

リグニンに関する研究—各種広葉樹木粉の アルカリ・ニトロベンゼン酸化

北 尾 弘 一 郎*

Koichiro KITAO*: Alkaline Nitrobenzene Oxidation of Hardwood Meal.

リグニンは酸素、金属酸化物、ニトロベンゼン等の酸化剤の存在でアルカリ水溶液中で高温に加熱するとき、バニリン、シリングアルデヒド、パラヒドロキシベンズアルデヒド等を主要生成物として与え、これら生成物の全量は、広葉樹の場合、リグニンの50%に近いことが報告されており、利用方面に重要な反応であると同時に、これら生成物の樹種による差違を分類学的に応用することの可能性が指摘されている¹⁾。分析方法としては、重量法¹⁾のほか、ペーパークロマトグラフ法²⁾、ガスクロマトグラフ法²⁾があり、これらの中で最後のものが最有利と考えられる。

我国の各種広葉樹にラワン材およびアピトン材を加え、これらの木粉のニトロベンゼン酸化によつて生成するシリングアルデヒド (S) とバニリン (V) の量比をガスクロマトグラフ法で調べたところ、Table 1 の結果が得られた。HIBBER ら (1944) が当時多数の樹種について報告しているところでは大部分の広葉樹が $S : V = 3 \sim 4$ を示し、僅かに二例が約1である。しかるに今回の結果によれば、この比は約3~0.5の間に分散しているように思われる。従つて樹種判別の面から見れば HIBBERT が考えたよりも有利と言える。我国の広葉樹** (おそらく熱帯広葉樹も) には上の比が1以下のものも決して珍らしくないようであつた。Table 1 には各樹種の材の KLASON—リグニン含量が併せて記してあるが、広葉樹としてリグニン含量が大きい樹種はおおむね $S : V$ が小、すなわちバニリンの生成量が大きいという傾向が見られる。

シリングアルデヒド、バニリンの生成比とともにパラヒドロキシベンズアルデヒドの生成量も樹種によつて異なることが知られているが今回特に調べた比較的少数の例の中ではヤマザクラ (*Prunus yamasakura*) が著しくその生成が多いと思われ、その量はバニリンの約1/2に近かつた。モモ (*Prunus persica*) もほぼ同様であつた。しかるにウメ (*Prunus mume*) は著しく低かつた。なおこれら三者の間で $S : V$ は著しい差が認められない。このことは類縁樹種の間にもそれらのリグニンの構成にかなり大きい差があるのを思わせるものである。ブナも同様に生成量が著しく低く、カバ、モッコクに至つては更に低いと思われた (測定できなかつた)。

ニトロベンゼン酸化生成物中に、これらアルデヒドのほか、フェノール類、バニリン酸、シリング酸、アセトバニロン、アセトシリンゴンなどの存在が予想される。この中、グアヤコール、ピロガロール-1,3-ジメチルエーテルは後記の条件で容易に検出されている。バニリン酸、

* 木材化学研究部門, Division of Wood Chemistry

** Table 1 の樹種中 5, 6, 9, 10, 13, 15, 19を除きすべて屋久島産で、1以外は材径約15cm以上のものである。

北尾：リグニンに関する研究

Table 1. Relative yield of syringaldehyde and vanillin on alkaline nitrobenzene oxidation of hardwoods, expressed in molar ratio.

Kind of hardwoods	Syringaldehyde (mol) : Vanillin (mol)	Lignin content of wood, %
1. <i>Rapanea neriifolia</i> タイミンタチバナ	0.6	26.0
2. <i>Rhododendron spp.</i> ツツジ	0.5	29.1
3. <i>Actinodaphne longifolia</i> パリパリノキ	0.6	29.1
4. <i>Ternstroemia japonica</i> モツコク	0.5	28.9
5. <i>Dipterocarpus grandiflorus</i> アピトン	0.8	—
6. <i>Shorea negrosensis</i> 赤ラワン	0.8	—
7. <i>Shiia Sieboldii*</i> イタジイ	0.9	20.4
8. <i>Camellia japonica</i> ツバキ	1.1	20.9
9. <i>Betula Tauschii</i> シラカバ	2.2	19.9
10. <i>Shiia Sieboldii**</i> シイ	2.0	—
11. <i>Distylium recemosum</i> イスノキ	1.9	21.1
12. <i>Machilus Thunbergi</i> タブ	2.3	20.4
13. <i>Prunus Sciori</i> シウリザクラ	2.2	18.6
14. <i>Diosperus kaki</i> ヤマガキ	1.6	21.6
15. <i>Phellodendron amurense</i> キハダ	3.0	18.8
16. <i>Stewartia monadelphpha</i> ヒメシヤラ	2.8	19.7
17. <i>Lindera citra</i> アオモジ	2.7	16.8
18. <i>Quercus mursinaefolia</i> シラカン	2.5	17.4
19. <i>Fagus crenata</i> ブナ	2.5	20.3

* grown in Yakushima.

** grown in Kyoto.

シリング酸は溶出しないから、全酸化生成物をジアゾメタンでメチル化してから注入することを試みた。これによつて著量に存在すれば検出されることを確かめた。実際に僅かに存在することがわかつた。この方法の欠点はメチル化生成物中、*p*-メトオキシベンズアルデヒドとピロガロルトリメチルエーテルが重なつたピークを与える点である。その他のメチル化生成物は全てよく分離する。なおアセトバニロンの僅かな生成が PEPPER²⁾ の報告に示されているようであるが今回は全く認められなかつた。もちろんアセトバニロンは後記のように他と重ならず明らかなピークを示すことを確かめた。今回の条件のようにフェノール類が著しく生成している場合にはアセトバニロンの如きものは期待できないとも考えられる。

上述のようにこれら反応生成物の生成量や各生成物の間の量比を樹種判別に用いようとするには反応条件によつてこれらがどの程度に左右されるかを先ず確定することが必要である。また同一樹種個体間の変動の程度も確かめなければならない。これらの点で従来の諸報告も本報告も同様不十分であり、今後これらの点を補足したいと考えている。なお材径 40 cm のヤマザクラ横断面について、心材中央より辺材周辺に至る数ヶ所より得た試料の間では定性的に著しい差は認められなかつた。

実験の部

ニトロベンゼン酸化：木粉 3g, NaOH 10% 水溶液 60ml, ニトロベンゼン 2 ml をオート

クレーブ中で 2hr, 165°C に加熱。
 反応液をエーテルで洗った後 HCl
 酸性としエーテルで抽出し、エー
 テル溶液を水洗、乾燥、留去。乾
 固物に多量のベンゼンを加え、不
 溶物を除き、ベンゼン溶液を乾固
 し、メタノール 1~2 ml にとか
 して注入試料とする。

メチル化：上記注入試料を乾固
 し、エーテルにとかし、これに再
 留したジアゾメタンエーテル溶液
 を過剰に加えて一夜放置後留去
 し、ベンゼン溶液とする。

ガスクロマトグラフ：カラム
 DC 550 silicone oil 30% on Celi-
 te 545, 4 mm×2000 mm, 水素焰

イオン化検出または熱電導度セル。He 232~245°C この条件における保持時間：Table 2.

Table 2. Retention times.

	min.	Temp. at °C
guaiacol	2	245
pyrogallol-1, 3-dimethyl ether	4	245
<i>p</i> -methoxybenzaldehyde	4	232
<i>p</i> -hydroxybenzaldehyde	4.5	245
vanillin	5	245
syringaldehyde	12.5	245
vanillin methyl ether	8.5	232
vanillic acid methyl ester	10	232
veratric acid methyl ester	11.5	232
syringaldehyde methyl ether	13	232
syringic acid methyl ester	18	232
pyrogallol trimethyl ether	4	235
acetovanillone	9	235

Résumé

Wood meal of 20 hardwoods of Japan and 2 hard woods of Philippines were subjected to alkaline nitrobenzene oxidation in analytical scale. The reaction products were analyzed by gas liquid chromatograph for syringaldehyde, vanillin and *p*-hydroxybenzaldehyde. It was found that the relative yield of syringaldehyde to vanillin (S : V) seems to be generally low among woods with high Klason-lignin. It was also found that the yield of *p*-hydroxybenzaldehyde is not uniform even among closely related spp.

文 献

- 1) CREIGHTON, R. H. J., R. D. GIBBS, and H. HIBBERT, J. Am. Chem. Soc., **66**, 32 (1944).
- 2) PEPPER, J. M., M. MANOLOPOULO, and R. BURTON, Can. J. Chem., **40**, 1976 (1962).