リグニンの発生について (その二)

小林 晃 夫訳

Zur Biogenese des Lignins!

Von Karl Kratzl

高等植物における芳香環の形成

こうして芳香核をもった Coniferylalkohol が与えられると、それがリグニンに移行していくことが知られたが、次いで更にリグニンの芳香核の基礎骨格の形成に関する研究もなされている。すなわちまず Neish^{12) 25) 26)} 及び Nord²²⁾ の学派²²⁾ によって行なわれた重要な予備研究がある。彼等の研究により、Shikimisäure はリグニンを生じるということが分った。例えば特別にマークした Shikimisäure (2, 6 をマーク) は 2, 6 をマークされたリグニンを生成し、このリグニンを分解すると 2, 6 をマークされた Vanillin を与える²⁴⁾。バクテリアの生体内で Shikimisäure が形成するのはいわゆる Davis-Sprinsson の機構に従う。すなわち糖から出発して適当な中間生成物を経るのであるがこの中間生成物を特別にマークすることによってこのことが分る。

更に J. A. Brown 及び A. C. Neish²⁵⁾ 及び K. Frendenberg²⁸⁾ 等の研究は Phenylbrenztraubensäure, Phenylalanin 及び Tyrosin の如き David の機構に含まれていない化合物も又リグニンに変化することを示している。かかる知識の集積があるにもかかわらず、リグニンの構成単位の生合成にたいして Davis の反応

第18図 バニリン分子の分解

形式が有効であるか否かはまだ確かではない。特に Phenylpropane 側鎖の形成についてそうである。この目的のために唐檜の小枝に D-Glucose 1-¹⁴C を注入した。酸化によって Vanillin が得られ、この Vanillin 中の重要な炭素原子を定量した。カルボニル炭素は Dakin の分解により、メトキシル基の炭素はエーテル開裂により、又 2, 5 及び 6 の位置の核の中の炭素は 2 又は 5-Nitrovanillin 及び 6-Nitroveratrumaldehyd の次亜臭素酸分解によって Tribromnitromethan の形で得た。この分解の結果は図に式にして一括した。

Vanillin においても David の公式に従って 5-Dehydro-shikimisäure が直接芳香核化して生じる Phenylalanin, Tyrosin, Shikimisäure, Protocatechu-

第19図

第20図 唐檜における D-Glucose-1-¹⁴C の定着

第21図

リグニン様物質に変化する³¹⁾ということを示すことができたとはいえ、高等植物に関してはこれが絶対に必要なものとは思えない。我々は唐檜においては *p*-Hydroxyphenylbrenztraubensäure は実在の前駆物質ではないことを示すことができた³²⁾。同位元素実験を利用するにあたってはいかに注意深くしなければならぬかということ *p*-Hydroxyphenylbrenztraubensäure による次の実験が示している。すなわち、全く同じ条件の下で Coniferin, *p*-Hydroxybenzaldehyd 及び *p*-Hydroxybrenztraubensäure を注入して見る。その結果、次にあげた図からリグニンは強い活性を持つ

第24図

第25図

ており、分解して生じた Aldehyd は合計すると相変らずかなりの活性を示している。しかし、paper—又は thinlayer chromatography によって定量的に Vanillin を分離してしまうと、*p*-Hydroxy 構成単位は非

常に僅かな活性を示すにすぎないことがわかる。Vanillin は唐檜リグニンの分解生成物として最も重要な標準であるから、このような注入生成物はリグニンと推定することはできない。A. C. Neish^{25, 33, 34)} によって見出された如く、このような *p*-Hydroxyphenylbrenztraubensäure のリグニンへの移行は単子葉植物においてのみ起る。

T. Higuchi³⁵⁾ によっても論議されたことのある既述したような C6-C1 体から C6-C3 体が形成することは二次的役割をはたすにすぎない。T. Higuchi は Arylpropan 側鎖は C6-C1 体が C2 体と縮合することによって、ひょっとすると Oxyaldehyde 及び Acetoaldehyde の縮合によって Acetoin 構造を生成すると想像している。ただしリグニンにはかくの如き Acetoin 構造は少なくとも そのままの形では認められず (C-CH₃ グループはごく僅かに存在するにすぎない) 又かかる反応は余り起りそうもない。それにもかかわらず我々のグループの 2, 3 の実験がかかる反応が全く可能であることを示している。我々は確かに非常に不自然といえる前駆物質、すなわち Kreosol をそのメチル基をマークして³⁶⁾注入した。唐檜の小枝は Kreosol を形成層において強く固定したことを示し、そこから得られたリグニンは酸化すると高収率で活性 Vanillin

KRATZL, KISSER 1958.

第26図

を与えた。Kreosol は酸化すれば Vanillin を与えるから、このこと自体はそう特徴的なこととはいえない。しかし、取るに足らぬ規模ではあるが、エタノリスによって Diketon 及びスルホン化及びアルカリ分解によって Vanillin と Acetaldehyd として回収され、かつ一定の同位元素含量にすることができる Arylpropan 体が得られる。従って植物には全く二次の規模ではあるが C6-C1 体プラス C2 体から（その物質代謝についてはここでは省略するが）Arylpropan 側鎖を形成する能力があることが明らかである。F. H. Brauns と L. Fiedler³⁷⁾ は新しい酵素を発見した。これは

第 27 図

Dünnschichtchromatographie (Thin-layerchromatography) のリグニン分解生成物研究への応用

過去2年間に亘って、我々 G. Puschmann 並びに H. Simon³⁸⁾ と共に paperchromatography と並んで特に thinlayerchromatography を導入した。これは、Stahl³⁹⁾ によって有機化合物を分離する一方法として見出され、分析的目的のためには非常に重要であることが記述されているものである。リグニン化学においては、分解で生じた aldehyd, Hibbert の Keton 及びその他の分解の結果生じた生成物を扱わなければならない。ガラス板の上に吸着剤特に硫酸カルシウム＋シリカゲル etc. のサスペンションを用意しこれを乾燥する⁴⁰⁾

かくして得られる 0.3 mm 程度の厚さの吸着剤の層上に、出発点上に混合物を約 1~2 mg スポットする。このガラス板を溶媒中に浸して Thinlayerchromatography を展開する。1~2 時間という短い時間で分離は完了する。paperchromatography と比較した場合、この方法の長所は特に同位元素を用いた研究の際、比較的少量チャージできること、媒体が無機物であること、そのため溶出が容易であること、分離効果が鋭敏であること及び試料が小さいスポットとして扱が

⁴⁰⁾ Kieselgel G (Merk, Darmstadt, DBR.)

Benzaldehyd と Glycin の縮合の際に触媒作用のある Phenylserinaldohse である。

かかる反応が C1 側鎖から C3 側鎖を形成する一つの可能な反応形態かも知れない。

しかし、C1 プラス C2 による側鎖形成は一般的な生化学的経路でないように思え、不自然な前駆物質が与えられたときに起ったもので、それも Coniferin を注入した場合と比較して約 10% 程度に過ぎない。この例はまとめて次の簡単な式で示すこととする。

ずにいるので特に Geigercounter で感じ易いこと等があげられる。又直接に autoradiography も作ることができる。一方短所として挙げられることは分離が

第 28 図 広葉樹及び針葉樹リグニンの種々の分解生成物の分離。溶媒は水飽和のイソアミルエーテル：n-ブタノール 3:1、ストリップ 1 枚に 1 mg の混合物をスポット (0:原点); 呈色: a) NH₃, b) ジアゾ化したスルファニル酸; I-VI: 第 29 図を参照

分配則によるのではなく吸着の法則に従って行なわれるために一般に分離効果は paperchromatography に劣る。それでも thinlayerchromatography はリグニン化学の中の全般の化学研究において確実な利点を示したがそのことについてはこれに関する別の論文でふ

れておいた。次節で我々 thinlayerchromatogramm を、例えば aldehyd の分離 (b) 及び Diketon の分離 (a) についてのべる。

いままでに研究したリグニン分解生成物の表

thinlayerchromatography を使用した場合の広葉樹及び針葉樹リグニンの種々の分解及びエタノリス生成物の Rf のおよその値

化合物	$\begin{array}{c} \text{X} \\ \text{Z} \text{---} \text{Y} \\ \text{OH} \end{array}$			溶媒による Rf 値				ジアゾ化したスルファニル酸による呈色
	X	Y	Z	A	B	C	D	
I Vanilloylacetyl	COCOCH ₃	OCH ₃	H	0,6	0,47			橘
II Syringylacetyl	COCOCH ₃	OCH ₃	OCH ₃	0,39	0,32			オレンジ
III p-Hydroxybenzoyl-acetyl	COCOCH ₃	H	H	0,67				黄
IV Syringaldehyd	CHO	OCH ₃	OCH ₃	0,35				淡紅
V Vanillin	CHO	OCH ₃	H	0,57				紅
VI p-Hydroxybenzaldehyd	CHO	H	H	0,58				暗紅
VII Syringasäure	COOH	OCH ₃	OCH ₃	0,24		0,23		暗紅
VIII Vanillinsäure	COOH	OCH ₃	H	0,28		0,38		オレンジ
IX p-Hydroxybenzoesäure	COOH	H	H	0,31		0,48		黄
X Ferulasäure	CH=CH	OCH ₃	H				0,41	赤褐
XI Sinapinsäure	$\begin{array}{c} \text{COOH} \\ \\ \text{CH=CH} \\ \\ \text{COOH} \end{array}$	OCH ₃	OCH ₃				0,27	暗紅

溶 媒 A = Isoamyläther (wassergesättigt) — n-Butylalkohol 3:1.
 B = Methylchlorid.
 C = n-Butyläther (wassergesättigt) — Eisessig 10:1.
 D = n-Butyläther (wassergesättigt) — Ameisensäure 10:1.

第 29 図

最近この方法を広葉樹リグニンの形成の研究に導入して成功を取めた。

広葉樹リグニンの形成について

K.Freudenberg³⁾は Sinapinalkohol はそれだけでは脱水素重合体を与えず、又キノン型の化合物に酸化されないことを示している。K. Buchtela と我々は⁴⁾ Coniferylalkohol と C3 をマークした Sinapinalkohol から生成する混合重合体は広葉樹 DHP を与え、エタノリスによって放射性活性の Syringoyl 構成単位を与えること、従って少くとも Syringa 構成単位の一部ができており、ここでも又 β -Aryläther の形成が役割を演じていることを示した。

次の実験では⁴⁾第 I 系列において針葉樹の代表として Fichte (トウヒ *Picea excelsa*) に Syringin と Syringaldehyd—これは針葉樹には非常に不自然な前駆物質である—を、第 II 系列において Buchenholz (ブナ, *Fagus silvatica*) 及び Flieder (ニワトコ, *Syringa vulgaris*) に Coniferin を与えた。これらの物質は全部側鎖の C3 がマークしてある。酸化すると Oxyaldehyd の混合物を、又エタノリスでは Diketon の混合物を与えた。次に示した thinlayerchromatogramm の図が明らかに示すように Vanillin のみならず Syringaldehyd も活性であるのでブナではメトキシル化が 5 位に起っている。又、エタノリ

シスでは活性の Vanilloylacetyl と Syringoylacetyl を与える。次に示す図は、thinlayerchromatogram の写真と Geiger counter による測定結果を示したものである。

更に次の図はコントロールテストとブランクテスト

ジケトンは共に活性

第 30 図 ブナの ³⁴C-Coniferin について Vanilloylacetyl と Syringoylacetyl の thinlayerchromatography による分離

第31図

を表わすものであるが、放射性活性の合成して造った Vanilloylacetyl は、thinlayerchromatogramm では 全々活性の汚れによる不鮮明さを示さないことが証明された。このことが又、この方法の利点が大いことを意味している。

第32図 Thinlayerchromatography 活性
Vanilloylacetyl 及び不活性
Syringoylacetyl から混合物の
分離

しかし又、別の実験によっても、針葉樹により Syringa 構成単位が取り上げられることを示すことができる。唐檜材によって Syringin (84図) と Syringaldehyd (85図) は明らかに形成層に取り入れられることを添付した autoradiography が示している。

第33図

第34図

第35図

a = 未抽出

ここでも又、分解により得られる aldehyd ばかりでなく、エタノリスによって得られた Diketon も分離定量した。

ブナ (Carbonyl- ^{14}C -syringaldehydinfusion)

	物質の dpm/mg	物質の dpm/mMol
抽出木材	204	
アルデヒド混合物	427	74.730
Syringaldehyd	664	120.850
Vanillin	91	13.840

Kratz u. Puschmann, 1960

第 36 図

従って、唐檜でも広葉樹リグニンに全く性質の似た物質が作られる。おどろくべきことには両者共量的には大きくないが、脱メトキシルの現象が確認された。分解 aldehyd 中に活性の分配があることは添付の図から明白であり、この場合でも当然 Syringa 構成単位を与えた場合に得られる Vanillin が最も興味ある物質と言えるであろう。

又、次の図(39)から分るように、この Vanillin なる判定となる生成物の同位元素含有量を示す値が得られる。

私の考えでは、かかる脱メチル過程はこのような生化学的システムでは現在まで未だ認められていない。原理的には、唐檜材に Syringin を添加することによって、放射性活性の分解実験により判定した場合広葉樹リグニンと見做すことができるような物質を唐檜材から作り出すことが可能である。我々はちょうどいま、

唐檜 (Carbonyl- ^{14}C -syringaldehydinfusion)

アルデヒド混合

	物質の dpm/mg	物質の dpm/mMol
	4.151	631.000
第 1 分解後	2.605	396.100
第 2 分解後	2.160	328.000
第 3 分解後	2.149	326.500

Kratz u. Puschmann, 1960

第 37 図

唐檜 (Carbonyl- ^{14}C -syringaldehydinfusion)

	物質の dpm/mg	物質の dpm/mMol
抽出木材	2.445	
アルデヒド混合物	2.609	396.000
Vanillin	272	41.340

Kratz u. Puschmann, 1960

第 38 図

唐檜 (Carbonyl- ^{14}C -syringaldehydinfusion)

Thinlayerchromatographyによって分離した Vanillin

	物質の dpm/mg	物質の dpm/mMol
	304	46.250
第 1 分解後	275	41.800
第 2 分解後	272	41.360
第 3 分解後	272	41.360

Kratz u. Puschmann, 1960

第 39 図

このことを、植物学的目的から不活性な Syringin を用いて大規模に研究しようと企てている。

植物は芳香核に種々雑多のグループや置換基を示す多くのフェノール性物質を含有するにもかかわらず、リグニンはこの芳香核置換基に関してみると非常に平明な構造をもっている。リグニンはまさにただ p-ハイドロキシン構成単位を持っているに過ぎず、これに1個あるいは2個のメトキシル基が入っているにすぎない。その他のグループはいずれも除外され、従ってかかるメトキシル化を生物学的に生ぜしめる非常に特徴のある酵素系が存在するように思える。このような実験の結果からメトキシル基は時期としてはかなり早くひょっとすると例えば Phenylalanin や Phenylbrenztraubensäure の如き前段階の芳香体に入るものと思われる。まず最初に Zimtalkohol 型 (cinnamicalcohol 型) の側鎖をもった p-ハイドロキシ基が生ずると、次いで、Lakase 型のごく普通の酵素が反応して p-Hydroxycumaralkohol, Coniferyl 及び Synapinalkohol を (K. Freudenberg が示した方法で) 脱水素してリグニンとする。従って p-Hydroxy zimtalkohol の段階はこれによってすべてのリグニンを特徴づける規準となる反応並びにリグニンの示す諸現象がその生物学的脱水素反応を考えることにより解明されるから、中間段階として特に必要なものである。

大阪大学で行ったコロキウムで私は Y. Kyogoku, S. Fujii 及び Y. Hachihama⁴²⁾の研究について知ることができたが、それによるとブナのリグニンでは p-ハイドロキシン構成単位がリグニンに縮合して、分解した場合相当する酸 (例えば Methoxytrimesinsäure) になることが証明されている。ごく最近の K. Freudenberg 及び Shen-Loung-Shen⁴³⁾の研究によっても唐檜リグニンについて似たような証拠が掲げられていて、リグニン中に約 10% の p-ハイドロキシン構成単位があると推定されている。

これに相当する配糖体すなわち、*p*-Cumarylalcohol の glucosid が本当に必要な中間段階であるか否かという事は未決定のままになっている。我々はむしろこれ等の配糖体は極度に反応性のある *p*-Hydroxymethylalkohol が供給過剰になったときの一種の保管物質であり、これが細胞液へ流れ出て木化の際には Glukosidase により分解されて Alkohol が生成し、これがリグニン形成に使用されるという考え方に傾いている。しかし本質的な中間段階といえは *p*-Hydroxymethylalkohol 及び Coniferylalkohol あるいは Syringylalkohol のようなメトキシル置換基をもった誘導体である（あるいはこれらの配糖体）。

総 括

リグニンの発生に関する Wien グループの同位元素を用いた研究について記述した。

そこで芳香族の前駆物質及び分解生成物の合成を示し、活性のリグニンより一定の分解生成物を得るための微量分析法を示した。尚又、特にエタノリスとリグニンスルホン酸のアルカリ分解を抜粋記述した (paper & thinlayerchromatography にもふれた)。

そこでまず第一に構造の定まったいくつかの Phenylpropan 体を単離し、Freudenberg の理論が正しいことを示し、このことが Heidelberg 学派の *in vitro* における実験と同位元素による実験によって期待できることを示した。定量的に同位元素のバランスが成立ち、又、個々の炭素原子の動きを究めることによっていかなる活性の汚れも起らないことを確かめることができた。

側鎖の構造については C6-C1+C2 の経路が副反応としてではあるが特色づけられた。

高等植物においては芳香族物質がいかにして生成するかという疑問にたいして Glucose-1-¹⁴C を注入した。唐檜では Glucose-1-¹⁴C は Vanillin に分解し得るリグニンを与え、この Vanillin の主要な炭素原子を定量的に決定した（すなわち、活性の収支を求めた）。そこで高等植物に関する David の公式が証明できた。F. F. Nord のグループによっても時を同じくして同様な実験が行なわれ、比較してみると意外な程よく一致している。Prephenensäure を経る側鎖の形成について検討し、更にメトキシル化も調べた。異種の芳香族の前駆物質（例えば唐檜にたいして Syringin）を用いた注入法 (Infusion) による実験は、植物がメトキシル化、脱メトキシル化を起しそれによってリグニン様の物質を合成する力があることを示した。木質化に関係のある酵素の特異性についてこれ等の色々の

実験をもとにして考察を試みた。

本講演内容を翻訳するにあたり、懇切に御指導下さった当研究所三川礼博士に深く感謝致します（訳者）。

引用文献

- 1) K. Kratzl und G. Billek, "Biochemistry of Wood" Pergamon Press London 1959
- 2) H. Erdtmann, Biochem. z. 258, (172) 1933
Liebigs Annalen 503, 283 (1933)
- 3) K. Freudenberg, Angew. Chem. 68, 84 (1956)
K. Freudenberg, Fortschritte der Chemie org. Naturstoffe B 11,43 (1954)
K. Freudenberg, H. Reznik, W. Fuchs u. M. Reichert, Naturwissenschaften 42, 29 (1955)
K. Freudenberg, Journal of Prakt. Chemie 10, 220 (1960)
- 4) K. Freudenberg und H. Bittner, Chem. Ber. 86, 155 (1953)
- 5) K. Kratzl und G. Billek, Mh. Chemie 84, 406 (1953)
- 6) K. Kratzl und G. Billek, Holzforschung VII 66 (1953)
- 7) K. Kratzl, Abstracts of Papers VII Int. Congress of Pure and Applied Chem. Stockholm 1953 s 253 Holzforschung 4, 123 (1953)
K. Kratzl und G. Billek Mh. Chemie 85, 845 (1954)
K. Kratzl und G. Billek, Holzforschung 10, 161 (1956)
K. Kratzl und G. Billek, Tappi 40, 269 (1957)
- 8) G. Billek u. F. E. Herrmann Mh. Chemie. 88, 735 (1958)
- 9) H. Silbernagel, Mh. Chemie 86, 256 (1955)
- 10) K. Kratzl, Mh. Chemie 78, 173 (1948)
K. Kratzl, Österr. Chem. Ztg. 49, 144 (1948)
K. Kratzl und F. Rettenbacher Mh. Chemie 80, 622 (1949)
- 11) A. v. Wacek, K. Kratzl, u. A. v. Bezdard, Ber. 75, 1346 (1942)
A. v. Wacek u. K. Kratzl, Journ. Polym. Sc. 3, 539 (1948)
K. Kratzl, Ber. 76, 895 (1943) 77, 717 (1944)
K. Kratzl u. H. Daubner, Ber. 77, 516 (1944)
K. Kratzl, Experientia 1, 469 (1946)

- K. Kratzl u. I. Khautz Mh. Chemie 78, 376 (1948) 78, 392 (1948) 78, 406 (1948)
- K. Kratzl Mh. Chemie 80, 313 (1949)
- K. Kratzl u. I. Keller, Mh. Chemie 83, 197 (1952) 83, 205 (1952)
- 12) S. A. Brown u. A. Neish, Can. J. Biochem Phys. 32, 170 (1954)
- S. A. Brown u. A. Neish, Can. J. Biochem Phys. 33, 948 (1955)
- S. A. Brown u. A. Neish, Can. J. Biochem Phys. 34, 769 (1956)
- S. A. Brown u. D. Wright Can. J. Biochem Phys. 36, 1037 (1958)
- S. A. Brown u. D. Wright, Nature 175, 688 (1955)
- A. Neish, Canad. Jour. Bot. 36, 649 (1958)
- 13) K. Kratzl u. H. Faigle, Mh. Chemie 90, 768 (1959)
- 14) Dissertation K. Buchtela Universität Wien 1957
- 15) K. Kratzl und W. Schweers, Mh. Chemie 85, 1046 (1954)
- 85, 1166 (1954)
- K. Kratzl, G. Billek und W. Schweers, Referatenband d. XIVth Int. Congress für reine u. angew. Chemie, Zürich 1957 Seite 377
- K. Kratzl u. W. Schweers, Chem. Ber. 89, 186 (1956)
- K. Kratzl, Mikrochemica Acta 1956, 159
- 16) K. Kratzl u. G. Billek, E. Klein u. K. Buchtela Mh. Chemie 88, 721 (1957)
- K. Kratzl u. E. Klein Mh. Chemie 86, 848 (1955)
- K. Kratzl, G. Billek, A. Graf, G. Hofbauer, N. K. Buchtela und e. Klein, Angw. Chemie 68, 384 (1956)
- Österr. Chemiker Ztg. 57, 9 (1956)
- 17) K. Kratzl und P. Claus, unveröffentlicht
- 18) T. Higuchi, Jour. of Biochemistry 45, 675 (1958)
- 19) K. Kratzl u. G. Hofbauer Mh. Chem. 87, 617 (1956)
- Mh. Chem. 89, 96 (1958)
- 20) E. Adler u. S. Yllner, Svensk Papperstidn 57, 78 (1954)
- E. Adler u. S. Yllner, Acta Chem. Scand. 7, 570 (1953)
- E. Adler u. K. J. Björquist, Acta Chem. Scand. 5, 211 (1951)
- E. Adler B.O. Lindgren u. V. Saeden, Svensk Papperstidn 55, 245 (1952)
- siehe auch unter 1.) Zusammenfassung E. Adler, Seite 137
- 21) L. Mitchell u.H. Hibbert, J. Amer. Chem. Soc. 66, 602 (1944)
- 22) K. Kratzl, W. Kisser, J. Gratzl u. H. Silber-nagel, Mh. Chemie, 90, 771 (1959)
- 23) O. Goldschmidt, Tappi 38, 728 (1955)
- 24) K. Freudenberg 5th World Congress of Forestry, Seattle 1960 Abstr. of Papers GP/105/VI/C
- K. Freudenberg u. M. Friedman B 93, 2138
- K. Freudenberg u. B. Lehmann B 93, 1354 (1960)
- K. Freudenberg u. A. Sakakibara, Liebigs Annalen 623, 129 (1959)
- 25) A. C. Neish, An. Review of Plant Physiol. 11, 55 (1960)
- 26) D. R. Mac Calla u. A. C. Neish, Can. J. Bioch. and Phys. 37, 537 (1959)
- 27) F. F. Nordu u. J. Schurer, 5th World Con-gress of Forestry, Seattle 1960, Abstr. of Papers GR/56/VI/C
- G. Eberhard u. W. J. Schubert, J. Amer. Chem. Soc. 78, 2835 (1956)
- 28) K. Freudenberg, Angw. Chem. 68 (1956)
- K. Freudenberg u. F. Niedercorn, B 91, 591 (1958)
- 29) R. L. Hamill, R. U. Byerrum u. C. D. Ball, J. biol.Chemistry 224, 713 (1957)
- 30) W. Schubert u. S. N. Ascerbo, Archiv of Bio-chem. and Biophys. 83, 178 (1959)
- 31) S. N. Ascerbo, W. J. Schubert u. F. F. Nord, J. Amer. Chem. Soc. 80, 1990 (1959)
- 32) G. Billek in 1) Seite 207 K. Kratzl u. G. Billek, Mh. Chemie 90, 536 (1959)
- G. Billek u. E. E. Herrmann, Mh. Chemie 90, 89 (1952)
- 33) A. C. Neish in 1) Seite 213
- 34) S. A. Brown, D. Wright und A. C. Neish, Can. J. Biochem. and Phys. 37, 25 (1959)

- 35) T. Higuchi in 1) Seite 161
Phys. Plant 10, 633 (1957)
- 36) K. Kratzl, W. Kisser, A. Graf und G. Hofbauer,
Mh. Chemie 90, 526 (1959)
K. Kratzl, G. Billek, A. Graf und W. Schweers,
Mh. Chemie 87, 60 (1956)
- 37) F. H. Bruns und L. Fiedler, Nature 181, 1533
(1958)
- 38) K. Kratzl und G. Puschmann, Holzforschung
14, 1 (1960)
H. Simon, Dissertation Universität Wien 1960
- 39) E. Stahl, Pharmacie 11, 63 (1956)
E. Stahl, Chemikerztg. 82, 323 (1958)
- E. Stahl, Parümerie u. Kosmetik 39, 564 (1958)
H. Grisebach und N. Doerr, Naturwissensch.
17, 514 (1959)
G. Machata, Wiener Klin. Wochenschrift 71,
301 (1959)
- 40) K. Kratzl und K. Buchtela, Mh. Chemie 90,
1 (1959)
- 41) K. Kratzl, Tappi 43, 650 (1960)
- 42) Y. Kyogoku, S. Fujii und Y. Hachihama,
Privat Mitteilung.
- 43) K. Freudenberg und Shen-Loung-Shen, B 97,
2533 (1960)

クヌート・グスタフソン・ハムステン氏

クヌート・グスタフソン・ハムステン氏は丁度一生涯の半 36 年間に日本に滞在したが、このたび株式会社ガデリウス商会を引退し 6 月 26 日、日本を去ってスウェーデンに帰国した。

ハムステン氏は北は北海道、南は九州に至る迄日本中の製紙工場にはよく知られている。信頼性強く疲れを知らないサービス振りは全く賞嘆の外はない。遠近を問わず御得意先よりサービスの要求があった場合ハムステン氏は何時でも心よく引き受けてすぐ出かけて行った。同氏にとっては寝台や座席を得ることは問題ではなく、唯次の列車の出発時間を問合やすことであった。

明治44年スウェーデンで工学技術の学位を獲得した

ハムステン氏は同国サラ機械工場の製図工としてスタートをきったが、大正6年ルーツ・アキュムレーター会社に入社して、この会社を日本で代理している株式会社ガデリウス商会に9カ月間技術援助を与える目的で昭和元年来朝した。それが36年に亘る長年月となったのである。昭和6年ハムステン氏はガデリウス商会の人となった。あの有名なブローベック木釜循環装置はハムステン氏の活躍と巧妙なサービスの御蔭で日本のパルプ工業において欠くことのできないものとなった。このブローベック装置の72台以上が同氏の指導の下に納入据付けられた。大戦中ハムステン氏は帰国せずに至る所で日本国内のパルプ工場にサービス上の注言を与えてその生産を援助した。

ハムステン氏は大戦後直ちに帰国したが休む間も無く、デファイブレーター会社の特別使命を帯びて北米合衆国に赴き3カ年を過した。その後仏国政府のクラフトパルプ及び製紙工場の組立運転監督のためアフリカに行った。

昭和26年には再度ガデリウス商会のために働くため来朝した。大戦後この十年間にハムステン氏は日本工業界の若い人達にもよく知られ、その真摯な貴重な存在が認められた。

今やグスタフソン・ハムステン氏は帰国して日々の活動より静かな老後の生活に入られんとしている。日本における数多くの友人達はハムステン氏がスウェーデンで老後を健勝に愉快にまた幸福に過す様にと祈っている。必要な場合安眠をとることも忘れて自己の仕事に尽瘁した健康な力強い技術者の典型であり、又立派な紳士でもあるグスタフソン・ハムステン氏の事は多くの日本の紙パルプ関係の技術者によって長く記憶されるであろう。(ガデリウス商会提供)