d-カテキンと *l*-エピカテキンとの 1 次元クロマトグラフィについては既に報告が行われている^(9,10)。しかし *l*-カテキンと *l*-エピカテキンとの分離には 2 次元クロマトグラフィが普通のものである⁽¹¹⁻¹³⁾。著者等は第 1 表の溶媒を用い 1 次元クロマトグラフィによって、タブ材のカテキンが *dl*-型である事を明かにした。この際 *l*-エピカテキンと *dl*-カテキンとを同ストリップにスポットし、展開せしめると明瞭なる 3 個の独立したスポットを認め難い場合もあるが、両者を別別のストリップにスポットして展開すると、*l*-カテキンと *l*-エピカテキンの識別は容易である。

2. 遊離単糖類について：第 1 図の糖検索用シラップを用いて、多重クロマトグラフィを行い第 2 表に示したようにガラクトース、キシロース、マンノース、アラビノース、ラムノースの 5 種の単糖類が見出された。一般に広葉樹にはヘミセルロースとしてのマンナンは珍しいとされているので⁽¹⁴⁾、タブ心材部にマンノースが検出された事は木材化学として興味深い事である。

本研究にあたり試料を恵与された熊本営林局大矢寿、*d*-カテキン及び *l*-エピカテキンの標品を分譲された當場長谷川正男、元素分析を担当された古沢亘江の諸技官に深謝する。

(1) 近藤, 古沢 : 本誌, 29, 952 (1955).	(8) K. FREUDENBERG : Tannin, Cellulose and Lignin, 58 (1933).
(2) 近藤, 伊藤, 須田 : 未発表.	(9) W. G. C. FORSYTH : Biochem. J., 51, 511 (1952).
(3) J. C. PEW : Tappi., 32, 19 (1949).	(10) 長谷川 : 日林誌, 38, 107 (1956).
(4) E. ADLER : Svensk Papperstidn., 54, 445, 477 (1951).	(11) W. G. C. FORSYTH : Nature, 172, 726 (1953).
(5) E. E. KING, J. W. CLARK-LEWIS, W. F. FORBES : J. Chem. Soc., 1955, 2948.	(12) E. A. H. ROBERTS, L. J. WOOD : Biochem. J., 53, 332 (1953).
(6) G. KLEIN : Handbuch der Pflanzenanalyse, Spez. Anal., I, 392 (1932).	(13) 大島, 中林, 西田 : 本誌, 26, 367 (1952).
(7) T. KONDO J. Faculty Agr. Kyushu Univ., 10, 79 (1951).	(14) N. I. NIKITIN : Die Chemie des Holzes, 178 (1955).

リグニンに関する研究 (第 2 報)*

エタノリス及び関係モデル化合物について

石原達夫, 近藤民雄 (農林省林業試験場)

昭和 31 年 6 月 12 日 受理

著者等は前報⁽¹⁾に引き続き、エタノリスを中心としてリグニンの分解実験を行い、若干の知見を得たので報告する。

HIBBERT 等の方法に従って、アカマツ辺材のエタノリスを行い、著者等が直接単離確認し、或はペーパークロマトグラフィに (PPC) によって証明したものは前報の通りであるが、その際、未確認の物質の存在を報告した。今回その 1 つが ethyl vanillate (I) であることを確認した。即ちリグニン分解物として得られるエタノリスオイルのフェノール部からエーテル・アンモニヤにより (II) を沈澱除去したる後、セミカルバゾンとして (III) を沈澱せしめた濾液を減圧蒸溜して得られるオイルは PPC により (III) の他に明瞭な 1 つのスポットを与えた。このものが (I) であることは実験の部の第 2 表、第 3 表の結果から明かである。エタノリスオイル中に (I) の存在することについては報告を見ないが、前報で著者等は (IV) を結晶状に得ているので、これがエタノリス中にエステル化を起して (I) が生じたものと考えられる。

次に、前報において (V) が PPC により確認されたことを報告したが、このものは同時に得られた (II) のエチル化を受けていない形である。よつて (III) についてもこれと同様の関係にある (VI) の存在する可能性が考えられる。特に側鎖の α 炭素に結合する OH はリグニンのスルホン化、エチル化に重要な役割をすると考えられ

* Studies on Lignin. Part II. On the Ethanolysis, and the Related Model Compounds.
By Tatsuo ISHIHARA and Tamio KONDO (Government Forest Experiment Station, Meguro, Tokyo)

第 1 表

(I) $R-COOC_2H_5$	(II) $R-CO-CH(OC_2H_5)-CH_3$
(III) $R-CH(OC_2H_5)-CO-CH_3$	(IV) $R-COOH$
(V) $R-CO-CHOH-CH_3$	(VI) $R-CHOH-CO-CH_3$
(VII) $R'-CH(OAc)-CO-CH_3$	(VIII) $R'-CHBr-CO-CH_3$
(IX) $R-CO-CO-CH_3$	(X) $R-CH_2-CO-CH_3$
(XI) $R-CHO$	(XII) $R-CO-CH_2-CH_2X$

R=4-hydroxy-3-methoxyphenyl

R'=4-acetoxy-3-methoxyphenyl

ているので^(2,3), この可能性は更に強いように思われた. 事実 GOLDSCHMID は木材の熱水による分解物中に (VI) の存在を推定して居り⁽⁴⁾, KRATZL 等もこれに言及している⁽⁵⁾. 著者等はこの点を追及したが, 次の実験的根拠より存在し得ないものと考え

えた. 即ち GIERER⁽⁶⁾ によれば guaiacyl carbinol は稀アルカリの存在下に quinone monochlorimide と反応して青色のインドフェノールを生ずる. (VI) も同様の呈色を示すと思われたので, この反応を利用して (VI) の存在を検出せんとしたが, 木材のエタノリスオイルにも, 又エタノールの代りにジオキサンを使用して得たオイルにもこの反応は認められなかった. 更に合成品の (VII) 及び (VIII) をそれぞれ加水分解したものもこの反応を呈しなかったので (VI) に相当する物質は生じなかったものと認めた (なお (VII) の加水分解物から (V), (IX), (X) を確認した). しかしもし (VI) が存在していても (VI) では側鎖の β 炭素がカルボニルをなしているため guaiacyl carbinol ではあってもインドフェノール反応を呈しない可能性もあると考えられる. そこで更にもう 1 つの guaiacyl carbinol の反応である quinone methide 反応⁽⁷⁾を (III) について試み, β 炭素がカルボニルをなしている場合の α 炭素に付着した OH に対する影響を検討しようと考えた. この場合, guaiacyl carbinol について両反応共陽性ではあるが, インドフェノール反応は α 炭素の OH が遊離の場合のみ陽性であるのに, quinone methide 反応の場合には遊離の OH のみならずエーテル化された OR (R=アルキル) の形でも陽性である点が相違している. その結果, 実験の部の第 1 図の如く (III) については明瞭な quinone methide 反応を認めた. 従って β 炭素がカルボニルをなしているも, 両反応の呈色性には大きい変更は無いものと思われた. 以上の結果から (VI) が存在し得ないと推論する.

(II) はエタノリスにより (V) からエチル化を受けて生ずることは明かであるが, (III) がエタノリスにより (II) に変化することも考えられる. HIBBERT は (VII) をエタノリスして (II), (III), (IX) 及び (X) を得ている⁽¹³⁾. しかしすでにエチル化された (III) が更に (II) に変化するかどうかは明かでなかったので, (III) をエタノリスしたところ PPC により (II) 及び (IX) の生じたことが認められた. HIBBERT の転位経路⁽⁸⁾はエチル化されたものにも適用される. 又 (II) がリグニンから生ずるには (III) 及び (V) を経由する 2 つの経路があることになる.

尚エタノリスの際の生成物は側鎖の OH がエチルされて居り, 且つオイルの収量が悪い. 従つてアルキル化を防止すると共にリグニンに対してより大きい溶媒効果を有するジオキサンを溶媒としてエタノリスと同様に行ったが, PPC により検出されたものは実験の部の第 5 表, 第 6 表の如くエタノリスの場合と同様に (IV), (V), (IX), (X) 及び (XI) を確認したにすぎなかった. ジオキサンによれば, 木材中の大部分のリグニンを溶出するが, これは又大部分水に不溶のジオキサンリグニンとして回収され, オイルの収量はエタノリスに比し大して増大しなかった.

又リグニン分解物中には発見されなかったが, 標品として (XII) を HIBBERT の方法⁽⁹⁾で合成した. HIBBERT は (XII) の $X=OC_2H_5$ のものが結晶溶媒を有すると述べているが, $X=OAc$ のものについては結晶溶媒の記載を見ない. 著者等は $X=OAc$ のものを合成した際, 水から析出させると結晶水を有すること, 又 $X=OH$ のものは強い潮解性を示すことを知った.

実 験 の 部

(I) の合成 (XI) を PEARL の方法⁽¹⁰⁾で酸化して製した (IV) 1 g を 3% の塩化水素を含む無水エタノール 10 cc と混じ 4 時間半還流したる後, 水中に注入すると褐色油状物が沈殿する. このまま湯浴上でエタノールをとばし, 冷却後エーテルで抽出し, エーテル層は重亜硫酸ソーダで抽出して混在する出発物質 (XI) を除き, ついで炭酸ソーダで抽出して中間物の (IV) を除く. 残りのエーテル層を芒硝で乾燥したる後減圧蒸溜すると, 100~115° (0.1 mm Hg) にて無色のオイル 0.5 g を得, 放置により結晶した. m. p. 38~42°. 文献値⁽¹¹⁾ 44°. 計算値 $C_{10}H_{12}O_4$: C 61.21, H 6.17. 実験値 C 60.96, H 6.06.

(I) の PPC 天然物オイル及び合成品の PPC の結果を第 2 表に示す. 前報においてはオイルを 3% アンモニヤ水飽和ブタノールで PPC した際, R_F 0.8~0.9 に単一のスポットを与えると報告したが, 今回は試料を

第 2 表 (I) の PPC の R_F

溶媒 物質	3% アンモニア水飽和 ブタノール		酢酸緩衝液 (pH 3.3)	
天然物	0.8	0.9	0.6	0.9
(I)	0.8		0.6	
(III)		0.9		0.9

発色 A: 塩化第 2 鉄, 赤血塩混液にて青色

第 3 表 (I) の紫外吸収

	max.	min.	max.	min.	max. (m μ)
天然物	218	237	262	283	292
合成品	222	240	260	284	292

極く少量使用すると分離することがわかつた。なお表中の (I) は合成品, (III) は前報において確認した天然物である。

(I) の紫外吸収 角型濾紙を用い天然物及び合成品 (I) の酢酸緩衝液による PPC を行い, それぞれスポットに相当する部分を切りとりエーテルで抽出し, エーテルをとばしたる後エタノールに溶解して紫外吸収を測定した結果は第 3 表の如く両者ほぼ一致した。

(VII) 及び (VIII) の合成 前報に報告した合成

品 (X) を HIBBERT の方法⁽¹²⁾によりアセチル化及びブロム化を行つた。HIBBERT によれば (X) のアセタート $R-CH_2-CO-CH_3$ は結晶であるが, 著者等の実験では結晶しなかつた。しかしブロム化合物 (VIII) は m. p. 97~98° で粗結晶の文献値⁽¹²⁾ 98~99° とほぼ一致した。これをアセチル化して (VII) を得るため HIBBERT の方法⁽¹³⁾を行つたが結晶が得られなかつたので WACEK の方法⁽¹⁴⁾を行つた。即ち (VIII) 1 g を温エタノール 10 cc に溶解し 100° で乾燥した酢酸カリ 0.34 g をできるだけ少量の温エタノールに溶解して両者を合すると, 直ちに臭化カリを沈澱する。エタノールをとばしたる後エーテルに溶解して沈澱を除き, 濾液を濃縮すると無色の結晶 0.4 g を得た。m. p. 93~95°, 文献値⁽¹⁴⁾ 95~96°。計算値 $C_{14}H_{16}O_6$: C 59.99, H 5.75. 実験値 C 59.93, H 5.91.

(VII) 及び (VIII) の加水分解 (VII) 及び (VIII) 各 0.05 g をジオキサン 2 cc に溶解し 5% 酢酸カリ水溶液 3 cc を加え, 100° に 1 時間加熱し, その間, 時々 quinone monochlorimide の反応を検した。即ち反応液の一部を濾紙上に付し quinone monochlorimide のエタノール溶液及び稀薄苛性ソーダ溶液を吹きつけたが, 青色のインドフェノールの呈色はなかつた。同様の呈色試験を vanillyl alcohol $R-CH_2OH$ で行くと, 著しい呈色を示すので, (VII) 及び (VIII) の加水分解によつて (VI) が生成していないものと認めた。この際加水分解によつて核のアセチル基が離脱して遊離のフェノールとなつてゐることはジアゾ化スルファニール酸及びアンモニアで赤色の呈色を示すことによつて確認された。なお (VII) の加水分解後エーテルで抽出して抽出物の PPC を行つた結果を第 4 表に示す。標品として合成品を用い 4 種の物質の生成したことを確認した。表示の他, (IX) はアンモニアガスにより黄色を呈し, (X) はクロマトグラムを放置するとスポットの部分が赤色を呈する

第 4 表 (VII) の加水分解生成物の PPC

物質	R_F	紫外線下の螢光	発色 A
(IV)	0.05	—	青色
(V)	0.45	明紫色	青色
(IX)	0.5	茶色	青色
(X)	0.8~0.9	—	青色

展開剤: 3% アンモニア水飽和ブタノール

ことによつても同定できる。HIBBERT は (VII) を炭酸バリウムで加水分解し (V) 及び (IX) を得ている⁽¹²⁾。なお quinone monochlorimide は WILLS-TÄTTER の方法⁽¹⁵⁾で製した。黄色結晶。m. p. 83~84°, 文献値 86°。

木材のジオキサン中の分解 40 メッシュの脱脂

アカマツ辺材 25 g をジオキサン 200 cc, 濃塩酸 6 cc と混じ, 炭酸ガスを導入しつつ 48 時間還流せしめた。濾過後, 固体重曹で中和し, 濾液を濃縮して 100 cc となし 900 cc の水中に注入してジオキサンリグニンを沈澱せしめ, 濾液はベンゼンで 48 時間抽出した。ベンゼン抽出物よりベンゼンの大部分をとばして粗オイル約 2 g を得た。これをアセトンに溶解して 10 倍量の石油エーテルに注入してタールを分離し, 可溶のオイルを得た。これをベンゼンに溶解して前報同様アルデヒド部及びフェノール部に分けた。各部の PPC の結果を第 5 表, 第 6 表に示す。

即ちアルデヒド部はエタノリスと全く同様の物質を与えた。次にエタノール及びジオキサンを用いた分

第 5 表 アルデヒド部の PPC

物質	R_F	紫外線下の螢光	発色	
			A	B
(IV)	0.05	—	青色	—
(XI)	0.4	紫色	青色	橙色
(IX)	0.5	茶色	青色	黄色
(X)	0.9	—	青色	黄色

展開剤: 3% アンモニア水飽和ブタノール

発色 B: 2,4-dinitrophenylhydrazine 塩酸溶液

第 6 表 フェノール部の PPC

物質	R_F	紫外線下の螢光	発色 A
(IV)	0.05	—	青色
未確認	0.2	—	青色
(V)	0.45	明紫色	青色
未確認	0.6	青色	—
未確認	0.9	—	青色

展開剤: 3% アンモニア水飽和ブタノール

第 7 表 各部リグニンの百分率比較

原料材粉中	ジオキサン 分 解	エタノール 分 解
残 渣 材 粉 中	100	100
ジオキサンリグニン又は エタノールリグニン	7.8	63
粗 オ イ ル	73	26
	30	10

第 1 図 (III) 及び Quinone Methide の紫外吸収

第 8 表 (III) のエタノリス生成物の PPC

物質	R_F	紫外線下の蛍光	発色 A
(IX)	0.5	茶色	青色
(II)	0.6~0.8	青色	青色
(III)	0.9	—	青色

展開剤：3% アンモニア水飽和ブタノール

値⁽⁹⁾ 80~81°. 計算値 $C_{12}H_{14}O_5$: C 60.50, H 5.29. 実験値 C 60.29, H 5.59. なお前者 14.1 mg を無水磷酸上で 65° に 5 時間吸引加熱したところ 1.2 mg の減量を示し m.p. 78~80° に上昇した. これは $1\frac{1}{4}$ モルの水を失ったことに相当する. $X=OAc$ の物質を HIBBERT の方法で加水分解して $X=OH$ の物質を製した. ベンゼンより結晶せしめたるものは空中で潮解するが無水磷酸上で乾燥後は潮解性は消失した. m.p. 94~95°. 文献値 109~110°. 計算値 $C_{10}H_{12}O_4$: C 61.21, H 6.17. 実験値 C 61.17, H 6.23.

本研究遂行に当り元素分析を担当された本場古沢亘江技官に感謝する.

- (1) 石原達夫, 近藤民雄 : 本誌, 30, 278 (1956).
- (2) B. O. LINDGREN : *Acta Chemica Scand.*, 3, 1011 (1949).
- (3) E. ADLER, B. O. LINDGREN, U. SAEDEN : *Svensk Papperstidn.*, 55, 245 (1952).
- (4) O. GOLDSCHMID : *Tappi*, 38, 728 (1955).
- (5) K. KRATZL, W. SCHWEERS : *Chem. Ber.*, 89, 186 (1956).
- (6) J. GIERER : *ibid.*, 89, 257 (1956).
- (7) E. ADLER, B. STENEMUR : *ibid.*, 89, 291 (1956).
- (8) E. WEST, A. S. MACINNES, H. HIBBERT : *J. Am. Chem. Soc.*, 65, 1187 (1943).
- (9) K. WEST, H. HIBBERT : *ibid.*, 65, 1170 (1943).
- (10) I. A. PEARL : *ibid.*, 68, 429 (1946).
- (11) BEILSTEIN : *Handbuch der Org. Chemie.*, X, 397 (1927).
- (12) L. MITCHELL, T. H. EVANCE, H. HIBBERT : *J. Am. Chem. Soc.*, 66, 604 (1944).
- (13) L. MITCHELL, H. HIBBERT : *ibid.*, 66, 602 (1944).
- (14) A. V. WACEK : *Chem. Ber.*, 77, 85 (1944).
- (15) R. WILLSTÄTTER, E. MEYER : *ibid.*, 37, 1494 (1904).

解により各部に分けたリグニンを KLASON 法により定量した値を第 7 表に示す. ジオキサンの場合の粗オイルはジオキサンの溶解性強きためリグニン以外のものに由来する物質を含むため過大にでていると思われる. このオイルの石油エーテル可溶部につき前項の方法でインドフェノール反応を検したが陰性であったので (VI) を含有しないと思われる.

(III) の Quinone methide 反応 前報で確認した天然物の (III) 2 mg をクロロホルム 5 cc に溶解し, 臭化水素を飽和したクロロホルム 2 cc を加えて 30 分放置し, 飽和重曹水 30 cc で 2 回振盪するとクロロホルム層は黄色に着色した. これは (III) のフェノールがキノン型になる反応が行われたもので紫外吸収は第 1 図に示す如く極大は 282 から 317 mμ に変化している. ADLER は (III) についてはこの反応を行っていないが, 他の物質について行った文献⁽⁷⁾と波長がほぼ一致している. なお第 1 図の吸光度は任意に稀釈して測定したため相互の関係を示していない.

(III) のエタノリス 前報で確認した天然物の (III) 10 mg を 2% の塩化水素を含むエタノール 1 cc と封管中で 90~100° に 24 時間加熱した後固体重曹で中和, 濾過し PPC を行った結果を第 8 表に示す. 出発物質 (III) は R_F 0.9 の単一のスポットを与えるのみであるから (IX) 及び (II) が (III) のエタノリスによって生じたことは明かである.

(XII) ($X=OAc$) の結晶水 HIBBERT の方法⁽⁹⁾

で合成したアセタートを水より結晶させたもの m.p. 55~59°. 計算値 $C_{12}H_{14}O_5 \cdot 1\frac{1}{4} H_2O$ C 55.28, H 6.33, 実験値 C 55.31, H 6.29. クロロホルム, 石油エーテルより結晶させたもの m.p. 79~80°. 文献