットが認められ、これは guaiacyl-2-propanol(24) と一致した。こ

のフラクションはセルロースカラムによって分別し、(25) と (26) を分離したが、(25) を含むフラクションには夾雑物が多く、またこの成分の量がわずかであったため単離確認は不成功に終わった。(26) を含むフラクションは、*p*-nitrobenzoate に導き、標品と混融し融点降下が認められなかった。

分配回数1,390で分配管5~30の内容物をまとめて濃縮した。これは主として dihydro-eugenol(23) から成ると認められ、さらにカウンターカレントを用い2成分に分別した。第一のフラクションはさらに精製後、IR および NMR スペクトルを測定し (23) と確認

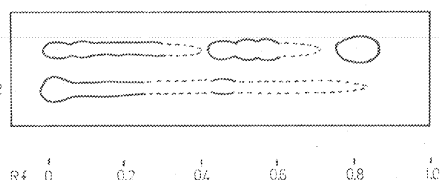


図6. ペーパークロマトグラム (G-I)
 1: 酸性油I, 2: 酸性油II

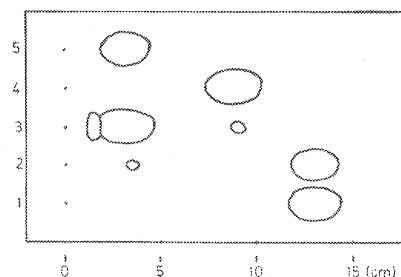
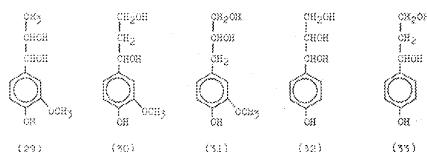
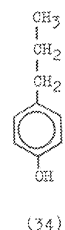


図7. Guaiacylpropanols の PPC (G-III)
 1: 合成 (25), 2: 分解物より分離した (25) フラクション, 3: 分解物より分離した (26) フラクション, 4: 合成 (24), 5: 合成 (26)



した。第二のフラクションは量が少なく、PPCの挙動により *p*-propylphenol(34)と推定された。

PPCによって見出れた単量体の中では(23)が量的に最も多く、次に(26)が多かった。その他の成分はいずれも少量と認められた。これらの単量体の他、ペーパークロマトグラム上に成分未知の多くのスポットが見出され、その多くはキノンモノクロロイミドで陽性、ジアゾ化スルファニル酸でオレンジの呈色反応を示し、他にピンクに呈色する成分数点が見出された。これらの事実からこの分解反応は興味深いものと考えられたが、生成物の量的関係、未知成分の解明、モデル化合物を用いた反応機構の検討等が必要と考えられた。

1.3 実験

1.3.1 木粉試料の調製

エゾマツ材をウィリーミルで粉砕し、150メッシュ以下の微粉部分を試料とした。ベンゼン-エタノール混液(1:1)およびアセトンでそれぞれ48時間抽出、風乾後、エーテルにけん濁し磁石を用いてできるだけ鉄を取除いた。これは液安-金属ナトリウム反応系では、鉄その他の金属がナトリウムアミドを生成する副反応の触媒として作用する⁶⁰⁾ためである。再び風乾した木粉は、五酸化磷上で減圧乾燥した。

1.3.2 液安-金属ナトリウムによる木材の分解

乾燥した木粉 50 g を図 5-1 に示すコルベンに入れ、外部をメタノール・ドライアイス混液で冷却しつつアンモニアガスを通じた。液安約 1 l が生成後金属ナトリウム 50 g を加え、図 5-2 に示す装置とし、 -33°C 以下に保ち、時々攪拌しながら48時間以上放置した。ナトリウムの青色が消失後、容器を寒剤から引上げアンモニアを留去した。次に湿エーテルを加え、氷冷下に水 500 ml を徐々に加えてよくかきまぜ、ガラスフィルターで濾過し、残渣は稀硫酸と水で洗い乾燥した。最初の濾液はエーテル抽出して中性油を分け、次いで氷冷下に二酸化炭素を通じて飽和させ、エーテル抽出して酸性油 I を得た。母液は硫酸酸性としてエーテル抽出し酸性油 II を得、この母液は塩化ナトリウムで飽和しメチルエチルケトンで抽出した。残渣の稀硫酸洗液はエーテル抽出し酸性油 III とした。各抽出液は無水硫酸ナトリウムで乾燥し、 40°C の湯浴上、窒素気流下で減圧濃縮した。同様の分解反応を10回行い、それぞれの抽出物は合した。

1.3.3 カウンターカレント操作

三田村製カウンターカレント装置、分配管240本、容量上層液、下層液それぞれ 15 ml を使用、上層液はジメチルフォルムアミド (DMF)-水混液 (1:5)、下層液は塩化メチレンを用いた。酸性油 I 8 g を 45 ml の塩化メチレンに溶解し、最初の3本の分配管に入れた。

1.3.4 Dihydroeugenol(23)の同定

カウンターカレントによって分離された(23)を含むフラクションは、シリカゲルカラム、酢酸エチル-*n*-ヘキサン混液(1:3)展開によって精製した。収量 650 mg。IR スペクトルは日本分光製 IRE 分光光度計により液膜法で、NMR スペクトルは日本電子製 JNM-MH-60 を用い、テトラメチルシランを内部標準とし、重クロロホルム10%溶液として測定した。 δ : 6.93-6.60 (3H, multiplet, Ar), 5.23 (1H, OH), 3.83 (3H, singlet, OCH_3), 2.52 (2H, triplet, $\alpha\text{-CH}_2$), 1.52 (2H, multiplet, $\beta\text{-CH}_2$), 0.93 (3H, triplet, $\gamma\text{-CH}_3$)。 *p*-nitrobenzoate はエタノールより再結し黄色稜柱状晶, m. p. $71\sim 72^{\circ}\text{C}$ 。 $\text{C}_{17}\text{H}_{17}\text{O}_3\text{N}$: 計算値 C 64.75; H 5.43; N 4.44。 実測値 C 65.11; H 5.61; N 4.34。

1.3.5 Guaiacyl-3-propanol(26)の同定

カウンターカレントによって分離した(26)を含むフラクションは、セルロースカラム(15×450mm)、

DMF—キシレン混液 (2:9) によって展開, (26) を含むフラクションを減圧濃縮した。収量 160 mg。p-nitrobenzoate は酢酸エチル—エタノールより再結, 黄色稜柱状晶, m. p. 116~119°C。C₂₄H₂₀O₉N: 計算値 C 60.00; H 4.20; N 5.83。実測値 C 60.21; H 4.39; N 5.68。

1.3.6 グアヤシルプロパンアルコール類の合成

物質 (23) は isoeugenol を酸化銅クロム触媒, 水素初圧 90 kg/cm², 温度 150°C によって接触水素化した。bp 102°C (3 mmHg)。

(24) は HIBBERT の方法⁵⁷⁾により合成した guaiacylaceton を水素化リチウムアルミニウムで還元した。

(25) は石原達夫博士より提供を受けた。

(26) は榊原 彰博士より提供を受けた。

(29) および (30) は石原らの方法⁵⁸⁾によって合成した。

(31) は FREUDENBERG らの方法⁵⁹⁾で合成した。

(7) は ADLER らの方法⁶⁰⁾で合成した。

1.3.7 ペーパークロマトグラフィー

ペーパークロマトグラフィー (PPC) は東洋濾紙 No. 50 および No. 51 を用い, 下降法によった。展開溶媒はキシレン—DMF 混液 (9:2, G-I), キシレン—メチルエチルケトン—フォルムアミド混液 (100:100:4, G-II) およびリグロイン—DMF 混液 (50:1, G-III) を目的に応じて用いた。G-I および G-III にはアセトン—DMF 混液 (4:1) を, G-II には酢酸エチル—フォルムアミド混液をそれぞれ前処理液として使用し, 試料を添付する前に10分間浸漬した。呈色試薬は, ジアゾ化スルファニル酸およびキノノモノクロロイミドを用いた。

2. Milled Wood Lignin (MWL), Lignin Carbohydrate Complex (LCC) 分解物のペーパークロマトグラフィーおよびガスクロマトグラフィーによる検討

2.1 緒 論

前述の実験によって, 液安—金属ナトリウムによるプロトリグニン分解物についての若干の定性的知見を得たが, モノマー相互間の量的関係についての知見を得ることが必要と考えられた。この実験には MWL および LCC を使用したが, MWL として抽出されるリグニンは全リグニンのおよそ 1/2 までであ



図 8. MWL, LCC の分解および処理プロセス

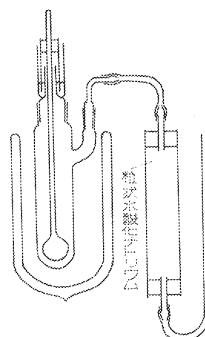


図 9. 小型反応装置

ること、および MWL と LCC を構成するリグニンには質的差異があるとの報告⁶¹⁾⁶²⁾があることから、この分解法によって得られる低分子分解物は、MWL と LCC で差異を生ずるかの点も合わせて検討した。以上の目的から、同一のエゾマツ木粉から MWL および LCC を調製し、それぞれをこの分解反応に付し、生成物を PPC および GLC によって検討した。

この実験は湿式法で行い、図8に示すプロセスによった。反応容器は図9に示す小型のものを使用した。

2.2 結果と考察

MWL および LCC の収率と分析値は表2に示す。分解反応の結果⁶³⁾は表3に示す。これより、全抽出物の KLASON リグニンに対する収率は、MWL では12.9%、LCC では6.6%で、リグニン当りの低分子分解物量は、LCC は MWL のおよそ 1/2 であった。抽出物は必ずしも全てリグニンに由来するとは限らな

表2. MWL, LCC の収率と分析値

	MWL	LCC
収 率 (対木材)	7.4 %	7.3 %
C	60.78	49.43
H	6.46	6.83
OCH ₃	15.14	7.15
KLASON リグニン量	88.7	42.2

表3. MWL, LCC の分解結果

	MWL	LCC
試 料 量	1.74 g	4.32 g
金属ナトリウム	1.22 g	4.54 g
反 応 時 間	80 hr	75 hr
エーテル抽出物 (対 KLASON リグニン収率)	77 mg (5.0 %)	55 mg (3.0 %)
MEK 抽出物 (対 KLASON リグニン収率)	121 mg (7.9 %)	65 mg (3.6 %)
全 抽 出 物 (対 KLASON リグニン収率)	198 mg (12.9 %)	120 mg (6.6 %)

いが、MWL と LCC を構成するリグニンには質的差異があると考えられる。すなわち MWL を構成するリグニンは、LCC のそれと比べこの反応によって開裂されるエーテル結合が多いと考えられる。リグニンの縮合型芳香核の存在比は、MWL, LCC, 抽出残渣木粉の順で多くなるとの諸星らの報告⁶³⁾とを考え合せ、興味深い。

各抽出物のペーパークロマトグラムを図10に示す。MWL, LCC で定性的差異は認められない。MEK 抽出物は低 R_f 部にエーテル抽出物と同じスポットが少数存在するのみで、特に原点に留まる物質が多かった。合成標品と比較して、スポット1は(23)、スポット6は(26)、スポット7は(1)と一致した。エーテル抽出物を G-III を用いて110時間下降法で展開した結果、MWL, LCC とともに(26)と一致するス

ポットが認められたが、(25)と一致するスポットは MWL 分解物の方にわずかに認められた。

MWL, LCC の MEK 抽出物をそれぞれ G-I によって15時間展開し、スポット10に相当する部分を切取ってエタノール抽出した。この抽出物は PPC で(7)と一致した。濾紙電気泳動クロマトグラフィーにより、これらの抽出物および合成標

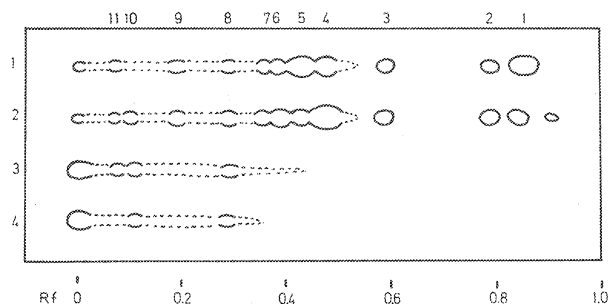


図10. 各抽出物の PPC (G-I)

1: MWL, エーテル抽出物, 2: LCC, エーテル抽出物
3: MWL, MEK 抽出物, 4: LCC, MEK 抽出物

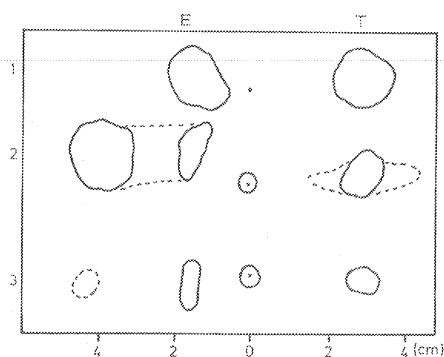


図 11. 濾紙電気泳動クロマトグラム
E: Erythro 型, T: Threo 型, 1: (7)
合成物, 2: 同, MWL 分解物より分離,
3: 同, LCC 分解物より分離

品ともに立体異性体である *erythro* 型および *threo* 型両者を含むことが明らかとなった。図11に電気泳動クロマトグラムを示す。これからは *erythro* 型と *threo* 型の存在比は解らないが、抽出物は分離操作にもかかわらず (7) 以外の成分も含んでいた。エーテル抽出物のガスクロマトグラムを図12に示す。

MWL と LCC の間に大きな定性的差異は認められないが、MWL は LCC より保持時間の短い範囲のピークが大きく、LCC は保持時間の長い方のピークが大きい。

水素炎イオン化検出器に対する相対感度は物質ごとに異なるため、正確な定量比較はできないが、おおまかな量的比較のため、便宜上主要なピークに短保持時間の方から順に番号を付し、最大のピーク 4 の面積を 100 とすれば、各ピークの面積比は表 4 に示すとおりとなる。

この GLC 系で検出される成分のほとんど全ては単量体と思われるが、MWL と LCC では同じ単量体でも生成量に若干の差異を生ずることが解る。

主要なピークのうち、4 は (23)、5 は (25)、6 は vanillyl alcohol (35)、10 は (26)、12 は (7) とそれぞれ保持時間が一致した。(1) はこの GLC 系では検出できないため図12のピーク中には含まれない。

MEK 抽出物は GLC によって検出できるピークはきわめて少なく、そのほとんどが未同定であった。PPC の結果も考慮すると、単量体程度の低分子フェノール性物

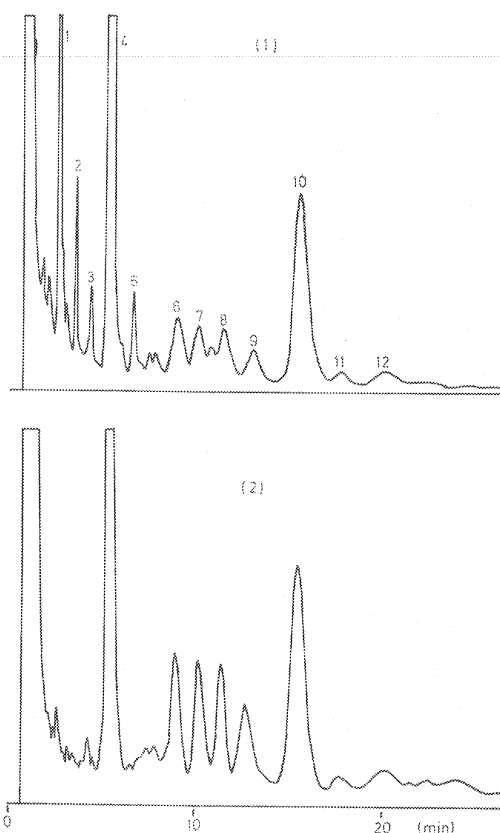
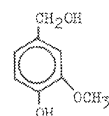


図 12. エーテル抽出物のガスクロマトグラム
(1): MWL 分解物, (2): LCC 分解物



(35)

表 4. MWL, LCC 別の各ピークの面積比

ピーク番号	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
MWL	20	12	5	100	7	9	7	6	6	33	2	4
LCC	2	—	3	100	—	17	16	15	12	42	2	3

質はエーテル抽出物中に存在し、MEK 抽出物にはそれより分子量の大きい物質が主として存在すると考えられた。

主要なピーク中、(23) と (26) は他のピークより特に大きく、MWL, LCC とともにこの2個のピーク面積は全体のおよそ2/3を占めた。(23) と (26) の比は、MWL では、およそ3:1, LCC では、およそ5:2であった。これら2物質の生成量が多かった点は前章の結果と一致する。これらの物質は、リグニン分子中の末端位にエーテル結合した(1)から、還元開裂と側鎖の還元によって生成したと考えられる。

PPC では(25)はMWL分解物中に少量存在したが、GLCもそれと同様の結果を与えた。すなわちLCC分解物には(25)に相当するピークは見出されない。分解物中に(30)の存在が考えられるが、このGLC系では(26)と(30)の保持時間が近接している⁶⁴⁾ため、(30)が少量存在していたとしても(26)の大きなピークと重なり、単独のピークとして確認できなかったと考えられる。(35)は従来PPCでは同定されていなかったが、GLCによって同定された。 C_6-C_1 の単位がリグニン中に普通に存在するとは考え難いため、この物質の起源構造は不明である。

2.3 実験

2.3.1 MWL および LCC の調製

MWL および LCC は Björkman の方法^{61,65)}によって調製した。五酸化リン上で減圧乾燥したエゾマツ木粉30g、直径12.5mmの鋼球12kg、トルエン1lを入れ、容器内の空気を窒素で置換した3.5l容のポットを2個装着した大型振動ボールミルを用い、ポットを流水で冷却しつつ50時間磨砕した。磨砕試料は常法により溶媒抽出と精製を行った。収量、MWL 5.1g, LCC 4.7g。

2.3.2 液安—金属ナトリウムによる分解反応

MWL 1.74gを乾燥し、図9に示す長さ200mm、内径45mmの反応容器に入れ、ドライアイス—メタノール混液で冷却しつつアンモニアガスを通じ、液安約100mlを調製し、金属ナトリウム0.41gを加え時々攪拌しながら反応させた。ナトリウムの青色が消失したらさらに合計0.81gのナトリウムを10回に分け、青色が消失したら直ちに加えるよう、少量ずつ加えた。反応後アンモニアを留去し、湿エーテル50mlを加え、次いで水100mlを氷冷下に徐々に加えて反応生成物を分解し、これにドライアイスを加えて冷却下二酸化炭素飽和を行った。これをエーテル抽出後、塩化ナトリウムで飽和しMEK抽出を行った。各抽出物は無水硫酸ナトリウムで乾燥後、窒素気流下に40°C以下の湯浴上で減圧濃縮した。LCC 4.32gもMWLと同様に処理したが、ナトリウム4.54gはほぼ3等分して加えた。

2.3.3 ガスクロマトグラフィー (GLC)

日立製 KGL-2B を使用した。カラム:1,4-ブタンジオールサクシネート20%—クロモソルブ W (AW), 80~100メッシュ, ステンレスカラム, 4mm×2m。温度:試料注入部 230°C, カラム 185°C。検出器:水素炎イオン化検出器。キャリアーガス: N_2 1kg/cm²。試料はトリメチルシリルエーテル(TMS)として分析した。

2.3.4 濾紙電気泳動クロマトグラフィー

東洋科学製 C-1 を用い、展開液、硝酸ナトリウム溶液 0.005 mol/l, pH=9.2, 濾紙, 東洋濾紙 No. 50, 長さ30cmを使用, 電圧800V, 展開時間3時間で行った。呈色試薬はジアゾ化スルファニル酸を用いた。

3. ま と め

エゾマツ木粉を湿式法による液安—金属ナトリウム分解に付し生成物を検討した。この反応により、木材中のリグニンの83%が溶出した。生成物のアルカリ性溶液から中性油、その二酸化炭素飽和液から酸性油Ⅰ、母液を硫酸酸性とした液から酸性油Ⅱをそれぞれエーテルで抽出し、さらに母液を塩化ナトリウム飽和して MEK 抽出物を得た。全抽出物の量は原木粉に対し16%であった。

主として低分子フェノール性物質から成る酸性油Ⅰを、カウンターカレント、カラムクロマトグラフィーによって分別し、ペーパークロマトグラフィーによって次の物質を同定した。Dihydroeugenol (23), guaiacyl-1-propanol(25), guaiacyl-2-propanol(24), guaiacyl-3-propanol(26), guaiacyl-1,2-propanediol(29), guaiacyl-1,3-propanediol(30), guaiacylglycerol(7)。(23) および (26) は生成量が多く、それぞれ誘導体として確認した。以上のほかに、PPC で成分未知の多くの物質の存在が明らかとなり、この反応はリグニン分解法として興味ある方法と考えられた。

低分子分解物相互間の量的関係について検討し、ならびに MWL, LCC のリグニンの性質についての知見を得る目的で、同じ木材から MWL および LCC を調製し液安—ナトリウムによる分解反応を行った。

反応生成物よりエーテルおよび MEK で抽出される物質の量は、MWL ではリグニンに対し12.9%, LCC では6.6%であった。PPC および GLC の結果から、エーテル抽出物は主として単量体、MEK 抽出物はそれより分子量の大きい物質より成ると考えられた。

PPC および GLC によって前出の (23), (25), (26), (7) の他, coniferyl alcohol (1) および vanillyl alcohol(35) が検出された。GLC によって検出された成分中では (23) が極めて多く、次いで (26) が多く、これら2物質でピーク面積の2/3を占めた。MEK 抽出物から PPC によって分離された (7) は、濾紙電気泳動によって, *erythro* 型および *threo* 型両異性体の混合物と推定された。

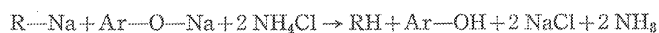
IV 反応条件の検討

1. 緒 論

液安—金属ナトリウムによる反応を行う場合、基質 (木材) とナトリウムの相対量に関する文献記載の条件が適当なものかどうか、また、基質に対するナトリウムの相対量を変えた場合、反応時間や生成物収量にどのような影響があるか等の点を検討するため湿式法による実験を行った。

従来の湿式法では、液安中の分解反応終了後生成物を一度水に転溶し、次に有機溶媒で抽出する。このプロセスによると、後半の処理過程で反応生成物は初めに強アルカリ性、次に弱アルカリないし中性、最後に強酸性水溶液の状態を経過するため、それらの影響による二次的変質、例えば酸化、加水分解、重合、縮合等を起こす可能性が考えられる。また、強アルカリ性水溶液の部分には、アルカリ液に可溶で有機溶媒には溶けない物質がかなり含まれていると考えられる。このような問題点を解決するため、II で述べたアンモノ酸である塩化アンモニウムを液安中の反応終了時に加え、遊離した分解生成物をアンモニア留去後直接有機溶媒で抽出する方法を試みた。

アリールアルキルエーテル開裂の場合には、



と表わすことができる。アンモニアを留去した後は原則的には中性であり、石油エーテル等を用いて生成物と空気との接触も断てるため、二次的変質の防止に適していると考えられる。塩化アンモニウムは液安に対し適当な溶解度⁶⁶⁾を示すため、この目的にしばしば用いられる⁶⁷⁾。

2. 結果と考察

2.1 ナトリウム—木粉相対量の変化と生成物収量

この実験はほぼ図 4 に示す湿式法のプロセスで行い、反応容器は図 9 に示す小型容器を用いた。1 回の反応に乾燥木粉 4 g を用い、金属ナトリウムは木粉重量に対し 10% から 200% まで 6 段階に分けて反応を行った。結果は表 5⁶⁸⁾ に示す。

表 5. 木粉—ナトリウム相対量の変化と反応生成物収量

実 験 番 号	1	2	3	4	5	6
木 粉	4.0 g	4.0 g	4.0 g	4.0 g	4.0 g	4.0 g
金属ナトリウム	0.4 (10 %)	1.0 (25 %)	2.0 (50 %)	4.0 (100 %)	6.0 (150 %)	8.0 (200 %)
反 応 時 間	18 hr	22 hr	19 hr	30 hr	60 hr	190 hr
中 性 油	0.005	0.024	0.023	0.018	0.018	0.014
酸 性 油 I	0.024	0.095	0.109	0.095	0.088	0.163
酸 性 油 II	0.017	0.084	0.038	0.056	0.043	0.093
MEK 抽 出 物	0.120	0.231	0.390	0.257	—	0.223
全 抽 出 物	0.166	0.434	0.560	0.426	—	0.493
木 粉 残 渣	2.670	2.727	2.369	1.783	2.217	2.381

反応時間は 50% までは同様であったが、100% 以上ではナトリウムの量が増すにつれて著しく長時間となった。抽出物の収量はナトリウム 10% の場合は他に比べて明らかに少ないが、25% 以上では明瞭な傾向がなく、200% の場合の酸性油 I の収量が多いほかは、金属量と抽出物収量および残木粉の量の間に比例関係は認められない。酸性油 I の収量を上げるため長時間を費すことは有利でないと考えられた。

液安—アルカリ金属の反応系においては、金属は還元反応に消費されるほか、金属アミドを生成し水素を発生する副反応にも消費される⁶⁹⁾。例えば $\text{NH}_3 + \text{Na} \rightarrow \text{NaNH}_2 + 1/2 \text{H}_2$

この反応による木材の分解では、リグニンその他の木材成分に消費されるナトリウムと上記金属アミド生成に消費されるナトリウムがあり、それらの金属消費は競争反応として進むものと考えられる。木材中にナトリウムと反応し易い構造部分があり、その部分は比較的速やかにナトリウムと結合し、その後の反応は極めて徐々に進み、一方過剰のナトリウムは副反応のナトリウムアミド生成に消費されて行くと考えられる。従って多量のナトリウムを用いても生成物収量には大きな差異は生じないが、反応時間は著しく長くなるものと解される。

以上の結果から、生成物収量と反応所要時間を考慮すれば、木粉に対しナトリウム重量 1/2 ないし 2/3 程度が適当であると結論された。

2.2 湿式法と乾式法の検討

液安—ナトリウムによる分解反応後、液安中で塩化アンモニウムによって中和し、生成物を直接有機溶媒で抽出する方法を検討するため、図 9 に示す小型容器を用いて予備実験を行った。液安中における反応は従来法と同様に行い、ナトリウムの青色が消失後、温度を -40°C 以下に保って当初加えたナトリウム

と当量の塩化アンモニウムを加え、攪拌して一夜放置しアンモニアを留去した。生成物は乾燥エーテルで抽出した。結果は表 6⁶⁸⁾に示す。

湿式法の酸性油 I は木粉に対し約 2% の収率であったが、この予備試験におけるエーテル抽出量は 1% と前法より少なかった。しかし図 13-1 に示す PPC の結果では、検出される個々のスポットがまとまっており、原点に留まる物質がほとんどなく、各スポット間のテーリングも極めて僅かしか認められず、個々の成分を単離する目的に適していると認められた。

この結果を基として、溶媒抽出方法に改良を加え、新たな分解および処理方法を考案しこれを乾式法と名付けた。乾式法の反応および処理プロセスは図 14 に示す。この方法による木粉の分解例⁶⁸⁾は表 7 に示す。乾式法の分解生成物はアンモニア留去後冷石油エーテル、冷エチルエーテル、冷アセトンで順次抽出し、各抽出物はそれぞれ濃縮した。アセトン抽出物はさらにエーテル可溶部 (AE フラクション) と不溶部 (AE 残渣) に分けた。

石油エーテル抽出物は収量は極めて少なく、黄色油状の物質で、IR および NMR スペクトル (図 15) から主として炭化水素から成ると判断された。主として前抽出の際残留した無極性の物質と考えられるが、一部は反応によって生成した中性物質も含まれる可能性がある。エーテル抽出物は黄褐色油状で、主として低分子のフェノール性物質を含むフラクションであった。

表 6. 乾式法の予備試験

木 粉	4.0 g
金属ナトリウム	2.0 g
反 応 時 間	20 hr
塩化アンモニウム	4.7 g
エーテル抽出物	0.04 g

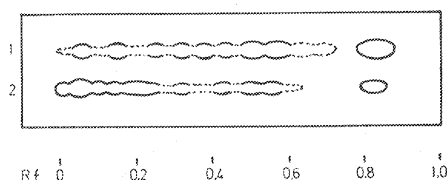


図 13. 乾式法抽出物の PPC (G-I)

- 1: 予備試験のエーテル抽出物
2: 乾式法のアセトン抽出物

表 7. 乾式法による木材分解反応の一例

木 粉	65.4 g
金属ナトリウム	44.0 "
反 応 時 間	31 hr
塩化アンモニウム	104.0 g
エーテル抽出物	1.4 "
アセトン抽出物	8.9 "
AE フラクション	1.9 "
A E 残 渣	4.1 "
全 抽 出 物	10.3 "
アセトン抽出残渣	171.4 "
乾 式 法 残 渣	41.1 "
乾式法残渣中の KLASON リグニン量	23.6%

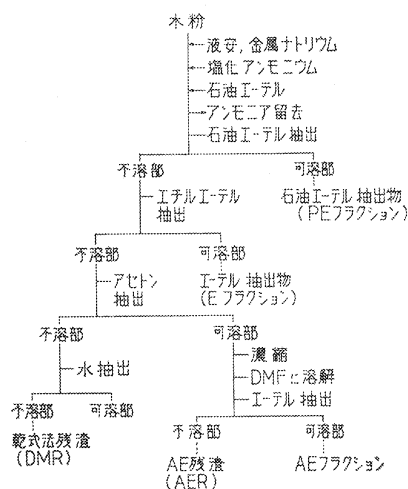


図 14. 乾式法による木材の分解と生成物の処理プロセス

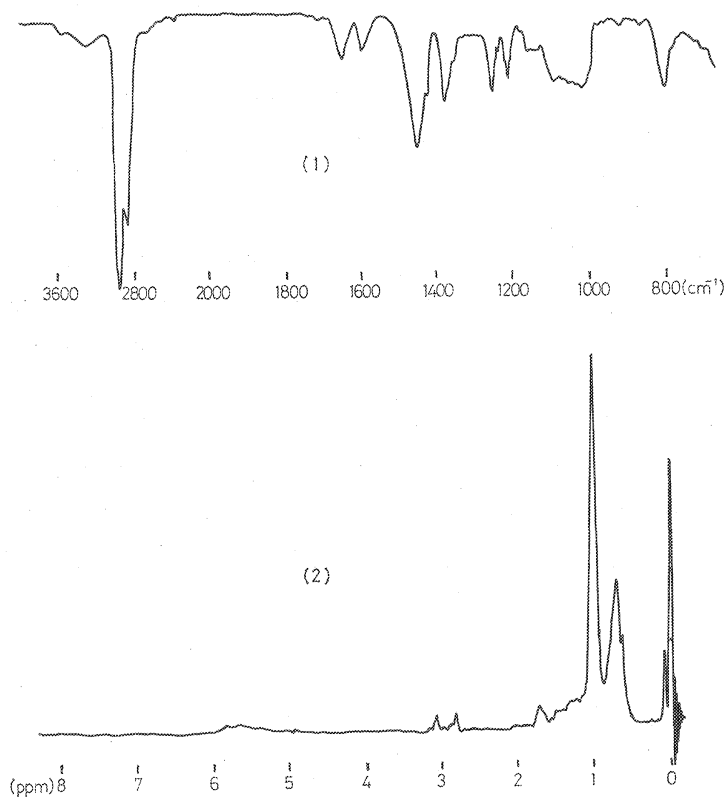


図 15. 石油エーテル抽出物の IR (1) および NMR (2) スペクトル

アセトン抽出物は黒褐色泥状の物質で、PPC ではエーテル抽出物と類似したクロマトグラムを与えたが(図13), それより高 R_f 部のスポットが少なく、また、低 R_f 部に強いテーリングを示した。このフラクションはエーテル抽出の際残留したエーテル可溶物およびアセトンのみに可溶な物質より成ると考えられたため、エーテル可溶部を分離した。種々の方法を試みた結果、このフラクションを DMF に溶かし、この DMF 溶液を多量のエーテル中に攪拌しながら滴下する方法が最善と認められた。このようにして得られた AE フラクションは黒褐色油状であったが、PPC ではエーテル抽出物と類似していた。沈殿物である AE 残渣は淡黄褐色の微粉末であった。この物質は PPC では原点付近にのみ呈色があり、かなり分子量の高い分解生成物と考えられた。

アセトン抽出残渣は、ナトリウムと塩化アンモニウムから生じた多量の塩化ナトリウムと残渣木粉の混合物で、これの無機物を除くため水抽出を行った。このようにして得られた乾式法残渣は、外観は原木粉に類似するがやや褐色を帯びていた。

湿式法と乾式法を生成物収量その他で比較すると、全抽出物は両者共16%で同様であった。しかし残渣の量はかなり相異が見られ、湿式法の50%に対し乾式法は63%であった。残渣中の KLASON リグニン量も、湿式法の10%に対し乾式法は23.6%と多かった。これは湿式法では後処理の段階で強アルカリ性水溶液を経るため、リグニン、ヘミセルロース等のある程度分子量の大きい分解生成物まで抽出されるためと考えられた。この点を確かめるため原木粉と乾式法残渣をそれぞれ 15% 冷水酸化ナトリウム溶液で抽出

し、木粉 7%, 乾式法残渣 36% の重量減少を認め、先の推定を裏付ける結果を得た。KLASON リグニン量の差もこの理由によると考えられた。

乾式法残渣の KLASON リグニン定量時の母液は褐色で、図 16 に示すように酸可溶性リグニンは木粉の場合より多く、長波長側にまで吸収を示した。

元素分析値を表 8 に示す。乾式法残渣のリグニンは、原木粉のそれよりメトキシ基量が少なく、これはこの反応により脱メチルが起こる可能性を示すものといえよう。残渣およびそのリグニン共に窒素を含んでいたが、これは無機の窒素、例えば塩化アンモニウム等とは考えられず、なんらかの形で木材成分に窒素が導入されたと思われる。アミノ基または酸アミド等が考えられるが、木材成分のどのような部分に窒素が入るかは不明である。

乾式法は分解生成物の二次的変質を防止する点、および処理操作の容易な点で湿式法にまさっていた。しかし両分解法の実験結果から、エーテル可溶の低分子フェノール性物質の収量は、初め期待したより少なかった。

3. 実験

紫外、可視吸収は日立製 EPS-2 U 分光光度計, IR, NMR は前述の器械を使用した。

3.1 木粉—金属ナトリウム相対量変化の試験

図 9 に示した装置を用い、乾燥木粉 4 g を入れた容器を冷却しつつアンモニアガスを通じて液安約 100 ml を調製し、これに所定量のナトリウムを加え反応させた。実験 5 および 6 ではナトリウムを 3 回に分け、前に加えたナトリウムの青色が消失した時点で残りを加えた。反応終了後の処理は、図 4 に示す方法に準じて行った。

3.2 乾式法の予備試験

3.1 と同様にして木粉 4 g とナトリウム 2 g を反応させた。ナトリウムの青色消失後、五酸化燐上で減圧乾燥した塩化アンモニウム 4.7 g (ナトリウムと当量) を攪拌装置を一時はずして手早く加え、しばらく攪拌して一夜放置し、容器を引上げてアンモニアを留去し、乾燥エーテルを加えてから反応生成物を取り出し、磁製乳鉢で粉碎後ソックスレー抽出器を用い 24 時間乾燥エーテルで抽出した。抽出物は窒素気流下に濃縮した。

3.3 乾式法の試験

基本的には 3.2 に準じて行った。図 5-1 に示した容器に乾燥木粉 65 g を入れ、液安約 1 l を調製後ナトリウム 44 g を加え、 $-40 \sim -60^{\circ}\text{C}$ に保って時々攪拌しながら反応させた。ナトリウムの青色消失後、乾燥塩化アンモニウム 104 g を手早く加えてよく攪拌し、一夜放置後石油エーテル 200 ml を加え、アンモニアを留去した。反応生成物は磁製乳鉢で粉碎後ガラスカラムにゆるやかに詰め、冷石油エーテル (1

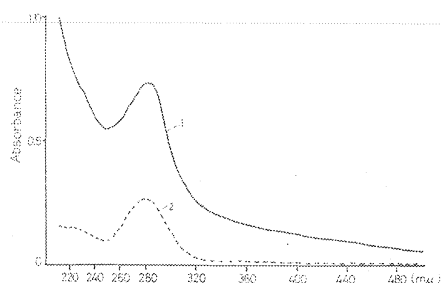


図 16. KLASON リグニン母液の紫外・可視吸収スペクトル (試料 1 g の加水分解液を水 1,500 ml に稀釈)
1: 乾式法残渣, 2: 原木粉

表 8. 元素分析値

	原木粉	原木粉の KLASON リグニン	乾式法 残渣	乾式法残渣 の KLASON リグニン
C	—	64.08%	47.92%	62.94%
H	—	6.37	7.06	6.62
OCH ₃	—	15.42	3.20	12.38
N	痕 跡	痕 跡	1.00	2.58

1), 冷エチルエーテル (5 l) および冷アセトン (5 l) で順次抽出した。各抽出物は無水硫酸ナトリウムで乾燥後, 窒素気流下で減圧濃縮した。抽出残渣は硝酸銀溶液で塩素イオン反応陰性となるまで水で抽出し, 残渣は乾燥した。アセトン抽出物は2.2に述べた方法によってエーテル可溶部と沈殿部分に分け, 沈殿部は吸引濾過後再び適量のエタノールに溶解し, エーテル中に滴下して沈殿させ吸引濾過, エーテルで洗い減圧乾燥した。母液と洗液は合して濃縮し, AE フラクションとした。

4. まとめ

木材と液安—金属ナトリウムの反応条件を検討する目的で, 木粉と金属ナトリウムの相対量を変えて分解反応を行った。反応時間はナトリウムが木粉に対し100% 以上では著しく延長したが, 生成抽出物収量および残渣木粉量はナトリウム10%の場合を除き大きな差異は認められなかった。この結果は, 液安—ナトリウムの反応では, 木材成分の分解とナトリウムアミド生成の競争反応によって金属が消費されること, および木材成分によって消費されるナトリウム量には限度があると考えることにより説明される。

従来の湿式法では, 反応生成物処理の段階で強アルカリ性および強酸性水溶液の状態を経るため, 分解生成物の二次的変質が起りやすいと考えられた。この点を改善するため, 液安中の反応終了後液安中で直接中和し, アンモニア留去後有機溶媒によって生成物を抽出する方法を試みた結果, 二次的変質は極めて少ないと認められた。

この方法によって新たに乾式法を考案し, これによって分解反応を行い, 変質の少ないエーテル抽出物を得たほか, アセトン抽出物からやや高分子と思われる物質を得た。

残渣についての比較では, 乾式法残渣は湿式法残渣よりアルカリ水溶液で抽出される成分を多量に含み, また酸可溶性リグニンも多いことが明らかとなった。

V リグニンモデル化合物の反応

1. 緒 論

液安—ナトリウムによるリグニンの分解反応に関する分子レベルにおける反応機構については, 単量体相互のアリールアルキルエーテルの開裂が起るとされているが, リグニン中に存在する種々の部分構造に対するこの反応の作用については十分解明されている訳ではない。この種の問題解明のために採られる有力な研究手法として, モデル化合物による検討がしばしば行われる。本研究でも, 反応機構解明の一方法として, モデル化合物による反応の検討を行った。

取り上げたモデル化合物は, リグニン中に存在する部分構造と関連する構造を持つ物質で, 5種のグループに分けられる。すなわち,

- 1) 飽和側鎖に水酸基を有する物質
- 2) 芳香核に共役する二重結合を有する物質
- 3) 側鎖にカルボニル基を有する物質
- 4) アリールアルキルエーテル結合を有する物質
- 5) その他のリグニン中に存在する部分構造を有する物質

この実験は前章の反応条件の検討と平行して進められたため, 湿式法と乾式法を併用する結果となった。

ナトリウムの使用量は次の基準によった。

- 1) 水酸基 1 個に対しナトリウム 1 モル
- 2) 二重結合 1 個に対し, 同, 2 モル
- 3) エーテル結合 1 個に対し, 同, 2 モル
- 4) カルボニル基 1 個に対し, 同, 2 モル

これによって算出された全ナトリウム量の 1.5 倍を反応に用いた。

2. 結果と考察

2.1 フェニールプロパン飽和側鎖に水酸基を有する物質

リグニンはフェニールプロパンを構成単位とし, 側鎖にアルコール性水酸基を持つ構造が多い。そのような構造を有する単量体を採り上げた。

2.1.1 側鎖に孤立水酸基を持つ物質

Guaiacyl-1-propanol(25), guaiacyl-3-propanol(26) および guaiacyl-1,3-propanediol(30) はいずれも大部分の原物質を回収した⁶⁹⁾。反応後回収した物質の GLC を図17に示す。水酸基はナトリウム塩を形成し安定であるとされているが, この結果もそれを裏付けるものであった。

2.1.2 グリセロール側鎖を持つ物質

湿式法により *p*-hydroxyphenylglycerol(32) を処理したら, 図18に示すように予想外の複雑な結果となった。PPC で R_f 0.4 付近の黄色の大きなスポットは, *p*-hydroxybenzyl alcohol(36) と同定され, GLC でも確認された。その他極めて少量ずつではあるが, 側鎖水酸基を 1 個または 2 個持つ物質に相当するスポットが見出された。これらの事実は, 側鎖 α 位- β 位間の炭素鎖の切断, および側鎖水酸基のうちの 1 個または 2 個が還元脱離することを示すものとして注目される。この実験は湿式法で行ったため, 反応に付した (32) の重量の約10%がエーテル抽出物として回収されたことも考慮されねばならない。すなわち (32) はエーテルに対する溶解性が小さいため, 原物質の大部分は水溶液の方に残留したと考えられる。しかしいずれにしろ, (36) を生じたことは無視できないと思われる。

Guaiacylglycerol(7) も (32) と同様の結果を与えた。湿式法のエーテル抽出物は vanillyl alcohol(35) を多量に含み, その他側鎖水酸基 1 個または 2 個の物質に相当する, ごく小さいスポットを与えた (図19)。この場合もエーテル抽出物は原物質重量の10%程度であった。

同じ反応を乾式法で行い生成物をアセトン抽出した場合, 原物質重量の85%が回収された。これの GLC を図 19-c に示す。これによると

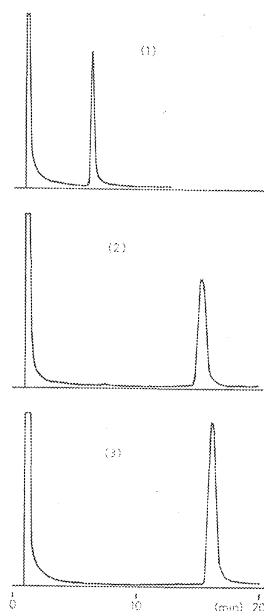


図 17. 反応生成物の GLC
1: (25), 2: (26), 3: (30)

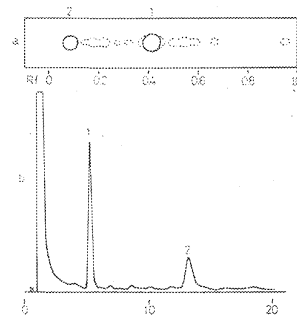


図 18. (32) の反応生成物
a: PPC (G-I), b: GLC
1: (36), 2: (32)

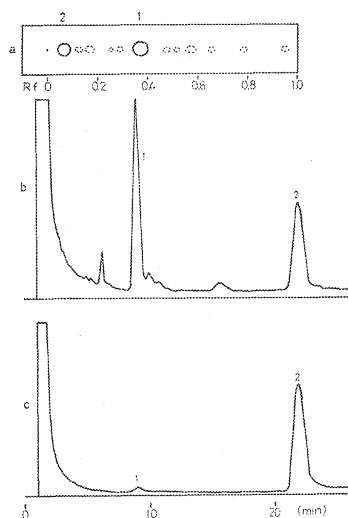


図 19. (7) の反応生成物
a: PPC (G-I), b: GLC (湿式法),
c: 同 (乾式法), 1: (35), 2: (7)

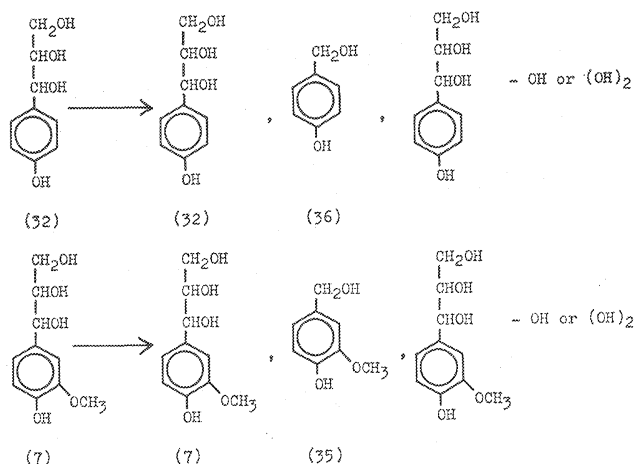


図 20. グリセロール側鎖を持つ物質の反応

(7) はこの反応に対し大部分は安定であるが、ごく一部が変質を受け主として (35) になることが明らかにされた。以上をまとめると図20に示すとおりとなる。

以上得られた結果の疑問点をさらに追究するため、グリコール型側鎖を有する物質guaiacyl-1, 2-propa-

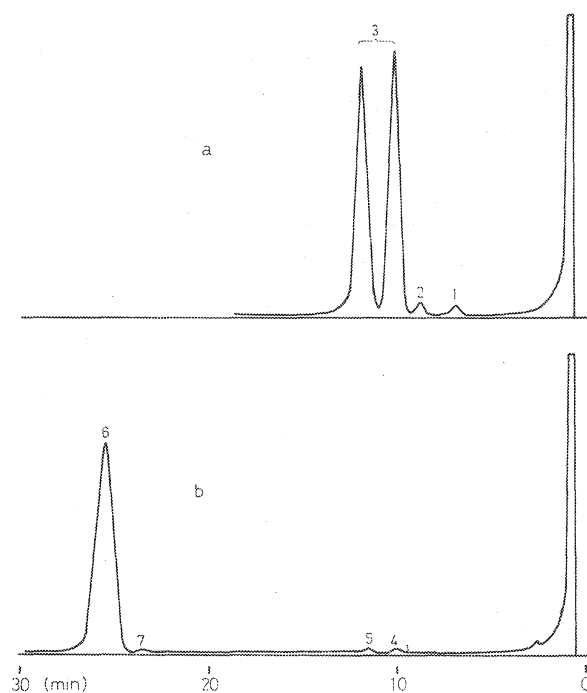


図 21. (29) および (31) 反応生成物の GLC
a: (29), b: (31), 1: (25), 2: (35), 3: (29), 4: (24),
5: (37), 6: (31), 7: 原物質に含まれた不純物

nediol (29) および guaiacyl-2, 3-propanediol (31) を乾式法による反応に付した。(29) は *erythro* 型, *threo* 型両異性体の混合物として存在するため、GLC ではそれぞれに対応する2本のピークが観察された。

反応生成物の GLC を図21に示す。これより、(29), (31) とともにその大部分は不変であるが、ごく少量が変質し (29) より β 位水酸基の還元脱離を起した guaiacyl-1-propanol (25) および α, β 位炭素間の開裂により生じた vanillyl alcohol (35) を生じ、(31) より γ 位水酸基の還元脱離した guaiacyl-2-propanol (24) および β, γ 位炭素鎖の開裂した guaiacyl-2-ethanol (37) を生じたことが明らかとなり、これらの点は PPC でも確認された。以上の結果は図22に示される。

これらの結果をまとめると、側鎖にグリセロールまたは α , β -グリコール型の水酸基を有するモデル化合物では、この反応により大部分は変化を受けないがごく一部は変質し、一部水酸基の還元脱離および炭素鎖の切断が起る。GLC のピーク面積を比較した表 9 から知られるように、その変質の度合は極めて僅かである。グリコール型側鎖ではグリコール炭素鎖の切断、および芳香核から遠い方の水酸基の還元脱離が起る。グリセロール側鎖ではそれらの反応が複合して起る可能性があるが、GLC の結果から判断すると主として α , β 位間の炭素鎖の切断が起っている。リグニンをこの反応によって分解すると (7) が生成することが知られたので、一度生成した (7) のごく一部はさらに二次的変質を受けて (35) 等を生ずると考えられる。Ⅲの 2 で、GLC により (35) が検出されているが、これはこのような二次的変質による産物と考えられる。Ⅲの 1 で PPC により検出された (29), (25), (24) 等も存在量が少なかった点を考慮すると、同様の理由で生じたと考えられる。

2.2 芳香核に共役する二重結合を有する物質

FREUDENBERG らは DHP 合成中間体として guaiacylglycerol- β -coniferyl alcohol ether (3) を単離しており⁶⁹⁾、このようなシンナミルアルコール類の末端位の結合はリグニン分子中の主要な部分構造の 1 つと考えられ、その存在量は ADLER ら⁷⁰⁾⁷¹⁾によると 6%程度とされる。

液安—ナトリウムによる反応によって生ずる dihydroeugenol (23) の起源構造が、このエーテル結合した coniferyl alcohol (1) と推定されるので、この種のモデル化合物を反応に付した。用いた物質は isoeugenol (38), *p*-coumaryl alcohol (39) および (1) である。(38) の形はリグニン中には存在しないが、共役二重結合の反応性を検討する目的で使用した。

2.2.1 Isoeugenol (38)

反応に用いた (38) は GLC で二本のピークが見られ、これは *cis* と *trans* の両異性体の混合物のためと考えられた。反応の結果二重結合が飽和された (23) を生じたが、その生成量は図 23 から知られるように少なかった。図 23-b における (23) の占めるピーク面積は 8%に過ぎない。

2.2.2 シンナミルアルコール類

物質 (39) を反応に付した場合、生成物中に原物質は検出されなかった。主要な生成物は *p*-propylphenol (34), *p*-hydroxyphenyl-3-propanol (40) および成分未知の物質で、これは標品を持たなかった

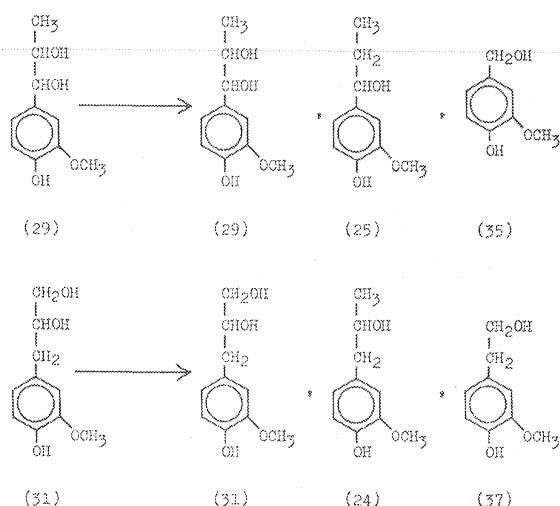


図 22. α , β -グリコール型側鎖を持つ物質の反応

表 9. 反応生成物のピーク面積比

物 質	相対ピーク面積
(7)	98.5%
(35)	1.5
(29)	96.0
(35)	2.4
(25)	1.6
(31)	98.6
(24)	0.5
(37)	0.9

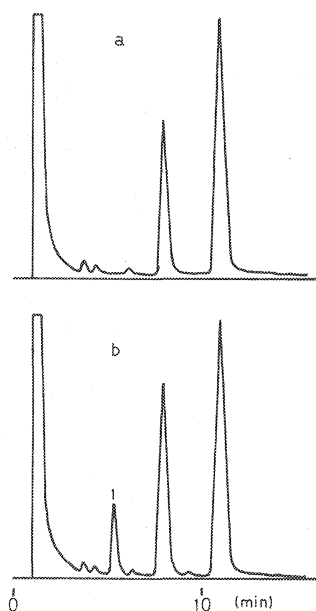


図 23. (38) および反応生成物の GLC
a: (38), b: 反応生成物, 1: (23)

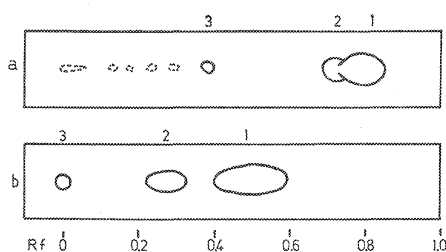


図 24. (39) 反応生成物の PPC
a: G-I 展開, b: G-III 展開,
1: (34), 2: (41), 3: (40)

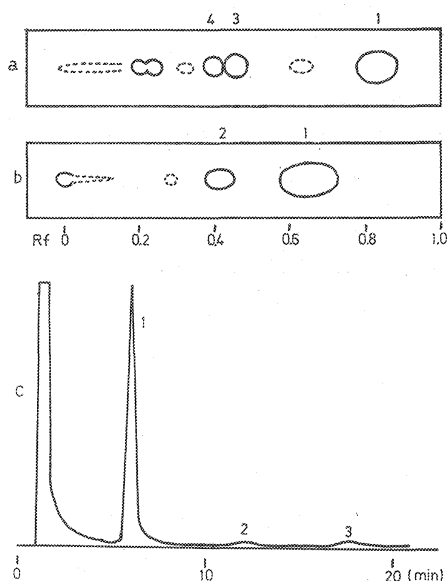


図 25. (1) 反応生成物の PPC および GLC
a: PPC (G-I), b: PPC (G-III), c: GLC,
1: (23), 2: (38), 3: (26), 4: (1)

ため確認しなかったが、PPC 上の挙動および呈色から *p*-anol(41) と推定した。このほか、G-I を用いた PPC 上に数個の微小なスポットが見出された (図 24)。

(1) の場合も (39) と同様の結果が得られた。すなわち主要な生成物は (23), (26), (38) であり、PPC 上には原物質のスポットも見出された。このほか数個の微小なスポットが見出された (図 25-a, b)。

GLC (図 25-c) から生成物の中では (23) の量が圧倒的に多く、全ピーク面積の 91% を占めた。(26) および (38) はそれぞれ 4% で、ほかに未知成分のピーク 1% であった。(1) は用いた GLC 系では検出されないため未反応物の量は不明だが、PPC のクロマトグラムから判断するとその量はわずかなものと思われた。

以上の結果をまとめると図 26 に示したようになる。芳香核に共役した二重結合はこの反応によって還元され飽和側鎖を与えるが、(38) の例に見るようにこの反応は物質により差があり必ずしも円滑に進行しない場合がある。シンナミルアルコール類の場合は極めて反応性が良いが、これは還元反応の中間体が効率よく *n*-プロピル側鎖へと還元されると考えられ、中間体から二重結合の飽和のみが起きた場合は安定な 3-プロパノールとなり、末端位水酸基の還元脱離のみが起きた場合は *isoeugenol* 型の側鎖を与えると考えられる。SHORYGINA らも (1) を用いたモデル実験を行い、主として (23)、ならびに少量の (26) を得た⁷²⁾。

液安—ナトリウムによる分解反応によって得られたモノマー類の中では (23) が極めて多く、次いで

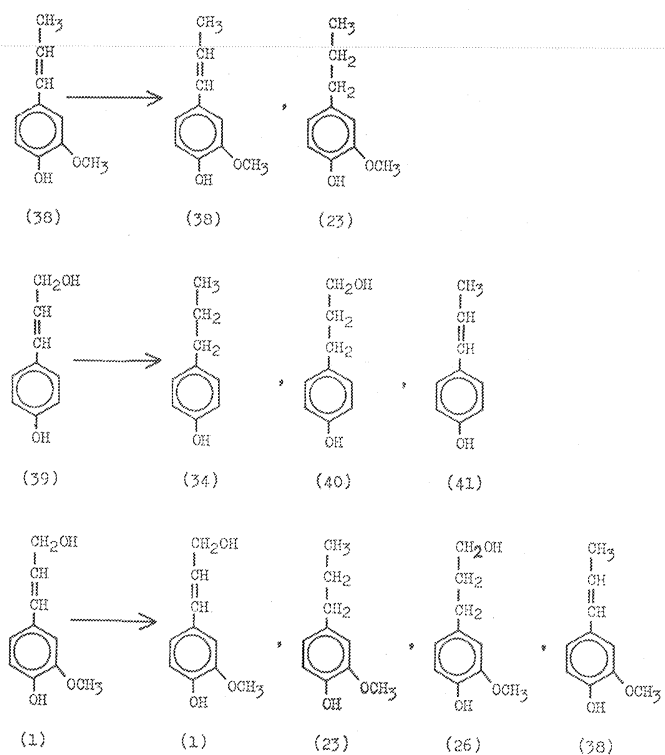


図 26. 芳香核に共役した二重結合を持つ物質の反応

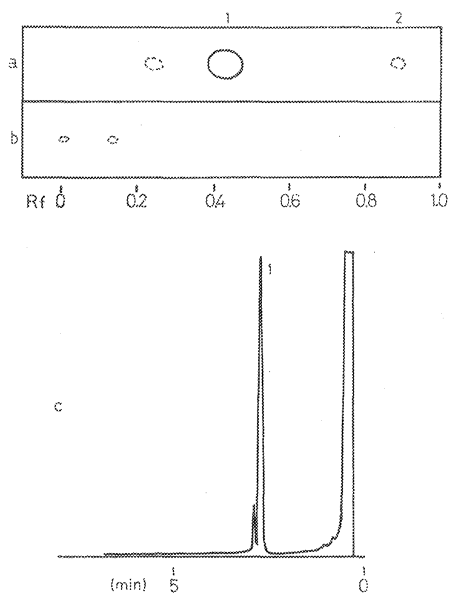


図 27. (42) の反応生成物

a: TLC (ジアゾ化スルファニル酸呈色),
b: TLC (ニトロプルシドナトリウム呈色),
c: GLC, 1: (45), 2: (34)

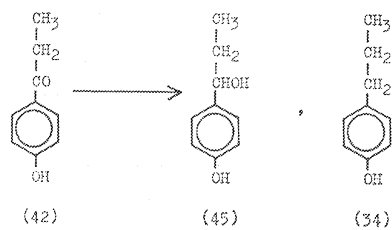


図 28. (42) の反応

(26) がかなりの量得られたことはⅢの2で述べたが、はじめに推定したようにこれらの物質はリグニン分子中の末端位にエーテル結合した(1)の構造単位から生ずることが、このモデル実験から裏付けられたといえよう。リグニン分解物中の(23)と(26)の存在比はおよそ3:1でモデル実験の場合とかなり異なるが、これは遊離のシンナミルアルコール類とリグニン中に存在する結合した形のそれでは、反応性に差があるためと考えられる。

2.3 側鎖にカルボニル基を有する物質

リグニン分子中には少量のカルボニル基の存在が知られている⁷⁰⁾⁷¹⁾⁷³⁾。側鎖にカルボニル基を有する比較的単純な物質を反応に付し、その変化を検討した。用いた物質は *p*-hydroxyphenyl-1-propanone(42), vanillin(43) および vanillin benzyl ether(44) である。(42) は α 位にケトン基, (43) はアルデヒド基, (44) はアルデヒド基およびベンジルエーテルを持つ。

2.3.1 *p*-Hydroxyphenyl-1-propanone(42)

物質(42)は、反応により予想どおり主として *p*-hydroxyphenyl-1-propanol(45)を与えた⁷⁴⁾。シリカゲル TLC 上に(34)と一致する微小なスポット、および成分未知の小スポットが見出された。GLC では(45)に相当する大きなピークと、そのすぐ後に成分未知の小ピークが認められた(図27)。アミンの呈色試薬であるニトロプルシドナトリウムによって、TLC 上に極めて微弱な呈色が認められた。また、TLC 上には、2,4-dinitrophenylhydrazine によって呈色する物質は全く認められなかった。

以上をまとめると、(42)はこの反応によってほぼ定量的に還元され、ごく一部はさらに(34)にまで還元されたが、その量は GLC によって検出されない程度の微量であった。また、ごく一部はアミノ化反応を起こしたが、これも極めて微量であり、カルボニル基の反応の際の副反応と考えられた。このように還元反応がほぼ定量的に進み、かつほとんど単一の生成物を与えた例は全モデル実験を通じて他にはなく、この反応は α 位のケトンアルコールに還元する方法として注目に値するといえよう。

2.3.2 Vanillin(43) および vanillin benzyl ether(44)

芳香族アルデヒドの例として、vanillin(43) およびそのフェノール性水酸基を塞いだ vanillin benzyl ether(44) をとりあげた。

(44)を湿式法で分解すると、PPC により未反応の(44)のほか、ベンジルエーテルの切断によって生じた(43)、そのアルデヒド基が還元された(35)および成分未知のスポットが主要な生成物として見出

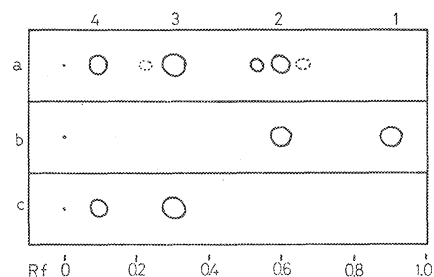


図 29. (44) 反応生成物の PPC (G-I)

- a: ジアゾ化スルファニル酸呈色,
b: 2,4-ジニトロフェニルヒドラジン呈色,
c: キノンモノクロロイミド呈色,
1: (44), 2: (43), 3: (35), 4: (46)

された(図29)。この成分未知の物質はジアゾ化スルファニル酸でオレンジ、キノンモノクロロイミドで青色の呈色を示し、ベンジルアルコールを持つこと、および PPC の相当部分をエタノール抽出しメタ過沃素酸で酸化すると(43)のみを生ずることから、(35)の二量体である hydrovanilloin(46)と考えられた。

遊離のフェノール性水酸基を有する(43)を乾式法で分解すると、生成物中に原物質はほとんど見出されず PPC のテーリングが大であった。生成物をエーテルに溶解し、稀塩酸と振とうしたら、およそ90%が除かれた。残りのエーテル溶液を濃縮し、PPC, TLC および

GLC によって調べると、生成物は主として (35) および (46) であった (図 30)。GLC のピーク面積を比較すると、(35) 43%, (46) 42%, その他の小ピーク合計 15% であった。

以上をまとめると、アルデヒドは還元されてアルコールを生じるが、芳香核の構造により還元の数に差を生じ、またアルコールと同程度の多量の部分が二量化する。ことが明らかとなった。また (43) の場合、反応生成物の大部分が稀塩酸に可溶とは、副反応とされるアミノ基導入等の反応が極めて容易に起こることを示すものといえよう。ベンジルエーテルが定量的に開裂されない点も注目された。II-3.5 で述べた以上に、アルデヒド基の反応は複雑であるといえよう。

2.4 アリールアルキルエーテル結合を有する物質

アリールアルキルエーテルは、リグニン分子中単量体間の結合様式として最も基本的なものの一つ⁷⁶⁾である。液アンモニア中金属ナトリウムによる反応によりリグニンが低分子化する現象

は、もっぱらこの結合の切断によって起るとされ、その他の分解方法の場合でもこの結合は切断されやすいと考えられている。モデル化合物としては、フェニルルクマラン環を有する dehydrodiisoeugenol (47)、グアヤシル側鎖の β 位にエーテル結合を持つ guaiacyl ethanediol- β -guaiacyl ether (48) および guaiacylglycerol- β -guaiacyl ether (49) を用いた。

2.4.1 Dehydrodiisoeugenol (47)

物質 (47) の反応生成物は、G-III による PPC より、原物質とそれより R_f 値の低い変化を受けた物質を含むことが知られたため、セルロースカラムを用い G-III を展開溶媒として分別を図ったが、相互の分離は成功しなかった。さらに反応を追究するため、乾式法により得られた反応生成物を直ちにアセチル化した。これはシリカゲル TLC 上に大きな 4 個の相違するスポットを与えた (図 32)。これらの成分は、シリカゲルカラムにより 4 フラクションに分別し得た。それぞれのフラクション (アセテート) の IR スペクトルを図 33 に、NMR スペクトルを図 34 に示す。これらのスペクトルの解析により、フラクション 1 は dehydrodihydro-

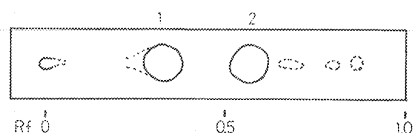


図 30. (43) 分解生成物の TLC
(シリカゲル, 酢酸エチル- n -ヘキサン=3:1)
1: (46), 2: (35)

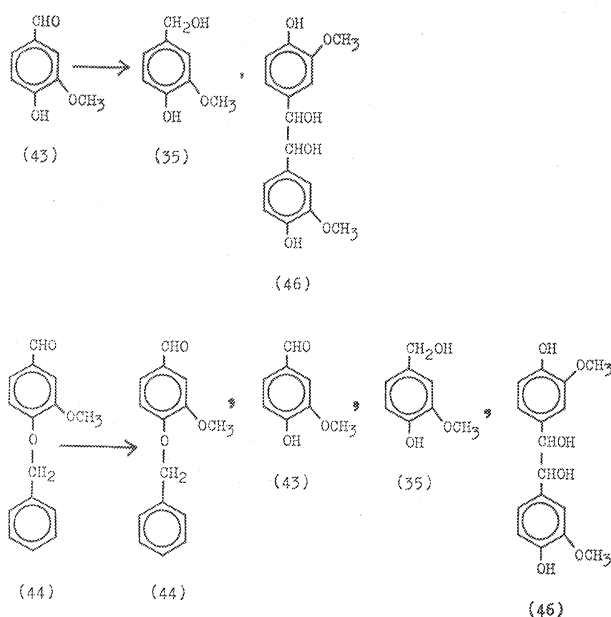


図 31. (43) および (44) の反応

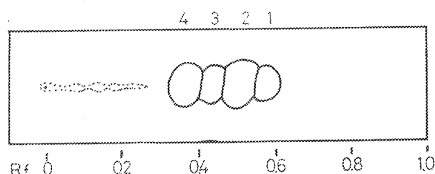


図 32. (47) 反応生成物の TLC
1: (50), 2: (47), 3: (52), 4: (51)

図 33. (47) 反応生成物各
ラジシモノの IR スペ
クトル
1: (47) (第2ラジシモノ)
2: (50) (第1ラジシモノ)
3: (51) (第4ラジシモノ)
4: (52) (第3ラジシモノ)

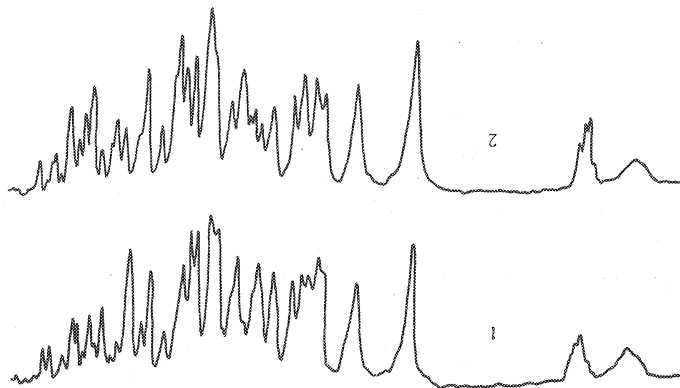
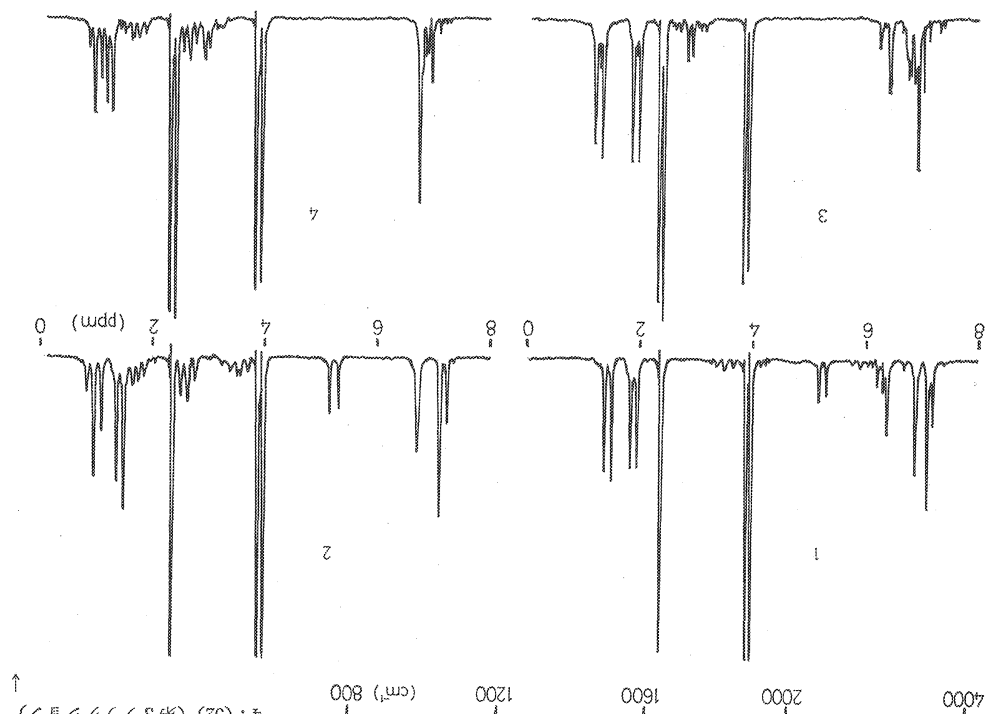


図 34. (47) 反応生成物各
ラジシモノの NMR ス
ペクトル (アセチート
1: (47) (第2ラジシモノ)
2: (50) (第1ラジシモノ)
3: (51) (第4ラジシモノ)
4: (52) (第3ラジシモノ)



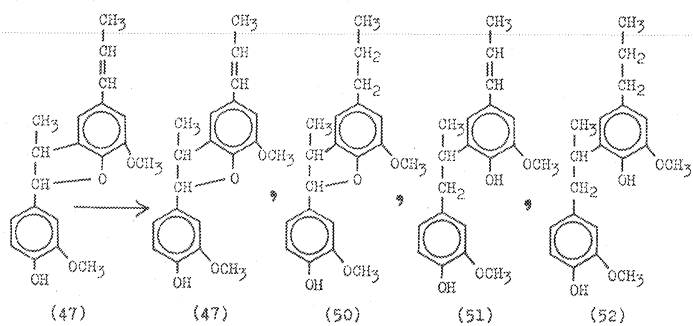


図 35. (47) の 反 応

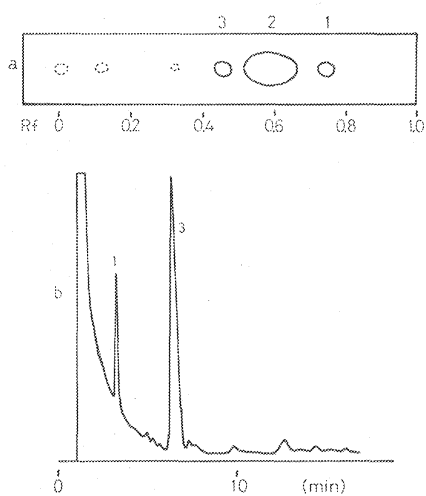


図 36. (48) の反応生成物
a: PPC (G-I), b: GLC,
1: (53), 2: (48), 3: (54)

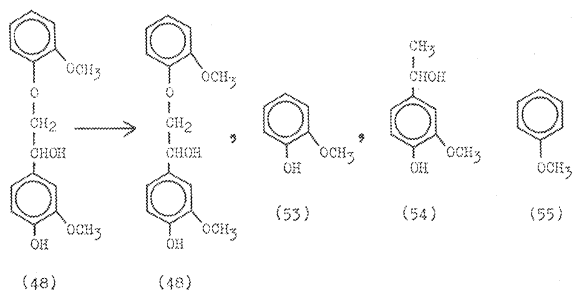


図 37. (48) の 反 応

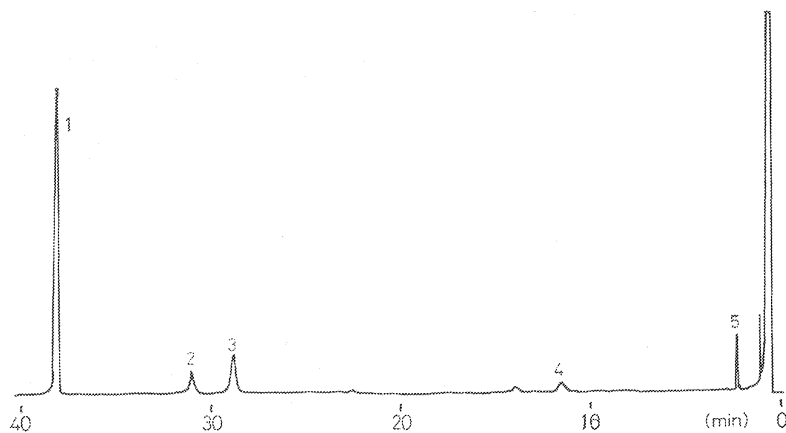


図 38. (49) 反 応 生 成 物 の GLC
1: (49), 2: (7), 3: (30), 4: (53), 5: (55)

diisoeugenol (50), フラクシオン 2 は (47), フラクシオン 3 は 1-(4-hydroxy-3-methoxyphenyl)-2-(2-hydroxy-3-methoxy-5-*n*-propylphenyl)-propane (52), フラクシオン 4 は 1-(4-hydroxy-3-methoxyphenyl)-2-(2-hydroxy-3-methoxy-5-propenylphenyl)-propane (51) と判明した。

以上の結果から、フェニールクマラン環はこの反応によって開裂しフェノールを生ずるが、開裂反応は定量的に進まずおよそ半量は開環せずに残ること、および (47) の側鎖共役二重結合もまた定量的に飽和されず、半量以上が二重結合のまま残ることが明らかになった。またエーテル結合の開裂と二重結合の飽和は独立して反応が進行し、一方が他方に優先する現象は認められなかった。もし反応が定量的に進めば、生成物は全量 (52) となるはずであるが、実際は全生成物中 (47) 40%, (50) 11%, (51) 18%, (52) 30% となっており、反応終了まで比較的長時間 (50 時間) を要したにもかかわらず、エーテル結合切断によるフェニールクマラン環の開環および側鎖共役二重結合の飽和は、必ずしも円滑には進行しないことを示している。

2.4.2 Guaiacyl- β -guaiacyl ether (48)

物質 (48) を湿式法で分解反応に付した場合、図36から知られるように PPC 上の特に大きなスポットが原物質であり、分解生成物として guaiacol (53) と apocynol (54) が確認された。この分解生成物は予想どおりであった。GLC により anisol (55) は全く検出されなかった。そのほかはごく少量未知成分が 2, 3 見出された。

以上の事実から、アリールアルキルエーテルは開裂してフェノールとアルキル基を与えるが、この種の化合物では開裂が定量的には進まず多量の未反応物を残すことが明らかとなった。

2.4.3 Guaiacylglycerol- β -guaiacyl ether (49)

物質 (49) を乾式法で分解した場合、(48) の場合と同様未反応の原物質が多量に回収された (図38)。しかし分解生成物として予想された guaiacyl-1, 3-propanediol (30) および guaiacol (53) のほかに、guaiacylglycerol (7) および anisol (55) に相当するピークが GLC 上に検出され、(7) は PPC によっても認められた。これらのうち、TMS 調製の際揮発し去る可能性の少ない (49), (30), (7) を比較した結果を表 10 に示す。これより、(48) の場合と同様アリールアルキルエーテルは定量的には開裂されずかなりの未反応物を残すことが知られるが、注目されるのは開裂反応の際フェノールとアルキル基を生ずる

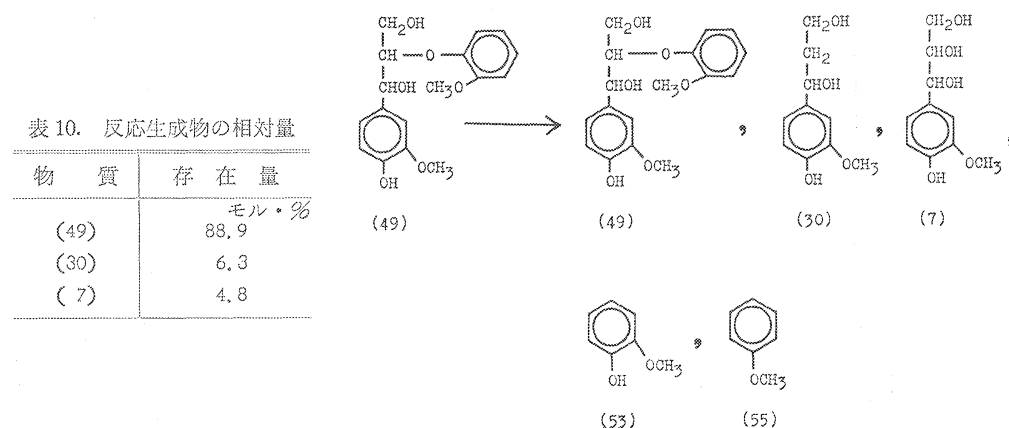


図 39. (49) の 反 応

反応のほかに、芳香核とアルコールを生じる反応も起っている点である。液安—アルカリ金属系におけるエーテル結合の開裂は、一般に遷移状態のエネルギーが低い方向に進む⁴⁰⁾ため、遷移状態でフェノキシラジカルが生ずればこれは多くの共鳴構造を取り得るため共鳴エネルギーだけ安定となり、従って反応の結果主としてフェノールとアルキル基が生成すると説明できる。(47) および (48) の反応ではほぼこの原則に従った結果を得たが、(49) の反応結果は物質の部分構造の差異によりこの原則に従わない反応も起ることを示している。リグニン中に存在するアリールグリセロール- β -アリールエーテル型構造は、側鎖 β 位にエーテル結合した芳香核にはパラ位にさらに側鎖が存在し、また遊離フェノール性水酸基の存在量も多くないため、このモデル実験結果をそのままリグニンに適用することは問題があるが、リグニンの分解に際しフェニールプロパン 1,3 ジオール類のほか、アリールグリセロール類も生成する可能性を示している。

(49) をアルカリ性加水分解すれば (7) を生じるが⁷⁶⁾、今回の実験では乾式法の反応生成物をアセトンで抽出後、濃縮物を一部含水エタノールに溶解し pH を測定したところほぼ中性であったため、液安中の中和は十分であり、後処理中におけるアルカリ性加水分解反応の可能性はなかったと考えられる。

2.5 その他のリグニン中に存在する部分構造を有する物質

リグニン中にピノレジノール型構造が存在することは、DHP 中間体として (4) が見出されていた⁷⁷⁾ことから予想され、また、実際にリグニン分解物中に見出されている⁷⁸⁾。荻山は針葉樹 MWL 中のピノレジノール構造単位は $0.05 \sim 0.10/\text{OCH}_3$ と推定している⁷⁹⁾。

d,l-Pinoresinol (4) を湿式法で分解反応に付したが、図40から知られるように原物質の回収に止まった。IIの3.4においてジアルキルエーテルは安定であると述べてあるが、モデル実験からもこの種の化合物は安定であることが証明された。

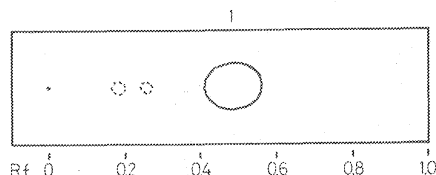


図40. (4) 反応生成物の PPC (G-I)
1:(4)

3. 実験

3.1 試料

p-Hydroxyphenylglycerol(32) は ADLER の方法⁸⁰⁾に準じて合成した。isoeugenol(38) は市販品を使用した。coniferyl alcohol(1) は ferulic acid ethyl ester を、*p*-coumaryl alcohol(39) は *p*-coumaric acid ethyl ester をそれぞれ水素化リチウムアルミニウムで還元して合成した。*p*-hydroxyphenyl-1-propanone(42) は中沢の方法⁸⁰⁾で合成した。vanillin(43) は市販品を使用した。vanillin benzyl ether(44) は FREUDENBERG の方法⁸⁰⁾に準じて、また dehydrodiisoeugenol(47) は LEOPOLD の方法⁸¹⁾で合成した。guaiacylathanediol- β -guaiacyl ether(48) は坂井克己博士より提供を受けた。guaiacylglycerol- β -guaiacyl ether(49) は MIRSCH の方法⁸²⁾に準じて合成した。

3.2 ガスクロマトグラフィー

GLC は下記以外はⅢの2.3.4に記述した方法によった。(29) および (31) 反応生成物は、日立 063, 検出器 FID。カラム: Silicone OV 225, 3%-Gaschrom Q, 3 mm $\times$ 3 m, ガラスカラム。キャリアー: N_2 , 20 ml/min。温度: 試料注入部 250 $^\circ\text{C}$, 検出器 200 $^\circ\text{C}$, カラム 165 $^\circ\text{C}$ 。(42) 反応生成物は同機, カラム: Silicone SE 30, 10%-Chromosorb W (AW), 3 mm $\times$ 1 m。キャリアー: N_2 , 15 ml/min。温度:

カラム 200°C。(43) 反応生成物は同機, カラム: Silicone SE 30, 3%-Chromosorb W (AW) DMCS, 3 mm×2 m, ステンレスカラム。キャリアー: N₂, 60 ml/min。温度: 検出器 300°C, カラム 100°C~250°C, 5°C/min 上昇。(49) 反応生成物は前記と同条件, ただしカラム温度 50°C~250°C, 5°C/min 上昇。

3.3 薄層クロマトグラフィー

シリカゲル TLC は Wako Gel B-5, 20×5 cm を使用, (42) 反応生成物は酢酸エチル-*n*-ヘキサン混液 (2:3), (43) 反応生成物は混液 (3:1), (47) 反応生成物は混液 (1:3) をそれぞれ展開液に用いた。

3.4 (47) 反応生成物の分別

物質 (47) 1.29 g を乾式法による反応に付し, 生成物を濃縮後, 無水酢酸 5 ml およびピリジン 7 ml の混液でアセチル化, これをシリカゲルカラム (20×500 mm), 酢酸エチル-*n*-ヘキサン混液 (1:9) 展開により 4 フラクションに分別した。各フラクションの IR および NMR スペクトルは図 33, 34 に示す。第 1 フラクション, 収量 0.11 g。UV $\lambda_{\text{max}}^{\text{EtOH}}$ $m\mu(\epsilon)$: 281(5910)。第 2 フラクション, 収量 0.36 g。UV $\lambda_{\text{max}}^{\text{EtOH}}$ $m\mu(\epsilon)$: 275(18330)。第 3 フラクション, 収量 0.27 g。UV $\lambda_{\text{max}}^{\text{EtOH}}$ $m\mu(\epsilon)$: 275(4210)。第 4 フラクション, 収量 0.16 g。UV $\lambda_{\text{max}}^{\text{EtOH}}$ $m\mu(\epsilon)$: 257(19380)。

4. まとめ

液安一金属ナトリウムによる反応をリグニンに適用した場合の, リグニン中の各部分構造に対する反応機構を検討する目的で, 数種のモデル化合物をこの反応に付して生成物を検討した。

フェニールプロパン側鎖に孤立水酸基を有する物質は一般に安定であった。側鎖に α, β -グリコールおよびグリセロール水酸基を有する物質は大部分は変化を受けなかったが, 一部は水酸基の還元脱離およびグリコール炭素鎖の切断を生じる副反応を起した。

側鎖に共役二重結合を有する物質のうち, isoeugenol(38) は反応性が悪く, 一部二重結合の飽和にとどまったが, シンナミルアルコール類は極めて反応性に富み, 大部分は側鎖が *n*-プロピル基に還元され, 一部は二重結合の飽和, または末端水酸基の還元脱離のみにとどまった。

カルボニル基を有する物質のうち, α -ケトン系を有する (42) は, ほぼ定量的にアルコールに還元されたが, アルデヒド基を有する (43) はアルコールへの還元のほか, 縮合による二量化, およびアミノ化等の複雑な反応を起した。

アリールアルキルエーテルを有する物質は開裂反応を起しフェノールとアルキル基を与えたが, その反応率は必ずしも良好でなかった。(49) は上記の原則に従う開裂のほか, 芳香核とアルコールを生ずる開裂反応も起し注目された。この開裂反応は, エーテル結合周辺の分子構造による影響を受けるものと考えられる。

ピノレジノール (4) はこの系には安定であった。

以上のモデル物質の反応の範囲内では, 芳香核に結合したメトキシ基の脱メチル反応は観察されなかった。

VI 乾式法によって得られた単量体と二量体

1. 緒 論

IV の 2 で述べた反応条件の検討の結果, 新たに考案された乾式法が分解生成物の検索の目的に適してい

ると認められたため、図14に示した方法に従って木粉を分解し、得られたエーテル抽出物およびアセトン抽出物を検討した。Ⅲで用いたと同じエゾマツ木粉を1回当たり約 60 g, 8 回の反応で合計 520 g 処理し、エーテル抽出物 7.9 g, アセトン抽出物約 97 g を得た。アセトン抽出物はさらにエーテル可溶部と不溶部に分け、エーテル抽出物およびアセトン抽出物中のエーテル可溶部はそれぞれ分別して検討した。

2. 結 果

2.1 エーテル抽出物 (Eフラクション)

2.1.1 エーテル抽出物の分別

エーテル抽出物を PPC で検索すると、図41に示すクロマトグラムが得られ、合成標準物質との比較より、スポット1は (23)、スポット4は (26)、スポット6は (35)、スポット8は (30)、スポット9は (7) とそれぞれ一致した。エーテル抽出物はセルロースカラムにより、表 11 に示す⁶⁹⁾ように分別された。カラム分別した各フラクションは、40°C 以下の湯浴上、窒素気流下で減圧濃縮した。

2.1.2 E-1 フラクション

このフラクションはシリカゲルカラムによりさらに分別を行ったが、(23) を含む 4 成分の混合物で、しかも全重量が 10 mg に達せず、相互の分離は成功しなかった。分別条件はシリカゲルカラム (50cm×20mm)、展開液酢酸エチル-*n*-ヘキサン混液 (1:9)。これ以上の解明は困難と判断し、追究を中止した。

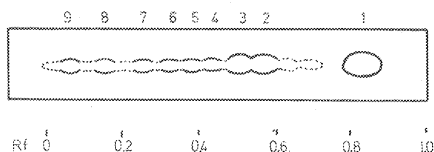


図 41. エーテル抽出物の PPC (G-I)

2.1.3 E-2 フラクション

E-2 フラクションは、シクロヘキサン-DMF 混液

表 11. エーテル抽出物のカラム分別結果

フラクション番号	試験管番号	収 量 g	主スポットの R_f と呈色 ¹⁾	予想された物質
E-1	21—130	0.4	0.74 ²⁾ バラ 色	
E-2	131—260	1.5	0.55 ²⁾ バラ 色 0.43 ²⁾ 赤 橙 色	(23)
E-3	261—350	0.1	0.28 ²⁾ 黄 色	
E-4	434—442 ³⁾	—	まとまったスポットが 検出されず	
E-5	443—480	2.6	0.38 オレンジ 0.47 バラ 色 0.52 オレンジ 0.57 オレンジ	(35) (26)
E-6	481—520	1.0	0.20 オレンジ 0.22 黄 色	(30)
E-7	521—610 ⁴⁾	1.1	0.15 オレンジ	
E-8	611—620	1.4	0.08 オレンジ	(7)

1) 展開溶媒は 2) の場合を除き G-I, 呈色試薬はジアゾ化スルフェニル酸。 2) 展開溶媒, シクロヘキサン-DMF 混液 (25:1)。 3) 417 において展開溶媒をキシレン-DMF 混液 (5:1) に切替。 4) 590 において展開溶媒を DMF に切替。

(25:1) 展開による PPC 上, R_f 0.55 にバラ色の大きなスポット, R_f 0.43 に赤橙色のスポットを与え, 前者は (23) と一致した。このほか R_f 0.66 (バラ色), 0.34 (バラ色), 0.28 (黄色) の微小なスポットが見出された。シリカゲルカラムにより主要な2成分の分別を試みたが成功しなかった。カウンターカレント装置を用い, 下層液メタノール—水混液 (9:1), 上層液リグロインにより分別を試み, ほぼ両者の分離に成功した。バラ色に呈色する成分を E-2-1, 赤橙色に呈色する成分を E-2-2 とし, それぞれシリカゲルカラムを通し, E-2-1 519 mg, E-2-2 69 mg を得た。

E-2-1 は合成した (23) と IR スペクトルが一致し, NMR スペクトルによっても (23) と確認された。E-2-2 はこの状態でなお夾雑物を含んでいたため, シリカゲル TLC によって精製後, 常法によりアセチル化し, シリカゲルカラムを通した結果 23 mg のアセテートが得られた。これは GLC により *p*-propylphenol(34) のアセテートと一致するピークが得られ, IR スペクトルもそれとほぼ一致した。

2.1.4 E-3 フラクション

このフラクションは E-2 の場合と同じ系の PPC 上, R_f 0.28 に黄色のスポット, また R_f 0.21 に黄色の微小なスポットを与えた。シリカゲルカラムにより精製した結果, 8 mg の淡褐色油状の物質を得た。この物質の UV, IR, NMR スペクトルを図42, 43に示す。UV, IR スペクトルはこの物質がフェノール性物質であることを示唆し, NMR スペクトルは側鎖に *n*-プロピル基およびメトキシ基各1個を有することを示している。しかしこの試料は事故により失われたため, これ以上の説明はできなかった。

2.1.5 E-5 フラクション

このフラクションは G-I 展開による PPC 上, R_f 0.5 付近にスポットを与える一群の物質を含み, 単量体では (26) と一致するスポットが主要なもので, R_f がいずれの単量体とも一致しないオレンジに呈色する大きなスポットも見出された。このフラクションはポリアミドカラムにより, 主として (26) 等を含む部分と PPC でオレンジに呈色するスポットを与える未知成分を含む部分とに分別し, 前者を E-5-1, 後者を E-5-2 とした。

E-5-1 は PPC により標品と比較した結果, guaiacyl-1-propanol (25), guaiacyl-3-propanol (26), vanillyl alcohol(35) その他の成分を含むと推定され, カラムクロマトグラフィーによってそれぞれの成分の分別を図ったが, 接近した R_f のため分別できなかった。

E-5-2 はシリカゲルカラムおよびシリカゲル TLC により混在する微量の他成分を除き, 淡褐色の固状に近い極めて粘稠な物質 113 mg を得た。この物質は G-I 展開による PPC 上, R_f 0.5 付近に相接する2個のスポットを与え, 種々の条件により両者の分離を試みたが有効な方法は見出されなかった。誘導体として分別するため混合物のまま常法によってアセチル化した。その結果シリカゲル TLC, 酢酸エチル-*n*-ヘキサン混液 (1:4) 展開により R_f 0.12 および 0.19 にスポットを与えた。シリカゲルカラムにより両者を分別し, 第一成分 (E-5-2-1) 29 mg, 第二成分 (E-5-2-2) 74 mg を得た。これらの UV, IR, NMR スペクトルを図44, 45, 46に示す。MS は前者は 458 に, 後者は 516 にそれぞれ分子イオンピークを与えた。IR および NMR スペクトルより両者は類似した構造を持つ物質と推定されたが, E-5-2-2 の NMR スペクトルはメトキシ基およびフェノール性水酸基に基づくアセチル基のシグナルが2本以上あり, また側鎖アルコール性水酸基に基づくアセチル基のシグナルが複雑であることから, 極めて類似した2種以上の物質の混合物と考えられた。種々の TLC 系によってさらに分別を図ったが成功しなかった。

E-5-2 に含まれる物質は, PPC の挙動から極性は著しく大ではなく, フェニールプロパン当り水酸基

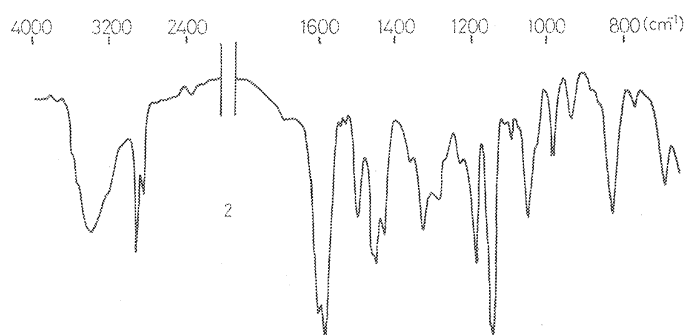
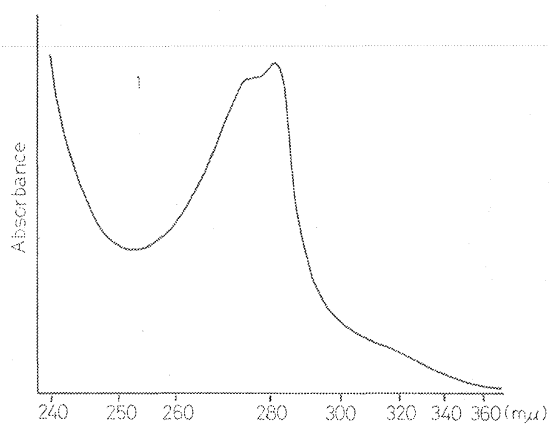


図 42. E-3 主成分の UV および IR スペクトル
1: UV, 1mg-エタノール 14ml, 2: IR

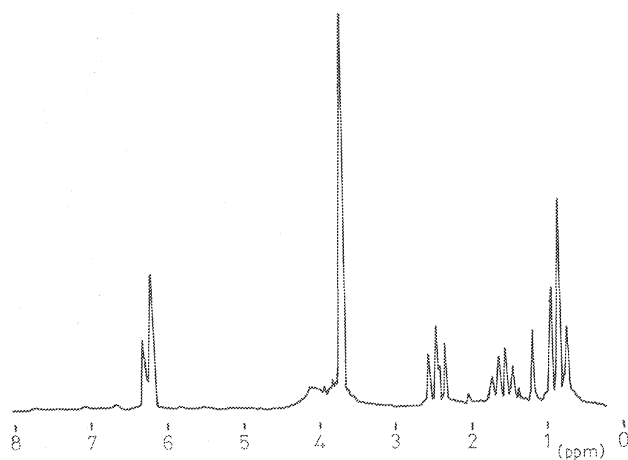


図 43. E-3 主成分の NMR スペクトル

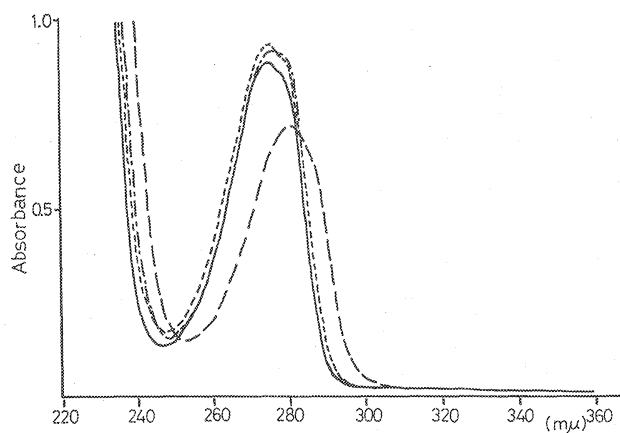


図 44. UV スペクトル
 — (56), 1 mg-8 m/ EtOH
 - - - E-5-2, 1 mg-32 m/ EtOH
 E-5-2-1, 1 mg-7.6 m/ EtOH
 - - - E-5-2-2, 1 mg-13 m/ EtOH

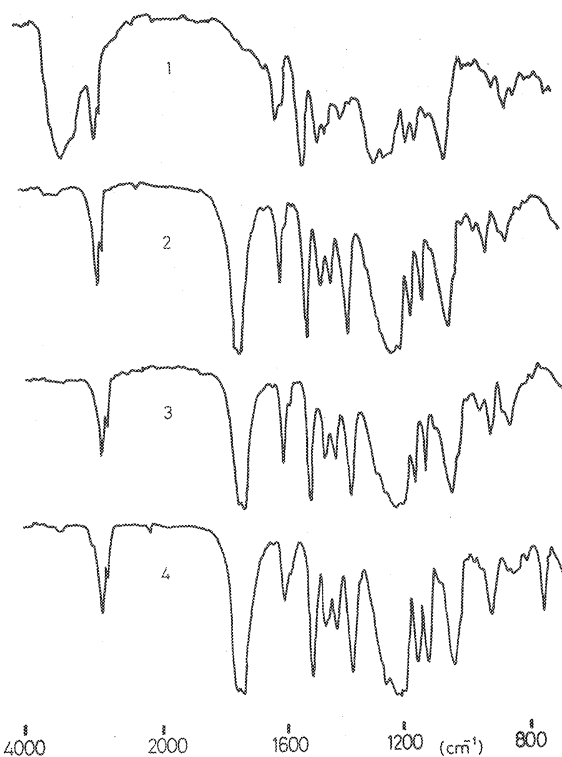


図 45. IR スペクトル
 1: E-5-2, 2: E-5-2-1, 3: (56),
 4: E-5-2-2

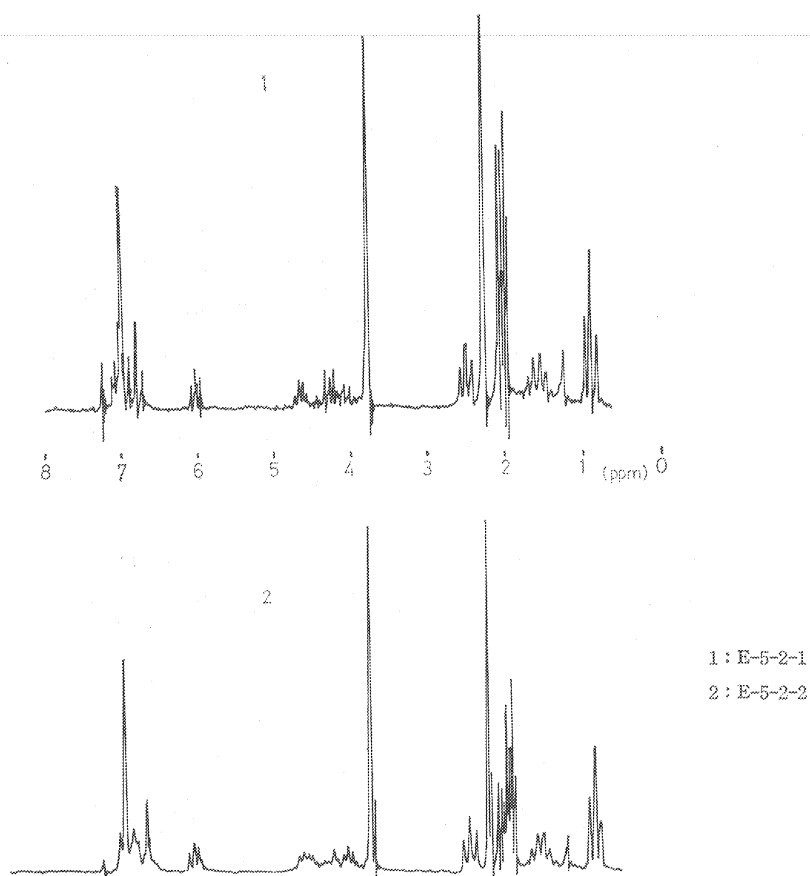


図 46. NMR スペクトル

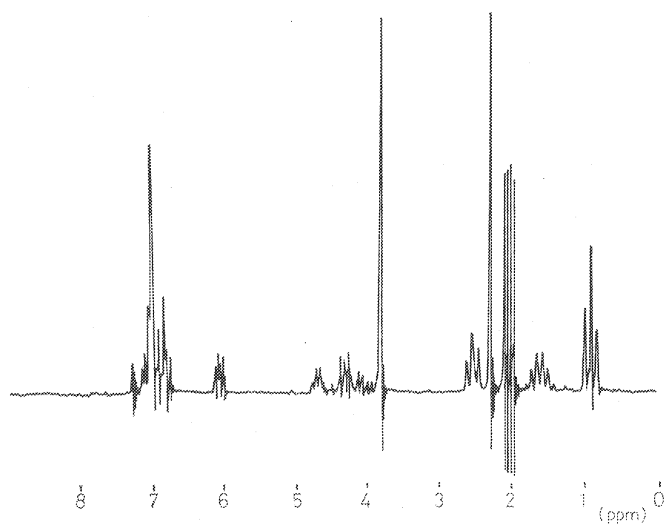
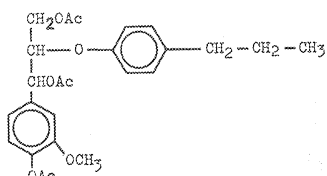


図 47. (59) の NMR スペクトル

2 個程度と考えられ、キノモノクロロイミドの呈色があり、またジアゾ化スルファニル酸によりオレンジに呈色することから、グアヤシル核の側鎖 α 位に水酸基を有すると考えられた。アセテートの MS 値から、分子量は二量体に相当する。NMR より側鎖の一方は *n*-プロピル基、他方はいずれの炭素にも酸素結合があり、特に E-5-2-1 ではメトキシル基 1 個、それに対する芳香核プロトン数は 6~7 個と判定され、



(56)

れ、側鎖 α 位プロトンおよび側鎖水酸基のアセチル基プロトンに基づくシグナルはそれぞれほぼ 4 本と判定された。以上の PPC および各スペクトル測定の結果より、E-5-2-1 は guaiacylglycerol- β -*p*-*n*-propylphenyl ether tri acetate (56) の *erythro* 型および *threo* 型両異性体の混合物が可能な構造として考えられ、E-5-2-2 は 2 種以上の物質の混合物と判断されたため、上記の結果のみでは混在する各成分の構造推定は困難と考えられた。以上の結果から、

(56) を合成しその各スペクトルを E-5-2-1 と比較することとし、図 48 に示した経路によって合成を行った。

BRADLEY ら⁸⁴⁾の方法に準じて合成した benzylvanilloylacetic acid ethyl ester (57) をパラジウム—炭素を用いて接触還元すると、ベンジルエーテルの切断により大部分は (59) となり一部はカルボニル基が

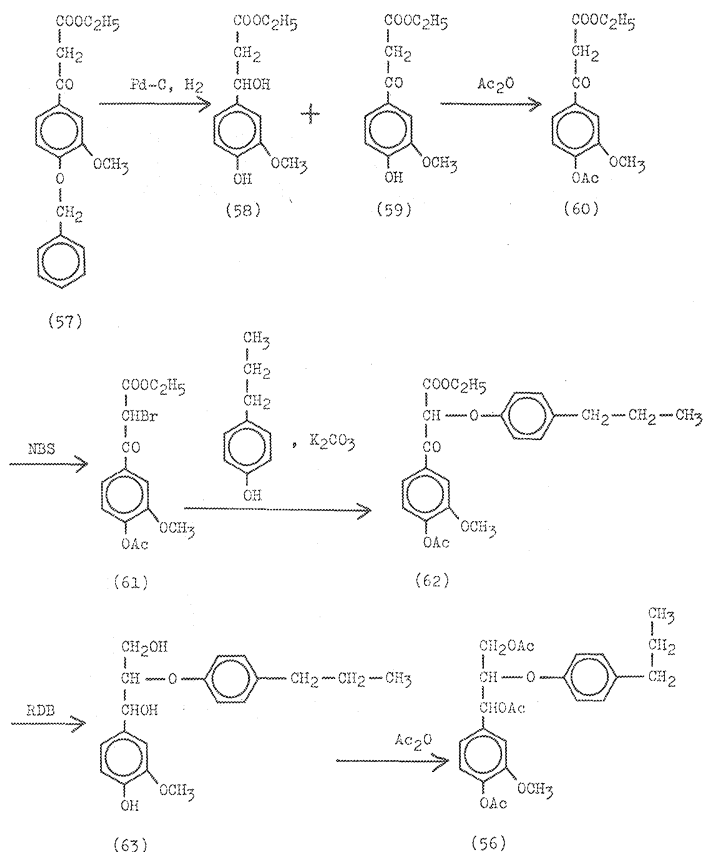


図 48. (56) の 合 成

還元された (58) を生じた。(59) に対し、1 当量の無水酢酸を用い硫酸助剤によってアセチル化を行い、生成した (60) を *n*-bromosuccinimide によってブロム化して (61) を得、これを当量の *p*-propylphenol および炭酸カリウムと無水アセトン中で反応させて (62) を得、これを RDB (sodium dihydrobis (2-methoxyethoxy)aluminum) によって還元し、guaiacylglycerol- β -*p*-*n*-propylphenyl ether (63) を得た。これを常法によりアセチル化し、(56) を得た。合成した (56) の UV, IR, NMR スペクトルは、いずれも E-5-2-1 のそれと良く一致した (図44, 45, 46, 47)。MS も同様であったが、E-5-2-1 のスペクトルには合成物には見出されないピークが多少混在しており、これは単離操作によって除去されなかった少量の混在成分によるものと判断された。以上の結果は RDB による (62) の還元の際に、*erythro* 型および *threo* 型両異性体をほぼ等量生ずることを示すものといえる。また、後述の (7) と共に、リグニン中のアリールグリセロール構造は、 α 位、 β 位における *erythro* 型および *threo* 型両立体異性体の混合物として存在すると考えられる。

2.1.6 E-6 フラクション

このフラクションは G-I 展開による PPC 上 R_f 0.20 にオレンジに呈色するスポット、 R_f 0.22 に黄色に呈色する小スポットを与え、前者は合成した (30) と一致した。このフラクションはポリアミドカラム (15 mm×50 cm)、アセトン—水混液 (1:9) により展開し、相当部を集め濃縮した。これをシリカゲル TLC、酢酸エチル—*n*-ヘキサン混液 (4:1) によって検索すると、オレンジに呈色する成分と黄色に呈色する成分が分離したため、この系により両者を分別し前者を E-6-1、後者を E-6-2 とした。これらはなお、互いの成分を少量含んでいたためさらに同じ TLC 系により精製し、E-6-1 22 mg を得た。この物質は合成した (30) と UV および IR スペクトルが近似していた。これを常法によりアセチル化

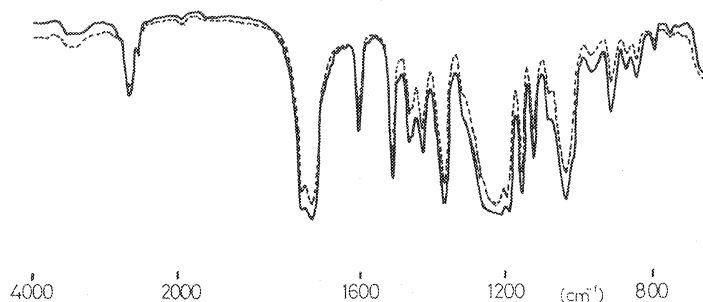


図 49. E-6-1 アセテートの IR スペクトル
—— E-6-1, (30) のアセテート

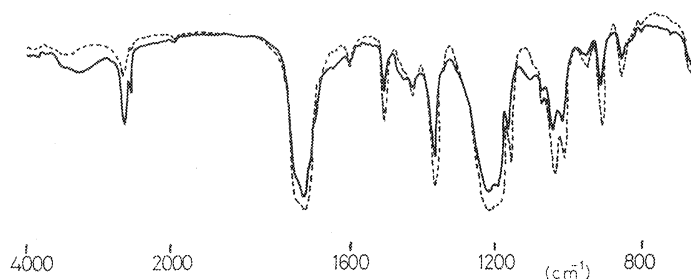


図 50. E-6-2 アセテートの IR スペクトル
—— E-6-2, (33) のアセテート

し、シリカゲルカラムで精製し、18 mg のアセテートを得た。この物質は合成した (30) のアセテートと UV および IR スペクトルが一致し (図49), NMR スペクトルによっても (30) と確認された。

E-6-2 は PPC による検討により、*p*-hydroxyphenyl-1,3-propanediol(33) と推定されたが、夾雑物を含むため UV, IR スペクトルは合成した (33) とよく一致しなかった。これを TMS 誘導体とし GLC により分析した結果、(33) と一致するピークを与えた。TMS 誘導体をエタノール-水混液を用いて加水分解し、ポリアミド TLC, アセトン-水混液 (1:4) 展開により主成分を分離した。これを常法によってアセチル化し、シリカゲル TLC により精製した結果、この物質は合成した (33) のアセテートと IR スペクトルが一致した (図50)。

2.1.7 E-7 フラクシオン

このフラクシオンはポリアミド TLC, 水-アセトン混液 (9:1) 展開により、いずれもオレンジに呈色する 4 個以上のスポットを与え、また、水のみでの展開では R_f 0.4 以上に移動せず、比較的極性の小さい数種の物質の混合物と知られた。ポリアミドカラム (20 mm×50 cm), 上記展開液により相互分離を図ったが、どのフラクシオンも単一の成分に分別されず数種の物質が混合した状態で、有効な分別法が見出されず、かつ個々の成分は極めて少量と判断されたため、これ以上の解明は困難と考えさらに追究しなかった。

2.1.8 E-8 フラクシオン

フラクシオン E-8 に含まれる主成分は、G-I 展開による PPC, および水-アセトン混液 (4:1) 展開によるポリアミド TLC 上で R_f 値が guaiacylglycerol(7) とほぼ一致した。この他、赤橙色に呈色する微小なスポット 2 個が見出された。ポリアミドカラム (20 mm×45 cm), 水-アセトン混液 (9:1) を用いて主成分を分別した。これはさらにポリアミド TLC, 水によって展開し、ほぼ他成分との分別に成功した。得られた 209 mg の物質は淡褐色、シロップ状で、IR スペクトルは (7) のそれとかなり類似していた。このうち 90 mg を常法によりアセチル化し、(7) のアセテートと IR スペクトルを比較し、一致することを認めた (図51)。分離物および合成物のアセテートは、共にシリカゲル TLC, 酢酸エチル-*n*-ヘキサン混液 (3:7) 展開により、 R_f 0.19 付近に相接する 2 個のスポットを与えた。またこの物質の NMR スペクトル (図 53-1) は、側鎖プロトンおよび側鎖アセチル基プロトンが複雑な形を示した。これは (7) が *erythro* 型および *threo* 型両異性体の混合物として存在するためと考えられた。この試料 78 mg を、シリカゲルカラム (15 mm×50 cm), 酢酸エチル-*n*-ヘキサン混液 (1:4) 展開により両者の分別を図った。分別された成分はそれぞれまとめ、両者が混在するフラクシオンは濃縮しさら

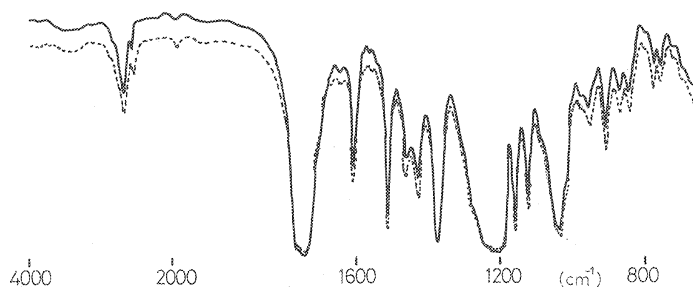


図 51. E-8 主成分 (アセテート) の IR スペクトル
— E-8 主成分, (7) のアセテート

に2回カラムクロマトグラフィーを行い、ほぼ両成分の分別に成功した。第1成分は収量 24 mg で、これを E-8-1 とし、第2成分は 22 mg で E-8-2 とした。IR スペクトルを図52に示す。指紋領域に微差があるほかは、ほぼ類似していた。NMR スペクトルは図53-2, 3に示す。側鎖プロトンが単純となり、また、側鎖アセチル基のプロトンもそれぞれ3本として観察された。側鎖 α 位プロトンによるシグナル(ダブルット)の α, β -カップリング定数は、E-8-1 では $J=5$ Hz, E-8-2 では $J=8$ Hz と測定されたため、E-8-1 を *erythro* 型, E-8-2 を *threo* 型と推定⁸⁵⁾した。

これら異性体は、それぞれリグニン中に存在していたものがエーテル結合の切断によって遊離して来た

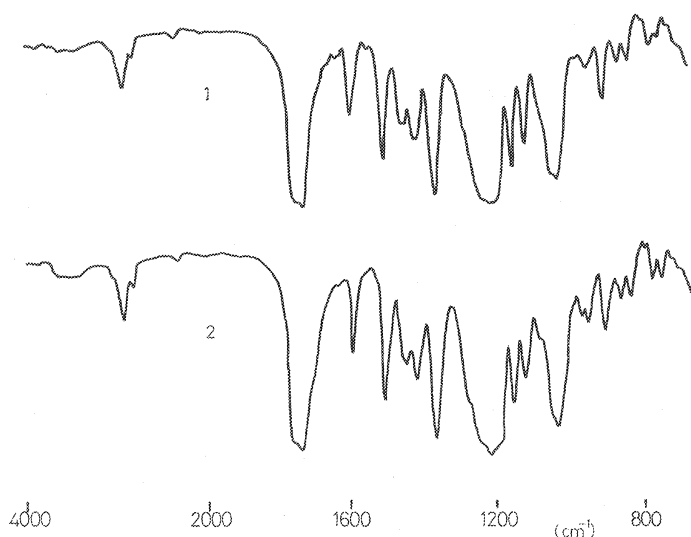


図52. E-8-1 (1) および E-8-2 (2) の IR スペクトル

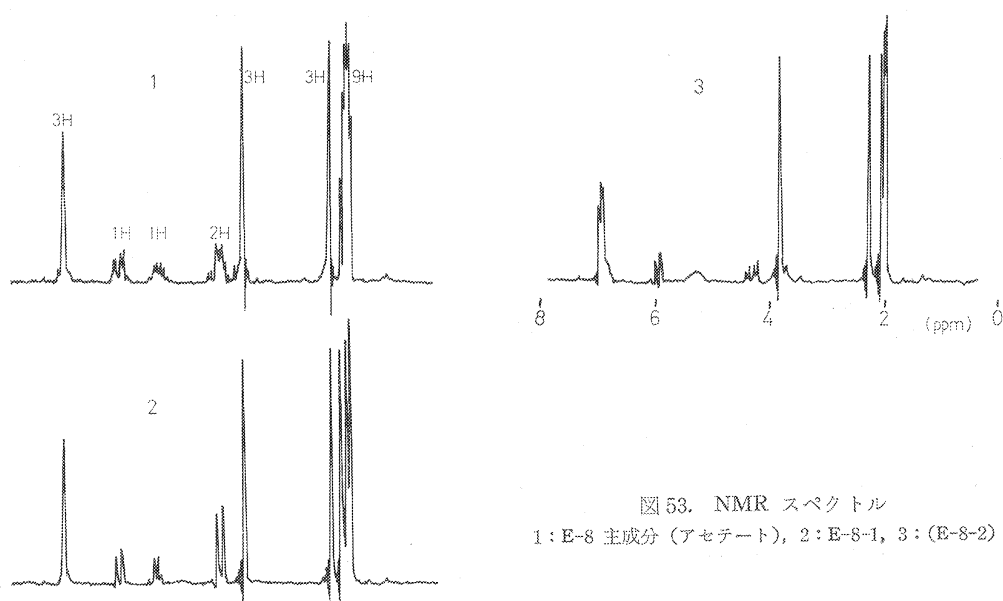


図53. NMR スペクトル

1: E-8 主成分 (アセチート), 2: E-8-1, 3: (E-8-2)

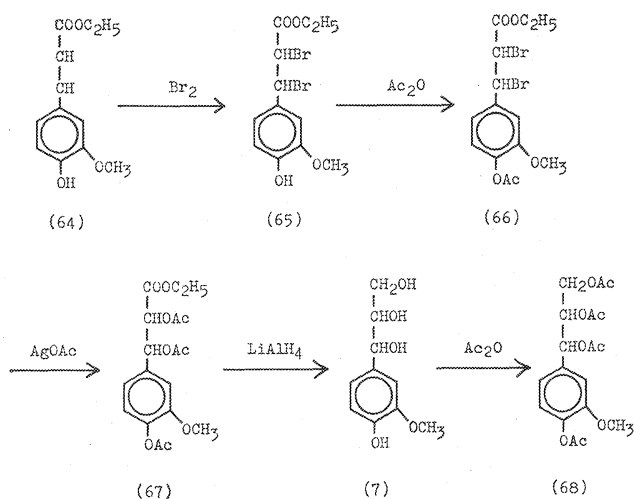


図 54. (7) の 合 成

の混液の沸点において長時間加熱されるため、生成した (67) は両異性体の混合物になると考えられる。この点は粗生成物の NMR スペクトル (図 55) の α 位および β 位プロトンのシグナルがやや複雑なことにより裏付けられた。(57) の粗生成物を酢酸エチル-*n*-ヘキサンから再結すると、*erythro* 型の結晶が得られた。この再結母液にさらに *n*-ヘキサンを加え、*threo* 型の結晶を得た。これらを数回再結を繰返して分析用の試料としたが、このような高純度の物質は少量しか得られなかったため、比較的少量にあったそれぞれの粗結晶を水素化リチウムアルミニウムによって還元し、(7) の *erythro* 型 (7-E) および *threo* 型 (7-T) を得た。前記の理由から、E 型、T 型それぞれ互いに少量ずつの異性体を含んでいた。これらを少量ずつ取り、乾式法によって液安—ナトリウムの反応に付し、回収されたものをそれぞれ (7-E-D) および (7-T-D) とし、反応の前後における E-T 比を検討した。図 56 に示す濾紙電気泳動クロマトグラムでは、反応の前後における E-T 比は特に変化ないように見える。しかしこの方法では定性的比較は可能でも、定量的比較には適当でない。従って定量的比較に最も適当と考えられる GLC の条件を種々

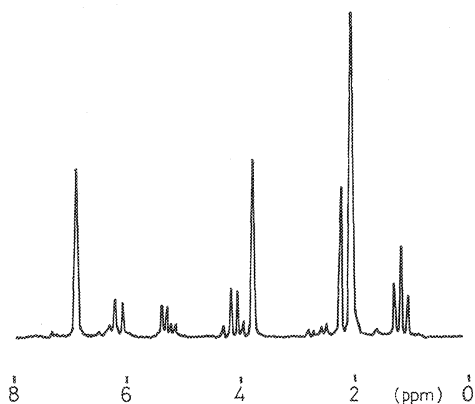


図 55. 粗 (67) の NMR スペクトル

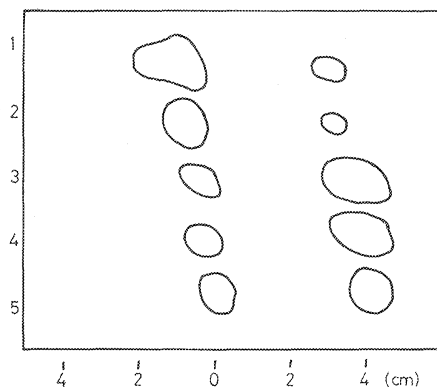


図 56. (7) の電気泳動クロマトグラム
 1: (7-E), 2: (7-E-D), 3: (7-T)
 4: (7-T-D), 5: E-8 より分離した (7)

ものか、またはリグニン中には一方のみ存在し、分解反応の際に異性化によって生じたものかを明らかにするため両異性体を合成し、それぞれ反応に付して異性化を起すか否かを検討することとした。合成は図 54 に示すプロセスによって行った。フェルラ酸エチル (64) は主としてトランス型として存在すると考えられ、これに臭素がトランス付加して生じる (65) は主として *erythro* 型より成ると考えられる。(66) → (67) の段階で試料は酢酸銀、無水酢酸、酢酸

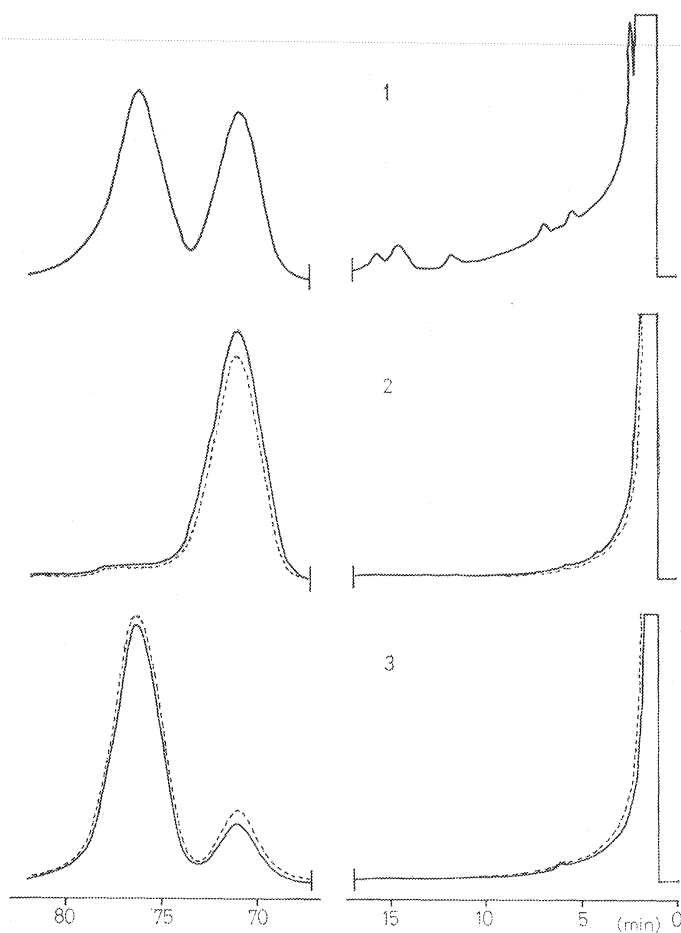


図 57. (7) の GLC

1: E-8より分離した (7), 2: — (7-E), (7-E-D),
3: — (7-T), (7-T-D)

検討した結果, TMS 誘導体として両者を分離, 比較することに成功した。これによる GLC を図57に示す。この両異性体は立体構造の差異が存在するのみで, 水素炎イオン化検出器に対する相対感度は同一であるため, GLC 上のピーク面積比はそのまま物質の存在比を示すことになる。それぞれのピーク面積を比較すると表12に示す結果が得られ, これより反応時における E-T 比の変化, すなわち二次的異性化反応は起きないものと結論された。また, E-8 より分離された (7) は両異性体の混合物であり, *threo* 型がやや多いことが明らかとなった。

2.2 アセトン抽出物中のエーテル可溶部 (AE フラクション)

AE フラクションは G-I による PPC では E フラクションと類似したクロマトグラムを与えた。セルロースカラムを用いて 9 フラクシ

表 12. 異性体のピーク面積比

物 質	<i>erythro</i> 型	<i>threo</i> 型
E-8より分離した (7)	44%	56%
(7-E)	96	4
(7-E-D)	96	4
(7-T)	19	81
(7-T-D)	17	83

表 13. AE フラクシヨンのカラム分別結果

フラクシヨ ン番号	収 量 g	主スポットの R_f と呈色 ¹⁾	予想され た物質
AE-1 ²⁾	—	0.55 ³⁾ バラ色	(23)
AE-2	—	*	
AE-3	5.24	0.57 オレンジ	(25)
		0.52 オレンジ	
		0.47 バラ色	(26)
		0.38 オレンジ	(35)
AE-4	2.14	0.38 オレンジ	(35)
AE-5	—	*	
AE-6	1.14	0.20 オレンジ	(30)
AE-7	—	0.16 オレンジ	
AE-8 ⁴⁾	0.48	0.15 オレンジ	
AE-9	—	0.08 オレンジ	(7)

* まとまったスポット検出されず。

1) PPC 展開液: G-I (3を除く), 呈色試薬: ジアゾ化
スルフェニル酸。2) 展開液: キシレン—DMF 混液 (4:
1)。3) PPC 展開液: シクロヘキサン—DMF 混液 (25:
1)。4) AE-8 流出完了後展開液を DMF に切替。

ヨンに分別し⁸⁶⁾ (表13), それぞれのフラクシ
ヨンをさらに精査したが, PPC によりすでに
Eフラクシヨンにおいて同定されたと同じ成分
を含むと判断されたフラクシヨンは対象から除
いた (AE-1, AE-6, AE-9)。

2.2.1 AE-3 フラクシヨ

このフラクシヨンは PPC により標品と比較
した結果, guaiacyl-1-propanol (25), guaiacyl
-3-propanol (26), vanillyl alcohol (35) およ
び未知成分から成ると推定された。ポリアミド
カラムにより, (25), (26), (35) を含む部分
(AE-3-1) と未知成分を含む部分 (AE-3-2)
に分別した。前者は PPC によって (25),
(26), (35) をそれぞれ主として含むフラクシ
ヨンに分別し, それぞれ AE-3-1-1, AE-3-1-2,
AE-3-1-3 とした。

AE-3-1-1 はシリカゲル TLC によって精製
後極めて微量となったため, 先ず TMS 誘導体

とし GLC 分析を行った結果, (25) と一致するピークを与えた。TMS 誘導体を加水分解し, さらにシ
リカゲル TLC で精製後 IR 測定を行ったが, この状態でおお雑物が多く, 合成した (25) のスペク
トルと一致せず, GLC による同定のみにとどまった。

AE-3-1-2 はシリカゲル TLC によって精製し, 99 mg の油状物を得た。これは PPC, TLC の各ク
ロマトグラムではほぼ単一物質と認められた。一部を TMS 誘導体として GLC 分析を行い, (26) と一
致するピークのみを認めた。40 mg を常法によりアセチル化し, シリカゲルカラムで精製し 55 mg のア
セテートが得られた。この物質の IR スペクトルは合成した (26) のそれと一致し (図58), NMR スペ
クトルも (26) の構造を支持した。

AE-3-1-3 はシリカゲル TLC による精製後 2 mg に満たず, AE-4 と合せて処理することとした。

2.2.2 AE-4 フラクシヨ

このフラクシヨンは, PPC による比較により vanillyl alcohol (35) を主成分とすると推定された。シ

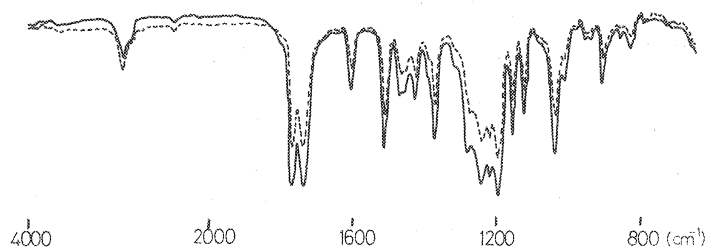


図 58. IR スペクトル

—— AE-3-1-2 アセテート, 合成 (26) アセテート

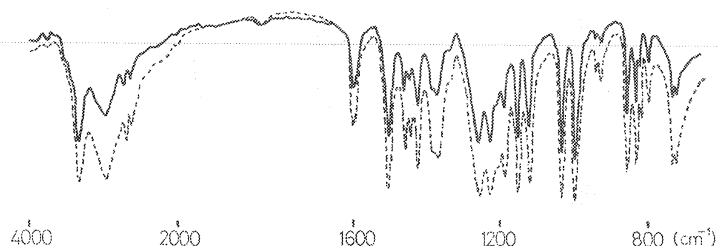


図 59. IR スペクトル
—— AE-4 主成分, 合成 (35)

リカゲルカラムにより主成分を分別し, 48 mg の油状物を得た。これをポリアミド TLC によってさらに分別し, 相当部分のエタノール抽出物を濃縮し, 冷蔵庫中で保存したら一部固化した。この物質は TMS 誘導体として GLC 分析の結果, 合成した (35) と一致するピークを認めた。クロロホルム-*n*-ヘキサンおよび酢酸エチル-*n*-ヘキサンより再結し, 3 mg の結晶を得た。この物質の IR スペクトルは (35) のそれと一致した (図59)。

2.2.3 AE-7 フラクション

このフラクションは, シリカゲル TLC ではオレンジに呈色するスポット 2 個を与えたのみであったが, ポリアミド TLC, 水-アセトン混液 (3:1) 展開によるクロマトグラム上に 9 個のスポットを与え, 主成分のスポットは他の小スポットよりやや大きい程度であった。ポリアミドカラムにより各成分の分別を試みたが, 流出するフラクションを TLC によって検索したところ, どのフラクションも 3 成分程度の混合物であり, 個々の成分の量が極めて少量と推定されたため, これ以上の解明は困難と判断し, 究明を中止した。

2.2.4 AE-8 フラクション

このフラクションはポリアミドカラムを用いて主要成分を分離し, これをさらにシリカゲル TLC を用いて, 混在する他成分を除いた。相当部をアセトンおよびエタノールを用いて抽出し, 16 mg の極めて粘稠なシロップを得た。この物質はその NMR スペクトルから 2 個のメトキシ基の存在が認められ, 二量体と推定された。マスマスペクトルは m/e 302 にピークを与えた。このうち 8 mg を常法によってアセチル化し, シリカゲルカラムによって精製し, 9 mg の粘稠なシロップ状の物質を得た。その IR スペクトルを図60に, NMR スペクトルを図61に示す。NMR スペクトルはやや複雑であったため, 混在するクロロホルム, 芳香核, メトキシ基およびアセチル基各プロトンのシグナルを除き, 各プロトンを丹念に照射した。その結果 3 ppm 付近の山形のシグナル, 2.18 ppm および 1.61~0.88 ppm の各シグナルを照

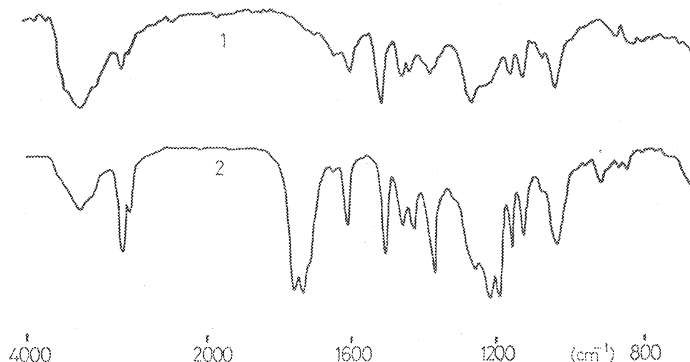


図 60. AE-8 主成分の IR スペクトル
1: 分離物, 2: アセテート

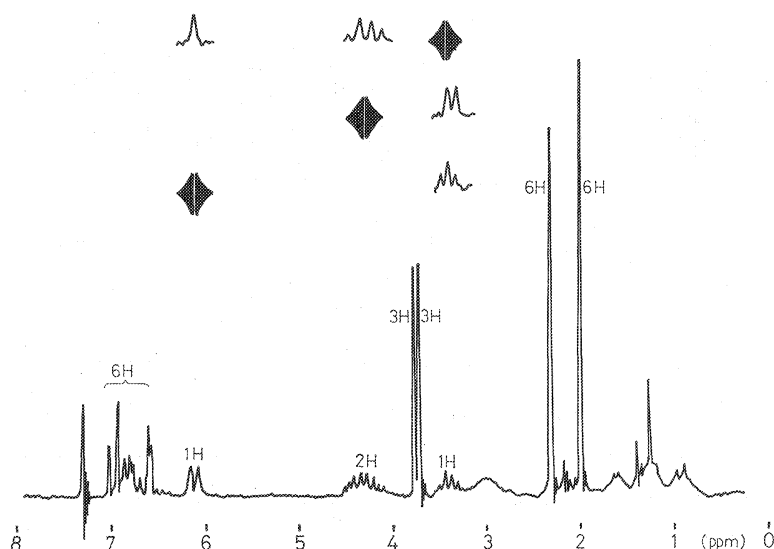
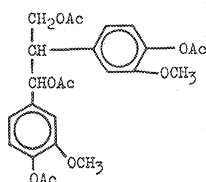


図 61. AE-8 主成分アセタートの NMR スペクトル



(8) のアセート

射しても他のシグナルに何等の変化も見られなかったため、これらのシグナルは混在する不純物に起因すると考えられ、従ってこの NMR スペクトルを満足する構造式は、1,2-diguaiacyl-1,3-propanediol (8) のアセートとなる。2.32 ppm および 2.00 ppm の 6 個のプロトンに相当するアセチル基シグナルは、拡大して測定したスペクトルではそれぞれ 2 本より成ると認められた。マスペクトルの分子イオンピークは 488 で計算値と一致し、また、他の主要なフラグメントイオンピークも、佐野らの報告¹⁵⁾と一致した。以上の結果から、AE-8 の主成分として

得た物質は (8) と同定された。

3. 分解生成物の生成機構に関する考察

乾式法により得られたエゾマツ木粉分解物のエーテル抽出物およびアセトン抽出物中のエーテル可溶部から単離同定された単量体および二量体は表14に示したとおりであった。Vにおけるモデル化合物による実験から得られた知見を参考にしながら、これらの物質のプロトリグニンからの生成機構について考察を加えた。

液安—ナトリウムによる反応により、主としてリグニン中のアリールアルキルエーテルが開裂して低分子物質が生成するとの考えは、モデル実験からも裏付けられており、表14に示した物質の多くは、この反応による産物と考えられる。

リグニン中のシンナミルアルコールまたはアルデヒド末端基は、ADLER ら⁷⁰⁾⁷¹⁾によると針葉樹 MWL ではおよそ 6% 存在する。モデル実験によると、シンナミルアルコール類は効率よく側鎖が *n*-プロピル基に還元された。側鎖末端位のメチル基はプロトリグニン中に存在するとは考えられないため、今回得られた (23) および (34) は末端位にエーテル結合をしたコニフェリルアルコール (1) または *p*-クマリルアルコール (39) のエーテル結合が開裂し、側鎖水酸基の還元脱離および共役二重結合の飽和が起った結果生じたものと考えられる。このような還元反応の起る際、エーテル結合の開裂と共役二重結合の飽和の

みで、末端位の水酸基が残った場合 (26) を生じると考えられる。

アリールグリセロール- β -アリールエーテル型構造は、リグニンを構成する主要な構造単位の一つであり、Adler ら⁸⁷⁾によると針葉樹 MWL では25~33% 存在するとされている。リグニン中に存在するこの構造単位は、液相アンモニア中ナトリウムの反応によってエーテル結合が開裂するが、モデル実験の結果から推定すると、この開裂は必ずしも定量的には起らないこと、および開裂によって主としてフェノールとアルキル基を生じるが、この原則に従わない反応、すなわち芳香核とアルコールを生ずる反応も起り得ることが考えられる。

以上述べたことから、グアヤシルグリセロール- β -アリールエーテル結合が開裂して生ずる単量体として (30) が考えられる。(33) も同様の部分構造から生成したと考えられる。アリールアルキルエー

テルの開裂が定量的に起るのであれば、(30) はかなり多量に生成する筈であるが、この結合の開裂は必ずしも効率よくは行われないため、2 個のエーテル結合が同時に切れる確率は高くなく、(30) の収量はそのような理由から低くなると考えられる。また、この結合にあずかる構造単位が、他の構造単位と炭素鎖による縮合型構造を形成している場合は、結合の切断が起っても (30) は生成しない。

今回の実験で得られた (63) は、リグニン分解生成物としては新たに見出されたものである。リグニンを構成するフェニールプロパン単量体の芳香核には *p*-hydroxyphenyl 核 (P 核)、guaiacyl 核 (G 核) および syringyl 核 (S 核) の 3 種があり、針葉樹リグニンは主として G 核よりできており、広葉樹リグニンは G 核と S 核より成り、イネ科植物のリグニンでは P 核もかなり含まれる。リグニンの生合成機構⁸⁸⁾から考えると、異種の核を持つ単量体間の結合は当然起るはずで、実際に広葉樹リグニンからは G 核と S 核の結合した二量体¹²⁾が得られている⁸⁹⁾。針葉樹リグニンには量は多くないが P 核も含まれ、本実験においても単量体として (34) および (33) が少量得られており、佐野¹⁴⁾は同じエゾマツの加水分解物より (32) を単離している。しかし一般に P 核はその存在量が少ない他、炭素同志で結合する縮合核構造をとりやすいため、単量体またはオリゴマーとして得られにくいと考えられ、P 核同志および P 核と G 核の結合した

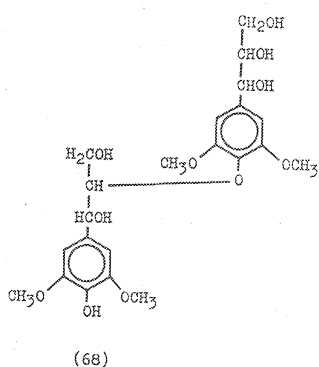
表 14. 乾式法により、エゾマツ木粉分解物から得られた物質 (単量体および二量体)。

物質名 (物質番号)	化学構造式
dihydroeugenol (23)	
p-n-propylphenol (34)	
guaiacyl-1-propanol (25)	
guaiacyl-3-propanol (26)	
guaiacyl-1,3-propanediol (30)	
p-hydroxyphenyl-1,3-propanediol (33)	
guaiacylglycerol (7)	
vanillyl alcohol (35)	
guaiacylglycerol- β -p-n-propylphenyl ether (63)	
1,2-diguaiacyl-1,3-propanediol (8)	

二量体は、Miksch⁹⁰⁾ らにより針葉樹材のメチル化、過マンガン酸カリウム酸化により、芳香族カルボン酸として得られているが、フェニールプロパン体としては報告がないと思われる。

今回得られた (63) はアリールグリセロール- β -アリールエーテル構造を有する物質で、この型のオリゴマーは加水分解により得られている⁹¹⁾。G核のフェノール性水酸基は、さらに同様の結合をしていた部分のアリールアルキルエーテルの正常な開裂により生じ、また、P核側鎖の *n*-プロピル基は、末端位シンナミルアルコール型側鎖の還元により生成したと考えられる。エゾマツ材のリグニン中に、G核とP核がアリールアルキルエーテル結合した構造単位が若干存在することを示すものといえよう。モデル実験から、アリールアルキルエーテルは必ずしも効率よく切断されないことが知られているため、この様な部分構造が保持されたオリゴマーも生じたものと考えられる。

アリールグリセロール類は穏和な加水分解¹⁰⁾¹¹⁾¹⁴⁾によって得られており、その場合これらの物質はアリールグリセロール- β -アリールエーテルの加水分解によって生成するとされている。今回モデル実験として (49) を分解したところ、予想に反して (7) も生成することが知られたため、今回得られた (7) もそのような部分構造から生じたことも考えられる。リグニン中には遊離のフェノール性水酸基は多くなく、また側鎖 β 位に結合したフェノールは p 位に側鎖を有するため、モデル実験の結果をそのままリグニンに適用することは適当でないとも考えられるが、(49) から生成した (7) は (30) より少ないとの結果を得ており、一方エーテル抽出物より得られた (7) は、アセタートの収量として比較すると (30) のおよそ 5~6 倍に達している。(7) はポリアミド TLC によって分別したのに対し、(30) はシリカゲル TLC を用いたため、単離操作の差による収量の差が生じた可能性もあるが、エーテルに対する溶解性は (7) より (30) が大であるとの点も考慮すべきで、(7) の全てがアリールグリセロール- β -アリールエーテル型構造より生じたとするのは適当でないと考えられる。



リグニン中に遊離のグリセロール側鎖は一般に存在しないとされている⁹²⁾。しかし榊原らは (49) をジオキサン-水によって加水分解した場合、(7) を生じないと報告⁹³⁾している。温和な加水分解により、リグニンからアリールグリセロール類の他、アリールグリセロール- β -アリールグリセロールエーテル類の (11)¹¹⁾および (68)⁸⁹⁾の取得が報告されている。これらの点を考慮すると、リグニン中には遊離のグリセロール側鎖が少量存在する可能性があると考えられる。

最近樋口ら⁹⁴⁾によって、*p*-ヒドロキシシンナミルアルコール類のラッカーゼまたはパーオキシダーゼによる脱水素重合の際、少量ながらアリールグリセロール類の生成することが見出され、彼等は図62に示される生成機構を考えている。これはリグニン中に遊離のグリセロール側鎖が存在する可能性を、生成の面から示すものとして注目される。各種分解法によってリグニンから得られるアリールグリセロール類は、全てアリールグリセロール- β -アリールエーテル型構造より生ずるか、あるいはリグニン中に遊離のグリセロール側鎖が若干存在し、その部分より生ずるか、そのいずれの場合もあり得るかとの問題については、今後さらに検討する必要がある。

Nimz はブナ材から (6)¹⁰⁾を、トウヒ材から (7)¹¹⁾をそれぞれ 100°C の水を用いたパーコレーション

ンによって得たが、これらの物質は *erythro* 型, *threo* 型両異性体として得られ, (7) の E-T 比はおよそ 1:5 であった。佐野¹⁴⁾もエゾマツ材からジオキサノン水による加水分解によって (7) を両異性体の混合物として得ており, この場合も *threo* 型の方が多いと報告した。これらの加水分解処理の場合, 木材試料は 100°C またはそれ以上の温度で長時間加熱され, またジオキサノン水による分解の場合には, 反応終了後の反応液の pH が 3 前後になると

の報告⁹⁶⁾もあるため, これら異性体はリグニンから直接生成したものか, 異性化反応によって生じたものかについては検討の余地があると考えられる。しかし液安—ナトリウムによる分解によって得られた(7)は, モデル実験により異性化反応は起きないと判断されたため, 得られた異性体はリグニンから単離された両異性体の存在比をそのまま示すと考えられ, この場合もまた *threo* 型がやや多いとの結果を得た。この反応では, アリールアルキルエーテルは定量的には切断されないため, 今回得られた E-T 比は, 必ずしもリグニン中に存在するグリセロール側鎖の E-T 比をそのまま示すものではない。しかしいずれにしろ, リグニン中のグリセロール側鎖は *erythro* 型および *threo* 型の両者から成っており, その存在割合は大差ないものと考えてよからう。

III-1 で述べた湿式法による分解生成物のうち, (7) を含むフラクションには PPC 上に (32) に相当する小さなスポットが見出されたが, 乾式法による分解生成物からはこの物質が見出されなかった。これは分別条件等を考慮すると, 微量存在していた (32) が (7) の単離, 精製の過程において失われたため, 確認できなかったものと思われる。

物質 (25) および (35) は, 直接リグニン構造単位の中に起源を求めることはできないと考えられるが, (7) 等を用いたモデル実験において, α, β -グリコール型水酸基の還元脱離, およびその間の炭素鎖の切断が副反応として小規模に起こることが確かめられ, またこれら 2 物質の生成量が極めて少量であった点も考慮すると, これらは副反応によって生じたものと考えるのが妥当であろう。

1,2-Diarylpropane 型構造を持つ物質は, リグニン分解物として Nimz¹²⁾, 佐野¹⁵⁾, 松倉²⁰⁾らによって得られており, この構造単位はリグニン中に普遍的に存在する構造単位の 1 つと考えられる。(8) はこの構造単位から, アリールアル

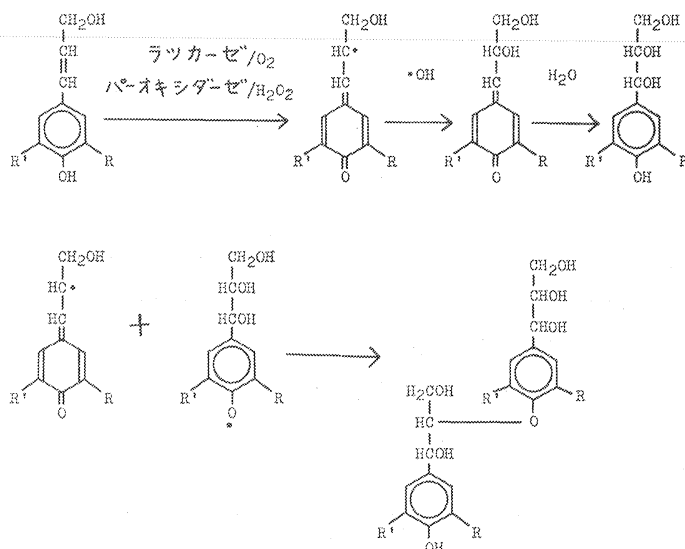


図 62. アリールグリセロールおよびアリールグリセロール- β -アリールグリセロールエーテルの生成機構
 $R=H$ or OCH_3 , $R'=H$ or OCH_3

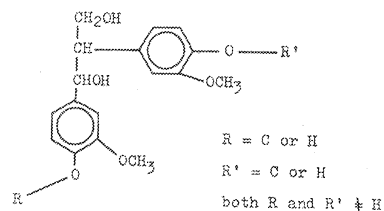


図 63. (8) の起源構造

キルエーテルの切断により生成したと考えられる。

4. 実験

4.1 エーテル抽出物のカラム分別

セルロースカラム (30 mm×70 cm, Whatman cellulose powder CF 12) を使用し, 表10に示した順序で順次溶出物を分別した。

4.2 (23) および (34) の分離と同定

E-2 フラクシオンは 2.1.3 で述べた方法で分別した。シリカゲルカラム (30 mm×50 cm), 酢酸エチル-*n*-ヘキサン混液 (1:9) 展開によって得られた溶出物は, 再びまとめて濃縮し, 分配管 100 本, 上層, 下層それぞれ 10 ml 容カウンターカレント装置により, メタノール-水混液 (9:1, 下層液) およびリグロイン (上層液) を用い 280 回分配を行い, 分配管 60-26 および 23-3 をそれぞれまとめて濃縮し, E-2-1 および E-2-2 とした。上記と同様のシリカゲルカラムを通し, E-2-1 519 mg, E-2-2 69 mg を得た。E-2-1 の IR スペクトルは (23) のそれと一致した。UV $\lambda_{\text{max}}^{\text{EtOH}}$ $m\mu(\epsilon)$: 283 (3520)。NMR (JNM-MH-60 により側定, 15% in CDCl_3) δ : 6.70 (3H, multiplet, Ar), 5.22 (1H, broad singlet, OH), 3.84 (3H, singlet, OCH_3), 2.52 (2H, triplet, $J=8$ Hz, $\alpha\text{-CH}_2$), 1.52 (2H, multiplet, $\beta\text{-CH}_2$), 0.93 (3H, triplet, $J=7$ Hz, $\gamma\text{-CH}_3$)。E-2-2 アセチル化物の GLC: 日立 063, 検出器 FID, カラム: Silicone SE-30, 10%-Chromosorb W (AW), ステンレスカラム, 3 mm×1 m。キャリアー: N_2 15 ml/min。温度: 試料注入部 250°C, カラム 150°C, 検出器 200°C。

4.3 E-5 フラクシオンの分別

E-5 フラクシオンはポリアミドカラム (15 mm×50 cm), 水-アセトン混液 (9:1) 展開によって分別し, 主として (25), (26) および (35) を含む第一成分 (E-5-1) および成分未知の第二成分 (E-5-2) に分別した。E-5-2 はシリカゲルカラム (25 mm×50 cm), 酢酸エチル-*n*-ヘキサン混液 (1:3) 展開によって精製したが, なお PPC, TLC 上にかなりテーリングを示し, 混在成分のスポットも見出された。シリカゲル TLC, 酢酸エチル-*n*-ヘキサン混液 (1:1) によって展開し, 相当部をかきとりアセトンで抽出し, 半固状の極めて粘稠な物質 113 mg を得た。UV $\lambda_{\text{max}}^{\text{EtOH}}$ $m\mu$: 281。

この物質を無水酢酸-ピリジンによってアセチル化し, シリカゲル TLC, 酢酸エチル-*n*-ヘキサン混液 (4:1) 展開の結果, 50%硫酸散布, 105°C 加熱により R_f 0.19 (褐色), および 0.12 (紫褐色) の 2 個のスポットを与えた。シリカゲルカラム (10×450 mm), 上記の溶媒で展開し, 両者を分別した。第一成分 (E-5-2-1), 淡褐色油状, 収量 29 mg。UV $\lambda_{\text{max}}^{\text{EtOH}}$ $m\mu$: 275。IR, NMR: 図 45, 46。MS: m/e 458 (M^+), 416 (M^+-COCH_3)。第二成分 (E-5-2-2), 淡褐色油状, 収量 74 mg。UV $\lambda_{\text{max}}^{\text{EtOH}}$ $m\mu$: 276。IR, NMR: 図 45, 46。MS: m/e 516 (M^+)。

4.4 Guaiacylglycerol- β -*p*-*n*-propylphenyl ether(63) の合成

4.4.1 Vanilloylactic acid ethyl ester(59)

Benzylvanilloylactic acid ethyl ester(57) 15.0 g を Pd-C 0.5 g を触媒とし, エタノール中で接触水素化, 生成物を濃縮後シリカゲルカラム (30×500 mm), 酢酸エチル-*n*-ヘキサン混液 (1:4) 展開により精製し, vanilloylactic acid ethyl ester(59) 9.0 g を得た。NMR (20% in CDCl_3) δ : 7.55-6.75 (3H, multiplet, Ar), 6.40 (1H, OH), 4.15 (2H, quartet, CH_2 in COOEt), 3.90 (2H, singlet, $\alpha\text{-CH}_2$), 3.86 (3H, singlet, OCH_3), 1.25 (3H, triplet, CH_3 in COOEt)。

4.4.2 Acetylvaniiloylacetic acid ethyl ester(60)

物質 (59) 9.0 g, 無水酢酸 4.1 g を混合してよくかきまぜ、濃硫酸 1 滴を加え十分かきまぜて一夜放置、反応混合物をエーテルに溶解し、炭酸水素ナトリウム溶液および水で洗い、無水硫酸ナトリウム乾燥し濃縮、シリカゲルカラム (前記と同条件) により精製した。淡黄色油状、収量 9.5 g。NMR (20% in CDCl_3) δ : 7.65–7.00 (3 H, multiplet, Ar), 4.18 (2 H, quartet, CH_2 in COOEt), 3.93 (2 H, singlet, $\alpha\text{-CH}_2$), 3.86 (3 H, singlet, OCH_3), 2.32 (3 H, singlet, Ar-OCOCH_3), 1.24 (3 H, triplet, CH_3 in COOEt)。

4.4.3 α -Bromoacetylvaniiloylacetic acid ethyl ester(61)

物質 (60) 8.5 g および NBS⁹⁶⁾ 5.6 g を四塩化炭素 50 ml 中で 3 時間加熱還流させた。冷却後ろ過、四塩化炭素で洗い、濾液、洗液を合せて稀チオ硫酸ナトリウム溶液および水で洗い、無水硫酸ナトリウム乾燥し、濃縮、淡褐色の粘稠なシロップ 10.7 g を得た。NMR (15% in CDCl_3) δ : 7.65–7.00 (3 H, multiplet, Ar), 5.60 (1 H, singlet, $\alpha\text{-CH}$), 4.25 (2 H, quartet, CH_2 in COOEt), 3.86 (3 H, singlet, OCH_3), 2.31 (3 H, singlet, Ar-OCOCH_3), 1.22 (3 H, triplet, CH_3 in COOEt)。

4.4.4 α -*p*-*n*-Propylphenoxyacetylvaniiloylacetic acid ethyl ester(62)

炭酸カリウム 1.30 g および *p*-propylphenol 1.13 g を無水アセトン 20 ml 中で攪拌し、これに (61) 2.97 g を無水アセトン 20 ml に溶解した溶液を滴下、1 時間攪拌し、さらに 30 分加熱還流し、アセトンを留去、生成物をエーテルに溶解し稀水酸化ナトリウム溶液および水で洗い、無水硫酸ナトリウム乾燥後濃縮、シリカゲルカラム (10×500 mm), 酢酸エチル-*n*-ヘキサン混液展開により精製した。無色油状、収量 0.82 g。エーテルより再結し収量 0.30 g, 無色稜柱状晶, m. p. 91–95°C。NMR (20% in CDCl_3) δ : 7.75–6.65 (7 H, multiplet, Ar), 5.58 (1 H, singlet, $\alpha\text{-CH}$), 4.20 (2 H, quartet, CH_2 in COOEt), 3.78 (3 H, singlet, OCH_3), 2.45 (2 H, triplet, $\alpha'\text{-CH}_2$), 2.25 (3 H, singlet, Ar-OCOCH_3), 1.50 (2 H, multiplet, $\beta'\text{-CH}_2$), 1.20 (3 H, triplet, CH_3 in COOEt), 0.88 (3 H, triplet, $\gamma'\text{-CH}_3$)。

4.4.5 Guaiacylglycerol- β -*p*-*n*-propylphenyl ether(63)

物質 (62) 100 mg を 10 ml のベンゼンに溶解し、攪拌下、RDB⁹⁷⁾ (sodium dihydrobis(2-methoxyethoxy)aluminate, 和光純薬製) 0.3 ml をベンゼン 10 ml で稀釈した溶液を滴下、1 時間加熱還流し、冷却後稀塩酸を加えて分解、反応混合物をエーテルで 3 回抽出し、抽出液を乾燥、濃縮した。これをシリカゲル TLC, 酢酸エチル-*n*-ヘキサン混液 (1:1) 展開により相当部を分離、アセトン抽出し濃縮した。淡褐色、粘稠なシロップ、収量 49 mg。G-I による PPC では *p*-propylphenol を 1 とする相対 R_f 値 0.65。UV $\lambda_{\text{max}}^{\text{EtOH}}$ $m\mu(\epsilon)$: 280(11600)。NMR (10% in $(\text{CD}_3)_2\text{CO}$) δ : 7.10–6.55 (7 H, multiplet, Ar), 4.85 (1 H, multiplet, $\alpha\text{-CH}$), 4.30 (1 H, multiplet, $\beta\text{-CH}$), 3.70 (3 H, singlet, OCH_3), 3.60 (2 H, multiplet, $\gamma\text{-CH}_2$), 2.43 (2 H, triplet, $\alpha'\text{-CH}_2$), 1.45 (2 H, multiplet, $\beta'\text{-CH}_2$), 0.85 (3 H, triplet, $\gamma'\text{-CH}_3$)。

4.4.6 Guaiacylglycerol- β -*p*-*n*-propylphenyl ether triacetate(56)

物質 (63) 48 mg をピリジン 1.5 ml, 無水酢酸 1 ml を用いてアセチル化、シリカゲルカラムにより精製した。無色油状、収量 55 mg。UV $\lambda_{\text{max}}^{\text{EtOH}}$ $m\mu(\epsilon)$: 275(3, 210)。IR: 図 45。NMR: 図 47。MS: m/e 458 (M^+), 416 ($\text{M}^+ - \text{COCH}_3$)。C₂₈H₃₀O₈: 計算値 C 65.49; H 6.60。実測値 C 65.43; H 6.78。

4.5 (30) および (33) の同定

E-6 フラクシオンは 2.1.6 に記述した方法により E-6-1 および E-6-2 に分別した。E-6-1 は淡褐色、油状、収量 22 mg。UV $\lambda_{\max}^{\text{EtOH}}$ $m\mu(\epsilon)$: 281 (1960)。アセテートはピリジン—無水酢酸により合成、シリカゲルカラムにより精製、淡黄褐色、油状、収量 18 mg。UV $\lambda_{\max}^{\text{EtOH}}$ $m\mu(\epsilon)$: 274 (2670), 280 (2510)。IR: 図49。NMR (10% in CDCl_3) δ : 6.94 (3 H, multiplet, Ar), 5.85 (1 H, triplet, $J=8\text{Hz}$, $\alpha\text{-CH}$), 4.12 (2 H, triplet, $J=7\text{Hz}$, $\gamma\text{-CH}_2$), 3.84 (3 H, singlet, OCH_3), 2.48 (3 H, singlet, Ar-OCOCH_3), 2.07 (3 H, singlet, $\alpha\text{-OCOCH}_3$), 2.02 (3 H, singlet, $\gamma\text{-OCOCH}_3$), 2.20 (2 H, multiplet, $\beta\text{-CH}_2$, アセチル基シグナルと重複)。

E-6-2 は TMS 誘導体として GLC 分析を行った。日立 KGL-2B, 検出器 FID。カラム: 1,4-Butanediol succinate 20%-Chromosorb W (AW), ステンレスカラム (4 mm×2 m)。キャリアー: N_2 30 ml/min。温度: 試料注入部, 250°C, カラム 185°C。

4.6 (7) の分離と同定

E-8 フラクシオンは 2.1.8 に記述した方法により (7) を分離した。ポリアミドカラムは 20×450 mm, 和光ポリアミド C-200 を, TLC は和光ポリアミド B-10 をそれぞれ用いた。(7) として分別した物質は収量 209 mg。90 mg をピリジン—無水酢酸によってアセチル化, シリカゲルカラムにより精製, 淡黄色, 油状, 収量 78 mg。UV $\lambda_{\max}^{\text{EtOH}}$ $m\mu(\epsilon)$: 275 (2160), 280 (2060)。IR: 図51, NMR: 図53-1。これは 2.1.8 に記述した方法により E-8-1 および E-8-2 の 2 フラクシオンに分別, 淡黄色油状で保存中にいずれも固化した。IR: 図52, NMR: 図53-2, 3。C₁₈H₂₂O₉: 計算値 C 56.54; H 5.80。実測値 E-8-1, C 56.49; H 6.10。E-8-2, C 56.29; H 6.14。

4.7 *d,l*-erythro- および *d,l*-threo-guaiacylglycerol の合成

4.7.1 *d,l*-erythro および *d,l*-threo- α,β -diacetoxyacetylhydroferulic acid ethyl ester (67)

ADLER らの方法⁶⁰⁾で合成した α,β -dibromoacetylhydroferulic acid ethyl ester (66) 8.5 g, 酢酸銀 10.0 g, 無水酢酸 60 ml, 酢酸 70 ml の混液を, 還流冷却器付コルベン中溶媒の沸点において 2.5 時間加熱し, これに酢酸銀 2.0 g を加えさらに 2.5 時間加熱した。反応混合物を濾過, アセトンで洗い, 濾液, 洗液を合せて濃縮, これに少量の水を加えさらに濃縮した。生成した油状物はクロロホルムに溶解, 濾過後炭酸水素ナトリウム溶液および水で洗い, 無水硫酸ナトリウム乾燥, 減圧下にクロロホルムを留去した。油状の生成物は冷蔵庫に保存中固化した。これを酢酸エチル-*n*-ヘキサンより再結し, 2 g の結晶を得た。m. p. 107~109°C。同溶媒系を用いくり返し再結し, 無色稜柱状晶を得た。m. p. 108.5~109.5°C。NMR (20% in CDCl_3) δ : 6.95 (3H, multiplet, Ar), 6.16 (1H doublet, $J=8\text{Hz}$, $\alpha\text{-CH}$), 5.39 (1H, doublet, $J=8\text{Hz}$, $\beta\text{-CH}$), 4.15 (2H, quartet, $J=12\text{Hz}$, CH_2 in COOEt), 3.84 (3 H, singlet, OCH_3), 2.68 (3H, singlet, Ar-OCOCH_3), 2.10 (6 H, singlet, α - and β - OCOCH_3), 1.18 (3 H, triplet, $J=12\text{Hz}$, CH_3 in COOEt)。C₁₈H₂₂O₉: 計算値 C 56.54; H 5.80。実測値 C 56.76; H 5.65。この物質を (67-E) とした。

(67-E) の再結母液にさらに *n*-ヘキサンを加えると結晶が沈澱しこれを前記の溶媒系から再結し 0.2 g の結晶を得た。m. p. 83~86°C。数回再結をくり返し無色稜柱状晶を得た。m. p. 86~88°C。NMR (20% in CDCl_3) δ : 6.95 (3 H, multiplet, Ar), 6.24 (1 H, doublet, $J=7\text{Hz}$, $\alpha\text{-CH}$), 5.27 (1 H, doublet, $J=7\text{Hz}$, $\beta\text{-CH}$), 4.15 (2H, quartet, $J=12\text{Hz}$, CH_2 in COOEt), 3.83 (3H, singlet, OCH_3), 2.68 (3H, singlet, Ar-OCOCH_3), 2.10 (6 H, singlet, α - and β - OCOCH_3), 1.18 (3 H, triplet, $J=12\text{Hz}$, CH_3 in COOEt)。C₁₈H₂₂O₉: 計算値 C 56.54; H 5.80。実測値 C 56.54; H 5.66。この物質を (67-T) と

した。

4.7.2 *d,l*-erythro- および *d,l*-threo-guaiacylglycerol(7)

(67) の還元は、酸性下の異性化反応を防ぐため ADLER らの方法⁶⁰⁾とは異なる方法をとった。(67-E) 3.0 g, 水素化リチウムアルミニウム 1.8 g を無水エーテル 200 ml 中, 窒素気流下エーテルの沸点で還元し, 氷冷下に水を滴下してリチウム塩を分解後水層を分離, これに酢酸を加えて pH 6.0~6.5 とし, 窒素気流下で減圧濃縮した。生じた粘稠なシロップはくり返しアセトンで抽出し, 抽出液を窒素気流下で濃縮, ポリアミド TLC, 水により展開し, 相当部をエタノール抽出した。これを濃縮し (7-E) 200 mg を得た。一部を常法によりアセチル化し, 生成物を酢酸エチル-*n*-ヘキサンより再結晶し無色稜柱状晶を得た。m. p. 82~83°C。NMR スペクトルは E-8-1 のそれと一致した。(67-T) の粗結晶 1.5 g は同様に還元し (7-T) を得た。アセテートの m. p. 111~112°C, NMR スペクトルは E-8-2 のそれと一致した。

4.8 (7-E) および (7-T) の液相ナトリウム処理と GLC による定量

図 9 に示した小型容器を用い, 乾式法により (7-E) 80 mg と金属ナトリウム 56 mg を反応させ, 塩化アンモニウム 131 mg で中和, アセトンで反応物を回収し, ポリアミド TLC によって (7) 相当部を分別した (7-E-D)。(7-T) 20 mg も同様にナトリウム 13 mg, 塩化アンモニウム 31 mg を用いて処理した (7-T-D)。

GLC は日立製 063 を使用, カラム: Silicone OV-225, 3% on Gaschrom Q, ガラスカラム (3 mm×3 m)。キャリアー: N₂ 10 ml/min。温度: 試料注入部 250°C, カラム 150°C, 検出器 200°C。検出器: FID。試料は TMS 誘導体とした。ピーク面積は重量法により測定した。

4.9 AE フラクションの分別

AE フラクションは 30.1 g 得られた。これを 3 度に分け, それぞれセルロースカラム (30×750 mm), キシレン-DMF 混液 (4:1) により展開し, 9 フラクションに分別し, 同一成分を含むフラクションをそれぞれ合せて 40°C 以下の湯浴上, 窒素気流下に減圧濃縮した。

4.10 AE-3 フラクションの分別と (26) の同定

AE-3 フラクションはポリアミドカラム (30×500 mm), 水-アセトン混液 (9:1) により展開し, 第一成分 (AE-3-1) と第二成分 (AE-3-2) に分別した。AE-3-1 は広幅の東洋濾紙 No. 50 に帯状に付着させ, 下降法により G-I を用いて展開し, UV ランプによる蛍光および両端部のジアゾ化スルファニル酸による呈色により 3 部分に切り分け, それぞれアセトン抽出した (AE-3-1-1, AE-3-1-2, AE-3-1-3)。各抽出物はシリカゲル TLC, 酢酸エチル-*n*-ヘキサン混液 (2:1) 展開により混在成分を分別し, 相当部をアセトン抽出した。

AE-3-1-1 は微量のため, G-I 展開による PPC および 4.5 に述べたと同一条件による GLC によって (25) と一致することを確認した。

AE-3-1-2 は収量 99 mg。前記の条件による GLC で (26) と一致した。UV $\lambda_{\max}^{\text{EtOH}}$ m μ (ϵ): 283 (3490)。40 mg を常法によりアセチル化, シリカゲルカラムにより精製, 収量 55 mg。IR: 図 58。NMR (15% in CDCl₃) δ : 6.93 (3H, multiplet, Ar), 4.20 (2H, triplet, J=7Hz, γ -CH₂), 3.91 (3H, singlet, OCH₃), 2.75 (2H, triplet, J=8Hz, α -CH₂), 2.34 (3H, singlet, Ar-OCOCH₃), 2.08 (3H, singlet, γ -OCOCH₃), 1.97 (2H, multiplet, β -CH₂)。

4.11 AE-4 フラクションより (35) の同定

AE-4 フラクシオンはシリカゲルカラム, 酢酸エチル-*n*-ヘキサン混液 (1:1) 展開によって主成分を分別し, 得られた油状物はポリアミド TLC, 水-アセトン混液 (7:3) 展開により混在成分より分別, 相当部をエタノール抽出, 濃縮した。4.5 に述べたと同条件による GLC で, (35) と一致するピークを与えた。2.2.2 に述べた方法により再結晶し, 無色稜柱状晶 3 mg を得た。m. p. 105~109°C。UV $\lambda_{\max}^{\text{EtOH}}$ $m\mu(\epsilon)$: 281(1940)。IR: 図59。

4.12 AE-8 フラクシオンより (8) の同定

AE-8 フラクシオンはポリアミドカラム, 水-アセトン混液 (9:1) 展開により主成分を分別し, これをさらにシリカゲル TLC, 酢酸エチル-*n*-ヘキサン混液 (4:1) 展開により混在成分より分別, 相当部をアセトンおよびエタノールで抽出, 濃縮した。収量 16 mg。UV $\lambda_{\max}^{\text{EtOH}}$ $m\mu(\epsilon)$: 281(3340)。MS: m/e 302 (M^+-H_2O)。8 mg をビリジーン-無水酢酸によりアセチル化し, シリカゲルカラムにより精製, 収量 9 mg。UV $\lambda_{\max}^{\text{EtOH}}$ $m\mu(\epsilon)$: 275(3350)。MS: m/e 488 (M^+), 446 (M^+-COCH_3), 386 ($446-CH_3COOH$), 344 ($386-COCH_3$)。JNM-PS 100 による NMR: 図61。

5. まとめ

乾式法によるエゾマツ木粉分解生成物中のエーテル抽出物およびアセトン抽出物中のエーテル可溶部をそれぞれカラムクロマトグラフィーによって分別し, 表14に示した単量体および二量体を単離同定した。

Dihydroeugenol(23), *p*-*n*-propylphenol(34) および guaiacyl-3-propanol(26) は, リグニン分子中の末端位に存在するシンナミルアルコール類より, エーテル結合の開裂および側鎖の還元によって生じると推定した。

Guaiacyl-1,3-propanediol(30) および *p*-hydroxyphenyl-1,3-propanediol(33) は, リグニン中のアリールグリセロール- β -アリールエーテル型構造単位より, アリールアルキルエーテル結合の開裂により生成すると推定した。

Guaiacylglycerol- β -*p*-*n*-propylphenyl ether(63) はリグニン分解生成物として新たに得られたもので, G核とP核を持つフェニールプロパン体がアリールグリセロール- β -アリールエーテル結合した物質である。P核の *n*-プロピル側鎖は, シンナミルアルコール型側鎖の二重結合の飽和および末端位水酸基の還元脱離によって生成し, G核のフェノール性水酸基は, アリールアルキルエーテルの開裂によって生じたものと推定した。この物質は, *erythro* 型および *threo* 型両異性体の混合物であった。

Guaiacylglycerol(7) は, 前記アリールグリセロール- β -アリールエーテル型構造から生成する可能性もあるが, (30) の収量と比べ (7) のそれが多量であったため, 従来その存在が疑問視されていた遊離のグリセロール側鎖の存在も考える余地があり, リグニン部分構造の問題として今後検討の必要があると思われる。単離された (7) は *erythro* 型および *threo* 型両異性体の混合物であり, モデル実験によりこれらの異性体は二次的異性化反応によって生じたものでないことを確認した。リグニン中のグリセロール型側鎖は両異性体の混じた状態で存在し, その相対量は大きな差がないものと推定した。

Guaiacyl-1-propanol(25) および vanilly alcohol(35) は, 直接リグニン中にその起源構造を求めることは困難で, 収量およびモデル実験の結果を考慮すると, アリールグリセロール類の二次的副反応によって生成したものと推定した。

1,2-Diguaiacyl-1,3-propanediol(8) は, リグニン中に存在する 1,2-diarylpropane 型構造単位より, アリールアルキルエーテル結合の開裂により生じたものと考えられた。

液安—ナトリウムによる分解反応では、水酸基は一般に金属塩を形成して安定するため、還元反応でありながら α 位に水酸基を保持した物質が比較的多く得られること、およびシンナミルアルコール型側鎖が還元された型の物質の収量が良い点等が、この反応の特徴といえよう。

VII 乾式法により得られたリグリン各区分の特性

1. 緒 論

IV-2 で述べた乾式法によって木粉を分解処理した場合、生成物のアセトン抽出物はエーテル可溶部と不溶部に分別されたが、このエーテル不溶部 (AE 残渣または AER と略称) は単量体、または二〜三量体より分子量の大きいリグニン分解生成物を含むと考えられたため、この物質についても検討を加えることとした。当初は分子量が不明であったためマクロな解析法を用いることとし、対照試料として同じ材から得られた MWL, LCC および原木粉を必要に応じて使用し、元素分析, KLASON リグニン量, UV, IR, NMR 各スペクトル, 分子量, GPC および構成糖の GLC 測定等を行った。また、リグニンの芳香核構造を検討するため、AER, 原木粉および乾式法残渣 (DMR と略称) をメチル化、過マンガン酸カリウム酸化処理を行い、生成した芳香族カルボン酸のメチルエステルを GLC によって分析した。

2. 結 果

2.1 一般的性質

AER は表7より、木粉に対し6.3%の収率で得られた。外観は MWL に類似した微粉末で、淡黄褐色を呈し MWL よりやや濃色である。静電気によって器壁に付着しやすい性質も MWL と同様であった。

液体に対する溶解性は、エタノールに易溶 (褐色溶液)、水に部分的に溶解し、不溶部はけん濁状態 (淡褐色、乳濁)、アセトンに難溶 (淡黄色)、クロロホルムに微量溶解 (わずかに黄色を帯びる)、ベンゼンおよび *n*-ヘキサンには不溶であった。この結果、かなり極性の大きな物質と考えられた。

無水酢酸—ピリジンによってアセチル化し、生成物を氷水に投入した場合、MWL では大部分が沈殿したが、AER では沈殿する部分より水に溶解する部分が多かった (表15)。これは通常の方法によってはアセチル化され難い極性基を持つ部分があることを示すものと思われた。

2.2 リグニン量と元素分析値

各試料の KLASON リグニン量を表16に示す。これによると AER の KLASON リグニン量は LCC のそれに近い数値を示しており、リグニン以外の成分をかなり多量に含むものと推定された。

各試料の元素分析値は表17に示される。MWL, LCC, AER の元素分析値を見ると、AER のメトキシル基量は MWL より、はるかに少なく、LCC の値に近くなっている。また、かなり窒素を含むことが知られた。次に KLASON リグニンについて見ると、木粉と AER では炭素、水素量はほぼ近似した値をとるが、メトキシル基量は明らかに AER の方が少なく、また、この場合も窒素が検出された。アセテートはメトキシル基および窒素についての分析したが、メトキシル基は MWL より AER の水不溶部が少なく、KLASON リグニンの場合と似た関係にあり、また AER の

表 15. アセテートの性質

	MWL	AER
水 不 溶 部	95%	40%
水 可 溶 部	5	60

表 16. KLASON リグニン量

原 木 粉	29.8%
MWL	88.7
LCC	42.2
AER	45.3
DMR	23.6

表17. 各試料の元素分析値

	MWL	LCC	AER	木粉の KLASON リグニン	AER の KLASON リグニン	MWL アセテート (水不溶部)	AER アセテート	
							水不溶部	水可溶部
C	60.78%	49.43%	60.84%	64.08%	65.10%	—%	—%	—%
H	6.46	6.83	7.33	6.37	6.50	—	—	—
OCH ₃	15.14	7.15	7.82	15.42	10.92	11.33	8.47	3.82
N	痕 跡	痕 跡	3.83	痕 跡	2.12	痕 跡	2.67	5.51

水可溶部のそれは不溶部のそのの半分以下であった。窒素は AER アセテートの水不溶部が KLASON リグニンよりやや多かったのに対し、水可溶部はその2倍以上を含んでいた。これらの結果を見ると、AER にはリグニンとその他の成分があり、リグニンにはアセチル化によって水不溶となる部分が多く、その他の成分にはそれにより水可溶となる部分が多いと推定された。AER に含まれるリグニンは原木粉のリグニンより明らかにメトキシル基が少なく、これはモデル実験では観察されなかった脱メチル反応が起っている可能性もあると考えられる。AER およびその処理物に含まれる窒素は、抽出および処理操作を考えると無機の窒素、例えば塩化アンモニウム等によるとは考えられず、液安一ナトリウムによる反応の際の

副反応として有機物中に導入されたものと思われる。各試料の窒素含量を見ると、窒素はリグニンにも導入されているが、その他の成分により多く導入されたと考えられる。

窒素導入の点についてさらに検討するため、ニトロプルシドナトリウムとアセトアルデヒドによるアミンの呈色反応を行ったが、AER の KLASON リグニン調製時の母液およびアセテートの水可溶部について、極めてわずかながら呈色が見られた。この部分に二級のアミノ基を有する物質を含む可能性を示している。

2.3 紫外線吸収スペクトル

MWL および AER の紫外線吸収スペクトルを図64に示す。極大吸収はそれぞれ282 mμにあるが、AER は330 mμ付近にふくらみが見られる。GOLDSCHMID⁹⁹⁾の方法によりフェノール性水酸基量を求めると、MWL 2.0%, AER 3.1% となり、AER は MWL の約1.5倍であった。これは AER に含まれるリグニンはアリールアルキルエーテルの開裂によってある程度低分子化され、フェノー

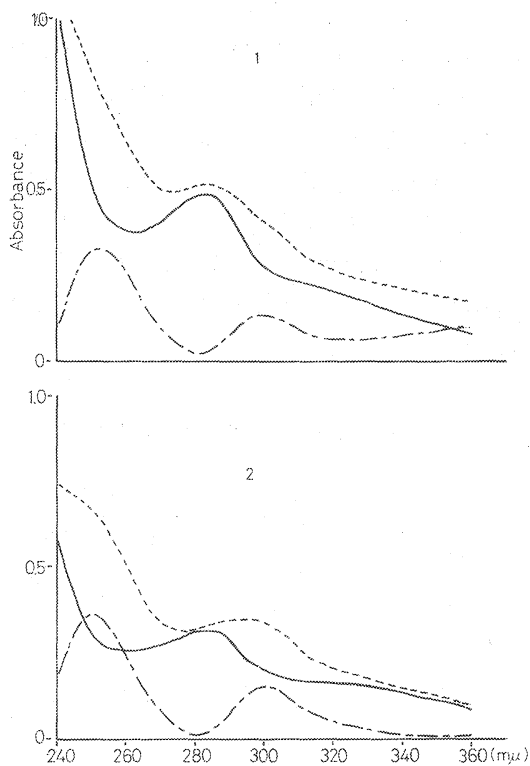


図 64. UV スペクトル

1: MWL, — 1mg, 18ml メチルセロソルブ + 18ml 水, 同, 0.1N KOH, - - - Δs 曲線
2: AER, — 1mg, 25ml メチルセロソルブ + 25ml 水, 同, 0.1N KOH, - - - Δs 曲線

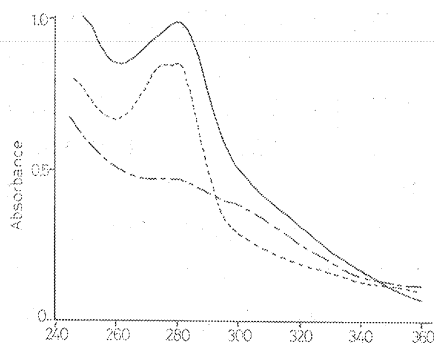


図 65. アセテートの UV スペクトル

—— MWL, 1mg-14m/ ジオキサン,
 AER アセテート, 水不溶部, 1mg-
 9m/ ジオキサン, - - - - AER アセテ
 ート, 水可溶部, 1mg-25m/ エタノール

ル性水酸基が増加しているものと解される。

アセチル化物のうち, AER アセテートの水可溶部は
 280 m μ 付近に明瞭な極大吸収を示さなかった (図65)。

2.4 赤外線吸収スペクトル

IR スペクトルを見ると MWL と AER は共通する
 吸収が見られ, 後者に LCC と共通する要素も見られ
 る。アセテートの水不溶部は MWL と AER
 は極めてよく類似しており, 両者は類似した
 構造を有する物質と判断される。AER アセ
 テートの水可溶部は不溶部とは著しく異な
 ったスペクトルを与え, この部分にフェノ
 ールの要素は多くないと思われる (図66)。

2.5 核磁気共鳴吸収スペクトル

NMR はいずれもアセチル化物について測
 定した。

MWL とその液安—ナトリウム処理物を
 比べると, 後者ではフェノール性水酸基に基
 づくアセチル基シグナルが増加しメトキシル
 基がやや減少しているほか, 芳香核プロトン
 によるシグナルの形の変化およびアセチル基
 シグナルよりやや低磁場へのシグナルの新生
 が見られる (図67)。AER アセテートの水不
 溶部も同様にフェノール性水酸基の増加とメ
 トキシル基の減少, 芳香核プロトンのシグナ
 ルの形の変化が観察されるほか, 側鎖 β 位の

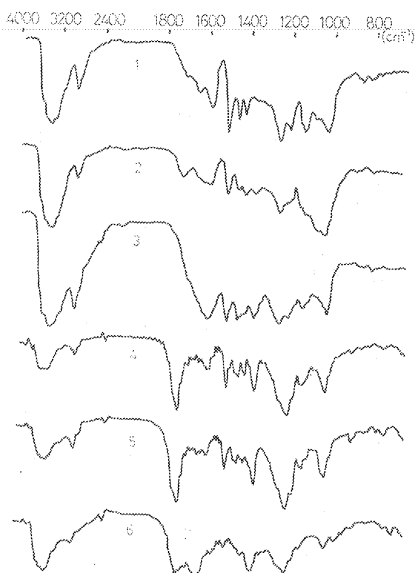


図 66. IR スペクトル

1: MWL, 2: LCC, 3: AER, 4:
 MWL アセテート, 5: AER アセテ
 ート, 水不溶部, 6: AER アセテ
 ート, 水可溶部

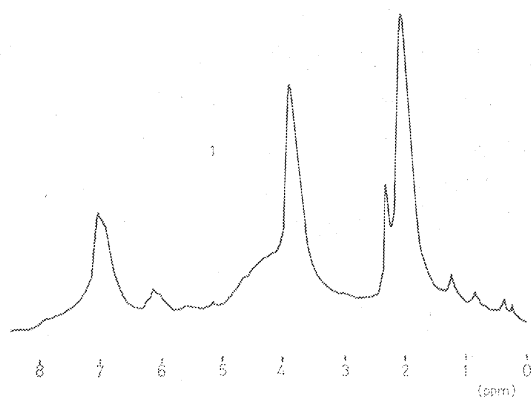


図 67. NMR スペクトル

1: MWL (アセテート), 2: MWL の液安—ナトリ
 ウム処理物 (アセテート)

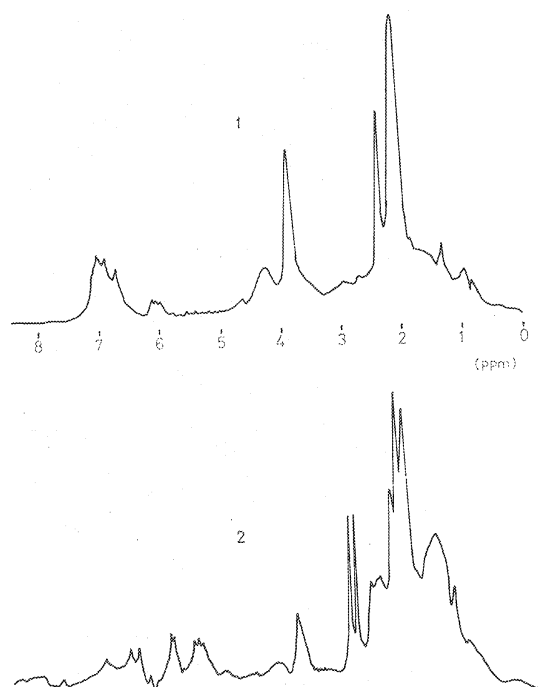


図 68. NMR スペクトル
1: AER アセテート, 水不溶部,
2: 同, 水可溶部。

にシグナルを区分し、これを切抜いて重量測定する方法を試みた。この方法ではメトキシル基およびアセチル基シグナルはやや少なく測定される恐れがあるが、各試料の相対的比較は可能と考えられる。8.0～6.25 ppm (A) は主として芳香核および側鎖共役二重結合炭素に結合したプロトン、6.25～4.0 ppm (B) は主として側鎖の酸素結合を有する炭素に結合したプロトン、4.0～0.5 ppm (C) はメトキシル基およびアセチル基を除くと主として酸素結合を有しない飽和側鎖炭素に結合したプロトンによるとおおまかに考

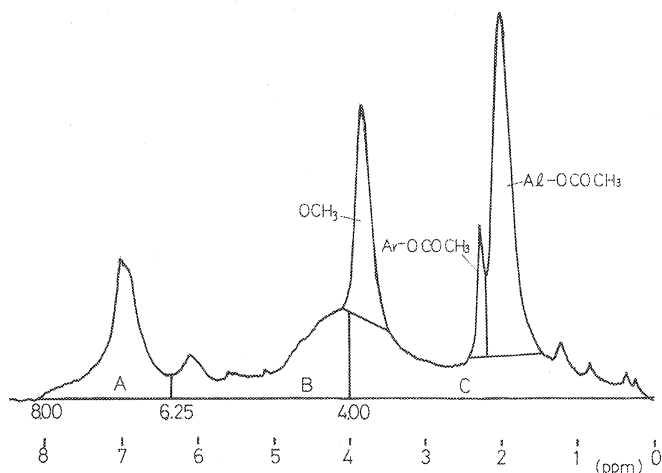


図 69. NMR スペクトル, シグナルの区分

酸素結合を持つ炭素に結合した水素のシグナル (4.5～5.0 ppm) が減少し、1～3 ppm の高磁場シグナルが増加していることが認められる (図68)。側鎖 α 位のプロトンによるシグナルは、3 試料共大きな差異は認められない。AER アセテートの水可溶部は以上の3 試料とは著しく異なり、高磁場のシグナルが多く、フェノール性水酸基、メトキシル基、芳香核プロトン共に少なく、また 8～9 ppm の低磁場にも少量のシグナルが認められる。メチル基、メチレン基の相対量が多いことを示している。

NMR によるリグニン構造の解析については LUDWIG¹⁰⁰⁾ や LENZ¹⁰¹⁾ の報告があるが、今回の試料では還元によって生じた飽和側鎖プロトンとフェノール性およびアルコール性アセトキシル基プロトンのシグナルが重複するため、積分曲線による比較は必ずしも適当とは考えられない。そのため図69に示したよう

えられる。

表18より、液安—ナトリウム処理をした MWL は元の MWL より (A) および (B) 領域のプロトンがやや減少し、(C) 領域のプロトンがやや増加している。これに対し、AER アセテートの水不溶部では (A)、(B) の減少と (C) の増加が著しい。同じく水可溶部では (A)、(B) はさらに少なく、(C) が著しく大きな値をとっている。次にメトキシル基は、MWL の液

表 18. シグナル各区分の相対量

シグナル区分	MWL	MWL 液安-Na 処理	AER 水不溶部	AER 水可溶部
A	16%	15%	11%	7%
B	20 "	19 "	14 "	11 "
C	19 "	20 "	45 "	62 "
OCH ₃	12 "	9 "	8 "	3 "
Al-OCOCH ₃	20 "	21 "	17 "	12 "
Ar-OCOCH ₃	3 "	6 "	5 "	2 "
8~9 ppm	—	—	—	3
OCOCH ₃ Al/Ar	6.6	3.5	3.4	6.0

液安ナトリウム処理物は元の MWL の 3/4 となり、AER アセテートの水不溶部はそれよりさらに少なく、水可溶部は極めて少ない値となっている。フェノール性水酸基によるアセチル基は、MWL では液安ナトリウム処理によりおよそ 2 倍に増加するが、アルコール性水酸基によるアセチル基にはあまり差を生じない。しかし AER アセテートの水不溶部ではこれがかなり減少している。両水酸基の相対比で見ると、MWL に比べ液安ナトリウム処理物および AER アセテート水不溶部はほぼ半分の値となり、それだけフェノール性水酸基が増加したことを示すものといえよう。AER アセテート水可溶部は他に比べ水酸基が少ないといえるが、特にフェノール性水酸基が少ない。

2.6 分子量およびゲルパーミエーション

クロマトグラフィー (GPC)

分子量測定および GPC は、溶媒に対する溶解性を考慮し、いずれもアセチル化物について行った。

蒸気圧平衡法による数平均分子量は、MWL アセテートでは 5,800、AER アセテートの水不溶部 1,520、同水可溶部 420 との結果を得た。これは AER アセテートの水不溶部は MWL のおよそ 1/4 程度の分子量であること、また水不溶部と可溶部は分子量に著しい差のあることを示している。

分子量分布に関する知見を得るため GPC を測定したが、AER アセテートの水不溶部と可溶部の比較には、低分子量の物質に適したようにカラムの組合せを変更した。

測定結果を図 70 に示す。MWL は石原ら¹⁰²⁾のカエデ MWL とほぼ同様の結果、すなわち曲線は 23 カウントから 32 カウントにかけてかなり幅広く、極大値は 26 カウントと 27 カウ

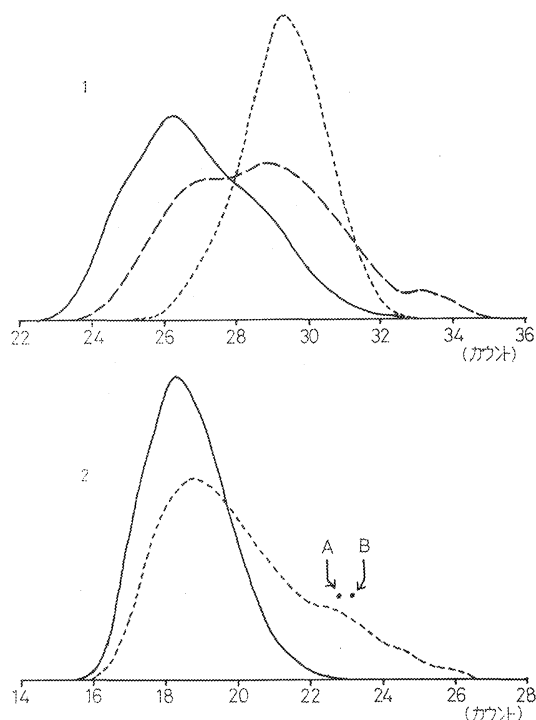


図 70. GPC 曲線

1: — MWL, --- MWL, 液安-Na処理,
 AER アセテート, 水不溶部,
 2: — AER アセテート, 水不溶部, 同
 水可溶部, A: α -(2-methoxyphenoxy)-acetyl-
 vanilloylactic acid ethyl ester, B: (47) のア
 セテート

ントの中間にあり、MWL はある程度分子量分布が広い物質であることを示している。これに対し AER アセテートの水不溶部は26カウントから33カウントまでと分布が狭く、極大値は29カウントと30カウントの間にあり、曲線は単純な形を示した。MWL の液安—ナトリウム処理物は、23~33カウントにわたり、27および29カウント付近に2つの極大値を示した。AER アセテートの水不溶部と可溶部を比較すると、前者は分散が単純で分布が比較的狭いのに対し、後者はより低分子の領域にあって分散が複雑で、分子量分布も二量体程度の低分子域まで幅が広い。

2.7 糖の検討

AER 中にはヘミセルロースに由来する糖成分が存在する可能性があると考えられたため、LCC および AER をそれぞれ硫酸加水分解し、生成物を常法に従ってアセチル化して alditol acetate とし、PPC および GLC によって両者の構成糖の比較検討を行った。

LCC と AER 各 100 mg を硫酸加水分解し、得られた糖液を PPC によって調べると、それぞれ比較試料としたグルコース、ガラクトース、キシロース、マンノース、アラビノースと一致するスポットが検出されたが、AER の場合はマンノース以外のスポットはやや不明瞭であった。これよりアセチル化処理によって alditol acetate としたが、LCC の場合は収量 99 mg に対し、AER は 9 mg と極めて収量が低かった。また LCC の場合は放置したら結晶状となったが、AER ではシロップ状のままであった。

GLC の結果を図71に示す。これより、AER には LCC に含まれるものと同じ糖成分が含まれることが示された。AER にピーク数が多いのは、各種の低分子分解物が混在するためと思われる。各種のピー

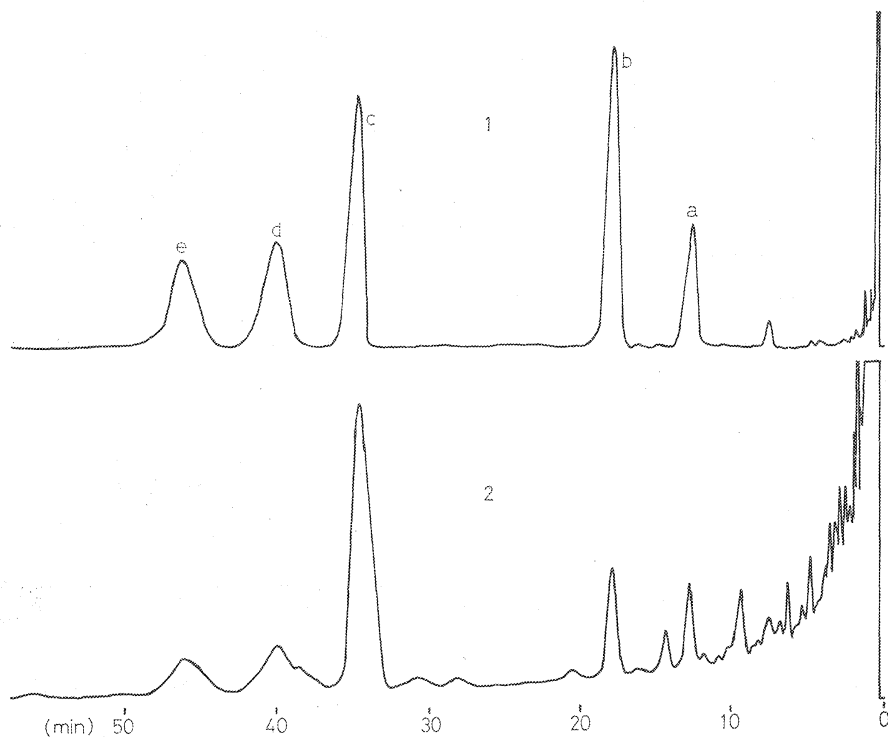


図71. 加水分解生成糖のGLC

1: LCC, 2: AER, a: アラビノース, b: キシロース,
c: マンノース, d: ガラクトース, e: グルコース

表19. 構成糖のピーク面積比較

(単位: %)

	アラビノース	キシロース	マンノース	ガラクトース	グルコース	その他
LCC	6.9	21.8	35.8	17.0	16.1	2.4
AER	4.5	7.6	39.3	12.0	8.9	28.7

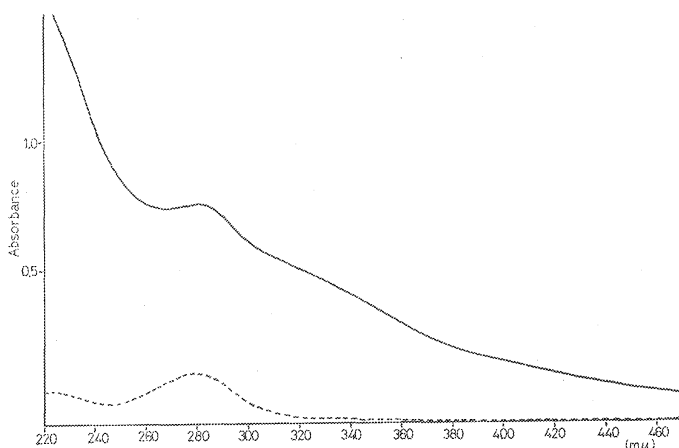


図72. 加水分解液の紫外、可視吸収スペクトル

— AER, LCC (試料それぞれ 100mg の加水分解液を 600ml に稀釈)

ク面積の比較を表19に示す。AER ではマンノースの相対量が極めて多くなっているほか、5つの糖以外の成分のピーク面積が29%に達した。

加水分解液は LCC は無色であったのに対し、AER は褐色を呈した。同一濃度の水溶液の吸光度を図72に示すが、AER では水に可溶の低分子物質が極めて多く、また吸収も可視域に幅広くわたっている。

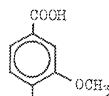
2.8 芳香核構造の検討

リゲニンを構成するフェニールプロパン単量体相互の結合様式には、酸素を介したエーテル結合と炭素—炭素結合があり、後者には側鎖同志の結合(例えばピノレジノール型)、側鎖と芳香核の結合および芳香核同志の結合がある。これら縮合型芳香核に関する知見を得る目的でリゲニンをメチル化し、過マンガン酸カリウム酸化によって生ずる芳香族

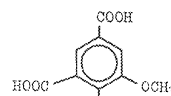
酸を調べる方法がしばしば行われている。

元の木材中のプロトリゲニンと AER, および乾式法残渣 (DMR) 中のリゲニンの縮合型構造を比較するため、過マンガン酸カリウム酸化を行った。

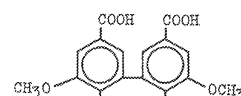
非縮合核よりは veratric acid (69) を生じ、縮合核よりは isohemipinic acid (70), dehydrodiveratric acid (71) その他を生じる。今回の試験では、非縮合核およ



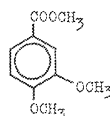
(69)



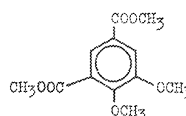
(70)



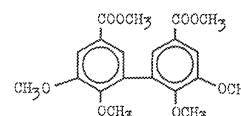
(71)



(72)



(73)



(74)

び縮合核の代表的酸化生成物である上記 3 物質を比較の対象とした。酸化によって生成した芳香族酸はジアゾメタンによりメチル化し、それぞれの酸のメチルエステルを GLC によって分析した。

DMR はジメチル硫酸によるメチル化の際、油状になって反応液の表面に遊離してくる部分があったため、これを DMR-oil とし、その他の部分 (DMR-solid) と別に酸化を行った。

GLC の結果を図 73 に示す。

元の木粉に比し AER は縮合核が多いといえるが、特に (74) の相対量が多かった。DMR-solid は (73) の相対量が極めて多く、(74) も比較的多かった。これに対し DMR-oil は (74) が木粉より多かったが (73) はやや少なく、縮合核の量は少ないと判断された。(72) を 1 としてピーク面積を比較したものを表 20 に示す。

上記 3 物質以外のピークについては今回は検討しなかったが、14.8 分、17.9 分、および 22.7 分のピーク等は試料によるピーク面積の差が顕著であり、検討の余地があるものと思われる。

以上の結果から、AER は元の木粉より縮合核の相対量が多く、また、DMR-solid も縮合核構造の相対量に差異はあるが、縮合核の相対量が極めて多いリグニンを持つことが明らかとなった。DMR-oil は縮合核が特に多くはなかったが、これはメチル化のみによって油状に分離するところから、抽出の際に残留

したかなり低分子の物質と考えられる。

表 20. 芳香族酸エステルの相対ピーク面積

	(72)	(73)	(74)
木 粉	1	0.24	0.04
AER	1	0.72	0.35
DMR-solid	1	1.12	0.19
DMR-oil	1	0.19	0.12

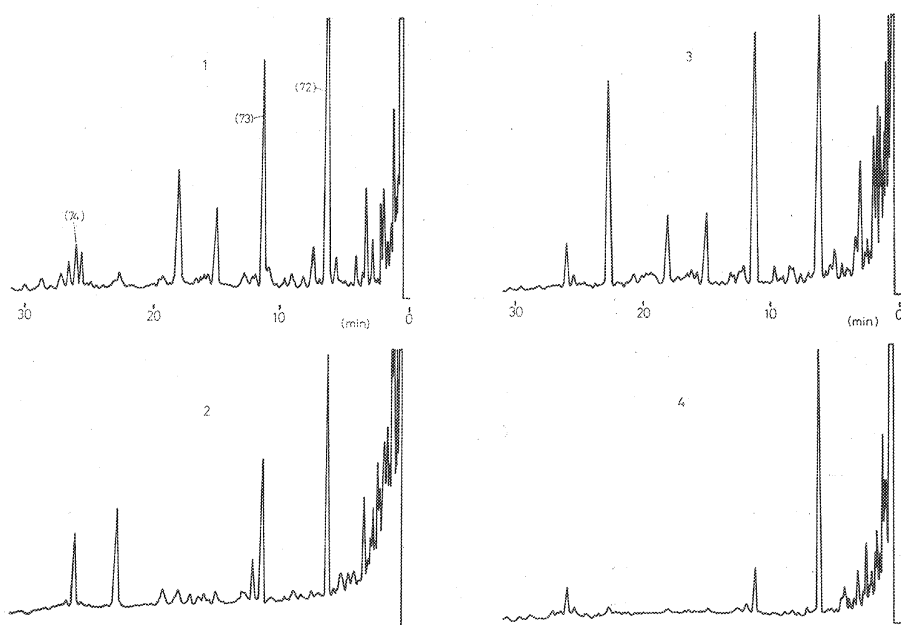


図 73. メチル化、過マンガン酸カリウム酸化分解生成物の GLC

1: 木粉, 2: AER, 3: DMR-solid, 4: DMR-oil

3. 考 察

AER は木材の成分中、主としてリグニンおよびヘミセルロースが液アンモニアナトリウムによってある程度低分子化され、アセトンに可溶の物質が溶出され、それよりエーテル可溶成分が除かれた、いわば高分子と低分子の中間程度の物質と考えられる。アセトン抽出過程において空気中の湿気等のためアセトンに多少水が混じったため、かなり極性の大きな物質も抽出されたと思われる。エーテル不溶部の沈殿は、性質の異なる物質の混合物である可能性がある。

元素分析の結果から考察すると、この反応により窒素の導入が起ると考えられる。どのような構造部分にどのような形態の窒素が導入されるか明らかでないが、AER 自体よりその KLASON リグニンに、またアセテートの水可溶部より水不溶部にそれぞれ窒素含量が少なかったことより、窒素はリグニンにも導入されるがそれ以外の成分により多く導入されると考えられる。

分子量および分子量分布測定の結果より、液アンモニアナトリウムによる反応はリグニンを低分子化させる反応と知られ、低分子化はモデル実験より主としてアリールアルキルエーテルの開裂によると考えられる。UV スペクトルより求めたフェノール性水酸基量および NMR スペクトルの比較から、この反応によってかなりのフェノール性水酸基が生成することが知られる。この場合、元素分析値および NMR スペクトルから考察すると、通常のアリールアルキルエーテルの開裂のほか、モデル実験では見られなかったメトキシ基の脱メチルも生じていると考えられる。GPC 測定の結果より、MWL およびプロトリグニンはこの反応により低分子化する場合、種々の分子量の物質に分解される訳ではなく、比較的分解され難い部分、主としてフェニールプロパン単位 5~6 個に相当する中程度の分子量を有する部分および低分子の物質に分かれる。IR および NMR スペクトルより、この中程度の分子量を有する部分は全て炭素-炭素結合によって単位間の結合ができていないと考えられず、モデル実験でもアリールアルキルエーテルの開裂は必ずしも定量的ではないことが知られている。AER アセテートの水不溶部の IR スペクトルは MWL のアセテートと極めて類似していることより、中程度の分子量を有する物質は種々の結合様式の混合物として存在し、また NMR スペクトルより、側鎖部分はかなり還元を受けていることが知られる。

AER アセテートの水可溶部は不溶部より低分子領域にある物質で、分子量分布も広い。UV スペクトルより、280 m μ に吸収を示す物質を相当量含むことが知られるが、IR スペクトルの 1,500 cm⁻¹ の吸収が極めて弱いことおよび 1,670~1,610 cm⁻¹ にわたりかなりの吸収を示すこと、また NMR スペクトルにおいて芳香核領域およびメトキシ基のプロトンの相対量が他の試料より少なく、フェノール性水酸基も少量と認められること、メチル基またはメチレン基によると思われる高磁場プロトンの相対量が多く、他の試料では認められない 8~9 ppm の低磁場にも少量のシグナルが認められること等の理由から、この物質にはフェノール性物質は必ずしも多くは含まれず、ヘミセルロースの分解生成物も相当量存在すると思われる、それによるカルボニル基が若干存在する可能性が考えられる。

リグニンがこの反応によって分解される場合、中程度の分子量を有する物質をある程度まとまった収量で与えることが明らかとなったが、この結果は必ずしもリグニン中にくり返し単位が存在するとの説¹⁰⁹⁾⁻¹⁰⁵⁾を支持するものではないと考えられる。GPC の結果から、MWL にはこの反応により低分子化される部分と低分子化され難い部分が存在することが明らかである。また、酸化によって生成する芳香族酸の比較から、木材中の全リグニンの平均値である木粉の酸化物と AER および DMR の酸化物はそれぞれ芳香族酸の相対量に差異を示し、AER および DMR は縮合核の相対量が多いリグニンを含むことを示してい

る。これらの事実はこの反応により低分子化されて溶媒に溶解するリグニン、AER として分離される部分に含まれるリグニン、DMR として残存する部分に存在するリグニンではそれぞれその性質を異にし、特に DMR 中のリグニンはかなり分子量が大きいと考えられる。従って AER 中のリグニンはくり返し単位から生成されるのではなく、リグニン中にはこのような中程度の分子量を有する物質および低分子量の物質を生成しやすい構造部分が相当量存在し、これらが複雑な縮合核に富んだ骨格構造と結合していると考えるのが妥当であろう。縮合核の相対量が多いリグニンには縮合核を形成しやすい *o*-ヒドロキシフェニル核の存在比が平均値より高い可能性も考えられ、これについては検討の余地があると思われる。

従来リグニン研究分野では、木材中のプロトリグニンまたはいわゆる単離リグニンを対象としたマクロな立場からの研究と、単量体および 2.3 量体を対象とした低分子分解物による部分構造の研究が主流を占めてきたと思われるが、今回の実験で得られた AER に含まれるリグニンのような中間程度の分子量を有する分解生成物についても、今後複雑な性状のリグニンの研究を進める一方法として研究する必要があると思われる。MWL, LCC および抽出残渣部のリグニンはそれぞれ性質を異にするとの報告^{61,62)}とも関連し、分解生成物中の性質を異にするリグニンの研究は興味ある検討課題であろう。

AER にはリグニン以外の成分も含まれるが、この部分はアセテート水溶部の分子量等から判断すると比較的 low molecular weight の物質と考えられる。ジアルキルエーテルはこの反応系には安定であるため多糖類が容易に低分子化されるとは考え難いが、リグニンと結合した糖がこの反応によって遊離してくる可能性もある。抽出条件を考慮すると分子量の大きな多糖類は考えられず、単糖およびオリゴ糖の程度であろう。

AER と LCC の KLASON リグニン量は近似した値を示すにもかかわらず、加水分解によって得られた糖アセテートの収量に差があったのは注目される。AER アセテートの水溶部に相当量の窒素が含まれていたことを考慮すれば、AER の非リグニン部分にアミノ基等の極性基がかなり含まれ、そのため糖アセテートとして得られる量が低くなったと考えられる。

糖成分について見るとマンノースの相対量が LCC よりさらに多かったが、その理由は明らかでない。針葉樹ヘミセルロースのガラクトグルコマンナン¹⁰⁶⁾と関係する可能性もある。いずれにせよ今回の実験ではリグニンを主たる対象としたため、糖に関してはモデル実験等によりさらに検討する余地が考えられる。

4. 実験

4.1 機器分析

UV スペクトルは日立製 EPS-3T, IR スペクトルは日本分光製 IRE, NMR スペクトルは日本電子製 JNM-MH-60 を使用し、内部標準にテトラメチルシラン、溶媒に重水素化クロロホルムを用いて測定した。

4.2 分子量測定

分子量は日立製 115 型分子量測定装置を使用し、クロロホルムを溶媒として蒸気圧平衡法により測定した。

4.3 ゲルパーミエーションクロマトグラフィー (GPC)

GPC は Waters 製 300 型 GPC 測定装置を使用した。図 70-1 の測定条件は石原ら¹⁰²⁾の方法と同一であった。図 70-2 の測定条件は、スタイラーゲルカラム 700~2,000, 350~700, 100~350, 80~100, 50~80 Å, 長さ 2 m の組合せを用い、溶媒はテトラヒドロフラン、試料 10 mg/ml の条件で測定、1 カウン

トは溶出液 5 ml ほどの記録とした。検出器は、視差屈折率計を用いた。

4.4 糖の加水分解¹⁰⁷⁾およびガスクロマトグラフィー

試料 100 mg に 72% 硫酸 1 ml を加えてよく混和し、一夜放置後水 30 ml を加えて希釈し 5 時間加熱還流した。硫酸と混和の際、LCC は試料と反応液が分離した状態となったが、AER は見かけ上均一な粘稠液となった。加熱還流時、AER は盛んな発泡が見られた。冷却後濾過し、濾液の一部をとって同一濃度に水で希釈し、紫外および可視部吸収を測定した。残液に炭酸バリウムを加えて攪拌し、一夜放置後濾過、Amberlite IR 120, H⁺ 型カラムに通じて脱カチオンシエバポレーターを用いて濃縮した。水素化珪素ナトリウムによって還元後 Amberlite IR 120, H⁺ 型を加えてナトリウムを除き、濃縮後無水メタノールを加えて 5 回減圧留去した。これにピリジン—無水酢酸混液 (1:1) 2 ml を加え、一夜放置してアセチル化後、減圧下にピリジンと無水酢酸を留去した。

GLC は日立製 063 型を使用。カラム: ECNSS-M, 3%-Gaschrom-Q, 3 mm×3 m, ガラスカラム。キャリアー: N₂ 60 ml/min。検出器: FID。温度: 試料注入部 250°C, カラム 180°C, 検出器 250°C。

4.5 過マンガン酸カリウム酸化およびガスクロマトグラフィー

木粉および DMR のメチル化および過マンガン酸カリウム酸化は FREUDENBERG らの方法¹⁰⁸⁾¹⁰⁹⁾によった。DMR はメチル化の際、油状物が表面に分離したため、メチル化物を酸性として吸引濾過、水洗後、濾液をジオキサソ—クロホルム混液 (1:1) で抽出した。この抽出物は DMR 7.3 g より 2.6 g 得られた。AER は LARSSON ら¹¹⁰⁾の MWL のメチル化の方法に準じてメチル化した。DMR メチル化の油状物および AER のメチル化物は、いずれも LARSSON らの方法¹¹⁰⁾により過マンガン酸カリウムおよび過酸化水素水を用いて酸化した。酸化生成物はそれぞれジアゾメタンでメチル化し、GLC に供した。

GLC は日立製 063 型を用いた。カラム: Silicone SE-30, 3%-Chromosorb W (AW), DMCS, 3 mm×2 m, ステンレスカラム。キャリアー: N₂ 30 ml/min。検出器: FID。温度: 試料注入部, 310°C, 検出器, 290°C, カラム, 140°C~270°C, 5°C/min 上昇。

4.6 標準物質

糖の標準物質、キシロース, アラビノース, マンノース, ガラクトース, グルコースは市販品を用いた。veratric acid methyl ester⁽⁷²⁾ は市販のパニリン酸を再結晶し、ジアゾメタンでメチル化した。isohemipinic acid⁽⁷⁰⁾ は神田ら¹¹¹⁾の方法で合成した 5-allylacetovanillone を過マンガン酸カリウムで酸化した。m. p. 245~250°C。dehydrodiveratric acid⁽⁷¹⁾ は田中博士より提供を受けた。m. p. (d. p.) 305°C。

5. まとめ

乾式法による木粉分解物のアセトン抽出物中のエーテル不溶部 (AER) および乾式法残渣 (DMR) 中のリグニンについて検討するため、これらと原木粉, MWL, LCC 等と種々の性質を比較した。

AER の KLASON リグニン量は 45% で、LCC のそれに近似していた。常法によってアセチル化すると、アセテートの 40% が水に不溶の沈殿となるが、残りの 60% は遠心分離によっても沈降せず水に可溶であった。元素分析値を見ると、AER のメトキシル基量は MWL のおよそ 1/2 で LCC のそれに近く、また、AER の KLASON リグニンのメトキシル基量は、木粉の KLASON リグニンのおよそ 2/3 であった。AER アセテート水不溶部のメトキシル基量は、MWL アセテートより少なく、また水可溶部はさらにその 1/2 以下であった。AER およびその KLASON リグニン、アセテートにはいずれも窒素が含まれ、特にアセテ

ートの水可溶部に多かった。

紫外線吸収スペクトルは 282 m μ に極大値を持ち、MWL と類似していたが、 $\Delta\epsilon$ 法で求めたフェノール性水酸基量は、AER は MWL の 1.5 倍であった。

赤外線吸収スペクトルは、MWL と LCC 両者に共通する吸収を持つが、アセテートについては水不溶部と MWL アセテートは極めて類似したスペクトルを示したのに対し、水可溶部は著しく異なり、フェノール性成分は少ないものと判断された。

核磁気共鳴吸収スペクトルは、MWL の液安—ナトリウム処理物は元の MWL よりフェノール性のアセチル基シグナルが増加し、メトキシル基シグナルがやや減少していた。AER アセテートの水不溶部ではそのような傾向がさらに大きいほか、側鎖の還元によって生じたと考えられる高磁場側のシグナルが増加していた。

数平均分子量は MWL アセテートの 5,800 に対し、AER アセテート水不溶部は 1,520、同可溶部は 420 であった。GPC 曲線は MWL では 27 カウント付近に極大値を持つ幅広い線を示したのに対し、AER では 29 カウント付近に極大値を持つ比較的幅の狭い単純分散曲線を示した。MWL の液安—ナトリウム処理物は、両者を重ねたような 2 つの極大値を持つ曲線を示した。

加水分解によって生じる糖成分を LCC と比較したが、AER の糖アセテートの収量は LCC の 1/10 以下であった。LCC に含まれる糖成分は AER にも見出されたが、AER では特にマンノースの相対量が多く、また成分未知の多数のピークがガスクロマトグラム上に見出された。

メチル化、過マンガン酸カリウム酸化によって生ずる芳香族酸類を、木粉、AER、DMR について比較検討した。非縮合核より生ずる veratric acid(69)、縮合核より生ずる isohemipinic acid(70) および dehydrodiveratric acid(71) をメチルエステルとして GLC によって比較したが、木粉に比べ AER および DMR は縮合核の相対量が多く、前者では (71)、後者では (70) が特に多く見出された。

以上の結果から、AER は木材中のリグニンがアリールアルキルエーテルの開裂によりある程度低分子化されたものと低分子の糖およびその他の成分の混合物であり、メトキシル基の部分的脱メチルおよび窒素の導入が起っており、窒素は非リグニン部分により多く導入されていると考えられた。リグニンは低分子の部分および低分子と高分子の中間程度の分子量を有する部分から成り、単量体相互の結合様式には特に規則性はなく、側鎖はかなり還元された状態で、分子量分布は比較的狭かった。

液安—ナトリウムによるリグニン分解によりこのような中分子量の物質をある程度まとまった収率で与える点は興味深く、リグニン分子中にこのような物質を与えやすい構造単位が存在することを示すものと思われる。しかし全リグニンがこのような物質に分解される訳ではなく、低分子化され難い部分も相当量あり、この部分には縮合核の存在比が高い。従ってこのような物質がある程度得られるといっても、リグニン中に繰返し単位が存在するとは考えられず、リグニンを構成する複雑な分子鎖の中に、中分子量の物質および低分子物質を与えるような構造部分がある程度存在していると考えるのが妥当であろう。

VIII 総 括

木材の主要構成成分の 1 つであるリグニンの化学構造に関する新たな知見を得る目的で、プロトリグニンを液安—金属ナトリウムによって分解し、分解生成物について検討した。

従来の文献にある湿式法によりエゾマツ木粉の分解反応を行った結果、酸性油から飽和側鎖に水酸基を

有するグアヤシルプロパン誘導体として, dihydroeugenol(23), guaiacyl-1-propanol(25), guaiacyl-2-propanol(24), guaiacyl-3-propanol(26), guaiacyl-1,2-propanediol(29), guaiacyl-1,3-propanediol(30) および guaiacylglycerol(7) をペーパークロマトグラフィーによって見出した。

これら単量体相互の量的関係に関する知見を得るため, MWL および LCC 分解物を GLC によって分析し, dihydroeugenol(23) および guaiacyl-3-propanol(26) がその他の物質より著しく多いことを確かめた。

従来の湿式法では, 液安—ナトリウムによる反応に続く後処理の段階において強アルカリ性または強酸性水溶液の状態を経過するため, 反応生成物の二次的変質の恐れがあった。これを改善する目的で液安—ナトリウムによる分解反応終了後, 直接液安中で反応液を中和し, 液安留去後そのまま生成物を有機溶媒で抽出する方法を試みた。生成物を検討した結果, この方法は湿式法より優れていると認められたのでこれを乾式法と名付け, 以後の分解反応は乾式法によって行った。

液安—金属ナトリウムによる反応をリグニンに適用した場合, アリールアルキルエーテルの開裂によってリグニンが低分子化するといわれて来たが, このような点を明らかにするため数種のリグニンモデル物質をこの反応に付し, 反応機構を検討した。飽和側鎖に結合した水酸基は一般に安定であった。しかし α, β -グリコール型水酸基では, 極めて少量ではあるが, 水酸基の還元脱離および α, β 間炭素鎖の切断等の副反応を生じた。芳香核に共役した二重結合はこの反応によって飽和されるが, イソオイゲノールのような α, β -不飽和側鎖では必ずしも反応率が良好でなかった。しかしシンナミルアルコール型側鎖はほとんど定量的に反応し, 大部分は α, β -不飽和結合の飽和ならびに γ 位水酸基の還元脱離が起り, 一部は二重結合の飽和のみにとどまった。

カルボニル化合物を有する物質のうち, フェノールのパラ位側鎖の α 位にケトン基を有する物質は, ほぼ定量的に還元されてアルコールを生じた。アルデヒド基を有するバニリン (43) では還元によりアルコールを生じたが, 縮合によりそれとほぼ等量の二量体を生じ, また, アミノ基導入等の副反応を生じ, 複雑であった。

アリールアルキルエーテルはこの反応によって開裂し, 主としてフェノールとアルキル基を生じたが, エーテル結合に隣接する部分の分子構造の影響を受け, アルコールを生ずる反応も一部起る可能性が示された。また, この開裂反応は定量的には進まず, 未反応物が相当量残ることも明らかとなった。

ピノレジノール (4) はこの反応に対して安定であった。

乾式法によってエゾマツ木粉を分解し, 生成物をカラムクロマトグラフィーによって分別し, 次の物質を確認した: dihydroeugenol(23), *p*-*n*-propylphenol(34), guaiacyl-1-propanol(25), guaiacyl-3-propanol(26), guaiacyl-1,3-propanediol(30), *p*-hydroxyphenyl-1,3-propanediol(33), guaiacylglycerol(7), vanillyl alcohol(35), guaiacylglycerol- β -*p*-*n*-propylphenyl ether(63) および 1,2-diguaiacyl-1,3-propanediol(8)。

Dihydroeugenol(23) および *p*-*n*-propylphenol(34) はリグニン分子中の末端位にエーテル結合したシンナミルアルコール類から, エーテル結合の切断, 側鎖の飽和および γ 位水酸基の還元脱離によって生じたものと推定した。guaiacyl-3-propanol(26) も同じ部分構造からエーテル結合の開裂, および側鎖の飽和によって生じたものと推定した。

Guaiacyl-1,3-propanediol(30) および *p*-hydroxyphenyl-1,3-propanediol(33) は, リグニン分子中

の主要な構成単位の 1 つであるアリールグリセロール- β -アリールエーテル型構造から、アリールアルキルエーテルの開裂により生じたものと推定した。

Guaiacylglycerol- β -*p*-*n*-propylphenyl ether(63) はリグニン分解生成物として新たに得られたもので、G 核と P 核を持つフェニールプロパン二量体であった。液相ナトリウムによるアリールアルキルエーテルの開裂は定量的には行われなため、アリールグリセロール- β -アリールエーテル結合を保持した物質も生成したと考えられる。G 核のフェノール性水酸基は、他の構造単位との間のエーテル結合の開裂によって生成し、P 核の *n*-プロピル側鎖は、シンナミルアルコール型側鎖の還元によって生成したと推定した。

Guaiacylglycerol(7) はモデル実験結果から、上記アリールグリセロール- β -アリールエーテル型構造から生成し得ることが示されたが、(7) の収量が (30) に比べ多量であった点を考慮すると、全ての (7) が上記部分構造から生成すると考えるのは難点があると思われた。榊原らにより、guaiacylglycerol- β -guaiacyl ether(49) をジオキサソーン水で加水分解しても (7) を生じなかったこと⁹³⁾、また、樋口らにより *p*-ヒドロキシシンナミルアルコール類の脱水素重合の際、少量ながらアリールグリセロール類の生成が認められたこと⁹⁴⁾等を考慮すると、リグニン分子の末端位に遊離のグリセロール側鎖を持つ構造単位の存在も考えられ、この点は今後検討を要する問題と考えられた。

今回得られた (63) および (7) は、いずれも *erythro* 型、*threo* 型両立体異性体の混合物であった。(7) の場合、それぞれの異性体を合成してこの反応に付した結果、これらの異性体は二次的異性化により生じたものでないことが明らかとなり、リグニン分子中のアリールグリセロール構造は、これら異性体の混合物として存在するものと推定された。両異性体の相対量に大差はなく、(7) では *threo* 型がやや多いとの結果を得た。

Guaiacyl-1-propanol(25) および vanillyl alcohol(35) は、現在リグニン化学構造に関する知見、およびモデル物質の分解実験結果を考え合せると、リグニン中の部分構造から直接誘導されたとは考え難く、いったん生成した (7) 等から二次的な副反応によって生成したとするのが妥当であろうと考えられた。

1,2-Diguaiacyl-1,3-propanediol(8) は、リグニン中に存在する 1,2-diarylpropane 型構造単位から、アリールアルキルエーテルの開裂によって生じたものと推定した。

この分解法によって得られた単量体および二量体は、シンナミルアルコール型側鎖の還元されたものおよび側鎖に水酸基を有するものが多く、還元反応ではあるが、側鎖 α 位に水酸基を保持した物質が多く得られる点がこの反応の特徴であった。

乾式法による分解生成物のうち、アセトン抽出物中のエーテル不溶部は、外観は MWL に類似したある程度分子量の大きな物質と推定されたため、この物質についても検討を加えた。この物質 (AER) の KLASON リグニン量は 45% で LCC のそれに近かったが、アセチル化によって半量以上が水に可溶との興味ある性質を示した。種々の実験結果から、AER はリグニンが低分子化された物質とリグニン以外の低分子物質の混合物であることが明らかとなった。元素分析の結果から、AER 中のリグニンはメトキシル基がやや減少し、リグニンは窒素を含むこと、窒素はリグニンよりもその他の成分の方に多量に導入されていること等が明らかとなった。

アセテートの水不溶部は主としてリグニンから、また水可溶部はリグニンおよびそれ以外の成分から成り、後者には糖の低分子分解物等が含まれることが IR および NMR スペクトルから推定された。UV

および NMR スペクトルから、AER のリグニンは MWL に比べフェノール性水酸基の量が多く、2 倍以上に達すると推定された。NMR スペクトルはメトキシル基の減少、フェノール性水酸基の増加のほか、側鎖の還元によって生じたと考えられるメチル基、メチレン基に基づくシグナルが増加し、酸素と結合を有する炭素に結合した水素のシグナルは減少していた。

数平均分子量は MWL アセテートの水不溶部の 5,800 に対し、AER アセテートの水不溶部は 1,520、同可溶部は 420 であった。これらの結果から、AER 中のリグニンはアリールアルキルエーテルの開裂によってある程度低分子化されており、脱メチル反応、側鎖の還元および多少の窒素の導入等が起ったものと考えられた。

GPC の測定は極めて興味ある結果を与えた。MWL アセテートは分子量およそ 6,000 に相当する付近に極大値を有するかなり幅広い曲線を示したのに対し、AER アセテートの水不溶部は分子量 1,500 に相当する付近に極大値を有する単純分散に近い、比較的幅の狭い曲線を示した。MWL を液安—ナトリウム処理した物質のアセテートは、上記 2 つの曲線を重ね合せた様な形、すなわち MWL および AER それぞれの極大値に相当する付近に 2 つの極大値を持つ、幅の広い曲線を示した。以上の結果から、AER 中に存在するリグニンのやや分子量の高い部分は比較的狭い分子量分布を持ち、低分子と高分子の中間程度の分子量の付近に集中していること、および MWL はこの分解反応によって低分子化が起るが、低分子化され難い部分が存在し、また低分子化される部分は広範囲の分子量はとらず、主として AER 中のリグニンに相当する程度の分子量を持つ物質および低分子物質に分解されるものと考えられた。

AER を加水分解し、それをアセチル化して GLC によって分析した結果、LCC に含まれる糖は全て AER にも含まれることが明らかになった。LCC の糖アセテートの収量と比べると、AER のそれは 1/10 以下と極めて少なかった。GLC のピークには LCC の構成糖と一致するピークその他、成分未知のピークが多く、また、構成糖の相対量も AER は特にマンノースが多く見出され LCC とは異なっていた。AER を構成するリグニン以外の物質には糖の低分子物が含まれることが明らかとなったが、この部分にはアミノ基等の極性基を持つ物質が多く、そのため糖アセテートの収量が著しく低下するものと推定された。

元の木粉、AER および乾式法残渣 (DMR) をメチル化、過マンガン酸カリウム酸化処理を行い、生成する芳香族酸の相対量を比較した。DMR はメチル化のみによって油状に分離する物質があり、これは抽出の際残留した低分子物質と考えられたため別に酸化した。生成物を GLC によって分析した結果、非縮合核に由来する veratric acid methyl ester (72) に対する、縮合核に由来する isohemipinic acid methyl ester (73) および dehydrodiveratric acid methyl ester (74) の相対量は、木粉に比べ AER および DMR の固状物では縮合核が多く、AER では (74) が、DMR の固状物では (73) それぞれ特に多かった。DMR のメチル化油状物は木粉と類似した相対量を示した。

以上、AER および DMR に関する諸実験の結果から、次のように結論された。すなわち、液安—金属ナトリウムによる分解反応をリグニンに適用した場合、低分子化反応が起る。しかし単量体、二量体程度の低分子物質にまで分解される部分は必ずしも多くはなく、中程度の分子量を持つ物質を生ずる部分およびほとんど低分子化されない部分もかなり存在する。反応に当っては、多少のメトキシル基の脱メチルおよび窒素の導入が起る。リグニン以外の糖などにも、一部低分子化される部分がある。

リグニン中には液安—ナトリウムによる反応により、中程度の分子量を持つ物質を生じやすい構造部分が存在すると考えられる。しかしこれはリグニン中に繰返し単位が存在するためとは考えられない。その

理由はこの反応により低分子化され難い部分が相当量あり、その部分には縮合核の多いリグニンが存在すると考えられるからである。従って、リグニンには縮合型構造の多い複雑な分子鎖の中に、中程度の分子およびさらに分子量の低い物質を生じ得るような構造単位が無作意に存在していると考えるのが妥当と思われる。

文 献

- 1) 八浜義和, 上代 昌: リグニンの化学, 日本評論社, p. 399, (1946)
- 2) FREUDENBERG, K., W. LAUTSCH und I. ENGLER: Ber., **73**, 167, (1940)
- 3) 八浜義和, 上代 昌, 梅津正雄: 工化誌, **43**, 280, (1940)
- 4) KULKA, M., W. L. HAWKINS and H. HIBBERT: J. Am. Chem. Soc., **63**, 2371, (1941)
- 5) SHORYGINA, N. N. and A. F. SEMECHKINA: Zhur. Obshchei Khim., **19**, 1095, 1101, (1949)
- 6) BJÖRKMAN, A.: Svensk Papperstid., **59**, 477, (1956)
- 7) FREUDENBERG, K.: Science, **148**, 595, (1965)
- 8) 八浜義和, 上代 昌: リグニンの化学, 日本評論社, p. 508, (1946)
- 9) FREUDENBERG, K. and A. C. NEISH: Constitution and Biosynthesis of Lignin, Springer-Verlag, Berlin • Heidelberg • New York, p. 103, (1968)
- 10) NIMZ, H.: Chem. Ber., **98**, 3153, (1965)
- 11) ———: ibid., **100**, 181, (1967)
- 12) ———: ibid., **99**, 469, (1966)
- 13) ———: ibid., **99**, 2638, (1966)
- 14) SANO, Y. and A. SAKAKIBARA: Mokuzai Gakkaishi, **16**, 81, (1970)
- 15) ——— and ———: ibid., **16**, 121, (1970)
- 16) 大森茂俊, 榊原 彰: 木材学会誌, **18**, 355, (1972)
- 17) 同: 同, **18**, 464, (1972)
- 18) WADA, I. and A. SAKAKIBARA: Mokuzai Gakkaishi, **15**, 214, (1969)
- 19) MATSUKURA, M. and A. SAKAKIBARA: ibid., **19**, 131, (1973)
- 20) ——— and ———: ibid., **19**, 137, (1973)
- 21) SUDO, K. and A. SAKAKIBARA: ibid., **19**, 165, (1973)
- 22) FREUDENBERG, K., W. LAUTSCH und G. PIAZOLO: Ber., **74**, 1879, (1941)
- 23) SHORYGINA, N. N. and T. Ya. KEFELI: Zhur. Obshchei Khim., **18**, 528, (1948)
- 24) ——— and ———: ibid., **20**, 1199, (1950)
- 25) SEMECHKINA, A. F. and N. N. SHORYGINA: ibid., **23**, 593, (1953)
- 26) ——— and ———: ibid., **23**, 1593, (1953)
- 27) ——— and ———: Faserforsch. und Textiltech., **5**, 79, (1954)
- 28) NIKITIN, N. I.: The Chemistry of Cellulose and Wood, Israel Program for Scientific Translations, Jerusalem, p. 463, (1966)
- 29) SEMECHKINA, A. F. and N. N. SHORYGINA: Zhur. Obshchei Khim., **28**, 3265, (1958)
- 30) 小方芳郎: 有機化合物の酸化と還元, 南江堂, p. 697, (1963)
- 31) 下光太郎: 液安有機化学, 技報堂, p. 42, (1957)
- 32) BIRCH, A. J.: J. Chem. Soc., **1944**, 430
- 33) ———: ibid., **1945**, 809
- 34) ———: ibid., **1946**, 593
- 35) ———: ibid., **1947**, 102

- 36) —————: *ibid.*, 1947, 1642
- 37) —————: *ibid.*, 1950, 1551
- 38) BAYER, A.: *Ann. Chem.*, **155**, 267, (1870)
- 39) WILLSTÄTTER, R., F. SEITZ und E. BUMM: *Ber.*, **61**, 871, (1928)
- 40) BIRCH, A. J.: *Quarterly Reviews*, **4**, 69, (1950)
- 41) HENNE, A. L. and K. W. GREENLEE: *J. Am. Chem. Soc.*, **65**, 2020, (1943)
- 42) WASSERMAN, D. and C. R. DAWSON: *J. Org. Chem.*, **8**, 73, (1943)
- 43) ZIEGLER, K., H. COLONIUS und O. SCHÄFER: *Ann. Chem.*, **473**, 36, (1929)
- 44) GREENFIELD, H., R. A. FRIEDEL and M. ORCHIN: *J. Am. Chem. Soc.*, **76**, 1258, (1954)
- 45) MIDGLEY, T. and A. L. HENNE: *ibid.*, **51**, 1293, (1929)
- 46) WOOSTER, C. B. and P. RYAN: *ibid.*, **56**, 1133, (1934)
- 47) KRAPCHO, A. P. and A. A. BOTHNER-BY: *ibid.*, **81**, 3658, (1959)
- 48) KRANSFELDER, A. L., J. J. VERBANC and F. J. SOWA: *ibid.*, **59**, 1488, (1937)
- 49) SARTORETTO, P. A. and F. J. SOWA: *ibid.*, **59**, 603, (1937)
- 50) KHARASCH, M. S., E. STERNFELD and F. R. MAYO: *ibid.*, **61**, 215, (1939)
- 51) CHARLAY, E.: *Compt. rend.*, **156**, 1020, (1913)
- 52) FREUDENBERG, K. und H. SCHLÜTER: *Chem. Ber.*, **88**, 617, (1955)
- 53) HIGUCHI, T., Y. ITO and I. KAWAMURA: *Phytochemistry*, **6**, 875, (1967)
- 54) HIGUCHI, T., Y. ITO, M. SHIMADA and I. KAWAMURA: *ibid.*, **6**, 1551, (1967)
- 55) YAMAGUCHI, A., M. MIYAZAKI and A. SAKAKIBARA: *Mokuzai Gakkaishi*, **19**, 23, (1973)
- 56) 下光太郎: 液安有機化学, 技報堂, p. 43, (1957)
- 57) KULKA, M. and H. HIBBERT: *J. Am. Chem. Soc.*, **65**, 1180, (1943)
- 58) ISHIHARA, T. and T. KONDO: *Bull. Agr. Chem. Soc. Japan*, **21**, 250, (1957)
- 59) FREUDENBERG, K. und W. HEIMBERGER: *Chem. Ber.*, **83**, 519, (1950)
- 60) ADLER, E. and S. YLLNER: *Acta Chem. Scand.*, **7**, 570, (1953)
- 61) 松倉紀男, 柳原 彰: 木材学会誌, **15**, 35, (1969)
- 62) 諸星紀幸, 柳原 彰: 同, **17**, 354, (1971)
- 63) YAMAGUCHI, A.: *Mokuzai Gakkaishi*, **19**, 29, (1973)
- 64) YAMAGUCHI, A., T. HIROI, S. TAKAHASHI and M. MIYAZAKI: *ibid.*, **14**, 328, (1968)
- 65) BJÖRKMAN, A.: *Svensk Papperstid.*, **60**, 243, (1957)
- 66) 下光太郎: 液安有機化学, 技報堂, p. 44, (1957)
- 67) 小方芳郎: 有機化合物の酸化と還元, 南江堂, p. 698, (1963)
- 68) YAMAGUCHI, A.: *Mokuzai Gakkaishi*, **19**, 95, (1973)
- 69) —————: *ibid.*, **19**, 141, (1973)
- 70) ADLER, E. and J. MARTON: *Acta Chem. Scand.*, **15**, 370, (1961)
- 71) ADLER, E., J. MARTON and K. I. PERSON: *ibid.*, **15**, 384, (1961)
- 72) SARKANEN, K. V. and C. H. LUDWIG: *Lignins*, Wiley-Interscience, New York-London-Sydney-Toronto, p. 506, (1971)
- 73) BJÖRKMAN, A. and B. PERSON: *Svensk Papperstid.*, **60**, 158, (1957)
- 74) YAMAGUCHI, A.: *Mokuzai Gakkaishi*, **19**, 177, (1973)
- 75) SARKANEN, K. V. and C. H. LUDWIG: *Lignins*, Wiley-Interscience, New York-London-Sydney-Toronto, p. 227, (1971)
- 76) GIERER, J. and I. NORÉN: *Acta Chem. Scand.*, **16**, 1713, (1962)
- 77) FREUDENBERG, K. and E. RASENACK: *Chem. Ber.*, **86**, 755, (1953)
- 78) WACEK, A. und H. GRIENGL: *Holz als Roh- und Werkstoff*, **25**, 225, (1967)

- 79) 荻山紘一, 近藤民雄: 木材学会誌, **14**, 416, (1968)
- 80) 中沢浩一, 松浦 信, 楠田貢典: 薬学雑誌, **74**, 495, (1954)
- 81) LEOPOLD, B.: Acta Chem. Scand., **4**, 1523, (1950)
- 82) MIKSCH, G. E., J. GRATZL und M. FRIED-MATZKA: Acta Chem. Scand., **20**, 1038, (1966)
- 83) YAMAGUCHI, A.: Mokuzai Gakkaishi, **19**, 185, (1973)
- 84) BRADLEY, W. and R. ROBINSON: J. Chem. Soc., **1928**, 1541
- 85) SCHMID, G. H.: Can. J. of Chem., **46**, 3415, (1968)
- 86) YAMAGUCHI, A.: Mokuzai Gakkaishi, **19**, 507, (1973)
- 87) SARKANEN, K. V. and C. H. LUDWIG: Lignins, Wiley-Interscience, New York-London-Sydney-Toronto, p. 207, (1971)
- 88) FREUDENBERG, K. and A. C. NEISH: The Constitution and Biosynthesis of Lignin, Springer-Verlag, Berlin-Heidelberg-New York, p. 86, (1968)
- 89) OMORI, S. and A. SAKAKIBARA: Mokuzai Gakkaishi, **18**, 577, (1972)
- 90) LARSSON, S. and G. E. MIKSCH: Acta Chem. Scand., **23**, 3337, (1969)
- 91) NIMZ, H.: Chem. Ber., **98**, 533, (1965)
- 92) SARKANEN, K. V. and C. H. LUDWIG: Lignins, Wiley-Interscience, New York-London-Sydney-Toronto, p. 200, (1971)
- 93) SAKAKIBARA, A., H. TAKEYAMA and N. MOROHOSHI: Holzforschung, **20**, 45, (1966)
- 94) 樋口隆昌, 中坪文明, 池田良久: 第18回リグニン化学討論会講演要集, p. 9, (1973)
- 95) SAKAKIBARA, A. and N. NAKAYAMA: Mokuzai Gakkaishi, **7**, 13, (1961)
- 96) ZIEGLER, K., A. SPÄTH, E. SCHAAF, W. SCHUMANN und E. WINKELMANN: Ann. Chem., **551**, 80, (1942)
- 97) 和光純薬時報, **38**(1), 23, (1969)
- 98) 同, **38**(2), 19, (1969)
- 99) GOLDSCHMID, O.: Anal. Chem., **26**, 1421, (1954)
- 100) LUDWIG, C. H., B. J. NIST and J. L. MCCARTHY: J. Am. Chem. Soc., **86**, 1196, (1964)
- 101) LENZ, B. L.: TAPPI, **51**, 511, (1968)
- 102) ISHIHARA, T. and M. MIYAZAKI: Mokuzai Gakkaishi, **18**, 415, (1972)
- 103) FORSS, K. and K. -E. FREMER: Papperi ja Puu, **47**, 443, (1965)
- 104) FORSS, K., K. -E. FREMER and B. STENLUND: ibid., **48**, 565, (1966)
- 105) ————— and —————: ibid., **48**, 669, (1966)
- 106) 右田伸彦, 米沢保正, 近藤民雄: 木材化学 (上), 共立出版, p. 281, (1968)
- 107) 田中竜太郎, 越島哲夫: 木材学会誌, **18**, 403, (1972)
- 108) FREUDENBERG, K. und CHEN-LOUNG CHEN: Chem. Ber., **93**, 2533, (1960)
- 109) FREUDENBERG, K., CHEN-LOUNG CHEN und G. CARDINALE: ibid., **95**, 2814, (1962)
- 110) LARSSON, S. und G. E. MIKSCH: Acta Chem. Scand., **23**, 917, (1969)
- 111) 神田 孝, 寺島典二, 川上日出国: 木材学会誌, **7**, 138, (1961)

Degradation of Protolignin with Metallic Sodium in Liquid Ammonia

Akira YAMAGUCHI⁽¹⁾

Summary

In order to acquire some new knowledge on the chemical structure of protolignin, Ezomatsu (*Picea jezoensis*) wood meal was submitted to degradation reaction with metallic sodium in liquid ammonia and resultant degradation products were studied.

Acidic oil of degradation products obtained by the method of SHORYGINA⁵⁾ with slight modification (wet method) was submitted to paper chromatography and the following phenylpropane monomer derivatives with saturated side chain were detected: dihydroeugenol (23), guaiacyl-1-propanol (25), guaiacyl-2-propanol (24), guaiacyl-3-propanol (26), guaiacyl-1,2-propanediol (29), guaiacyl-1,3-propanediol (30) and guaiacylglycerol (7).

MWL and LCC prepared from same Ezomatsu wood sample were submitted to degradation reaction by the wet method and resultant acidic oils were analysed by gas chromatography to make clear the relative amount of these monomers. Results have shown that relative amount of dihydroeugenol (23) and guaiacyl-3-propanol (26) was much larger than the other materials.

In the case of the wet method, wood sample was firstly degraded with metallic sodium in liquid ammonia below -33°C . After completion of the reaction, ammonia was evaporated and water was added to the residual reaction products, and resultant water solution was extracted with ether to separate neutral oil. After acidification of the solution with sulfuric acid, acidic oil was extracted with ether. Accordingly, contact of reaction products with strong alkaline or acidic medium is inevitable by the wet method which might cause oxidation, condensation and other side reactions. In an attempt to avoid such drastic conditions at subsequent treatment stage, direct neutralization of the reaction mixture with ammonium chloride in liquid ammonia and extraction of the resultant products with organic solvent were examined. Results indicated this "dry method" was superior to the former method on the point of avoiding such side reactions.

It has been pointed out that cleavage of aryl alkyl ether linkage is the main reaction route of degradation when this reaction is applied on lignin. For the elucidation of this point, some lignin model compounds were submitted to this reaction and reaction mechanism was studied.

Isolated hydroxyl group attached to saturated side chain was stable to this reaction system. However, hydroxyl groups of α, β -glycol type received some chemical change, namely, reductive elimination of hydroxyl group and scission of linkage between α and β carbon atom took place, but yield of the reaction products was very small, and most of the original material was recovered unchanged.

In general, double bond conjugated to aromatic nucleus are saturated by this reaction. Isoeugenol gave dihydroeugenol by this reaction, but yield of the latter was small. Side chain of cinnamyl alcohol type reacted almost quantitatively, giving mostly *n*-propyl group by

Received October, 25 1975

(1) Forest Products Chemistry Division

saturating α, β -double bond and eliminating hydroxyl group at γ -position by reduction. Some of the side chain gave γ -hydroxy propyl group only by saturating double bond, and other small part of the side chain gave propenyl group by reductive elimination of γ -hydroxyl group.

Among materials that have carbonyl group, α -ketone group with phenolic hydroxyl group at p -position was reduced effectively and yielded alcoholic hydroxyl group in almost quantitative yield. Vanillin, which has α -aldehyde group with phenolic hydroxyl group at p -position, was reduced to vanillyl alcohol. But in this case, reaction aspect was complicated, namely, dimeric substance produced by condensation reaction and other substance that has probably amino group were yielded other than vanillyl alcohol.

Aryl alkyl ether was cleaved by this reaction yielding mainly phenol and alkyl group, but the cleavage reaction did not proceed quantitatively, leaving starting materials in appreciable amount. In this case, occurrence of unexpected reaction such as to yield alcohol and aromatic nucleus was known to be possible. Direction of cleavage reaction was presumed to be influenced by the chemical structures adjacent to the ether bond in the molecule.

d, l-Pinoresinol was known to be stable to this reaction.

Reaction products of Ezomatsu wood meal by the dry method was submitted to column chromatography and the following materials were separated and identified: dihydroeugenol (23), *p-n*-propylphenol (34), guaiacyl-1-propanol (25), guaicyl-3-propanol (26), guaiacyl-1,3-propanediol (30), *p*-hydroxyphenyl-1,3-propanediol (33), guaiacylglycerol (7), vanillyl alcohol (35), guaiacylglycerol- β -*p-n*-propylphenyl ether (63) and 1,2-diguaiacyl-1,3-propanediol (8).

Dihydroeugenol (23) and *p-n*-propylphenol (34) were thought to be yielded from cinnamyl alcohol type unit attached at the terminal position of lignin molecule by the cleavage of aryl alkyl ether linkage, saturation of double bond and reductive elimination of hydroxyl group at γ -position. Guaiacyl-3-propanol (26) was thought to be yielded also from the same structural part by the cleavage of ether bond and saturation of side chain.

Guaiacyl-1,3-propanediol (30) and *p*-hydroxyphenyl-1,3-propanediol (33) were presumed to be yielded from arylglycerol- β -aryl ether, which was one of the principal structural units of lignin, by the cleavage of ether linkage.

Guaiacylglycerol- β -*p-n*-propylphenyl ether (63) obtained in the present experiment was a new dimeric material of phenylpropane derivative as the degradation products of lignin. This material contained both guaiacyl nucleus and *p*-hydroxyphenyl nucleus. Since cleavage of aryl alkyl ether does not proceed quantitatively, dimeric substance that possess aryl alkyl ether linkage was also thought to be formed. It was considered that phenolic hydroxyl group of guaiacyl group was formed by the cleavage of aryl alkyl ether between another structural unit, and side chain of *n*-propyl group of *p*-hydroxyphenyl nucleus was formed by the reduction of side chain of terminal cinnamyl alcohol type unit.

According to the results of model experiment, formation of guaiacylglycerol (7) from guaiacylglycerol- β -aryl ether unit was thought to be possible. However, taking the results that yield of guaiacylglycerol was much more than that of guaiacyl-1,3-propanediol into consideration, it was rather difficult to conclude that all of the guaiacylglycerol was yielded from the structural unit mentioned above. SAKAKIBARA⁹³⁾ pointed out that hydrolysis of guaiacylglycerol- β -guaiacyl ether with dioxane and water did not yield guaiacylglycerol. Higuchi⁹⁴⁾ reported that formation of small amount of arylglycerols was observed when *p*-hydroxy cinnamyl alcohols were submitted to enzymatic dehydrogenation reaction. These results indicated that the presence of free glycerol side chain at terminal position of lignin molecule was possible.

Material (63) and (7) obtained in the present experiment were a mixture of *erythro* and *threo* isomers. Both isomers of (7) were synthesized and submitted to this reaction respectively. Results indicated that isomerization reaction did not take place by this reaction. Accordingly, glycerol structure of lignin was presumed to be present as a mixture of *erythro* and *threo* forms. Difference of relative amount of these isomeric structure was thought to be small. Amount of *threo* isomer was known to be a little more than that of the *erythro* isomer in the case of material (7).

Judging from the general concept on the structure of lignin at present and from the results of experiments on some model compounds, guaiacyl-1-propanol (25) and vanillyl alcohol (35) were not considered to be derived directly from partial structural unit of lignin, but they were thought to be yielded by secondary side reaction. It is probable that these compounds are derived from monomeric degradation products, such as guaiacylglycerol.

1,2-Diguaiacyl-1,3-propanediol (8) was thought to be derived from 1,2-diarylpropane unit in lignin by cleaving aryl alkyl ether linkage.

Most of monomeric and dimeric materials obtained by degradation of lignin with metallic sodium in liquid ammonia have either saturated side chain which is derived from cinnamyl alcohol type structure, or, in spite of reduction reaction, saturated side chain with hydroxyl group at α -position. Those reaction aspects mentioned were a characteristic feature of this reaction.

Among the reaction products obtained by the dry method, ether insoluble fraction of the acetone extracts (AER) was similar to MWL in its appearance and was presumed to be a kind of high molecular material. This was studied by comparing its properties with that of MWL, LCC or original wood meal, respectively.

KLASON lignin content of AER was measured as 45%, which was near the value of LCC. More than half of the acetylated material of AER was water soluble. It is known from the data of elementary analyses that lignin component of AER contains less methoxyl group than that of MWL, and that this material contains some nitrogen. It was presumed that more nitrogen was introduced into other component than lignin in AER.

It is known from UV and NMR spectra that phenolic hydroxyl group content of lignin in AER is more than that of MWL. It is presumed from IR and NMR spectra that water insoluble fraction of the acetate of AER (the acetate-I) consists mainly of lignin, and water soluble fraction (the acetate-S) consists both of lignin and component other than lignin.

Comparing NMR spectra of the acetate-I with that of the acetate of MWL, decrease of signals of methoxyl group, increase of signals of phenolic acetoxyl group, and signals of methyl and methylene groups yielded by the reduction of side chain and decrease of signals of protons attached to the carbon atom that has linkage with oxygen, are known to have taken place by this reaction.

Number average molecular weight measured by vapor pressure equilibrium method was 5,800 by the acetate of MWL, 1,520 by the acetate-I and 420 by the acetate-S, respectively. Measurement of GPC gave interesting results, namely, acetate of MWL showed relatively wide distribution curve with a maximum point which corresponds approximately to the molecular weight of 6,000, however, the acetate-I showed rather narrow and simple distribution curve with a maximum that corresponds approximately to the molecular weight at 1,500. Acetylated material of MWL treated with sodium liquid ammonia gave rather wide polydispersive distribution curve with two maximum points which corresponded approximately to the maximum of

original MWL and of the acetate-I, respectively. The acetate-S gave more wide and polydispersive distribution curve than that of the acetate-I in lower range of molecular weight distribution, and this contained fractions that corresponded to dimeric materials.

These results are thought to indicate that most of the lignin in the acetate-I has medium molecular weight between high molecular weight and low molecular one, and molecular weight distribution is rather narrow. It is also to be noted that lignin is degraded by this reaction to some extent, but some part of lignin molecule is resistant to this degradation reaction, and some other part is degraded mainly to the materials with medium molecular weight, and another part is degraded to low molecular materials.

AER was hydrolyzed with sulfuric acid and resultant sugars were acetylated to alditol acetates. It is known from GLC analyses of the alditol acetates that all monosaccharides contained in LCC are found also in AER. Yield of alditol acetates of AER was less than one-tenth of that of LCC. Many small peaks probably due to low molecular degradation products were detected on gas chromatogram of AER besides alditol acetates. Among alditol acetates detected, relative amount of mannose was high in AER. It is known from the results mentioned that low molecular sugars are contained in the component of AER besides lignin.

Original wood meal, AER and dry-method residue (DMR) were methylated with dimethyl sulfate and the methylated materials were submitted to oxidation with potassium permanganate, respectively, and resultant aromatic acids were analyzed by GLC as their methyl esters. Among these aromatic acids, veratric acid (69) is yielded from non-condensed aromatic nucleus, isohemipinic acid (70) from the nucleus condensed at 5-position with side chain of another unit and dehydrodiveratric acid (71) from biphenyl type nuclei condensed each other at 5-position. Relative amount of condensed type nuclei in lignin was larger in AER and in DMR than in original wood. The results indicated that relative amount of condensed type nuclei in lignin was larger in the degradation products of medium molecular weight and in lignin resistant to the degradation reaction than in that of original wood.

In general, lignin is degraded with metallic sodium in liquid ammonia. However, not all lignin is degraded homogeneously to low molecular materials such as monomers or dimers, since some part is resistant to the reaction, and some other part is degraded to materials with medium molecular weight. It became clear that demethylation reaction of methoxyl group and introduction of nitrogen took place to some extent.

Besides lignin, hemicellulose is degraded to some extent.

Even though materials with medium molecular weight is obtained in appreciable yield, the result will not support the theory that repeating unit is present in lignin. It is reasonable to suppose that structural part in which condensed type nuclei is dominant is present in lignin molecule, and other structural parts which give materials with medium molecular weight and low molecular weight are attached at random to such structural part.