—資 料、講 義—

リ グ ニ ン に 就 て

Karl Freudenberg: Fortschritte der Chemie organischer
Naturstoffe. Bd. II. 1939. Wien. S. 1—26.

上 代 昌 譯

譯者註——本文に原作者のリグニンに關する 研究の第 XXIV 報となるものである。尙原著者の近影竝に略歴は Papier-Fabrikant. 1938. 36. 33-4. を参照せられたい。

1. 序 論

リグニンの構造に就て綜説を試みたのは既に五年前 (1) の事になるが當時假定した構造式は二、三の點では批判を受けたが更に適當な假設式で置換へるといふ事は今日に至る迄誰によつても 成功して居ない。實驗の結果若干の修正は施したけれども古い 構造式の基礎は一層強調せられるに至つた。リグニン化學に就ての 參考となるべき綜括では M. Phillips (2) 及 E. Hägglund (3) に負ふ處が多い。

リグニンとは糖類から生成するものではなく、針葉樹

竝に闊葉樹の木質纖維の被殻物質に 屬する成分であつて、草類其他の植物中に存在する 同様の物質もリグニンと呼ばれる。正確な限界といふ事については 澤山の植物についてその被殻物質をよく研究した上で始めて爲し得る事である。例へば 72%の硫酸に溶解しないと云ふ如き唯部分的にしか妥當しない 規準を無選擇的に他の植物成分の上に推しひろめやうとする事から大きな誤りが 起るのである。褐色を呈する事及硫酸に溶けない事は 或物質がリグニン類に屬するといふ事に對して 充分な特徴とはならない。茲にリグニンとは メトキシル基を含有する芳香屬木材成分であつて、次の如き又はそれに類似する成分からエーテル化及び縮合によつて 生成するものであるといふ事が出来る (4)。[R=(IV), (V) 又は (VI)]

ブナリグニンに於ては R の約 $\frac{1}{3}-\frac{1}{2}$ はシリギル基 (VI) (5) から成り、タウヒリグニンではかゝる部分は數%に過ぎない。以下特記しない場合はタウヒリグニンに就ての記述である。

2. 關聯する植物成分

リグニンとタウヒ材中の形成層液中に 配糖體として存

在するコニフェリルアルコール (VII) とが近似して居るといふ事は P. Klason (6) が證明は 出来なかつたが最初に稱へた所で、後に Klason (7) はコニフェリルアルコールについて此の見解をとつた。併し乍ら コニフェリルアルコールから容易に生成する (19 節参照) 無定形の重合物又は縮合物とリグニンとは 次の諸點で根本的に異

つて居る。コニフェリルアルコールから轉化した物質は遊離状態のフェノール性水酸基を有つて居るがリグニン中にはかゝる水酸基は存在しないか又は極少量しかない。同様の差異がリグナン(8)とリグニンとの間にも存在し、リグナンにコニフェリルアルコール又はその酸化生成物

VII. コニフェリルアルコール (R=H)
コニフェリン (R=葡萄糖基)

VIII
フェルラ酸

IX
イソオイゲノール

X

XI

ものであるがリグニンとは異り、p-位置にあるフェノール性水酸基はないのでフェノール基が關係して更に結合しその分子を大きくするといふ事はない。(20項参照)

3. リグニンの木材中に於ける状態及生成

リグニンは今日迄他の木材成分から分離して木材中にあるがまゝの状態で単離された事はないがそれは次の三つの理由によるものである。

(a) リグニンの一部はヘミセルローズ 又は一層簡単な糖類と配糖體的に結合して居るが恐らくは第二級カルビノール基によつて結合して居るものであらう。而して酵素によつては一部分しかこの糖類分子を分離する事が出来ないで完全な分離には酸による加水分解を行はねばならない。この時リグニンは變化する。

(b) リグニンには木材の樹齡と樹種とにより種々の縮合段階があり、糖類を含まない高度縮合物が糖類を含む比較的低度縮合物と共存し、比較的に小さい分子のものが糖類分離のための酸處理によつて大きいものに結合する。

(c) 木材の主成分である纖維素はリグニンとは化學的に結合はして居ない様であるがそれに特有の溶媒によつても直接木材からそれのみを抽出する事は出来ない。銅安、ヴィスコース又はアセタート溶液中に膨潤した鎖状分子は木質纖維から擴散溶解しないからである(9)。

例へばコニフェリルアルデヒド、フェルラ酸(VIII)又はイソオイゲノール(IX)の如き類似物質から側鎖の二重合化によつて生成するもので炭素骨格を示すと(X)及び(XI)の如きものである。此等リグナンの多くはコニフェリルアルコールから無定形物質へ重合又は縮合した

(a)と(b)とに示される事項のもとに R. S. Hilpert (10) はタウヒリグニンの一部及びブナリグニンの大部分は最初濃鹽酸に溶けるが糖類の加水分解による分離後その中のリグニン部のみが縮合するといふ見解を提出したが他の人達は此に反對した。Hilpert はリグニンは凡て糖類の段階にあるものから單離中に生成するものであると主張するのであるが元素分析及び其他の事實(6—8節参照)からリグニンはメトキシル基を含有する芳香屬性物質であるといふ事が出来、糖類から上記の如きメキシル基を含有するフェノール誘導體に簡単に移行するといふ事は考へ難い。斯様に説明する時は上述の Hilpert の考へ方は捨てなければならない事になる(9)。

4. 單 離

リグニンの單離には二つの方法が使用される：リグニンを糖類との結合状態から分離して糖類を溶解し去る事でその最も根本的な標準法は濃厚な鹽酸によつて多糖類を分解する事である。R. Willstätter 及 L. Zechmeister (11) は40%の冷鹽酸を使用し、他の人達は強硫酸(12)、液狀鹽化水素(13)、液狀弗化水素(14)、鹽酸と硫酸(15)又は磷酸の混合物(16)を使用した。此等中でも最後の方法が最も適當である。かくして得られるリグニンは酸リグニンと呼ばれる。

此に對して銅安リグニン [K. Frendnberg 其他 (17.

18)]——譯者註・他の人達によつてフロイデンベルグリグニンと呼ばれて居る——がある。此は鐵酸(例へば1%硫酸、100°C)又は熱蓼酸により最も温和な方法でリグニンと糖類との結合を分離し、加水分解し易い多糖類を分解する一方加水分解し難い纖維素部を酸化銅アムモニア溶液中で溶出するのである。何れの場合にも糖類と結合して居る低度縮合リグニンは冷アルカリ又は冷蓼酸の如き有機溶媒によつて除去する(19)。タウヒリグニンでは少部分しかかゝる部分が存在しない故にこの前處理はタウヒでは餘り重要ではないがブナ又は他の潤葉樹材では可溶部が多い。此を更に加水分解すると不溶性のリグニンが得られるが最初の細胞組織を有つて居ない點で最初から不溶性であつた部分と異ふが化學的な差異は僅少である。

タウヒの銅安リグニンと酸リグニンとは例へば前者の方が酸性亞硫酸鹽に容易にとけ、フォルムアルデヒドを分離する事が多いといふ僅かの差異があるだけである。銅安リグニンの平均重合度又は縮合度は酸リグニンのそれよりも明らかに低い。化學的研究特に豫備實驗には多くの場合酸リグニンで充分であるが精細な研究には銅安リグニンがよい。メチル化劑又はアセチル化劑で處理した木材からもリグニン誘導體は調製し得るが斯様に前處理した木材から化學的變化なしに溶媒によるのみでリグニン分離する事は未だに成功して居ない。

5. 物理的性質

以上の如き操作例へば酸性亞硫酸鹽、アルカリ、メタノール及び鹽酸で煮沸する事によつてリグニンは變化して居るので斯様な試料を使用する時はこの變移を顧慮しなければならない。慎重に作製したタウヒリグニンや潤葉樹材からの不溶性部の如きものは細胞の形態構造を保有して居るものである(20)。

顯微鏡にも見えない纖維鎖狀分子又は原纖維が除去されて長い空洞が生じて居るが偏光顯微鏡によつてそれは重屈折する事から知られる。それが(Eigendoppelbrechungに非ずして——譯者註)Formdoppelbrechungである事は浸漬劑の屈折率の増す程重屈折が弱まり、ヨ

ードベンゾール($n_D=1.62$)を使用する時消失し、更に強い屈折性の浸漬液を使用する時再び出現するといふ事から知られる。タウヒリグニンの屈折率はその重屈折の消失した位置(正確には1.61)にある譯で従つてリグニンの芳香屬性が示される事になる。纖維素分子のあつた空洞の纖維方向に對する位置も亦偏光顯微鏡によつて知る事が出来る。即ち第一層では主に切線方向であり、第二層では主に軸方向である(20)。

リグニンのX線圖は無定形を示し、その膨潤性には限度がある。物理的性質は凡ての方向に等しく、引張強度は全く小さい。タウヒ材の銅安リグニンは淡黃褐色であるがブナのそれは一層淡色である。酸リグニンは一般に暗色を帯びるが潤葉樹リグニンでは一層ひどい。スルホン酸として溶解したリグニンの吸収スペクトルの位置と強さとは芳香屬の性質を示す(21)。リグニンアゾベンゾスルホン酸鹽として溶解したものはリグニンの面間距離 $20\text{\AA}$ となり(22)、此は三次元の像を示す事になる。リグニンスルホン酸は大部分透析出来ないのて此は單離したリグニン同様に高分子である。分子量の測定値はない。

6. 分析結果

強く乾燥したタウヒリグニンはC. 65~66%; H. 6.1%; OCH_3 . 15~16%; OCH_2 . 4%; OH. 9~10%; -O-. 7.6%; -C-CH₃. 2.7%を含有し、銅安リグニンは別に1~2%の窒素を含有し(23)、鹽酸リグニンでは3%迄の窒素が含有されて居るので計算の際注意を要する。

リグニン中の酸素はメトキシル基、メチレンヂオキシ基及び水酸基に含まれて居るのみではなく、7~8%は特性づける事は出来ないがエーテル狀の酸素となつて居るものと考へられ、その量はメトキシル基と水酸基とに略々匹敵する。メトキシル基の大部分はグアヤシル基(IV)に屬し、極少量がシリギル基(VI)に屬する(24)。又脂肪屬性のメトキシル基も極少量(1~2%)は存在し得る可能性がある(25)。

フォルムアルデヒドは芳香屬メチレンヂオキシ基に起因すると思はれるが(26)此は鐵酸と蒸溜するかアニリン

と作用させてアクリゲンとして示される。液状アムモニアに溶かした金属カリウムはリグニン中のメチレンジオキシ基を分解するが、此事はピペロニル酸其他の芳香属メチレンジオキシ基を有する化合物についても同様である。9%の水酸基は大部分(6~7%)第二級カルビノールに属し、メチル化、トルオールスルホン化、アセチル化する事が出来、少量(2%)は第三級でアセチル化のみが可能である。2.7%に相当する $-C-CH_3$ はクローム酸酸化によつて6%の醋酸を與へ、第三級カルビノールの量に略々匹敵する(27)。

ブナリグニンはタウヒリグニンよりも炭素が稍少く(60.5% C , 5.8% H)、メトキシ基含有量が多い(21.5%)(28)。メチレンジオキシ基も少い(2%迄)が $-C-CH_3$ (7%)は著しく多い(5)。これはブナリグニンの不溶性部についての事であり、タウヒリグニンとの相違はシリング基の多い事(30~50%)からも一部分は説明が出来る。

7. フェニルプロバンの誘導體としてのリグニン

上述の分析値から凡ての OCH_3 , OCH_2 , OH 及び $-O-$ を計算により除去し此を H で置換へると炭素と水素の比

は1:1.1となるが之は C_9H_{10} に相當し、次の式を示す事になる。

斯くの如くリグニンの元素組成はベンゾール同族體に一致するのみならず、上記の如きフェニルプロパン基によつて最もよくリグニンの化學が説明づけられ、それは又フェニルエタン(C_8H_8)よりも生化學的にも一層眞實らしく思はれる。

8. タウヒリグニンの構造に就て

I~VIの組合せのみによつて考へ得る9種のフェニルプロパン誘導體中で今グアヤシルグリセリン(XII)とアセチルグアヤシルカルビノール(XIII)の二つのみを例として考へて見る。

現在ではリグニンは互に近似した單位分子から成り、その單位分子は蛋白質中のアミノ酸や多糖類中の單糖の如く更に互に結合して居る(4)といふ考へがリグニンの構造に關する論議の中心となつて居るがフェノール性水酸基と隣接するベンゾール核のカルビノールとが互に結合するものと假定すると二分子縮合物質XIV及びXVが出来、それには又單分子物質XII及XIIIの如く末端

にカルビノールがあり、他端にフェノール性水酸基がある故、全く同様にして三分子縮合物質となり、更に一般式XVI及びXVIIで示される大きな分子になる。然し乍ら斯様な二分子縮合物質も三分子縮合物質も未だに取得

された譯でもなく又リグニン中にかゝるものが存在する事も證明されても居ない。

又XVI及XVIIの如き分子は更に縮合してクロマン又はフラン環(XVIII及XIX)を形成するものと考へ

られるが今此を切斷して見ると比較的に簡單な形 XX 及 XXI が繰返して居る事になる。リグニン中には斯様に縮合したもの他に XVI 及 XVII の如きエーテル狀縮合状態のものも存在すると考へられ、結局其等の末端基は僅かしか存在しないだらう。メチル化し酸化すると數%のヴェラトルム酸が得られる所から XIV 及 XV に示される如きものが多いであらうと思はれる。フォルムアルデヒドを發生する基は XXII a 又は b の如きものであらうがメチレンジオキシ基に屬するものが末端に存在するや否やは未だ解らない。木材を 0.5% 硫酸と 180°C に加熱した時に得られるトルネツシュリグニンからはフォルムアルデヒドは發生せず又メチル化後酸化する時イ

ソヘミビン酸は生成しない。それで XXII c の如き構造は考へられない。

ブナリグニンに於るピロガロール分は對稱的にメチル化され、中央の水酸基がエーテル狀になり (5) 恐らくは XXIII の如き結合状態を有つて居るだらう。この事はタウヒリグニン中の少量のピロガロール分についても同様である。

タウヒリグニンでは 8 個の構成單位分子の中 5 單位は XX 又は XXI 又はその縮合しない形のものに屬し、2 單位は XXII a 又は b の如きメチレンジオキシ基を有ち、1 單位 (又は 1 單位以下) が XXIII の如きピロガロール系に屬すると考へると實驗結果とよく符合する。

此等の形を有する物質が天然に於て無選擇的に互に結合し数多くのベンゾール核が1個以上のものと縮合し二次元又は三次元の像を形造つてリグニンを構成するのであり、その構成単位分子の平均分子量は180と190との間にある。この計算値は著者等の此迄に得たものよりも大きい。

9. 反應基誘導體

タウヒリグニンのメトキシル基含有量はデメチル硫酸でメチル化すると大約倍加されるが(29%)デアゾメタンによる時は銅安リグニンでは約2%の増加を示すに過ぎない。フェノール性水酸基となつて居る部分は少いのであるがデアゾメタンは芳香屬並に脂肪屬水酸基の間に明瞭な差異を示さない。29%のメトキシル基を有するメチルリグニンは尙2.4%の三級カルビノールに相當するだけアセチル化し得る(4.29)。トルオールスルフォクロリドも水酸基の大部分と置換するがその量はデメチル硫酸の場合よりも少い。ヒドラチンに對する舉動からトルオールスルフォ基はフェノール基ではなくカルビノール基に入るものである事が理解される(30)。メチル化、ベンゼン化(31)、アセチル化又はトルオールスルフォン化によつてリグニンの色調は淡色になるが有機溶媒に對する不溶解性はそれによつて變化はしない。この事はトルオールスルフォン基の入る事にたつてリグニンの重量が殆んど倍加されるのでこの場合特に著しい。Th. Lieser 及 V. Schwind (60)は銅安リグニンの大部分はキサントゲン又は銅アムモニア化合物にする事が出来る事を知つた。

カルボニル基はタウヒリグニンでは極少量しかなく(3)、カルボキシル基は存在しない。

10. 置換誘導體

アルコール性の醋酸水銀によつて $-\text{Hg}\cdot\text{O}\cdot\text{CO}\cdot\text{CH}_3$ 基をメチルリグニンのベンゾール核の水素原子1個と置換する事が出来るが(32)、此は或るものは2個入り又或るものは入らないでその平均値を示すものと考へられる。この水銀は沃度によつて置換され相當するヨート・メチルリグニンは沃度を芳香屬核に結合して居る(32)。40%

以上の水銀又は35%以上の沃度を含有する試料も置換しないメチルグリニンと外面的の差異はない。水銀又は沃度の一部は5-の位置にある。臭素化(5)はメチル基を分離するので稍困難であるが、この事はワニリンについても同様である。然し乍ら實際は $\text{RH} + \text{Br}_2 = \text{RBr} + \text{HBr}$ なる式に従つて置換の行はれた事が示され、主反應は1單位分子に臭素分子が入つたものと假定される如く反應は進行し臭素の一部は6-の位置に入る。

硝化に際して同時に起る酸化は未だ僅かにしか究明されては居ないがメチルリグニンに對する酸化窒素の反應に際しては主反應は置換反應であり、1單位分子にニトロ基が1個入つた事が示される(33)。この場合硝酸でニトロ化した試料はこの研究に餘り適しない。ニトロリグニンを臭素化すると存在するニトロ基又は臭素に臭素又はニトロ基が置換する。その置換量から全體として1單位分子中1.5~2原子の水素が置換に與る事が分る(33)。

11. 直接分解

リグニンを加里熔融する時260°C以下では充分分解しないが270°Cでは發熱反應のもとに炭素骨格が分解して萘酸の他にプロトカテキユ酸——ヴェラトルム酸として單離する——が10%得られる。オイゲノール及びコニフェリアルコール重合體からも加里熔融する時それ以上の收率は得られない(29)。

ブナリグニンを210~215°Cで加里熔融すると主として没食子酸(4~5%)が3メチル化物として得られ(19)、270°Cで行ふ時は他にプロトカテキユ酸も3~3.5%得られる(5)が損失が多いので此は最低値を示すものである。

タウヒリグニンを直接注意深く酸化すると20%以上の收率でワニリンが得られ(34)、このアルデヒド基に屬する水素原子は少くとも單位分子3個又は4個に1個といふ事になり、他に又少量のワニリン酸が得られる。ヨードリグニンからは數%の5-ヨードワニリン、ブロームリグニンからは6~8%の6-ブロームワニリンが得られる。ワニリン、ワニリン酸等がアルキル化又はアチル化されて居る時は6-の位置が臭素化され、水酸基が遊離状態にある時は5-の位置が臭素化されるので上に6-ブローム

ワニリンの得られた事はフェノール水酸基が置換されて居る事を示すものである。

ジアゾメタン又はデメチル硫酸でメチル化したタウヒリグニンは過マンガン酸加里で酸化すると1~2%のヴェラトルム酸を與へるが木材粉をジアゾメタンで處理後(36)酸化すると収率がよくリグニン量に對して4%得られる(35)。この時生成したヴェラトルム酸の $\frac{1}{3}$ は燃焼して居るので収率4%といふのは實際には6%に相當する。それは約16單位分子に1つの遊離状態のフェノール基が末端にある事を示し、リグニン中には約0.6%の遊離のフェノール性水酸基が存在する事になる。恐らくヴェラトルム酸の主量は大部分分離中に失はれて了ふ、リグニンの

低級状態の部分に屬するものであらうがこの状態から上の結論は得る事が困難であらう。

12. アルカリ蒸解による分解

タウヒリグニン(19,35)——タウヒ材ならば更によいが(18)——をジアゾメタンでメチル化し70%の苛性加里と165~170°Cに90分間加熱し、デメチル硫酸でメチル化し、過マンガン酸加里で酸化するとリグニン量に對して20~21%のヴェラトルム酸(XXIV)、6~12%のイソヘミピン酸(XXV)、2~3%のデヒドロヴェラトルム酸(XXVI)及び痕跡程度の三メチル没食子酸(XXVII)が得られる。

このアルカリ處理の加里熔融と異なる點はリグニンの炭素骨格が本質的のまゝ得られるといふ事と主としてエーテル結合と異節環の酸素橋をのみ分解するといふ事である。次の酸化の際には遊離したフェノール性水酸基はメチル化によつて保護されて居る。XXVIは蒸解中に二次的に酸化のために生成するもので空氣中の酸素を全く遮斷するとその生成は避ける事が出来るものである。

此等の事實は定性的にも定量的にも8節の考察(XVI—XXIII)の重要な基礎となるものでアルカリはXVI及びXVIIの如きエーテルを開き又XVIII及びXIXの如き環を開く如く作用する。此等何れの場合にもイソ

ヘミピン酸(XXV)が得られ、ヴェラトルム酸は一部は末端基から、一部エーテル結合(XVI~XVII)の分解により、更に又XVII~XXIIの如き縮合系の強い分解によつて生成する。三メチル没食子酸は相當するエチル化反應から知られる如くXXIIIの如き形から生成するものである。

タウヒ材をジアゾエタンで處理し、アルカリで蒸解し、エチル化し酸化すると相當するエチルエーテル酸(XXVIII及びXXIX)が得られるが此等の物質は過マンガン酸によつて直ちに相當するメチル化合物よりもひどく分解するのでその収率は全く悪い。

エチルエーテルワニリン酸
XXVIII

エトキシメトキシイソフタル酸
XXIX

エチルエーテルシンガ酸
XXX

斯様な酸類の得られる事によつてリグニン中には最初

からメトキシル基の存在する事が知られる一方エトキシ

ル基の位置は蒸解中に生成したフェノール性水酸基の位置を示す事になる。今定量的に判断するために此等の酸をリグニンと同様に処理する時その回収率から上記処理中に於ける損失率(ファクター)を求めると次の様になる

試料	回収率(%)	ファクター
ヴェラトルム酸	72.	1.4
イソヘミビン酸	11.	9.
デヒドロヴェラトルム酸	97.	1.
三メチル没食子酸	57.	1.75
ピペロニル酸	0.	—

此のファクターを實際に得られた値に乗ずるとヴェラトルム酸33%、イソヘミビン酸81%となり、リグニンは8節に示す如き単位分子から成りその大部分は XVIII 及び XIX の如く縮合して居るものであるといふ事と一致する。メチレンジオキシ基を有つ部分はフォルムアルデヒドを分裂し、カルボキシルを失ひ、ヴェラトルム酸となるが17節に示す模型実験はこの事をよく示すものである。

ブナ材についてはヴェラトルム酸と三メチル没食子酸との分離困難のため同様な実験からは満足な結果が得難い(5)

確認された酸	取得量(%)	取得量修正値(%)
ヴェラトルム酸	5	7.
イソヘミビン酸	1.5	13.5
三メチル没食子酸	7.5	13.
合計	14.	33.5

この場合もメチル化する代りにエチル化する時はエチルエーテルワニリン酸の他にエチルエーテルシリंगा酸(XXX)が得られる。この中のメトキシル基は最初から存在して居たものであり、對稱的にメチル化したピロガロールはブナ材の乾餾生成物中に知られて居るものである。

13. 亜硫酸鹽蒸解に依る分解、リグニンスルホン酸

銅安リグニンは亜硫酸鹽溶液と反覆煮沸すると溶解するに至る。このものからメチル化し酸化する時リグニン量に對して約3%ヴェラトルム酸とイソヘミビン酸とが得られる。此際は考へ得る如くデヒドロヴェラトルム酸

は得られない。此の量に上記のファクターを乗ずるとリグニンスルホン酸にはヴェラトルム酸を生成する部分が4~5%とイソヘミビン酸を生成する部分が30%迄ある事になる。リグニン自身からはメチル化酸化する時ヴェラトルム酸は1~2%しか得られない。従つてスルフォ基の入つた時同時に3個の単位分子毎に1個のp-の位置のフェノール性水酸基が遊離した事になる。使用したリグニンスルホン酸は5%硫黄を含み、此値も3単位分子に1個のスルフォ基の入つて居る事を示す。XVII 及び XIX とそれに相當する XVI と XVIII とはスルホン化によりエーテル橋が分解して XVII からは XXXI が、XIX からは XXXII が夫々生成する。

XXXI の上の分子からはメチル化後酸化するとヴェラトルム酸が得られ、XXXII の相當する部分からはイソヘミビン酸が得られる。リグニン中に増加したフェノール性水酸基はリグニンスルホン酸の鞣皮作用に對して重要な役割を有つものであるがこの水酸基は更に又リグニンスルホン酸中にはフォルムアルデヒドを分裂して遊離したものも含まれて居る筈である。斯くの如くエーテル結合と酸素環とが亜硫酸鹽蒸解によつて分解する事は17及び18節の模型実験でも示される所である。

銅安リグニンから得られたリグニンスルホン酸を更にスルホン化すると硫黄含有量は8.6%迄上るが(37)、かゝるものからヴェラトルム酸は2.8%、イソヘミビン酸は3.8%得られる(37)。即ちヴェラトルム酸の收率は硫黄

含有量 5% のものと大差はないがこのものからの イソヘミビン酸の収量が稍多い。4 単位分子中 3 単位分子迄亞硫酸と反應したリグニンスルホン酸中には分解すべき酸素環が少なくなつて居るのでスルホン基の一部は隣接せるベンゾール核のカルビノールと反應するに至るがこの事も 18 節に例示する。

稀アルカリと 160~188°C に加熱すると リグニンスルホン酸からワニリンが生成するが (38)、G. H. Tomlinson 及 H. Hibbert (39) はその最高收率としてリグニン量に對して 6~8% のワニリンを得又 E. Hägglund は L. C. Bratt (40) 及 O. Alvfeldt (41) との研究に於てその收率はスルホン基の含有量が増すと共に増すことを知つた。H. Hibbert (39) はワニリンの生成するのは XXXIII 基からであると考へた。樺からの リグニンスルホン酸から 2.9% 宛のワニリンとシリンがアルデヒド (XXXIV) (41) 及極少量のアセトシリンゴン (42) が得られ又樺 (42) 及びタウヒ (43) リグニンのスルホン酸から少量のアセトワニロン (XXXV) (0.8 及 0.3%) が得られた。此等のケトンもアルデヒドと同様にフェニルプロパン誘導體から得られるものと考えられる。

14. チオグリコール酸蒸解による分解

B. Holmberg (44) の發見した チオグリコール酸と鐵酸による蒸解によつて 針葉樹及び潤葉樹リグニンの大部分はアルカリ可溶性とらるが 此時の生成物はリグニンスルホン酸に相當し、メチル化し酸化するとヴェラトルム酸とイソヘミビン酸とが相當の收率で得られる (35)。XXXI 及び XXXII 式中 $-SO_3H$ の代りに $-S\cdot CH_2COOH$ を置く事によつて説明づけられ、17 節の模型實驗

に於てもこの見解は支持される。

15. アルコールと鐵酸とによる蒸解

タウヒ材をメタノール及鹽酸で蒸解するとリグニンの一部が溶解する事は P. Klason (45) が 1893 年に發見した事であるが此時リグニンの $1/2$ 以下及糖類が溶液中にあり、溶解したリグニン分をメチル化し酸化すると 3.5% のヴェラトルム酸と 2.5% のイソヘミビン酸とが得られ (18) XXXI 及び XXXII 式中に於て $-SO_3H$ の代りに $-OCH_3$ を置くことの反應が理解出来る。即ち稍分子の小さくなつたエーテル化物を取扱つて居る事になる。木材中に残留して居る不溶解性の部分は鐵酸によつて縮合し、リグニンよりもメトキシル基含有量が高い (20%)。

同様の反應はベンチルアルコール、グリコール、アセタールを含むデオキサン等によつても行はれる。

タウヒリグニンの約 8% が鹽酸性エタノールによつて低分子の状態で得られ (H. Hibbert)、その約 $1/2$ はワニロイルメチルカルビノール (XXXVa) のエチルエーテルであつた (61)、(後記参照)。潤葉樹材からはタウヒよりも可溶性メタノールリグニンが多く得られるが白楊 (Espen) からの新様にメトキシル基を多く含む部分を E. E. Harris 等 (46) が加壓下で水素添加して多くのメタノールの他に重要なチクロヘキシルプロパン誘導體 (XXXVI, XXXVII 及び XXXVIII) を得た。此の

時吸収された水素原子数は 25~35 g のリグニンに對して 1 モルに相當するが XVI 又は XVII から水素添加生成物 (XXXVI) が出來ると考へると實際その 26 g が 1 モルの水素を必要とする事が知られる。更に水素添加する事によつて 18 個又はそれ以上の炭素を有する炭化水素

($C_{18}H_{22}n-2$) に相當する高分子分解物が得られる。XVIII 又は XIX が 1 個の炭素に結合する時は事實 $C_{18}H_{34}$ となる。此處に又 M. Phillips 等が(47)が玉蜀黍の軸を亜鉛末と乾餾して 0.4% のデヒドロオイゲノールを得た事を記して置かねばならない。

16. ヒドラチン又はアムモニアに溶解 せるカリウムによる蒸解

木材も銅安リグニンも無水ヒドラチンと $140^{\circ}C$ に加熱するとけるが (18)、リグニンは此時そのメトキシル基の大部分を失ふ。此をメチル化し酸化すると 6.5% のヴェラトルム酸と 2.5% イソヘミビン酸とが得られる。カリウムをアムモニアに溶かした青い液も同様にしてメトキシル基の一部を分解するが同時にエーテル結合と酸素環とも分解するらしい。再びメチル化し酸化する時既に空氣觸

ニン模型としての凡ゆる要件を充すものである (35)。恐らくは XL—XLII に於てワニリン基、ヴェラトリル基及メチル基は相互に交換し得るものであらう。XLI をアルカリ蒸解しメチル化し酸化すると 21% (理論値は 53%) のヴェラトルム酸と 5% (理論値は 66%) のイソヘミビン酸が得られるがリグニンからは同條件で前者 14%、後者 4% が得られる。亜硫酸鹽蒸解によりスルホン化するとスルホン酸 (XLII) となり又その結晶誘導體も得られた (50)。このスルホン酸をメチル化し酸化すると理論値 39% に対して 17% のヴェラトルム酸と 48% の理論値に対して 4% のイソヘミビン酸が得られるのにリグニン

れてデヒドロヴェラトルム酸 (0.5%) が生成して居るので上記の兩酸の收率は 5% 及び 1.5% に減ずる。

以上 12—16 節に記述した蒸解反應が夫々假定した式によつて説明し得るといふ事から此等の見解に實際性のある事が知られるが模型實驗によつて更にその事が確め得られる譯である。

17. 模型としてのデヒドロオイゲノール とそれから變化した物質

2 モルのイソオイゲノール (XXXIX) が菌の作用によつて生化學的に脱水素され (49) 又は溫和な化學的酸化によつて (49) デヒドロオイゲノール (XL) になる事 (48) はこの際同時に縮合と閉環とが行はれるといふ點に於てリグニン問題の上で非常に興味があり、此をメチル化し酸化する時に得られるエルトマン酸 (XLI) はリグ

スルホン酸からは最大量前者 3%、後者 3.8% しか得られない。後者の生成する群が多いのにその收率が比較的に多くないといふ事はエルトマン酸では既にカルボキシル基が出来てゐるのにリグニンスルホン酸ではイソヘミビン酸は二方から作り出さねばならないためである。又リグニンスルホン酸からヴェラトルム酸が少量しか得られない事はそれを生成する基が少量しか存在しないためである。

エルトマン酸はチオグリコール酸とも同様に反應するがその時得られる混合物から 7.4% のヴェラトルム酸 (理論値 41%) と 3% のイソヘミビン酸 (理論値 51%) が得ら

れるのに對してリグニンの相當する化合物からは前者4%後者3%が得られる。

最近鹽酸性メタノール及びヒドラチンの作用にもエルトマン酸とリグニンとの間に類似性のある事が知られた。

18. 其 他 の 模 型

酸性亞硫酸鹽、チオグリコール酸又はアルコール性鎂酸によつてリグニンと同様の條件下に於てフェニルメチ

ルカルビノールとデフェニルカルビノールとからXLIII (夫々 $A = \text{SO}_3\text{H}$, SCH_2COOH 又は OC_2H_5) の生成する事が Br. Holmberg (51) の研究によつて明瞭となつた。又カルビノールのみならずそのエーテルも鎂酸の存在下でチオグリコール酸と反應するがベンチルグアヤコール (XLV; $R = \text{H}$) は亞硫酸及びその鹽と反應しないし又リグニンの様な意味ではチオグリコール酸とも反應しない(52)。アニスグアヤコール (XLV; $R = \text{OCH}_3$) と相當するニトロ化合物 (XLV; $R = \text{NO}_2$) とは亞硫酸及びその鹽と反應してアニシルスルホン酸又は p-ニトロベンチルスルホン酸とグアヤコールとになるがチオグリーコール酸とは反應しない。それに反してメチルフェニルカルビノールのグアヤコールエーテル (XLVI) は亞硫

酸又はその鹽、チオグリコール酸との反應に關してはリグニンと完全に同律である(52)。

17及び18節に記述した模型實驗に依つてリグニンの最も重要な蒸解反應の本質に關する疑問が解決する譯である。

19. 模型としてのコニフェリルアルコール(53).

配糖體やコニフェリンからエマルシンによつて分離した結晶コニフェリルアルコール (VII) は冷水に稍溶けるが此に少量の鎂酸を添加すると暫時の後には無定形の重合體となつて分れて来る。それはジアゾメタンでメチル化し酸化する時の反應(ヴェラトルム酸 22%; イソヘミビン酸は得られない)及びそのメトキシ基含有量に於てモノマーと少しも差異はないが酸で強く處理すると水を失つてアルカリ可溶性となる。リグニン蒸解時の様にアルカリと加熱しメチル化し酸化すると26%のヴェラトルム酸が得られるがイソヘミビン酸は得られない重合體脱水

物は 153°C で亞硫酸鹽に大部分溶解、このものから5%のワニリンが得られ又メチル化し酸化すると少量のヴェラトルム酸の他には何等の分解生成物も得られない。チオグリコール酸も反應するがその生成物をメチル化し酸化すると矢張り少量のヴェラトルム酸しか得られない。グアヤシル基は凡ての此等の反應には關係して居ない様であるから重合とそれにつゞく脱水とは何れも側鎖に起るものであつてその際恐らく二重結合(一部は核と共軌)が出來、それがこの反應に動因を與へるものであらう。

コニフェリルアルコールをアルコール性の鹽化第二鐵と處理し又リグニン蒸解の様にアルカリと加熱しメチル化し酸化する時は稍異つた結果が得られる。即ち此時は8%ヴェラトルム酸の他にイソヘミビン酸が1%得られる。従つて此反應はデヒドロイソオイゲノールの生成と同様であり、リグニンはコニフェリルアルコール又は同様の化合物の脱水素生成物と考へると非常に都合が

よい(53)。

20. 総 括

リグニンは互に近似した構成単位が連続縮合したものであるといふ概念から以上の各事項に互つてその構造を研究したが此様な縮合は高分子天然物質では常に認められる所であり(54)、リグニンのみが例外となるといふ事は考へ難い所である。リグニンの化学が此等の考へによつて簡単に説明し得るといふ事はそれが根本的に正しい事を示すものである。その構成分子は生化学的に互に近い型の狭い範囲内の群に属すると考へられ、その型にはI—IV及びシリリング基(VI)並に同類の物質が関係し又メチレンエーテル基も存在する。斯様な同類関係は屢々見受けられる所であるが、簡単な生化学的にも理解出来る結合原理を発見する事が困難な事である。

イソオイゲノールが酸化的に縮合するといふ事は——少くも暗示的にはコニフェリルアルコールにも繰返されるが——多数のグアヤシル基の結合様式を強く暗示するものである。前述した如くエーテル化が起り次に縮合が起るといふ事は必要な事ではなく又ありさうにもない。寧ろイソオイゲノールに於ける如く兩過程が一緒に關聯して來るものであらうと考へ得る可能性が多い。

リグニンの構造化学上の研究問題はその構成単位分子を知り、その結合状態を知る事であつてリグニンプレバートの分類とか分析の如き研究の裨益する所は餘り多くはなからう。

次にリグニンの反應を概観すると大體4種類がある：

- (a) 反應群とその誘導體に關聯するもの、—— OCH_3 , OCH_2 , OH , $\text{C}-\text{CH}_3$ —及び夫等の變形。
- (b) 置換誘導體—— Cl , NO_2 , Br , HgOCOCH_3 , J の導入。
- (c) 蒸解——アルカリによる加水分解、アミノリノーゼ、亞硫酸反應、アルコール蒸解等。此の反應は炭素骨格を出来るだけ保護する反應であるが此等の反應はフェニルカルビノール又はそのエーテルの置換反應として簡単に説明する事が出来る。最も重要なリグニンの反應はエーテルの分裂であつて(55)、此に關

する知識はリグニン化学の中で最も重要な事である。

- (d) 炭素骨格の分解反應——リグニン又はその蒸解反應生成物に對して行はれる加里熔融、酸化、水素添加、熱分解等である。

リグニンの起源については未だ知られて居ないが凡てのフェノールと同様に究極は炭水化物から出来るものである事は自明の事であり、纖維素が關係して居るとは考へられない。屢々主張される如く(56,57)ペクチンがその出發物質であるとするならば先づウーロン酸に分解する筈である。 C_9 の骨格をもつ物質がこのものから得られたとしても次にカルボキシル基が骨格生成に關與するものか否かといふ事が問題となる。ウーロン酸からペントーズへ轉化するといふ事は遙かに近い假設であるがペントーズからリグニンの骨格の構造は考へ難い。

グリセリンの酸化段階の3炭素物質を有つヘキソーズ又はフォルムアルデヒドとグリコールの酸化段階の2炭素物質を有つヘキソーズが縮合するといふ考へは一層ありうべき假定であるがそれに屬して居りそれに依つて縮合の起る炭素物質はプロピルアルコールの酸化段階になればならない故にカルボキシル基を有つて居るウーロン酸は考へられない。

若い組織中に存在するペクチンが木質化の進むにつれて消失するといふ事はペクチンからリグニンが生成するといふ事を示すものではない。ペクチンの消失が關係するとしてもそれは組織の大きい變化の間に變換して行くものである事を示すに過ぎない。然かもペクチンの消失は一般に論議される所であり、恐らくは他の成分に變換して行くものであらう(58)。此等の問題に就し最も立派な考察を行つたA. G. Norman(59)が若い組織中に見出されるペクチンは後に木材中に見出されるリグニンの量とは一致しないと述べて居るが此の考へ方が正しいと思はれる。

最初に假定した様にリグニンがペクチンから生成するものではないとするとその起源體としてヘキソーズが考へられ、Wislicenusはそれは果糖であるとしたが此は

餘り重要な事ではない。といふのは此場合 果糖と葡萄糖とは生化學的に何等の差異もなく 容易に變移し得るからである。

リグニンの成因は特に C₉-系のフェノールの生成が究明せられて後に始めて明瞭となるであらう。

後 記

タウヒリグニンの低分子量の部分に就て H. Hibbert とその協同研究者達 (61) はワニロイルメチルカルビノール (XXXV a) をリグニンに對して4%得たがこの成分が木材のリグニン中でかゝる状態であるとしても又 III, IV の轉移によつて生成するものであるとしても著者等の提起する假設式と符號するものである。斯様な成分 (XIII も同様) は極少部分であつて勢ゝリグニンの18%を構成するに過ぎないであらうといふ事は リグニンをクローム酸で酸化する時6%の醋酸 (=2.7% C-CH₃) が得られる事から知り得る。木材中に存在する メトキシルの約33%は特別の酸化作用によつてワニリンの形で見出されるがそれは XXXV a 又はその縮合生成物からは直接には生成し得ないものである (34)。タウヒリグニンの25%は ピペロニル基が占め、約5%は シリギル基が占めて居る。(H. Hibbert の所説に就ては工業化學雜誌昭和15年第2號文献紹介欄を参照せられたい)。

リグニンに關する文献に於ては リグニンは3個の酸素原子と等値の側鎖を有つフェニルプロパンの誘導體であつて木材中ではそれが 諸種の段階の結合状態にあり、簡単な成分から高級な複合物に至る迄のものが存在するといふ事に大體一致して居る (9)。尙式 I—III 及び XII—XXIII は考へ得る數多くの例の中の數例を示すものに過ぎないといふ事は古くから主張して居る所である (4; 1)。

文 献

- 1) K. Freudenberg: Tannin, Cellulose, Lignin. 1933. Berlin.
- 2) M. Phillips: *Chem. Rev.* 1934. Vol. 14. 103.
- 3) E. Hägglund: *Holzchemie*. 2. Aufl. 1939. Leipzig.
- 4) K. Freudenberg: S.-B. Heiderberger Akad.

Wiss. 1928. 19. Abh.

- 5) — u. H. Fr. Müller: *Ber.* 1938. 71. 1821.
- 6) P. Klason: *Svensk kem. Tidskr.* 1897. 135.
- 7) —: *Ber.* 1920. 53. 706.
- 8) R. D. Haworth: *Ann. Rep. on the progress of Chem. for 1936.*, London 1937. 266.
- 9) K. Freudenberg u. R. Keller: *Ber.* 1939. 72. 331; —, F. Sohns u. A. Janson: *Ann.* 1935. 518. 62, 83; (3).
- 10) R. S. Hilpert u. H. Hellwage: *Ber.* 1935. 68. 380.
- 11) R. Willstätter u. L. Zechmeister: *Ber.* 1913. 46. 2401; A. Bechamp: *Ann. Chim. phys.* 1856. 48. 458.
- 12) H. Braconnot: *Ann. chim. phys.* 1819. 12. 172.
- 13) H. H. Schlubach, H. Elsner u. V. Prochowinick: *Ang. Chem.* 1932. 45. 245.; — u. V. Prochowinick: *Ang. Chem.* 1934. 47. 132.
- 14) K. Freudenberg u. G. Cadenbach: *Ang. Chem.* 1933. 46. 113.
- 15) V. Hottenroth: D. R. P. 1918. 306818.
- 16) H. Wenzl: *Pap.-Fabr.* 1924. 22. 101; H. Urban: *Cellulosechem.* 1926. 7. 73.
- 17) K. Freudenberg, M. Harder u. L. Markert: *Ber.* 1928. 61. 1760.
- 18) —, K. Engler, E. Flickinger, A. Sobek u. F. Klink: *Ber.* 1938. 71. 1810.
- 19) —, A. Janson, E. Knopf u. A. Haag: *Ber.* 1936. 69. 1415.
- 20) —, H. Zocher u. W. Dürr: *Ber.* 1929. 62. 1814.
- 21) R. O. Herzog u. A. Hillmer: *Ber.* 1927. 60. 365; *Z. physiol. Chem.* 1927. 168. 117; *Ber.* 1931. 64. 1288.
- 22) K. Freudenberg u. E. Braun: *Cellulosechem.* 1931. 12. 270.
- 23) R. S. Hilpert u. Q. S. Woo: *Ber.* 1937. 70. 413.

- 24) K. Freudenberg u. K. Engler: *Ber.* 1939. 72.
(印刷中).
- 25) —, W. Belz u. Chr. Niemann: *Ber.* 1929. 62.
1554.
- 26) —, Fr. Klink, E. Flickinger u. E. Sobek: *Ber.*
1939. 72. (印刷中).
- 27) — u. F. Sohus: *Ber.* 1933. 66. 262.
- 28) A. V. Wacek: *Ber.* 1930. 63. 282, 2984.
- 29) K. Freudenberg, F. Sohns u. A. Janson: *Ann.*
1935. 518. 62.
- 30) — u. H. Hess: *Ann.* 1926. 448. 121; (17).
- 31) R. S. Hilpert u. O. Peters: *Ber.* 1937. 70. 108.;
K. Freudenberg, M. Meister u. E. Flickinger:
Ber. 1937. 70. 500.
- 32) K. Freudenberg u. H. Fr. Müller: *Ber.* 1938.
71. 2500.
- 33) — u. W. Dürr: *Ber.* 1930. 63. 2713.
- 34) — u. W. Lautsch: 未發表
- 35) —, M. Meister u. E. Flickinger: (31)
- 36) R. Willstätter u. E. Ungar: Dissert. des
letzteren, Zürich. 1914.
- 37) K. Freudenberg u. E. Flickinger: 未發表
- 38) V. Grafe: *Mh. Chem.* 1904. 25. 1001.
- 39) G. H. Tomlinson u. H. Hibbert: *J. Amer. Chem.*
Soc. 1936. 58. 345, 348.
- 40) E. Häggglund u. L. C. Bratt: *Svensk pappers*
Tidskr. 1936. 39. 347.
- 41) — u. O. Alvfeldt: *Cellulosechem.* 1937. 40. 236.
- 42) A. Bell, W. L. Hawkins, G. F. Wright u. H.
Hibbert: *J. Amer. Chem. Soc.* 1937. 59. 597.
- 43) F. Leger u. H. Hibbert: *J. Amer. Chem. Soc.*
1938. 60. 565.
- 44) Br. Holmberg: *Ing. Vet. Akad. Hand.* 1930. Nr.
103. B. 69. 115 (1936).
- 45) P. Klason: *Teku. Tidskr. of Kem. och Metallurgi*
1893. 23. 11.
- 46) E. E. Harris, J. D'Ianni u. H. Adkins: *J.*
Amer. Chem. Soc. 1938. 60. 1467.
- 47) M. Phillips u. M. J. Goss: *J. Amer. Chem. Soc.*
1932. 54. 1518.
- 48) H. Erdtman: *Ann.* 1933. 503. 283.
- 49) H. Consin u. H. Herrissey: *C. R. Acad. Sci.*
1908. 147. 247.
- 50) K. Freudenberg: *Pap.-Fabr.* 1938. 36. 34.
- 51) Br. Holmberg: *Svensk kem. Tidskr.* 1935. 57. 257;
1936. 58. 207; *Ber.* 1936. 69. 115.
- 52) H. Richtzenhain: 未發表
- 53) E. Flickingea. Dissert., Heidelberg. 1937
- 54) K. Freudenberg: *Naturwiss.* 1939. 27. 17.
- 55) Vgl. A. v. Lüttringhaus jr. u. G. v. Säaf; *Ang.*
Chem. 1938. 51. 915.
- 56) E. J. Candliu u. S. B. Schryver: *Proc. Roy. Soc.*
London. 1928: 103 B. 365.
- 57) K. Griffioen: Dissert., Leyden-Amsterdam.
1938.
- 58) H. W. Buston: *Biochem. J.* 1935. 29. 196.
- 59) A. G. Norman: The biochemistry of Cellulose,
the Polyuronides, Lignin etc. Oxford. 1937.
- 60) Th. Lieser u. V. Schwind: *Ann.* 1937, 532. 104.
- 61) A. B. Cramer, M. J. Hunter u. H. Hibbert:
J. Amer. Chem. Soc. 1939. 61. 509, 516. Vgl. L.
Brickman, J. J. Pyle u. H. Hibbert: *J. Amer.*
Chem. Soc. 1939. 61. 523; Q. P. Peniston, J. L.
McCarthy u. H. Hibbert: *J. Amer. Chem. Soc.*
1939. 61. 530.