パルプ製造時の温帯産材抽出成分の挙動 (第3報)* スギBKPの白色度及びフェルジノールの塩素処理 について

九州大学農学部 大 谷 慶 人**, 住 本 昌 之

Extractives from the Temperate Wood Species in Pulping and Paper Making. III On Brightness of Sugi BKP and Chlorination of Ferruginol

Yoshito Ohtani and Masashi Sumimoto

Faculty of Agriculture, Kyushu University, Fukuoka 812

Among eleven components of extractives from the heartwoods of sugi (*Cryptomeria japonica*) shown in **Figure 3**, dehydroferruginol and xanthoperol in addition to ferruginol were found to be responsible for lowering the brightness of sugi BKP.

By the chlorine treatment as the first stage of a multi-stage bleaching, ferruginol (a) converts to 11-chloroferruginol (c), dehydroferruginol (e), 11-chloro-7-hydroxyferruginol (i), and 6 α , 11-dichloro-7 β -hydroxyferruginol (g). The latter four (c, e, i, g) as the intermediate compounds in the multi-stage bleaching were shown to afford undesirable effect on the final properties of sugi BKP. Among the four compounds, the former two (c, e) are the major products at ten minutes after chlorination started, and then the latter two (i, g) follow. One of the reactions occurred at the early stage of chlorination of ferruginol (a), therefore, is formation of the compound (e) via the quinonemethide (q). Conversion to 11-chloroferruginol, on the other hand, is followed by reactions via the corresponding quinonemethide (r). Considering the results mentioned above and those obtained by the direct treatment of dehydroferruginol (e) with chlorine, the whole reaction pathways can be postulated as shown in **Figure 11**.

Keywords : Sugi (*Cryptomeria japonica*) • Bleached sulphate pulps (BKP) •
Brightness • P. C. number • Chlorination • Wood extractive •
Ferruginol • CMR spectrum • Reaction pathways

1. 緒 言

すでに著者らの1人¹⁾によりスギ UKP の難漂白性は材の抽出成分が引起す新しいタイプの樹脂障害に由

来するものであり、その主要な原因物質はフェルジノール²⁾であることが示されている。ついで前報では難漂白性の軽減法として若干の提案がなされた³⁾。そのフェルジノールは漂白過程で分散したまま着色し、一

* 第2報 大谷慶人, 住本昌之: 紙パ技協誌 **37**, 829 (1983)

** 現在, 茨城県筑波研究学園都市, ㈱日本紙パルプ研究所

部は縮合して有機溶媒難溶性となり, BKP の低白色度, 高 PC 価の原因となると述べている。しかし, フェルジノール以外のものについては難漂白性フラクションの存在を示したのみで物質の確認は行われていない。ここでは残された原因物質の確認およびフェルジノールの漂白反応の一部として塩素化時の挙動を明らかにし全体としての難漂白性発現機構を示すことを目的とした。

2. 結果及び考察

2.1 スギ心材の中性成分について

スギ材の抽出成分については従来, 数多くの報告⁴⁻⁹⁾がなされているが系統的に示したものは少ない。そこで, フェルジノール以外の漂白阻害成分を得る目的で, MeOH 抽出物を図 1 に従って分別して No. 1-9 のフラクション (図 2) を得たが No. 3 と 7 からは更にそれぞれ No. 3' と 7' を分離し合計 11 種の化合物を単離した。No. 1 は分離困難な低沸点化合物で長浜⁸⁾により示された一連のセスキテルペンと思われるが, 難漂白性との関係は認められなかったため, これを除く計 10 種の物質の分析を行った。No. 2 のサンダラコピマリナールについてはその存在がすでに報告されているが^{9), 10)}, いずれにもその性状や分析値が示されていないので, ここに詳しく記した。No. 3 は石油エーテルより再結晶させるとフェルジノールの無色結晶を与えるが, アセチル化して MeOH より再結晶すると mp 92-93 °C の無色針状晶となる。後者は Bredenberg¹¹⁾により示されたフェルジノールアセタートとデヒドロ

フェルジノールアセタートの混晶であると思われ, その PMR スペクトルの芳香環プロトンのシグナルの比から両者の存在比を 5 : 1 と推定した。デヒドロフェルジノールは分取 TLC で分離可能であるが, 実験試料としてはフェルジノールからの合成品¹¹⁾を用いた。

No. 4, 5, 6, 7, 7', 8 は文献値との分析結果の比較よりそれぞれクリプトメリオン⁸⁾, スギオール¹²⁾, サンダラコピマリノール⁷⁾, β -シトステロール⁷⁾, クリプトメロン⁶⁾, キサントペロール^{13), 14)}と同一した

Fig. 1 Separation of the extractives of sugi wood,

Fig. 2 Thin layer chromatogram of the neutral fraction from wood extractives of sugi wood (solvents; benzene : chloroform : ethyl acetate = 10 : 2 : 1).

Fig. 3 Major components of the neutral fraction of extractives from sugi wood.

(図3)。これらはすべてスギの心材成分として報告されているものである。

得られた10成分のうち6種を脱脂スギ UKP にそれぞれ2.30%ずつ分散させた後5段漂白を行った。得られたパルプの白色度, PC 価を図4に示す。デヒドロフェルジノールを添加したパルプはフェルジノールのそれと同程度の白色度, PC 価を示したが, キサントペロールは最低の白色度, 最高のPC 価を示した。しかし, 両者とも抽出成分としては量的に少なく, そのままでは全体への寄与は少ないはずであるが, いずれもフェルジノールの酸化生成物であり, フェルジノールの塩素, 二酸化塩素処理と関連してスギ BKP の低白色度, 高 PC 価に相当の寄与をする可能性を示している。

2.2 フェルジノールの塩素化生成物の同定

フェルジノールの塩素化を t -BuOH- H_2O 中で行い, 生成物をアセチル化し

た後, 図5の方法で分画し, 主要な8種のフラクション (Fr1A-8A) を得た。これらは精製後化合物の検索を行った。次に再び上記同様に塩素化したフェルジノールを, そのままの形でシリカゲルカラムにかけ, 更に細かく11種の化合物に分離した(図6)。上記8種との関係は3.3に示している。この11種の化合物を添加したパルプの白色度, PC 価を図7に示し, それらに大きな影響を与えるフラクション No. 1 (Fr 3A相当), 3 (Fr 4A), 5 (Fr 6A), 6 (Fr 7A) の化学構造を検討した。No. 11 も白色度, PC 価に与える影響は大きい, 複雑な酸化縮合物と推定されたので取り扱わ

Fig. 5 Separation of the chlorinated mixture of ferruginol.

Fig. 4 Effects of each component of the neutral extractives from sugi wood on the brightness and P.C. number (2,3 percent of each of the components was added to the extracted UKP, M-UKP; extracted UKP).

なかった。

Fr 3A のマスペクトルは分子イオンピークが m/e 363 で, モノアセタートであることを示し, 元素分析の結果と合わせ示性式 $C_{20}H_{28}Cl$ ($CCCCH_3$) で表わされる。その PMR スペクトルに現われる 6.77 ppm (1H, s) のシグナルは唯一の芳香環のプロトンに

Fig. 6 Separation of the chlorinated ferruginol.

相当し、従ってフェルジノール骨格の 11-H または 14-H が塩素置換されていることを示す。そのいずれであるかは図 8 に示したフェルジノールアセタートと Fr 3 A の CMR スペクトルの比較により決定した。フェルジノールアセタートのシグナルの帰属はすでに Nishida ら¹⁵⁾により決定されているのでその結果をそのまま準用した。フェルジノールアセタートの 11 位の炭素に起因する 118.0 ppm のシグナルは Fr 3 A では 126.3 ppm へ 8.3 ppm だけ低磁場シフトしており、11 位に塩素置換したことを示している。芳香環炭素のシグナルは塩素置換により一般に 6.4 ppm 程度低磁場シフトするが¹⁶⁾、ここでは更に 1.9 ppm のシフトが見られる。これは 11 位の塩素原子と C₁₀ の炭素置換基および 12 位のアセトキシ基との間に生じる強い相互作用が芳香環に及ぼす影響によるものと考えられる。そのため他の芳香環炭素も通常の値よりわずかながらずずれている。以上より Fr 3 A は 11-クロロフェルジノールアセタート (d) と決定した。

次に Fr 4 A を MeOH で再結し、mp 108–109 °C の無色針状晶を得た。本物質は標品との IR, マス, PMR スペクトルの比較および混融により、デヒドロフェルジノールアセタート (f) と同定した。

Fr 6 A はそのマスマスペクトルと元素分析より示性式 C₂₀H₂₆Cl₂ (OCOCH₃)₂ で表わされる。PMR スペクトルは 2.12 および 2.30 ppm にそれぞれ 3 H 分のアルコールアセタートとフェノールアセタート由来のシグナルを示す。芳香環上の唯一個のプロトンシグナル 6.9 ppm は Fr 3 A の 14-H の化学シフトに近い

ことから Fr 3 A 同様 11-Cl の存在を示唆する。各 1 H のシグナル 6.16 ppm (J 9.0 Hz) あるいは 1.86 ppm (J 10.0 Hz) のダブルレットを irradiate すると 4.35 ppm のカルテット (J 10.0 Hz) はダブルレットに変化する。他方 4.35 ppm のシグナルを irradiate すると 6.16, 1.86 ppm のダブルレットはそれぞれシングレットとなる。このことは、6.16 ppm のシグナルはアセトキシ基を伴った 7 位の炭素 (C₇) 上のプロトンに、4.35 ppm のシグナルは塩素を伴った C₆ に結合するプロトンに、また 1.86 ppm のシグナルは C₅ 位のプロトンにそれぞれ相当することを示唆する。

ただし、フェルジノール系列ではアセトキシ基を伴った C₇ 上のプロトンシグナルは一般に 5.9–6.0 ppm^{17), 18)}に現われるのに対して、Fr 6 A では約 0.2 ppm の低磁場シフトが見られる。これは 11 位、6 位の塩素置換による反遮蔽効果の結果として良く説明し得るので、Fr 6 A を 6,11-ジクロロ-7-アセトキシフェルジノールアセタート (h) と推定した。デヒドロフェルジノール (e) の塩素処理で反応開始 10 分後に本化合物 (h) が得られることもこの構造式を強く支持するものである。

以上の事実は本化合物 (h) の生成経路に $\Delta^6:7$ への次亜塩素酸の付加が含まれることを意味する。付加に際してはクロルカチオンの C₆ への攻撃が先行し、ついで OH 基が C₇ へ trans 付加するはずであるが、前者はブロムカチオンの例¹⁹⁾に見られる通り C₄ および C₁₀-メチルの強い立体規制により α 側に入り、従って 7-OH は β 配座となるはずである。Büchi の分子模型より求めた構造式 (h) の H_aC₅-H_{\beta}C₆ および H_{\beta}C₆-H_{\alpha}C₇ の平面角はそれぞれほぼ 180°, 160° となり Karplus の式²⁰⁾より算出される結合定数 9.2 および 8.1 は実測値 10.0 および 9.0 とほぼ近似する。以上の事実から Fr 6 A の構造は 6 α , 11-ジクロロ-7 β -アセトキシフェルジノールアセタート (h) で示される。

次に Fr 7 A の分子式はそのマスマスペクトル (m/e 420(M)) と元素分析値より C₂₀H₂₇Cl (OCOCH₃)₂ で示される。その PMR スペクトルの 5.86 ppm (1H, m) はアセトキシ基を伴う C₇ 上のプロトン、2.29 ppm

Fig. 7 Effects of fraction separated from the chlorinated ferruginol on brightness and P.C. number

Fig. 8 CMR spectra of ferruginol acetate and Fr3A in CDCl_3 .

(3H, s) は上記6個のアセトキシプロトン中のフェノール性アセトキシプロトンに相当する。残り3個のアルコール性アセトキシプロトンのシグナルは7 α , 7 β に由来する2.02 と 2.06 ppm に分岐し、混合物であることを示す。芳香環上のプロトン (1H) も 6.92 と 7.00 ppm に2個のシグナルを与え、それぞれ7 α および7 β アセタートに由来することを示すが、その積分強度比から7 α :7 β 比は1.2:1.0が推定される。事実この混合物はガスクロマトグラフィ (OV-1) により2本のピークに分離可能であり、しかも、両ピークのGC-Mass スペクトルはいずれもFr7Aのそれとまったく同一の分解パターンを示す。以上の事実より本化合物を7-アセトキシ-11-クロロフェルジノールアセタート(j)と推定した。次節でその構造を確認した11-クロロスギオール(7-オキソ-11-クロロフェ

ルジノール)を NaBH_4 で還元し、そのアセタートのIR, Mass, PMR スペクトルとFr7Aの各スペクトルとの一致により同定し、推定式(j)の正しいことを確認した。ただし、11-クロロスギオールからの還元生成物の7 α -および7 β -アセタートの量比は1.0:1.5でFr7Aとの差は、両者の生成過程の差を示唆する。つまり、Fr7A(j)の7 α :7 β 比が1に近いことは、このものがキノンメチド(r)への水和生成物であることを証明するものである。

以上はフェルジノールの塩素生成物をカラムクロマトグラフィより分離し、同定したものであるが、生成物の一つとして示したデヒドロフェルジノール(e)は本反応での重要な中間体と考えられた。そこで合成デヒドロフェルジノール¹¹⁾を同様に塩素化した後、アセタート混合物を調製し、そのうち主要な3成分につ

いては GC-Mass スペクトルにより構造式を推定した。3者のうち最大の peak 1 は m/e 396 に分子イオンピークを有し, m/e 354 ($M-C_2H_2O$) および m/e 284 (base peak, $M-C_2H_2O-2Cl$) の各イオンピークの存在から本物質はジクロロモノアセタートであり, 従ってデヒドロフェルジノール (e) への塩素付加体, 6,7-ジクロロフェルジノールアセタート (l) 以外ではあり得ない。peak 2 は m/e 431 に分子イオンピークを有し, m/e 361 ($M-2Cl$), 320 (base peak, $M-2Cl-C_2H_2O$) のイオンピークより 6, 7, 11-トリクロロフェルジノールアセタート (n) と推定した。peak 3 は m/e 454 に分子イオンピークを有し, m/e 412 ($M-C_2H_2O$), 395 ($M-CH_3CO_2$), 376 (base peak, $M-C_2H_2O-Cl$) のイオンピークを示す。GC での保持時間, マススペクトルの一致より本物質を 7 β -アセトキシ-6 α , 11-ジクロロフェルジノールアセタート (h) と同定した。GC ではその他にも数多くの peak が認められたが, ここでは比較的大きな peak に限って定量と同定を行った。

2.3 フェルジノール (a) の塩素化反応経路

図 9 に示す通りフェルジノール (a) の塩素化反応開始 10 分後に, 著量の 11-クロロフェルジノール (c) とデヒドロフェルジノール (e) が現われるが, 両者はいずれも時間の経過と共に減少し変化することを示す。特に後者 (e) の変化が大きい。一方, デヒドロフェルジノール (e) を同様の条件で塩素化した場合に, 図 10 に示すように 6,7-ジクロロフェルジノール (k) が大量に生成し, 以後減少する。この傾向は 6, 7, 11-トリクロロフェルジノール (m), 6 α , 11-ジクロロ-7 β -ヒドロキシフェルジノール (g) についても同じである。つまり, 図 9 において (a) の塩素処理 10 分後に現われる (k) は 30 分後の増加分を含め (e) を経由して生成したものである。これに対して (i, g) は 11-クロロフェルジノール (c) 由来のものと考えられるが, 30 分後の (c) の減少量の割に (g) の増加量が多いのはわずかながら (e) 経由で生成したものが含まれる可能性を残している。いずれにせよフェルジノール (a) の塩素処理では反応の初期で 11-クロロフェルジノール (c) とデヒドロフェルジノール (e) の 2 方向へ分かれるが, 前者がいわゆる塩素置換であり, 後者は酸化である。本来フェノールのオルト, パラ位の塩素化は容易に進行するがフェルジノール (a) の場合置換され得る位置は立体障害の大きい 11 位のみであり, その反応速度が遅いのでデヒドロフェルジノール (e) へのキノンメチド中間体 (q) を経由する酸化が同時に進行する。この酸化は

Fig. 9 Yields of the chlorination products from ferruginol at the different time.

Fig. 10 Yields of the chlorination products from dehydroferruginol at the different time.

当然 (c) についても進行するが, キノンメチド中間体 (r) への直接水と (i) が生成するのに対して, (g) は 11-クロロデヒドロフェルジノール (o) への HOCl の付加により生成するはずである。従って, こ

Fig. 11 Chlorination reaction of ferruginol (a).

これらの反応経路を図11の通りに総括することができる。

上記図10でのデヒドロフェルジノール(e)の直接塩素化では直ちに3種の化合物(k, m, g)を生成するが、図9の場合フェルジノール(a)に3倍モルのCl₂を反応させ60分経過してもかなりのデヒドロフェルジノール(e)が残留する。実際には、反応進行とともに有効塩素量は減少し、結果として6位の二重結合への攻撃力も低下するため、未反応のまま液中に存在しうものと思われる。ここではフェルジノールに対し3倍モルの塩素を用いたが、実際の未晒パルプの塩素化では塩素のフェルジノール(a)への攻撃力はより小さくなるはずであり、従ってデヒドロフェルジノール(e)が塩素処理後に残留する確率はむしろより高くなるものと思われる。このような(e)残留の重要性についてはClO₂処理で更に論ずる。

また、7-ヒドロキシ-11-クロロフェルジノール(i)は上記の通り主としてキノンメチド中間体(r)から(o)に向う反応と競争的に進む速やかな水和反応により生成する。この際、キノンメチド末端C₇へのOHアニオンの速やかな攻撃には前項C₆について記したC₄-, C₁₀-CH₃による立体的な規制は弱く、従ってα/β比は1:1に近く、わずかに7α体が上回っている。しかしながら、前項記載の11-クロロスギオールやス

ギオール¹⁸⁾など7-オキソ化合物のNaBH₄還元でも立体的な規制は弱く、しかも反応速度が遅いため熱力学的に安定なequatorialアルコールを生成する方向²¹⁾へ向い、7β-OHが優勢となる。これに対して巨大な拮抗を持つ四酢酸鉛とフェルジノールとの反応ではC₄-, C₁₀-CH₃による立体規制が有効となり、7α-OHがはるかに多く生成する²²⁾。なお、天然に存在する7α, 7β体の例としては前者に7α-acetoxy royleanone²³⁾, horminone²⁴⁾があり、後者にtaxoquinone²⁵⁾²⁶⁾が知られている。

3. 実 験

3.1 心材抽出成分の分画および同定

60年生スギ材の心材チップ(絶乾1kg)を還流煮沸下MeOHにより3回抽出して49.27gの抽出物を得た。これは引き続き酢酸エチル可溶部(42.81g)と不溶部(6.46g)に分け、前者は更に常法により酸性、フェノール性、中性フラクションに分画した。それぞれの収量は、1.42g, 7.38g, 28.00gであった。中性フラクションは図1に示すように更にシリカゲルカラム(展開溶媒; 石油エーテル: エーテル=10:1)によりNo. 1-No. 9までのフラクションに分離し、精製後、分析を行った。

No. 1—本フラクションは数多くの低沸点化合物からなり, TLC (展開溶媒: 石油エーテル: エーテル=10:1) 上, 炭化水素に相当する。収量4.7 g。

No. 2—EtOH より再結して無色針状晶 (mp 53–54 °C, bp 153 °C/0.15 mmHg) を与える。MS m/e 286 (M). Anal. Calc. for $C_{20}H_{30}O$: C 83.86; H 10.56. Found: C 83.56; H 10.52. IR $\nu_{\text{max}}^{\text{KBr}}$ cm^{-1} : 2,920, 2,840, 1,725 (C=O), 1,630 (C=C). PMR(CCl_4): δ 0.84 (s, CH_3), 1.01 (s, CH^3), 1.04 (s, CH_3), 5.18 ($W_{1/2}$ 5 c/s), vinyl protons H_A 5.67, H_B 4.79, H_C 4.82 (J_{AB} 10, J_{BC} 2, J_{AC} 18 c/s), CHO 9.15. 2,4-ジニトロフェニルヒドラゾン mp 174–175 °C. セミカルバゾン mp 226–227 °C, 収量 0.5 g, 本アルデヒドの NaBH_4 還元によりサンダラコピマリノール (No. 6) が得られること, 逆に No. 6 のクロム酸—ピリジン酸化で本アルデヒドを得たことから後者はサンダラコピマリノールであることを確認した。

No. 3—粗収量 4.2 g を得たが蒸留により分離した。初留 (160–165 °C/0.2 mmHg) 0.3 g, 主留分 (170–190 °C/0.2 mmHg) 2.8 g. 後者は石油エーテルで再結し 1.5 g の無色結晶 (mp 82 °C) を得た。Anal. Calc. for $C_{20}H_{30}O$: C 83.86; H 10.56. Found: C 83.97; H 10.52. UV $\lambda_{\text{max}}^{\text{MeOH}}$ nm (log ϵ): 284 (3.51). IR $\nu_{\text{max}}^{\text{KBr}}$ cm^{-1} 1,640, 1,620, 1,500, 1,230. PMR(CDCl_3): δ 0.90 (s, CH_3), 0.92 (s, CH_3), 1.18 (s, CH_3), 3.10 (IH, sep, J 7 Hz, $-\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 6.61 (IH, s, aromatic H), 6.81 (IH, s, aromatic H). MS m/e 286 (M), 271, 267, 189, 175. すべての点で秋本らのフェルジノール¹⁾に一致した。

No. 4—粗収量 0.6 g であり, 分取 TLC (展開溶媒: ベンゼン: クロロホルム: 酢酸エチル=12:2:1) で2度精製した後, 減圧蒸留 (165–175 °C/0.2 mmHg) で0.2 g の淡黄色油状物質を得た。MS m/e 218 (M). Anal. Calc. for $C_{15}H_{22}O$: C 82.52; H 10.16. Found: C 82.35; H 10.38. UV $\lambda_{\text{max}}^{\text{MeOH}}$ nm (log ϵ): 236 (3.95), 304 (2.09). IR $\nu_{\text{max}}^{\text{KBr}}$ cm^{-1} : 1,682, 1,648, 1,445, 1,340, 1,100, 890. 2,4-ジニトロフェニルヒドラゾンは MeOH より再結, 褐色の結晶 mp 168–169 °C を得た。これらはすべてクリプトメリオンのデータに一致した⁸⁾。

No. 5—粗収量 0.7 g を MeOH に溶かしておくと 0.3 g の結晶が現われる。MeOH–ベンゼンで再結して無色針状晶を与える (mp 270 °C 以上)。MS m/e 300 (M). Anal. Calc. for $C_{20}H_{28}O_2$: C 76.40; H 8.34. Found: C 76.86; H 8.30. UV $\lambda_{\text{max}}^{\text{MeOH}}$ nm (log ϵ): 233 (4.00), 284 (3.83), 304 (sh), $\lambda_{\text{max}}^{\text{MeOH+OH}^-}$ nm

(log ϵ): 253 (3.53), 345 (4.00). IR $\nu_{\text{max}}^{\text{KBr}}$ cm^{-1} : 1,670. 無水酢酸, ピリジンによるアセタートは EtOH より再結, 無色針状晶, mp 162–163 °C. 以上のデータはすべてスギオール¹²⁾のそれに一致した。

No. 6—粗収量 5.5 g を 3,5-ジニトロベンゾイルクロリドとピリジンで処理し, 7.7 g の 3,5-ジニトロベンゾアートを得た。石油エーテル, ベンゼンより再結, 無色針状晶 mp 150–152 °C. KOH–MeOH でケン化すると mp 64–65 °C の無色固体 (4.6 g) を生じる。分取 TLC (石油エーテル: エーテル=10:1) で精製後分析した。MS m/e 288 (M), 257 (base peak, $\text{M}-\text{CH}_2\text{OH}$). Anal. Calc. for $C_{20}H_{32}O$: C 83.27; H 11.18. Found: C 83.06; H 11.36. 以上はサンダラコピマリノールのデータ⁶⁾に一致した。

No. 7—粗収量 1.7 g を減圧蒸留し, 1.2 g の留出部 (No. 7') (160–170 °C/0.5 mmHg) と 0.4 g の残渣 (No. 7) に分離した。前者は油状で分取 TLC (石油エーテル: エーテル=10:1) により精製。MS m/e 252 (M, very weak), 234 (M-18, base peak). Anal. Calc. for $C_{15}H_{24}O_3$: C 71.40; H 9.59. Found: C 70.98; H 9.72. UV $\lambda_{\text{max}}^{\text{MeOH}}$ nm (log ϵ): 233 (3.73). 更に HCl–MeOH で還流煮沸した後, UV を測定した。UV $\lambda_{\text{max}}^{\text{MeOH}}$ nm (log ϵ): 248 (3.87), 280 (3.42). 以上の性状はすべてクリプトメロン⁶⁾のそれに一致した。上記残渣は Me–OH より再結, 無色針状晶, mp 134–136.5 °C, 本物質は β -シトステロールと同一した⁷⁾。

No. 8—本物質は EtOH–ベンゼンより再結, 黄色針状晶 mp 273–275 °C. MS m/e 314 (M). Anal. Calc. for $C_{20}H_{28}O_3$: C 76.40; H 8.34. Found: C 76.86; H 8.30. UV $\lambda_{\text{max}}^{\text{MeOH}}$ nm (log ϵ): 253 (3.33), 356 (3.62), $\lambda_{\text{max}}^{\text{MeOH+OH}^-}$ nm (log ϵ): 270 (3.51), 441 (3.92). 無水酢酸, ピリジンによるアセタートは EtOH より再結, 淡黄色針状晶, mp 152–153.5 °C. 本物質は文献記載^{13), 14)}のキサントペロールに一致した。

3.2 主要心材成分の白色度, PC 価に及ぼす影響

フェルジノール, デヒドロフェルジノール (後述する), No. 6, No. 7', No. 7, No. 8 の6種の化合物をスギ心材より調製した脱脂 UKP に対パルプ 2.3 % 再添加し, N_2 気流下乾燥させた。得られたパルプは通常の5段漂白処理後, ブフナ斗斗上でシートを作り, 風乾後, ハンター反射率計²⁷⁾により白色度を求めた。更に 105 °C で24時間加熱し, 加熱前後の白色度から PC 価を求めた²⁸⁾。

3.3 フェルジノールの塩素化反応—分画と同一—

再結によりデヒドロフェルジノールを除いたフェル

ジノール 2.85 g (10 mmol) を t -BuOH 100 ml に溶かし、100 ml の塩素水 (30 mmol) を攪拌しながら加えた。懸濁状態で 1 時間反応させた後、大部分の t -BuOH を 50 °C で減圧濃縮し、EtOAc で抽出した。EtOAc 層はよく水洗した後、濃縮乾燥し、2.90 g の塩素化物を得た。このものを無水酢酸、ピリジンでアセチル化し、得られたアセタート 2.93 g は図 5 に示すようにシリカゲルカラム (展開溶媒: 石油エーテル: エーテル=10:1) により、Fr1A-Fr8A の 8 つのフラクションに分離した。このうち Fr3A, Fr4A, Fr6A, Fr7A を精製分析した。

Fr3A-MeOH より再結、無色のプリズム状結晶, mp 118-120 °C (0.70 g) を得た。MS m/e 362 (M), 320 (M-C₂H₂O). Anal. Calc. for C₂₀H₂₈Cl(OCOCH₃): C 72.79; H 8.61. Found: C 72.66; H 8.60. $[\alpha]_D^{25}$ (in EtOH)(+) 98.5. UV λ_{max}^{MeOH} nm (log ϵ): 278 (4.45). IR ν_{max}^{KBr} cm⁻¹: 2,930, 2,870, 1,760, 1,460, 1,440, 780. PMR (CCl₄): δ 0.94, 0.96 (each 3H, s, -C(CH₃)₂), 1.15 (6H, d, J 7 Hz, -CH(CH₃)₂), 1.20 (3H, s, CH₃), 2.26 (3H, s, OCOCH₃), 2.82 (1H, sep, -CH(CH₃)₂), 6.77 (1H, s, aromatic H). CMR は CDCl₃ 中で測定し、結果を図 7 に示した。これらの知見は本物質が 11-クロロフェルジノールアセタート (d) であることを示す。

Fr4A-MeOH で再結し、無色針状晶 (mp 108-109 °C) (0.40 g) を与える。MS m/e 326 (M), 284 (M-C₂H₂O). Anal. Calc. for C₂₂H₃₀O₂: C 80.93; H 9.26. Found C 80.80; H 9.39. UV λ_{max}^{MeOH} nm (log ϵ): 264 (3.68). IR ν_{max}^{KBr} cm⁻¹: 2,920, 2,860, 1,750, 1,560, 1,460. PMR (CCl₄): δ 0.96, 1.04 (each 3H, s, -C(CH₃)₂), 1.10 (6H, d, J 7 Hz, -CH(CH₃)₂), 1.20 (3H, s, C₁₀-CH₃), 2.24 (3H, s, OCOCH₃), 2.88 (1H, sep, -CH(CH₃)₂), 5.90 (1H, q, olefin H), 6.45 (1H, d, olefin H), 6.63 (1H, s, aromatic H), 6.84 (1H, s, aromatic H). 本物質は標品との IR, マススペクトルの一致によりデヒドロフェルジノールアセタート¹¹⁾と同定した。

Fr6A-含水 MeOH で再結し, mp 53-55 °C の無色結晶 (0.34 g) を与える。MS m/e 454 (M), 412 (M-C₂H₂O), 395 (M-CH₃CO₂), 376 (base peak, M-C₂H₂O-Cl). Anal. Calc. for C₂₀H₂₆Cl₂(OCOCH₃)₂: C 63.28; H 7.08. Found: C 63.49; H 7.26. $[\alpha]_D^{25}$ (in EtOH)(+) 22.6. UV λ_{max}^{MeOH} nm (log ϵ): 262 (3.36). IR ν_{max}^{KBr} cm⁻¹: 2,920, 2,860, 1,760, 1,730, 1,460, 759. PMR (CCl₄): δ 0.97, 1.13 (each

3H, s, -C(CH₃)₂), 1.20 (6H, d, J 7 Hz, -CH(CH₃)₂), 1.36 (3H, s, C₁₀-CH₃), 1.86 (1H, d, J 9.0 Hz, methine H), 2.12 (3H, s, alcoholic OCOCH₃), 2.30 (3H, s, phenolic OCOCH₃), 2.84 (1H, sep, -CH(CH₃)₂), 4.35 (1H, q, J 10 Hz, -CHCl), 6.16 (1H, d, J 10 Hz, φ -CH(OCOCH₃)), 6.90 (1H, s, aromatic H). 以上のデータおよび irradiate 試験の結果は本物質が 7 β -アセトキシ-6 α , 11-ジクロロフェルジノールアセタート (h) であることを示す。

Fr7A-含水 MeOH より再結、無色の結晶, mp 63-67 °C (0.35 g). MS m/e 420 (M), 378 (base peak, M-C₂H₂O), 318 (M-C₂H₂O-C₂H₄O₂). Anal. Calc. for C₂₀H₂₇Cl(OCOCH₃)₂: C 68.46; H 7.90. Found: C 68.10; H 8.03, $[\alpha]_D^{25}$ (in EtOH)(+) 63.7. UV λ_{max}^{MeOH} (log ϵ): 265 (3.34). IR ν_{max}^{KBr} cm⁻¹: 2,920, 2,860, 1760, 1,720, 1,460. PMR (CCl₄): δ 0.95, 1.00 (each 3H, s, -C(CH₃)₂), 1.18 (6H, d, J 7 Hz, -CH(CH₃)₂), 1.38 (3H, s, C₁₀-CH₃), 2.02, 2.06 (3H, 2 $\times$ s, alcoholic OCOCH₃), 2.29 (3H, s, phenolic OCOCH₃), 5.86 (1H, m, W_{1/2}=15 Hz, C_{7 α} or C_{7 β} -H), 6.92, 7.00 (1H, 2 $\times$ s, C₁₄-H). 以上より本物質は 7 α および 7 β -アセトキシ 11-クロロフェルジノールアセタート (j) の混合物と推定した。その比率は 6.92 と 7.00 ppm のシグナルの積分強度比より 1.2:1.0 である。

上記混合物の化学構造を更に確認するためフェルジノールの CD 処理で得られる 11-クロロスギオール (次報参照) を NaBH₄ で還元後、無水酢酸とピリジンでアセチル化した。アセタートは含水 MeOH より再結、無色の結晶, mp 63-67 °C を得た。この化合物の IR, Mass スペクトルは Fr7A のそれに一致した。PMR スペクトルのシグナルも一致するが、6.92, 7.00 ppm のシグナルの積分強度比は 1.0:1.5 である。以上より Fr7A は 7 α (& 7 β)-アセトキシ-11-クロロフェルジノールアセタート (j) の混合物であることを確認した。

3.4 フェルジノール (a) およびデヒドロフェルジノール (e) の塩素化反応生成物の定量と同定

H₂ 気流下 Adams の白金を触媒としてフェルジノールアセタートおよびデヒドロフェルジノールアセタートの混合物を接触還元した¹⁰⁾。生じたアセタートは MeOH で再結し, mp 81-82 °C の無色針状晶を得た。この化合物を 0.05 N KOH-MeOH で室温下にケン化した後、微酸性としてエーテルで抽出した。溶媒を

留去後無色の油状物を得、以下の反応ではこのようにして得たフェルジノール (a) を使用した。塩素化の条件は 3.3 と同様に行い、10, 30, 60 分後の反応混合物を採取した。溶液は即座にエーテル抽出を行い、抽出液は減圧下濃縮、乾燥した。抽出物は無水酢酸とピリジンでアセチル化し、生じたアセタートはガスクロマトグラフィ (ステンレス カラム, 充填剤 OV-1, 150-250 °C, 昇温 5 °C/min) に付し, Fr 3 A, 4 A, 6 A, 7 A を定量した。

次に上記同様の操作を合成 デヒドロフェルジノール¹¹⁾ (e) について行った。ガスクロマトグラム上の主要な 3 本のピークについては, GC-Mass スペクトルを測定してそれらの化合物を推定すると共に時間的な推移を調べた。GC-Mass の結果は前報の 2.2 に記した。

3.5 フェルジノールの塩素化反応生成物—白色度, PC 価への影響—

新たに塩素化したフェルジノールをシリカゲルカラム (展開溶媒; ベンゼン: クロロホルム: 酢酸エチル = 10:2:1) により 11 個のフラクションに分離した。前記のアセタート Fr 1 A-8 A との関係は次に示すとおりである。1 (Fr 4 A, 収率 14.3%), 2 (Fr 1 A, 2 A, 4.9%), 3 (Fr 3 A, 19.3%), 4 (Fr 5 A, 7.5%), 5 (Fr 6 A, 4.2%), 6 (Fr 7 A, 4.2%), 7 (Fr 8 A, 5.0%), 8 (3.5%), 9 (4.2%), 10 (4.0%), 11 (6.8%)。それぞれのフラクションをスギ脱脂 UKP に対パルプ 2.3% 再添加し, 5 段漂白後白色度, PC 価を測定した。

4. 結 論

スギ心材成分を検索し, フェルジノール以外の難漂白性成分としてデヒドロフェルジノール, キサントペロールを見出した。5 段漂白の第一段階としてのフェルジノール (a) の塩素処理では 11-クロロフェルジノール (C→Fr 3 A), デヒドロフェルジノール (e→Fr 4 A), 11-クロロ 7 α (& 7 β)-ヒドロキシフェルジノール (i→Fr 7 A), 6 α , 11-ジクロロ-7 β -ヒドロキシフェルジノール (g→Fr 6 A) などが生成しその後の漂白処理に好ましくない影響を与える。これらのうち前二者は反応開始 10 分後の主生成物で後二者はこれに次ぐ, 従ってフェルジノール (a) の塩素化で最初に起る反応は, 一方ではキノンメチド (q) を経由するデヒドロフェルジノール (e) の生成であり, 他方は 11-クロロフェルジノール (c) の生成とこれに続くキノンメチド (r) を経由する反応である。デヒドロフェルジノール (e) の塩素処理の結果を併せて反

応経路を図 11 に示した。

参 考 文 献

- 1) H. Akimoto and M. Sumimoto: Mokuzai Gakkaishi **26**, 347 (1980)
- 2) C. W. Brandt and L. G. Neubauer: J. Chem. Soc. **1939**, 1031
- 3) 大谷慶人, 住本昌之: 紙パ技協誌 **37**, 829 (1983)
- 4) 福井儀五朗, 近森辰次: 薬学雑誌 **59**, 124 (1939)
- 5) 近藤民雄, 今村博之, 須田元茂: 薬学雑誌 **79**, 1298 (1959)
- 6) S. Ito, M. Kodama, H. Nishiya and S. Narita: Tetrahedron Let. **1969**, 3185
- 7) S. Nagahama: Bull. Chem. Soc. Jpn **1964**, 886
- 8) S. Nagahama: ibid, **1964**, 1029
- 9) 安江保民, 荻山紘一, 長峯平久, 平吹慶子: 第 30 回日本木材学会講演要旨集 p. 206 (1980)
- 10) V. Galik, J. Kuthan and Petrů: Chem. Ind. **18**, 722 (1960)
- 11) J. B. Bredenberg: Acta Chem. Scand. **11**, 932 (1957)
- 12) P. Sengupta, S. N. Choudhuri and H. N. Khastgir: Tetrahedron **10**, 45 (1960)
- 13) J. B. Bredenberg: Acta Chem. Scand. **10**, 1511 (1956)
- 14) Y. Kondo, T. Ikenoue and T. Takemoto: Chem. Pharm. Bull. **11**, 678 (1963)
- 15) T. Nishida, I. Wahlberg and C. R. Enzell: Org. Magn. Reson. **9**, 4, 203 (1977)
- 16) J. B. Stothers: C-13 NMR スペクトル—理論と応用—p. 204 広川書店 (1978)
- 17) T. Matsumoto and S. Harada: Bull. Chem. Soc. Jpn. **52**, 1459 (1979)
- 18) T. Matsumoto, S. Usui and T. Morimoto: ibid **50**, 1575 (1977)
- 19) R. C. Cambie, D. R. Crump, W. A. Denny and T. J. Fullerton: Aust. J. Chem. **24**, 1237 (1971)
- 20) I. Fleming, D. H. Williams: 有機機器分析, p. 123, 広川書店 (1968)
- 21) H. O. House: Modern Synthetic Reaction p. 62 W. A. Benjamin INC Menlo Park California (1972)
- 22) T. Matsumoto and S. Harada: Chem. Lett. **1976**, 1311
- 23) O. E. Edwards, G. Feniak and M. Los: Can. J. Chem. **40**, 1540 (1962)

- 24) M. Hensch, P. Rüedi and C. H. Eugster : *Helv. Chim. Acta.* **58**, 1921 (1975)
- 25) S. M. Kupchan, A. Karim and C. Marcks : *J. Org. Chem.* **1969**, 3912
- 26) S. M. Kupchan, A. Karim and C. Marcks : *J. Amer. Chem. Soc.* **1968**, 5923
- 27) 紙パルプ技術協会編：紙パルプの種類とその試験法 p. 231 (1966)
- 28) 紙パルプ技術協会編：パルプ処理および漂白 p. 110 (1968)
- (受理 58. 4. 19)