

樹脂障害の主因物質であるピッチアビエチン酸の化学的研究

黒木, 薫

<https://doi.org/10.15017/14980>

出版情報：九州大学農学部演習林報告. 30, pp.1-102, 1958-03-31. 九州大学農学部附属演習林
バージョン：
権利関係：

緒 論

樹脂材であるアカマツをパルプ原木とする本邦の亜硫酸パルプ製造工程の最も有害とされている“樹脂障害”について、その真相と対策に関する系統的な研究を著者等¹⁾は行い逐次報告して来たのである。この研究中にパルプ製造工程の随所に附着する黒褐色の極めて粘稠なピッチを分析した結果、抄紙工程のストンロールのピッチの如く繊維を多量に含んでいるものを除いた他の全工程のピッチは、悉く類似し、その分析値は次の如くである。

ピッチ	— エーテル可溶物 — 80 ~ 90 %	— 結晶性成分 — 60 ~ 70 %
		— 脂 肪 酸 — 10 ~ 20 %
		— 中 性 物 質 — 10 ~ 20 %
		— 強酸性物質 — 1 %
	— エーテル不溶物 — 10 ~ 20 %	— 有 機 物 — 75 ~ 85 %
		— 無 機 物 — 25 % 以下

エーテル不溶物は直接樹脂障害には関係せず、障害の対象はエーテル可溶の樹脂である。この樹脂の 10~20% 脂肪酸はオレイン酸、及びリノール酸の不飽和脂肪酸を主成分とし、僅かのパルミチン酸、及びステアリン酸の如き飽和脂肪酸からなっていることを確認した。

10~20% の中性物質は主として $H_{18}C_{18}$ の組成を示す非結晶性樹脂、即ちレゼンからなり、その他の少量の精油及びフィトステロールも含まれていることを認めた。

これ等の脂肪酸及び中性物質は、障害を惹起する程度に、種々の割合で配合して人工ピッチを作り、著者等の考案した、ピッチ測定器で樹脂障害を演ずる程度を検討したが、或る限界点以上は、障害を起し得なく、これにピッチの結晶性成分が配合されてはじめて完全に障害を惹起する結果を得た。

これ故に、ピッチの主成分は 60~70% の含有率を示す結晶性成分でこれが障害の主因物質となり得ることを認めたのである。

これまでこの結晶性成分の究明にまでは未だ達し得なかつたので著者はこの結晶性成分²⁾の理化学的性状、分子量及び元素分析値等の結果から分子式 $C_{20}H_{30}O_2$ を満足する樹脂酸であることを確認した。

この結晶性樹脂酸を完全な脱水素反応を行うと、50~70% の好収量でレテン (7-iso-propyl-I-methyl phenanthrene) を得たので該酸はアビエチン酸型の樹脂酸に属するものとみなされた。個々の樹脂酸の特性を示唆する光学的性状である比旋光度、及び紫外線吸収スペクトルの測定によつて、特有な値を吸収曲線に示し、融点等の総ての観点から既往の文献に表われている樹脂酸と比較して安定した特有の光学的性状をもつ化合物であり、ピッチから分離したアビエチン酸型の樹脂酸である事実から、ピッチアビエチン酸³⁾と仮称を与えた。

しかしてピッチアビエチン酸の究明に当り樹脂酸に関する既往の研究を文献に徴するに分子式 $C_{20}H_{30}O_2$ 及びこれを基本型とした同属の樹脂酸は植物成分としては、多量に松柏科植物から得られる Alkylated hydrophenanthrene nuclear monocarboxylic acid である。

これ等の酸の研究は極めて古く一世紀以前から多岐に亘り行われ、その数も莫大である。1828年から1941年頃まで、これらの樹脂酸として、アビエチン酸⁴⁾ デキストロピマル酸⁵⁾ レボピマル酸⁶⁾ ビン-アビエチン酸⁷⁾ サビン酸⁸⁾ ビネエアビエチン酸⁹⁾ ピロアビエチン酸¹⁰⁾ ピセヤピマル酸¹¹⁾ デンシピマル酸¹²⁾ クリプトピマル酸¹³⁾ デヒドロアビエチン酸¹⁴⁾ デヒドロアビエチン酸¹⁵⁾ テトラヒドロアビエチン酸¹⁶⁾ シルビン酸¹⁷⁾ 等の研究がある。然るに従来、これ等多数の樹脂酸は単に溶解度、造塩性等の諸性質に対し、異つた樹脂酸の試料について個々別々の分離法を用い、ある一定の酸を得てそれ等の酸に種々の名称を附したものが多く、構造上より観たときは盾盾した名称も少くない。亦分離樹脂酸に名称の多いのは、各種の樹脂酸が熱、酸、大気中の酸素及び日光に対して極めて不安定で、自動酸化物や異性化物を生成することと、更に極度に混晶を作り易い特性を有し、単なる再結晶法では純粋な成分の単離が困難である結果に由来する。

分離結晶法以外に利用された唯一の分離操作は不溶性のソーダ塩として分離する Ruzicka¹⁸⁾ 及び Palkin¹⁹⁾ に依る方法である。これによつてレボピマル酸、及びデキストロピマル酸が単離され、更に Quarter sodium salt ($3\text{C}_{19}\text{H}_{29}\text{COOH}\cdot\text{C}_{19}\text{H}_{29}\text{COONa}$) としてアビエチン酸を Palkin, Fieser²⁰⁾ が単離し、これ迄の研究では僅かにこれら3種の樹脂酸が明かにされているにすぎない。

樹脂酸は4個のイソブレン骨格から成立つているゲテルペンに属し、大別して、アビエチン酸、とピマル酸型の2種の酸に分類される。前者はイソプロピル基或は、イソプロピリデン基を7位の炭素に有し、脱水素反応によつてレテン(7-isopropyl-1-methylphenanthrene)を生ずるが、後者は同じ位置の炭素にメチル基とヴィニル基を有し脱水素反応によつてピマンズレン(1-7-dimethyl-phenanthrene)を生ずる。一方緩和な条件の部分的脱水素反応により、アビエチン酸型の酸、はデヒドロアビエチン酸を生じ、ピマル酸型の酸は1-7-dimethyl-7-ethyl-5,6,7,8-tetrahydrophenanthreneを生ずる。2個の二重結合を有する、アビエチン酸型の酸は、その二重結合は共軛されているが、ピマル酸型の酸は、7位の炭素原子の Quaternary nature によつて共軛二重結合は出来ない。更にこれ等の2つの型の酸は熱及び強酸に対する安定度が異つている。即ち前者は熱や酸の作用により異性化され易く又空気中の酸素により酸化されるのに反し、後者はこれ等の条件では安定である。2個の二重結合を有するアビエチン酸型の酸は熱や酸により主として、アビエチン酸からなる平衡混合酸に異性化される。

この様な反応条件が進むと Disproportionation を蒙つて、デヒドロアビエチン酸、ヒドロアビエチン酸、デヒドロアビエチン酸及びテトラヒドロアビエチン酸の混合物を与える。

1942年以降の樹脂酸の文献に関しては1947年に G. C. Harris²¹⁾ によつて *Pinus palustris* から得たガムオレオレジンに各種のアミンを作用させ、その塩を精製して、7個の Primary acids として、レボピマル酸、アビエチン酸、デキストロピマル酸、デヒドロアビエチン酸及びチヒドロアビエチン酸の他に新しいアビエチン酸型の酸としてネオアビエチン酸、とピマル酸型の酸であるデキストロピマル酸の立体異性体と考えられる7-イソデキストロピマル酸を単離し、その構造を決定している。本邦産の松脂については筒井稔氏²²⁾ の研究があり、特にアカマツのオレオレジンに氷酢酸で異性化して得た Steele のアビエチン酸にグルシンを作用せしめて得た塩から Harris²¹⁾ の各樹脂酸に匹敵

するアビエチン酸、レボピマル酸及びネオアビエチン酸の3個の樹脂酸とオレオレジンからデキストロピマル酸及びイソデキストロピマル酸を分離している。浮田忠之進氏²³⁾は、*Juniperus japonica* の Fruit の抽出物からデキストロピマル酸及び7-イソデキストロピマル酸を得ている。最近に至り、V.M. Loeblich²⁴⁾などは珪酸を用いた Partition chromatography により *Pinus palustris*, *Pinus caribara* のガムロジン及びオレオレジンより新しいアビエチン酸型の樹脂酸を分離し光学的特性から、パルストリン酸と命名しているが未だ完全な構造の確定とまでは至っていない。更にピロアビエチン酸及びレボピマル酸の熱、酸処理による不均衡に侵かされた異性化酸についても研究している。

このパルストリン酸は本邦産アカマツオレジンから宮崎信氏等²⁵⁾により認められている。

ここに、現在迄ガムオレオレジン及びウッドロジンの組成として知られている樹脂酸の構造式を示せば次表の如くである。

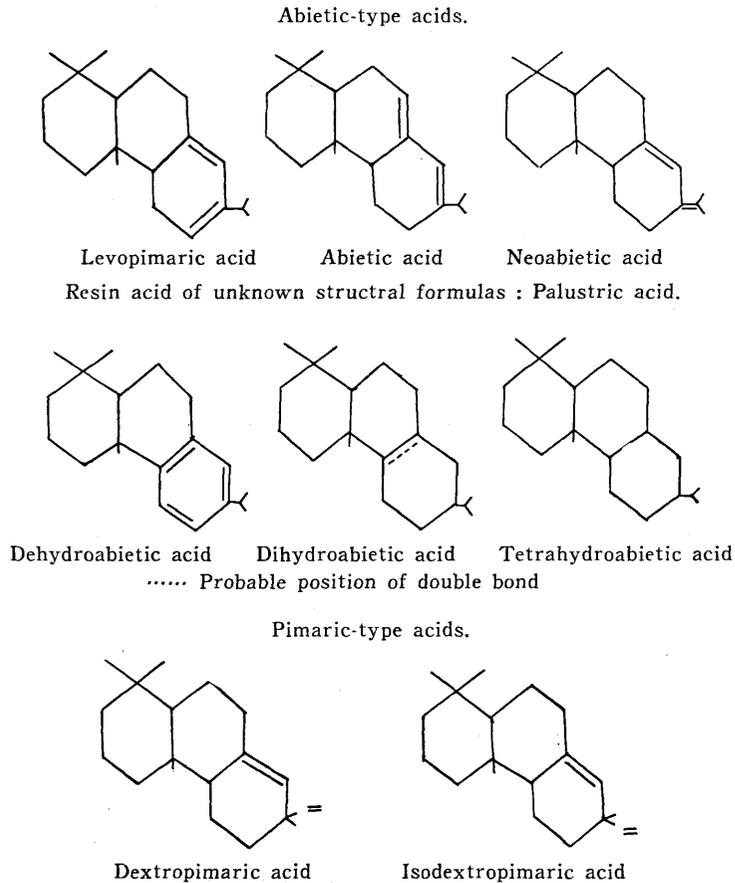


Figure I. Structural formulas of resin acids.

ガムオレオレジンは低温下に窒素ガス中に放置すると、酸性成分は部分的に結晶状体に分離し、Galipot として知られている塊状の結晶性混合酸が得られ、ガムオレオレジンや

ウッドロジンは有機溶剤で再結を行えば Galipot に匹敵する結晶性混合酸が容易に得られる。特に異性化された樹脂酸はウッドロジンと同様に容易に結晶が得られる。

しかし乍らこれ等の結晶塊は Homogenous な数種の樹脂酸の混合物でその Primary resin acid の確認及び組成の究明は不安定な性状、同じ溶解度を持つと共に同型の結晶を生じ易いなどの点から相当困難である。融点や混融試験によつても純度の基準を規定することは出来ず、旋光度の不変も亦純度基準としては信頼し兼ねるのである。なんとなれば樹脂酸の混合物は反覆再結によつてその組成には変化を認め難い。これ故に樹脂酸の研究の初期に発表された数多い酸は、恐らく第1表に示した9種の成分と、これらの誘導物からの混合酸である。ガムオレオレジン及びウッドロジンの酸性成分の確認は、主として各種のアミン塩の溶解度の差より単離し、紫外線吸収スペクトル及び比旋光度より決定するのが当を得た方法と考えられる。

しかし分析法については、ガムロジン及びウッドロジンについて W. P. Campbell²⁶⁾によつてなされた方法は次の如き反応を適用している。先づ始めに総ての酸をアルカリで抽出し、Twodouble-bond abietic-type acids を酸性のもとで無水マレイン酸と Diels-Alder 反応を行い其の附加物を作り分離測定し、次にスルホン化して、デヒドロアビエチン酸を中性のラクトンとして中性物から得、デヒドロアビエチン酸は重曹に可溶な6-スルフォデヒドロアビエチン酸として分離した。この際に重曹可溶の Oxidized acid は熱水に対する溶解度より分離した。テトラヒドロアビエチン酸は不反応物として残留し、稀薄な苛性ソーダ溶液に溶解し分離を行つている。

G. C. Harris²¹⁾は Pinus palustris のオレオレジンの酸性成分の組成についてアミン塩の方法、紫外線吸収スペクトルの操作及び無水マレイン酸との Diels-Alder 反応を適用して既知のレボピマル酸、デキストロピマル酸、及びデヒドロアビエチン酸の外に Primary acid としてネオアビエチン酸、アビエチン酸、イソデキストロピマル酸及び、テトラヒドロアビエチン酸も含まれていることを認めている。更に Kraft のピロアビエチン酸²⁷⁾についてはレボピマル酸、アビエチン酸、ネオアビエチン酸、イソデキストロピマル酸、と紫外部に特性を示す吸収ピークを有しない、アミン法で分離出来ない其他の酸から、成り立っていると報告している。しかし本邦産のアカマツ樹脂酸に関しては、そのオレオレジンについて、2, 3の研究者^{22, 23, 21)}により個々の酸を単離している程度に過ぎず、勿論ピッチアビエチン酸に関しては未だ報告を見ない現状である。

樹脂酸の系統的な分離定量法は未だ完全といえず、不明瞭な点が多く、果して単一化合物であるか疑問をもつたのである。

著者はここに完全な樹脂酸の分離と定量法を確立することが樹脂障害の真相を学術的に闡明する所以であると思考し、先ず本論文の重要目的の一つで、これが系統的定量法を立案したのである。

パルプ原木として現在主として使用されているアカマツ (Pinus densiflora) の同一樹種の材幹についてその破傷部に新生される保護組織から分泌される樹脂、即ち Oleoresin、辺材部の未だ生活機能を有する組織の樹脂溝及び髓線細胞に蓄積されている辺材樹脂、更に細胞の生理作用が殆んど衰微しているか、或は枯死していると考えられる心材部の樹脂溝及び髓線細胞中に充満している心材樹脂の組成について著者等²⁸⁾は報告したが、各樹脂

酸の化学的研究には到達しなかつた。而してこれ等の闡明は樹脂化学の見地から、植物生化学上重要なことであると共に、乾枯による各樹脂酸の変動及び亜硫酸蒸着による挙動を追求し、樹脂、障害の主因物質であるピッチアビエチン酸を攻求することは、樹脂障害の真相を、深く学術的に解明するもので我国パルプ工業界に寄与する処極めて多大であり、著者が本研究を企てた所以である。

第 1 章 ピッチアビエチン酸

アカマツを原料とする全国に亘る 8 つの亜硫酸パルプ工場における各種工程の 24 ケ所より採取したピッチの主成分は 60~70 % のピッチアビエチン酸であることを著者等³⁾は報告した。

著者は本章でこのピッチアビエチン酸が単一の化合物であるか否かを闡明するため、独自の系統的樹脂酸の分離定量法を用いて追求し、ピッチアビエチン酸の本質を究明した。その結果は次のようにアビエチン酸、イソデキストロピマル酸、デキストロピマル酸、デヒドロアビエチン酸、テトラヒドロアビエチン酸及びデヒドロアビエチン酸の 6 種の混合物であることを確認した。

第 1 節 チクロヘキシルアミンによるピッチアビエチン酸の分離

著者等¹⁾は樹脂障害の研究の初期において亜硫酸パルプ製造の各種工程に附着する黒褐色のピッチの分析については、そのエーテル溶液を Tschirch³⁰⁾の方法に準拠した分離を行い、そのアルカリ可溶物から結晶性成分を分離し、アルコールより再結して融点 159~160°C の結晶を約 60~70 % の収量で得た。該結晶は分別結晶法によつても融点の上昇、比旋光度及び紫外部の吸収スペクトルに変化を認めず、単一化合物の性状を呈するので一新結晶性物と推定した。また元素分析、分子量測定、呈色反応及びゼレン乾溜の結果からアビエチン酸型のゲテルペン酸なることを確認し、ピッチアビエチン酸と仮称した。

ピッチアビエチン酸は分子式 $C_{20}H_{30}O_2$ に該当する樹脂酸であるのでこれが分離に當つて加熱、強酸及び空気中の酸素による異性化や自動酸化を蒙るため、従来用いられた Tschirch 法³⁰⁾とか Twichell 法³¹⁾は熱及び強酸、アルカリを使用するので当然異性化や変質は免れ得ない。

よつて著者は低温処理で樹脂酸が殆んど変化することなく分離されるチクロヘキシルアミンによる方法²⁾を適用することとした。即ち窒素気流中でピッチのエーテル可溶物をアセトンで 5 回再結晶を行い黄褐色結晶性の塊を約 70 % の得量で分離し、これにチクロヘキシルアミンを作用させて樹脂酸のアミン塩を非結晶状の沈澱として分離し、硼酸溶液で分解したのち再度エーテルで抽出し、エーテルを除去すると淡黄色の樹脂塊となる。これをアルコールで 2 回再結を行うと無色三角形板状晶を粗結晶に対して 92 % ピッチに対して 55.2 % の得量で分離し得た。

本結晶は融点 159~160°C で元素分析及び分子量の測定の結果は $C_{20}H_{30}O_2$ の値を満足するものである。

実 験 の 部

樹脂中にアビエチン酸の如き樹脂酸と同じ波長の範囲に吸収帯を示す共軛二重結合を有