

リグニンに関する研究 (第1報)

針葉樹リグニン及びその類似化合物の 紫外線吸収スペクトルに就て

Tadashi YAMASHITA: Studies on the lignin (1) On the ultraviolet absorption spectrum of Gymnosperm lignin and its analogs.

農 林 技 官 山 下 正

I 緒 言

針葉樹リグニン並びにその類似化合物の紫外線吸収スペクトルに関して、数多くの研究がなされて来た。リグニンがその溶液に於て、紫外部光線を選択的に吸収すると云うことが R. O. Herzog 及び A. Hillmer¹⁾ によつて認められた。彼等は Hartley-Baly 法によつて、亜硫酸廃液を稀釈せるもの、廃液より得られる工業的リグニンスルホン酸、及び P. Klason の方法によつて廃液より得られるリグニンスルホン酸- β -ナフチールアミン塩を苛性ソーダで分解せるリグニンスルホン酸塩の3種の試料に就て、その紫外線吸収スペクトルを撮影した結果、最大吸収波長 $280\text{ m}\mu$ 附近、最小吸収波長 $261\text{ m}\mu$ に吸収部があることを始めて発見した。

其後種々の針葉樹リグニンに関して、紫外部吸収曲線が研究されて $280\text{ m}\mu$ に最大吸収、 $260\text{ m}\mu$ に最小吸収が存在すると云うことが判明した。

斯の如くリグニンも特有な紫外線吸収スペクトルを与えるが、リグニンの紫外線吸収スペクトルに関する研究は次の2点より研究されて来たのである。即ちその1は天然リグニン紫外部吸収曲線によりその特徴を捉え、尙分子内に導入される置換基の影響を調べてその本体並びに側鎖基を確め、その2はリグニンの構造に対して提出されている構造式を持つものと類似の化合物を合成し、その吸収スペクトルをリグニンのそれと比較することによつてその構造を研究することである。

1931年 E. Hägglund 及び F. W. Klingstedt²⁾ は次のことを指摘した。即ちリグニンの紫外線吸収スペクトルに於ては、闊葉樹リグニンの基本吸収帯は針葉樹のそれよりも短波長の方に起り、然も $235\text{ m}\mu$ に起る吸収帯は急速に増加せる一般の吸収により殆んど完全に被覆されて容易には認められない。

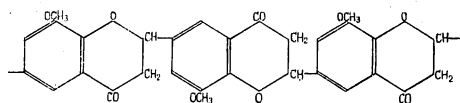
R. E. Glading³⁾ は唐檜天然リグニン及びその誘導体の吸収スペクトルの研究により、天然

リグニンは $280\text{ m}\mu$ に最大吸収部を, $250\text{ m}\mu$ に最小吸収部を有することを認めた。尙彼は Benzalacetophenone, 2'-Hydroxychalcone, Flavanone, Quercetin 等のリグニン構成関係化合物の紫外線吸収スペクトルを得て次の事を認めた。即ち針葉樹天然リグニンの構成単位は K. Freudenberg⁴⁾ によつて提出された構造式中の Benzopyrane 環の単位であり, 且この酸素環は $280\text{ m}\mu$ に於ては, 非常に強くはつきりしてリグニン特有のものである。

E. F. Brauns⁵⁾ が天然リグニン構成単位中に存在せることを示したカルボニール基は天然リグニンフェニールヒドラゾンの吸収スペクトル中の $352\text{ m}\mu$ の吸収部によるものであり, 然もカルボニール基の殆んど完全なエノール化は天然リグニン及び他のリグニンの吸収スペクトル中に於けるこの吸収部の不出現によるものである⁶⁾。

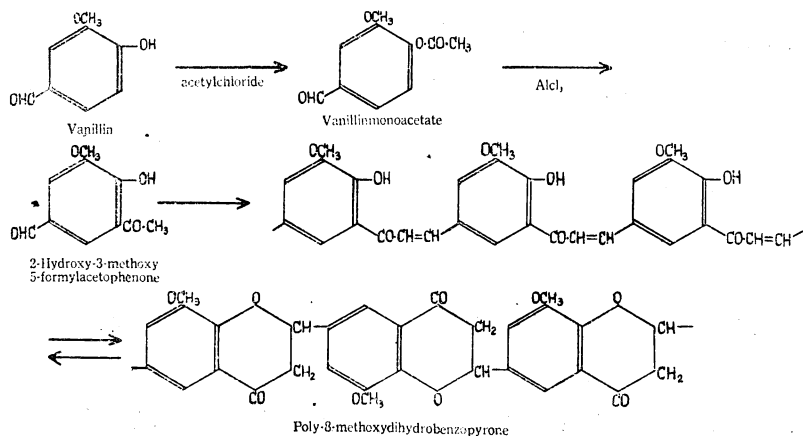
A. J. Stam, J. Semb, E. E. Harris⁷⁾ 等はリグニン紫外線吸収スペクトルの研究に於て, 次の如き面白い事実を発見した。即ち Cross-Bevan 繊維素を封管中で加熱処理せるものがリグニンと類似の吸収曲線を有する。

最近 A. Russel⁸⁾ は種々のリグニン分解物を比較検討し, 下記の如き Benzopyrone 環を有する化合物を合成し, 彼はこれを針葉樹リグニン類似化合物として報告している。



Poly-8-methoxydihydrobenzopyrone

この化合物は Vanillin より出発して次の如く合成された。



非常に面白いことには, この褐色の重合物は甚だよくリグニンと類似している。即ちフロログルシンで桜紅色となり, 稀アルカリ, エタノール, アセトン, デオキサン等に溶解し, 稀鉍

酸、水、エーテル等に不溶であり、アセチル化によるアセチル基の量、ハロゲン化によるハロゲンの量、メチル化によるメトキシル基の量などよく一致している。

吾々はこの化合物が果してリグニンであるかどうかと云うことを追究した。即ちこの構造式より之を酸化分解した場合、イソヘミピン酸のみが得られ、リグニンの酸化分解物たるヴェラトラム酸は得られないのではないかと考えて、この重合物をリグニンとして考えるには無理があるのではないかと推論し、且この構造式が果して A. Russel の指摘せる構造式を持つかどうかと云う2点からこの合成物の紫外線吸収スペクトルを撮影して構造式の推定と、リグニンの吸収スペクトルと比較した。

II 実験の部

1. Poly-8-methoxydihydrobenzopyrone の合成。

Vanillin より Vanillinmonoacetate を作り、 AlCl_3 により Fries 転位及び縮合を行わせて合成した。

a) Vanillinmonoacetate の合成。

Vanillin 15.2 g を無水ピリジン 40 cc に溶解し、攪拌しながら Acetylchloride 10 g を徐々に加え、反応後水浴上で約 30 分間加熱し、着色せる反応生成物を氷水中に投入し、出来た沈澱を集めて、水洗後稀酒精より再結晶す。

収量 7.1 g 50% M.P. 77~78°C

b) Poly-8-methoxydihydrobenzopyrone の合成。

Vanillinmonoacetate 3.7 g を乾燥せるニトロベンゾール 25 g に溶解し、無水の AlCl_3 5.1 g を攪拌しながら徐々に加えて行く。温度は上昇し、添加の進むに従つて混合物は暗色になり、且粘調となる。 AlCl_3 の添加完了後混合物は 93~100°C (油浴) に2時間保つ。冷却後反応物を充分な量の稀塩酸で処理し、水蒸気蒸溜によりニトロベンゾールを除去す。暗色の樹脂様残渣を充分水洗す。これは非晶性の重合物で、アルコールに溶解し、稀塩酸で沈澱させる。この操作を数回繰返して精製した。5回反覆精製の後 2.8 g の合成物を得た。

収量 75.7%

メトキシル基は朝比奈式簡易メトキシル定量法により測定した。

合成物 57.2 mg AgI 61.3 mg OCH_3 量 14.1%

尙合成物のメトキシル基 (理論値) は 17.6% である。

2. エタノール、デオキサシリグニンの調製。

a) エタノールリグニン³⁾の調製

公孫樹材粉 100 g をアルコール・ベンゾール等容混液、水にて充分抽出し、脂肪、蠟、樹脂、タンニン等を除いて乾燥し、之に 3% の無水塩化水素を含むエタノールを10倍量加え、

10 時間加熱し、アルコール溶液は冷却後濃縮し、多量の水中に投入して、アルコールリグニンを沈澱させ、アルコールリグニンはアルコールに溶して水中に投入し、この操作を数回繰返した。

収量 5.1 g 5.1% (材粉に対して)

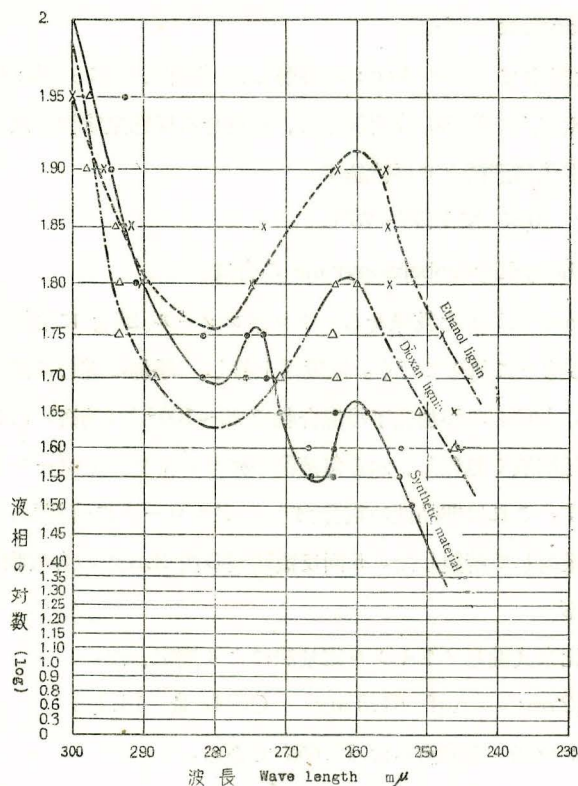
b) デオキシサンリグニン¹⁰⁾ の調製。

アルコール・ベンゾール等容混液、水で充分抽出せる公孫樹材粉 15 g に 1.5 g の濃塩酸を添加せるデオキシサン溶液 150 g を加えて、80~90°C に 5 時間保つて後濾過し、溶液は濃縮後水中に投入してリグニンを沈澱させ、リグニンはデオキシサンに溶解して水中に投入し精製した。

収量 1.5 g 10% (材粉に対して)

3. 合成物及び各リグニンの紫外線吸収スペクトルの作製。

島津 QF 型分光器を、溶液は石英板を有する Baly 氏管を用い、溶媒は純酒精、光源は鉄の孤火 (電流; 直流 90 V, 5 amp), 乾板はプロセス (富士製) を用いた。溶液は各々 1 万分の 1 モル濃度とせるものを使用した。吸収曲線は次記図表の如し。



Ⅲ 結 論

エタノールリグニン、デオキシサンリグニンは夫々図表より明らかなる如く、最大吸収波長は

280 $m\mu$, 最小吸収波長は 261 $m\mu$ であつた。然るに合成物吸収曲線に於ては, 吸収部が2個存在し, 第1吸収に於ける最大吸収波長は 280 $m\mu$, 最小吸収波長は 275 $m\mu$, 第2吸収に於ける最大吸収波長は 265 $m\mu$, 最小吸収波長は 260 $m\mu$ であつた。以上よりして合成物の紫外線吸収スペクトルは木材中のリグニンのそれとは異なるものであると思われる故に合成物と木材リグニンとは異なるものだろうと推定される。

尙 R. E. Glading に依れば, Flavanone はその吸収スペクトル曲線に於ては, 2個の吸収部を持つている。即ち第1吸収部に於ては, 最大吸収波長は 320 $m\mu$, 最小吸収波長は 277 $m\mu$, 第2吸収部に於ては, 最大吸収波長は 251 $m\mu$, 最小吸収波長は 235 $m\mu$ で, その曲線の状態は合成物のそれと甚だ類似していることからして, 合成物の構造式は前記の如き Benzopyrone 環をもつたものであるだろうと推論される。

尙 Flavanone の吸収帯に比して, 合成物の第1吸収帯, 第2吸収帯の間隔の狭小なるは高重合物なる故に構造的に分子内に於て, 各構成単位体が圧迫されてベンゾール環並びにピロン環が押し縮められているためと考えられるであらう。

尙 Flavanone の吸収スペクトルに於て, 約 320 $m\mu$ に最大吸収があるが, これは α -カルボニール基からなる発色団によるものであり, この発色団を持つ化合物は 300~400 $m\mu$ の間に吸収帯を持つもの, 例えば Chalcone, Hydroxychalcone 等は之をアルコール溶液中で亜鉛末と稀酸によつて還元されて, 最早カルボニール基を持たない化合物に還元すれば, 300~400 $m\mu$ の範囲の吸収帯はなくなると云うことを A. Russel 及び J. Todd⁽¹⁾ は示している故に, 若し Flavanone のカルボニール基を水素で置換すれば, その吸収スペクトルは天然リグニンのそれに類似せるものになるであらう。かゝることからして, リグニンも Benzopyrane 環を有すると考えられる。尙合成物の還元体に関しても亦リグニンと類似の吸収スペクトルを持つものになるであらうと推察される。合成物の還元体に関しては後日に譲る。合成物のメトキシル基量の少いのは $AlCl_3$ の脱メチル作用によるものであらう。

文 献

1. R. O. Herzog u. A. Hillmer; Ber. 60 365 (1927)
2. E. Häggglund u. F. W. Klingstedt; Z. phys. Chem. 152A 295 (1931)
3. R. E. Glading; Paper, Trade, J. 111 No. 23 32 (1940)
4. K. Freudenberg; Ann. Rev. Biochem. 8 81~112 (1939)
5. E. E. Brauns; J. Amer. Chem. Soc. 61 2120 (1939)
6. Idem 3
7. A. J. Stam J. Semb E. E. Harris; J. Phys. Chem. 36 1574 (1932)
8. A. Russel; J. Amer. Chem. Soc. 70 No. 3 1060~1064 (1948)

9. A. B. Cramer, M. J. Hunter, H. Hibbert; J. Amer. Chem. Soc. 61 509(1939)
10. E. Wedekind; Cellulosechem. 17 47 (1936)
11. A. Russel J. Todd. J. Chem. Soc. 1066~1070 (1934)

Résumé

Authors held the doubt that, according to the construction of synthetic lignin analog (A. Russel; J. Amer. Chem. Soc. 70. No.3 1060 (1948)), when it is oxydized, isohemipinic acid is produced but not veratric acid (lignin oxydations roduct), therefore supposed that, the synthetic lignin analog would be different from the lignin in the wood.

In order to study its true form we observed the ultraviolet absorption spectrum of gymnosperm lignin and its analog by Hartle-Baly method.

In the dioxan-, ethanol gymnosperm lignin they had respectively one absorption band, the maximum absorption was $280\text{ m}\mu$, and the minimum absorption $261\text{ m}\mu$.

On the other hand the synthetic analog had two absorption bands, in the 1st absorption band, the wavelength of the maximum absorption was $280\text{ m}\mu$, the minimum absorption $275\text{ m}\mu$, in the 2nd absorption band, the wavelength of the maximum absorption was $265\text{ m}\mu$, the minimum absorption $260\text{ m}\mu$.

So we have supposed that, the synthetic analog was different from the gymnosperm lignin in the wood.