

広葉樹パルプの髓線ならびに柔細胞に関する研究

第9報 シラカバクラフトパルプ工場の濃縮黒液面に 分離する物質の成分

木材化学第1研究室 北 尾 弘 一 郎

(昭和35年5月31日受理)

Kōichirō KITAO : Studies on the Ray and Parenchyma Cells in the Hard-wood Pulps. IX. Substances in the Black Liquor Skimmings in the Birch Kraft Pulp Mill.

針葉樹特にマツを原木とするクラフトパルプ工場より得られるトール油の研究は非常に多いがパルプ用広葉樹は一般に樹脂が少ないのは周知の通りであり従つて広葉樹クラフトパルプ工場よりトール油類似物が得られるか否かあるいはその成分に関する研究は見当らない。然るにシラカバ (*Betula Tauschii* Koidz.) は広葉樹パルプ原木として樹脂の多い方に属することは既報¹⁾ の通りであり他の研究者²⁾ も又認めているところである。国策パルプ勇払工場は研究開始の当時わが国唯一のシラカバを原木とするクラフト工場であつた。本工場の濃縮黒液貯槽の液表には常温に冷却後硬脂状の黒色の分離物 (black liquor skimmings) が認められその量は当時パルプ 1 ton に対し約 0.5~1.0 kg と推定された。(本物質を酸性とすればいわゆるトール油が得らるべきものである)。シラカバ材の髓線細胞含有物質中の脂肪酸および不ケン化物などは蒸解中に一部が細胞外に脱出して上記の分離物中に集積するものである。

前記の工場より寄贈された試料についてまず結晶性の中性物質を研究した。最多量に存在する結晶性物質は β -sitosterol であつた。これは多くの木材の抽出物に普遍的であつて針葉樹トール油中にも多量に存在することが知られているが、カバ属の抽出物における存在は Kahila, Rinne がカバ材およびカバ材パルプ中の不ケン化物中にその存在を報告し、 β -sitosterol $C_{29}H_{48}O$ と赤外吸収比較の結果 ほぼ一致したが完全に同一であることに多少疑を持つといっている³⁾。上記試料 9 kg より約 180 g の β -sitosterol 結晶をえたが、これについて methyl betulinate $C_{31}H_{50}O_3$ が著しく存在することを認めた。本物質はシラカバ材の特性的成分であると考えられる。本物質はシラカバ材よりのベンゼン抽出物及びシラカバパルプより篩分した髓線細胞よりの抽出物中より既に著者が入手していたが少量のため詳細に検討できなかったものである。betulinic acid は種々の樹皮より、又材では Pacheco, Mentzer⁴⁾ が *Platanus vulgaris* の材のエーテル抽出物から遊離の酸を得ているが、methyl ester の木材特にシラカバ材に於ける存在は未だ報告がないと思われる。methyl betulinate は試料 9 kg より約 15 g 入手できた。betulin はシラカバ樹皮に多量に含まれることが知られているが本試料 9 kg よりわずかに約 0.8 g を入手したに過ぎなかつた。

実 験 の 部

試料は国策パルプ工業株式会社勇払工場の厚意により1958年1月寄贈されたもので、同工場

の温度 98°C, 全固形物 48% の濃縮黒液表面に浅い層となつて分離していたものである。常温に冷却し長く放置しておけば微結晶を混じた不均質の黒色硬脂状, 水分約 25 %, 灰分 (微赤熱) 約 18 %, 水には殆んど溶解するが少量の不溶物のろ過は困難である。

このものより主として中性物質を分離するために試料 9 kg をエチレンクロリド 25 kg と室温 (12°~15°) で混和し大形ろ紙と漏斗によりろ過し抽出液を減圧濃縮した。残渣は繰返し 12 回抽出した。この溶媒を用いた理由は火災予防と残渣の膨潤を起さずろ過が極めて容易であつたためである。抽出物は溶媒留去後赤褐色油状物と結晶との混合物約 800 g であつた。これを多量のベンゼンに溶解し不溶物 (乾燥後赤褐色のもろい樹脂状) 約 30 g を除き, 再び溶剤留去後多量のエーテルに溶し 1 % NaOH 水溶液で洗つた。水層は塩酸酸性とすれば赤褐色もろい樹脂状物 (乾燥後) 約 20 g を沈殿した。エーテル溶液は留去後多量の n-ヘキサンに溶解し数日放置後約 3 g の粗晶を析出したのでこれをろ過した。本物質については後に述べる。n-ヘキサン留去後約 1000 cc のアセトンに溶解し 4°~10° に数日放置し多量に析出した小鱗片状結晶約 180 g をろ過し冷アセトンで洗いメタノールより再結を繰返した。m.p. 137~9° (未補正以下同様), $[\alpha]_D^{20} = -36^\circ$ (CHCl₃ 中以下同様), Liebermann-Burchard 反応紫青色, digitonide を生成し, 無水酢酸ピリジンでアセタートとしエタノールより再結して m.p. 122~4°, $[\alpha]_D^{20} = -40^\circ$, C 81.40%, H 11.48% (C₃₁H₅₂O₂ として計算値 C 81.52%, H 11.47%)。以上の結果より本物質は針葉樹トール油など類似の物質に広く認められている β -sitosterol C₂₉H₅₀O と考えられる。

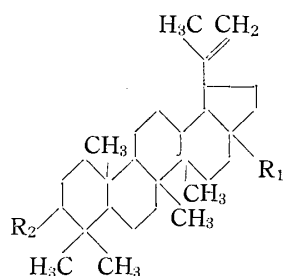
上記の大部分の β -sitosterol をろ過したアセトン溶液よりアセトンを留去し約 500cc の n-ヘキサンに溶解し 4° に放置すれば徐々に針状結晶を析出する。数日後ろ温し附着する黄色油状物をヘキサンで洗い約 15 g の無色針状結晶を得た。冷 n-ヘキサンに難溶, 熱 n-ヘキサン, メタノール, エタノールに溶解し, クロロフォルム, ベンゼン, エーテルに易溶。n-ヘキサン, メタノールなどより再結晶すれば m.p. 214~222°, $[\alpha]_D$ 殆ど 0, Liebermann-Burchard 反応緑螢光を伴う赤色, トリテルペノイドの混合物と考えられるが分別結晶を繰返しても分離できなかつたのでアセタートとして Al₂O₃ を用いクロマトグラフィー分離を行つた。本混合物 8.5 g を 13cc ピリジンと 10cc 無水酢酸, 65°, 3hrs. 処理しアセタート m.p. 200~14°, 8.5 g を得た。Al₂O₃ は前回使用品をメタノール及び水で洗つた後 200~250° に乾燥し, 10% 酢酸水溶液を Al₂O₃ 100 g に対し 4 cc を混合して活性を弱めたもの 400 g を径 3.5 cm, 高さ 45 cm に詰めた。混合アセタート 8.5 g をベンゼン 160 cc に溶かして加えベンゼンで溶出した。始めに m.p. 200~1°, $[\alpha]_D^{20} = +17^\circ$ (エタノールより再結, 針状) 6.4 g を得た。殆ど純粋と考えられた。つぎに m.p. >245° のアセタート 1.1 g を得た。なお后者は他の実験より得たものも合せ 4.6 g を Al₂O₃ 230 g に通して m.p. 251~7° のアセタート 3.3 g を得た。このものについては現在研究中である。m.p. 200~1° のアセタート 0.5 g を 5% KOH-メタノール 50 cc と還流 5 hrs. ケン化一夜放置後針状結晶をろ過, m.p. 219°, 0.4 g, エタノールより再結後 m.p. 220~1°, $[\alpha]_D^{20} = +4^\circ$, 殆ど純粋と考えられた。Liebermann-Burchard 反応緑螢光を伴う赤色, tetranitromethane で微黄色か呈する。この二重結合は容易に水素化される。本物質 (m.p. 220~1°) は 5% KOH-メタノールと数時間煮沸しても未変化で回収されるが, Djerassi らの方法⁹⁾ に従い, その 0.3 g を 0.1g KOH と 24 cc diethylene glycol と 2.5 hrs. 還流したる後水を加えエーテルで抽出すれば原物質は回収されずに完全に

ケン化されている。ついで塩酸酸性として抽出して得た淡黄色粗晶はメタノールより再結して針状結晶 $m.p. > 289^\circ$ 。このものをそのままエーテルに溶かし、これに 5 g の N-nitroso- β -methylaminoisobutyl methyl ketone と 15 cc エーテルを 50% NaOH 14 g に 50° で滴下し留出する diazomethane を -10° で加えその後一夜室温に放置後留去しメタノールに溶解すれば直ちに原物質 ($m.p. 220-1^\circ$) の稍不純なものと思われる $m.p. 217^\circ$ の針状晶 0.17 g を得た。このものを無水酢酸—ピクジン, 60° , 2 hrs. アセチル化しエタノールより再結すれば針状結晶 $m.p. 200-1^\circ$, 原物質のアセタート ($m.p. 200-1^\circ$) と混融して同一と認めた。よつて原物質はメチルエステルである。加水分解困難なトリテルペン酸メチルエステル⁷⁾ で容易に水素化される二重結合を有し近似の定数を有するものに methyl betulinate がある。Djerassi⁶⁾ : $m.p. 221-3^\circ$, $[\alpha]_D +5$, acetate $m.p. 201-4^\circ$, $[\alpha]_D +19$; Ruzicka⁷⁾ : acetate $m.p. 200-2^\circ$, $[\alpha]_D +17.1^\circ$ 。

分析 : $m.p. 220-1^\circ$, C 78.80%, H 10.79%, CH_3O 6.85%, ($C_{31}H_{50}O_3$ methyl betulinate として計算値 C 79.15%, H 10.71%, CH_3O 6.59%), 物質 30.4 mg は酢酸中 32° で酸化白金 5.4 mg を触媒として H_2 1.40 cc を吸収 (計算値 1.45cc) ; $m.p. 200-1^\circ$, C 77.26%, H 10.34%, CH_3CO 8.40% ($C_{33}H_{52}O_4$ methyl betulinate acetate として計算値 C 77.29%, H 10.22%, CH_3CO 8.39%)。

Fig. 1.

Betulin $R_1 -CH_2OH$, $R_2 -OH$
Methyl betulinate $R_1 -COOCH_3$, $R_2 -OH$
Methyl betulonate $R_1 -COOCH_3$, $R_2 =O$



つぎに原物質 ($m.p. 220-1^\circ$) の CrO_3 酸化を行つた。Djerassi⁸⁾ の方法に従い, 0.245 g を 4 cc ピリジンに溶かし, 0.3 g CrO_3 を 8 cc ピリジンに溶解した液を加え, 0° に 30 min. 保ちその後室温に 14 hrs. 放置し水を加え減圧留出し, エーテルに溶かし, 2% NaOH で洗い, ついで常法で処理して得た針状結晶 50 mg をメタノールより 3 回再結して $m.p. 165-6^\circ$, $[\alpha]_D^{20} +31.8^\circ$, このものをメタノールに溶かし, ヒドロキシルアミン塩酸塩溶液及び

Na_2CO_3 僅少を加え加温すれば直ちに針状晶析出する。本オキシムはメタノールより 2 回再結して $m.p. 238^\circ$ 。これらの定数は Ruzicka⁹⁾ らの betulonic acid methyl ester および oxime に一致する。

分析 : $m.p. 165-6^\circ$, C 79.34%, H 10.34% ($C_{31}H_{48}O_3$ methyl betulonate として計算値 C 79.43%, H 10.32%)。

つぎに $LiAlH_4$ 還元により betulin に導いた。原物質のアセタート ($m.p. 200-1^\circ$) 0.3 g を tetrahydrofuran 30 cc に溶かし, $LiAlH_4$ 3 g を加えて室温で 5 hrs. 振盪後酢酸エチルで過剰の $LiAlH_4$ を分解し水を加えて放置後エーテルで抽出し常法で処理して得た結晶をメタノールより再結して針状結晶 $m.p. 247^\circ$ を 0.21 g 得た。このものは減圧昇華後 $m.p. 252^\circ$, $[\alpha]_D^{20} +17^\circ$, 分析 : C 81.27%, H 11.65%, ($C_{30}H_{50}O_2$ betulin として計算値 C 81.38%, H 11.38%)。又このもの 0.15 g を無水酢酸—ピリジンでアセチル化しエタノールより 2 回再結して diacetate $m.p. 218-9^\circ$, $[\alpha]_D^{20} +21^\circ$, 針状結晶 80 mg を得た。分析 : C 77.45%, H

10.57%, ($C_{34}H_{54}O_4$ betulin diacetate として計算値 C 77.52%, H 10.57%)。このものは別に Ruzicka¹⁰⁾ の方法によりシラカバ外皮から製した betulin より diacetate m.p. 218—9°, $[\alpha]_D^{20} + 21$, C 77.66%, H 10.47% と混融して同一物と見なされた。以上の結果より試料中に存在する主要な結晶性トリテルペノイドは methyl betulinate と考えられる。

最初 n-ヘキサン溶液より析出した m.p. 190~208° の粗晶 3 g は 11cc の無水酢酸と 15cc のピリジンとで室温に一夜処理しアセタート m.p. 160~180° 2.8 g を得た。これをエタノールより分別結晶を行い、エタノールに比較的易溶の m.p. 110~120° のアセタート 0.36 g を分離した。このものは粗 sitosterol acetate に考えられる。次に m.p. 212~7° のアセタート 0.81 g を得た。後者はクロロフォルム—メタノールより再結晶して m.p. 219°, $[\alpha]_D^{20} + 23$ の長針晶を得られる。このものは前記の betulin diacetate と混融の結果同一物である。更にこれを 5% KOH—メタノール—ベンゼンと 1 hr 還流して得る針状晶を 6mmHg で昇華すれば m.p. 252°, $[\alpha]_D^{20} + 20$ °, 前記の betulin と混融して同一物と考えられた。よつて試料中に僅少の betulin が存在すると考えられる。(1959年10月第8回木材学会大会発表)

要 旨

シラカバ *Betula Tauschii* koidz. を主原木とするクラフトパルプ工場の濃縮黒液面に分離する物質についてその中性物質について調べた。結晶性物質では β -sitosterol が最多量に存在し、試料 9 kg より約 180 g の結晶が入手された。ついで著しく存在するものは methyl betulinate $C_{31}H_{50}O_3$ で約 15 g の結晶が入手された。本物質はシラカバ材の特性的成分の一つであると考えられた。シラカバ外皮に多量に存在する betulin はここには極めて少くわずかに約 0.8 g の結晶が入手された。

本研究のために文部省科学研究費を与えられたことを明記し深く謝意を表する次第である。

Résumé

Studies were made on the black liquor skimmings obtained in a Japanese kraft pulp mill in which birch (*Betula Tauschii* Koidz.) was the main pulp wood. The yield of the skimmings appeared to be 0.5-1.0 kg per ton of pulp produced. 9 kg of the skimmings on treatment with 25 kg of ethylene chloride gave 300 g of extract. The extract after removal of benzene-insoluble substance and acidic substance was dissolved in a large quantity of n-hexane and placed for several days. From the solution about 3 g of crude crystal was separated which after purification gave 0.8 g of betulin. The hexane solution was concentrated and the residue was dissolved in 1000 cc of acetone and placed at low temperature. 180 g of crude crystal was separated from the acetone solution after several days. This was identified as beta-sitosterol after purification. After separation of the beta-sitosterol, acetone was distilled off; the residue was again dissolved in 500 cc of n-hexane. The hexane solution yielded 15 g of crude crystal which

was found to be a mixture of triterpenes. 8.5 g of the acetate prepared from 8.5 g of the mixed triterpene was dissolved in 160 cc of benzene and chromatographed on 400 g of deactivated alumina. Earlier elute yielded 6.5 g of needle crystal m.p. 200-1°, $[\alpha]_D^{20} + 17^\circ$ (CHCl_3) after repeated recrystallization from ethanol. The later elute yielded 1.1 g of substance which melted at 251-7° after purification through alumina. But further studies were not made. Saponification of the former acetate yielded substance m.p. 220-1°, $[\alpha]_D^{20} + 4^\circ$, which was shown to be methyl betulinate $\text{C}_{31}\text{H}_{50}\text{O}_3$ by methods among others as follows. Oxidation with CrO_3 yielded methyl betulonate. Reduction with LiAlH_4 yielded betulin. From the above results methyl betulinate appears to be one of the characteristic components of the birch wood, while the amount of betulin found in the wood appears quite small.

文 献

- 1) Koichiro Kitao : Wood Research (Mokuzai Kenkyu) 17, 31-42 (1956).
- 2) D. B. Mutton : Tappi 41, 632-643 (1958).
- 3) S. K. Kahila, A. Yrjo, E. Rinne : Paperi ja Puu 39, 526 (1957), C. A. 7694 (1958), Referat, Holz als Roh-u. Werkstoff 16, 242 (1958).
- 4) 著者未発表
- 5) H. Pacheco, C. Mentzer : C. r. Acad. Sci. (Paris) 238, 1160 (1954).
- 6) C. Djerassi, L. H. Liu, E. Farkas, A. E. Lippman, A. J. Lemin, L. E. Geller, R. N. McDonald, B. J. Taylor : J. am. chem. soc. 77, 1203 (1955).
- 7) L. Ruzicka, A. H. Lamberton, E. W. Christie : Helv. 21, 1706-1717 (1938).
- 8) C. Djerassi, E. Farkas, L. H. Liu, G. H. Thomas : J. am. chem. soc. 77, 5334 (1955).
- 9) L. Ruzicka, Ed. Rey : Helv. 24, 529 (1941).
- 10) L. Ruzicka, O. Isler : Helv. 19, 506 (1936).