

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：

前表よりアカマツオレオレジンの樹脂酸は緒論で述べた如く、9種の樹脂酸が含有されている。

また本邦産アカマツのオレオレジンの分析値を米国産 *longleaf pine* のオレオレジンの値と比較すると *Maleic anhydride-reactive* の酸は約5~10%多く、*Maleic anhydride-unreactive* の酸は相対的な価をして5%減少している。個々の酸についてレボピマル酸は本邦産アカマツに約7~10%多い。このことは採取法による差異かとも考えられる。即ち著者はオレオレジンの採取に当り硫酸等の刺戟剤を用いず、かつ短期日に採取し、酸や温度、日光による異性を可及的に抑制したのであるが、*longleaf pine* の場合は此の点不明であり、本邦産アカマツオレオレジンは半固状のものであるが、*longleaf pine* の場合は流動性に富むミルク状であり、樹種にも相違を招き、ひいては、採取法、採取後の処理等により含有量に相違が現われたものと考えられる。

アビエチン酸、ネオアビエチン酸の含有量は同じ値か、又はそれより僅かに多いが、余り大差は認められない。パルストリン酸は著者の独自の分析法によれば5%含まれていることを認めたが、Harris²¹⁾ はこれが分析法を行っていないのでその値を明記することは出来ないが、このパルストリン酸はアビエチン酸が、ネオアビエチン酸の値に、含まれているとも考えられ、著者のアビエチン酸、ネオアビエチン酸の値より約5%含有量が高い。

イソデキストロ及びデキストロピマル酸は、アカマツオレオレジンに対し6.5, 5.5%であるのに、*longleaf pine* のオレオレジンは共に8%で約2%高い値を示す。

Two double-bond を有していないアビエチン酸型の酸としてのデヒドロ、デヒドロ及びテトラヒドロアビエチン酸は、アカマツオレオレジンでは2.0, 2.3, 2.5%に対し *longleaf pine* のオレオレジンは、デヒドロ及びデヒドロアビエチン酸の両者で、4%を示し、約2%高く、テトラヒドロアビエチン酸は含まれない。

かくの如く *Maleic anhydride-unreactive* の酸が全般的に約2%高い含有率を示すことは、樹種の相違と立地状態は勿論、採取法、採取後の処理などによるもので当然でなければならない。

第3章 亜硫酸蒸解によるオレオレジン樹脂酸の変化

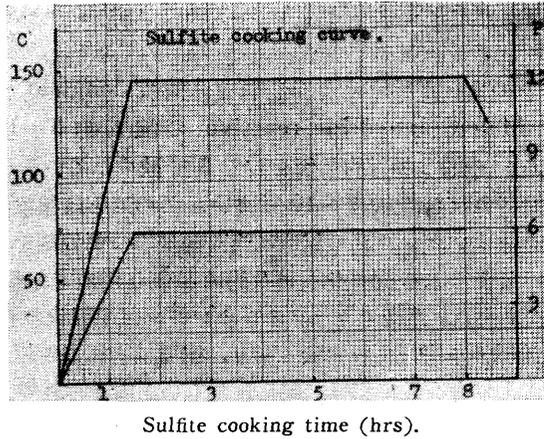
前章で明らかにしたアカマツオレオレジンの樹脂酸は亜硫酸蒸解による加熱及び酸の作用を蒙り、極度にその組成を変化することは、当然考えられるべきである。

樹脂障害の真相を学術的に究明するためには、本問題の解決が、樹脂酸の組成と共に、最重要な問題である。

本章においては亜硫酸蒸解後のオレオレジン樹脂酸の組成について、第1章及び第2章の系統的分離法を応用して、その挙動を究明したのである。

第1節 試料の調製

前章に記述したアカマツオレオレジン 300g を脱脂綿 150g に均等に附着せしめ、オートクレーブを使用して蒸解に附した。蒸解条件を示すと次の如くである。



蒸解液組成		蒸解条件	
全亜硫酸	6.667%	液比	10
結合亜硫酸	1.531%	気圧	6
遊離亜硫酸	5.316%	最高温度	145°C
pH	1.8	蒸解時間	8 hrs

蒸解廃液を濾別しエーテルで完全に抽出し中性となるまで水洗し、乾燥後エーテルを溜去し 185 g の赤褐色樹脂を得た。

第 2 節 蒸解したオレオレジン樹脂酸の得量

第 1 章, 第 1 節に記載した, チクロヘキシルアミン塩法を用いて樹脂酸を分離すれば蒸解オレオレジンに対して 80.3% の得量となつた。

第 3 節 蒸解したオレオレジン樹脂酸の化学的性質

チクロヘキシルアミン塩法を用いて得た結晶を, アルコールで再結すると, 融点 159°C, $[\alpha]_D^{24} -26.1^\circ$ の三角形板状晶が得られ, その化学的性状はことごとく樹脂酸の性状を示し, 分子量, 元素分析値は $C_{20}H_{30}O_2$ を満足するものであつた。

Anal. Calcd. for $C_{20}H_{30}O_2$: C, 79.39; H, 10.00.

Found: C, 79.35; H, 9.6.

M. w.: (Rast method) 301; Calcd., 302.

第 4 節 蒸解オレオレジン樹脂酸の脱水素化

第 1 章, 第 4 節にのべた方法でゼレン乾溜を行つた結果, 98.5°C のレテンを得, 得量 58% で各種の誘導体を作製し混融試験を行い, 乾溜物がレテンであることを確認した。

第 5 節 蒸解オレオレジン樹脂酸の紫外線吸収スペクトル

紫外線吸収スペクトルは次図の如くである。

右図から明らかな如く241m μ の最大吸収の比吸光係数, α 56.2はアビエチン酸の特性を示すピークである. これを蒸解を行わないオレオレジン樹脂酸の吸収スペクトル (Fig 3~1) と比較すると 241, 250, 及び 265 m μ の波長部の吸収ピークが, アビエチン酸, ネオアビエチン酸及びパルストリン酸の存在を示す部分が, 蒸解によつて 250, 265 m μ のピークは消失し, 241 m μ 即ちアビエチン酸の吸収帯に相当する α が, 極度に高くなつている.

このことはネオアビエチン酸及びレボピマル酸の如き Two

double-bond abietic-type の酸が, 亜硫酸蒸解によつて次図の如く異性化されてアビエチン酸となつた結果であり, 分析の結果とも一致する.

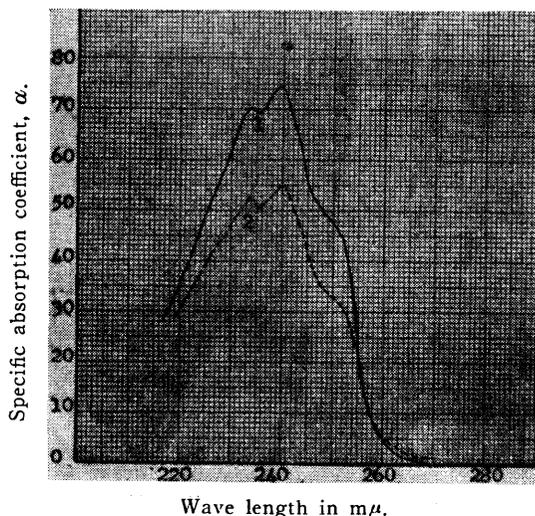
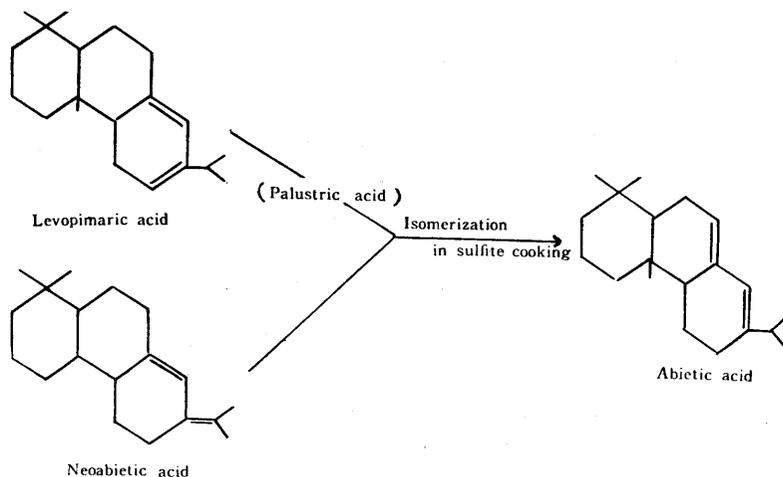


Fig 3-1. Ultraviolet absorption spectra :
1, abietic acid
2, sulfite cooking isomerized oleoresin resin acid.

Scheme 3-1 Isomerization of oleoresin acid in sulfite cooking process.



第 6 節 蒸解して得たオレオレジン樹脂酸の組成

第 1 章, 第 6 節に基いて蒸解されたオレオレジン樹脂酸の組成を分析した. その結果を各樹脂酸ごとにのべることにする.

第 1 項 蒸解オレオレジン樹脂酸の Maleic anhydride-reactive acids 及び Maleic anhydride-unreactive acids の分離と定量

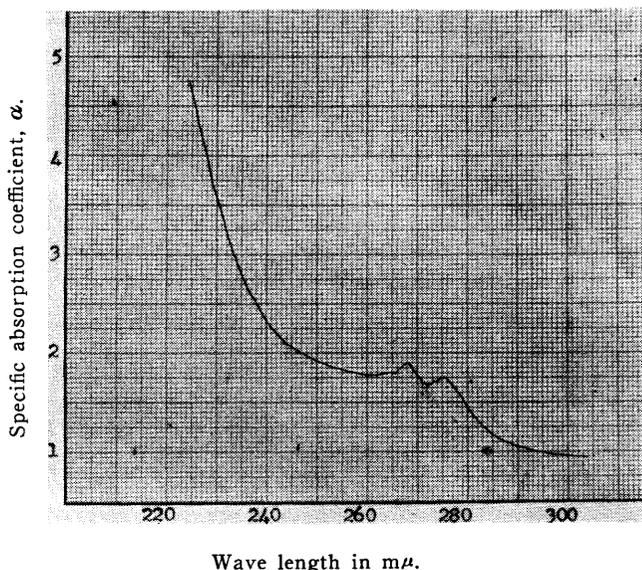


Fig 3-2. Ultraviolet absorption spectra of maleic anhydride-unreactive acids from sulfite-cooking oleoresin-resin acids.

第1章, 第6節, 第3項にのべた方法に準拠して, Maleic anhydride-unreactive acids の量を求めると, 24.3%である. この不反応酸の吸収スペクトルは左図の如くとなり, 267, 275 m μ の吸収ピークはデヒドロアビエチン酸によるもので明らかに Two double-bond abietic-type acids は除かれていることを確認し得る.

これ等の結果から次の値を算出し得た.

Maleic anhydride-unreactive acids = 24.3 %

Maleic anhydride-reactive acids = 75.7 %

第2項 蒸解オレオレジン樹脂酸のレボピマル酸について

第1章, 第6節, 第4項に述べた方法によりレボピマル酸の分離を行つたが, ピッチアビエチン酸の場合と同じく, 該酸を得ることは出来なかつた. このことは本章第5節の紫外線吸収スペクトルの結果に明かな如く, 亜硫酸蒸解されると, 加熱と酸性のメゾウムによつて殆んどアビエチン酸に異性化されたと考えられる点が一致した.

第3項 蒸解オレオレジン樹脂酸のアビエチン酸について

第5節の紫外線吸収スペクトルにおいては, アビエチン酸の特性を示唆する 241 m μ の最大吸収帯が存在しているが, この単離確認には, 第1章, 第6節, 第5項の如くジアミルアミンを作用せしめてアビエチン酸を分離すると, 融点 172~174°C, $[\alpha]_D^{24} - 103^\circ$, 元素分析値 $C_{20}H_{30}O_2$ を満足する酸が得られた.

Anal. Calcd. for $C_{20}H_{30}O_2$: C, 79.39 ; H, 10.00.

Found : C, 79.46 ; H, 9.89.

M. w. : (Rast method) 298 ; Calcd., 302.

この酸の紫外線吸収スペクトルは次図の如く 241 m μ における最大吸収帯の比吸光係数 $\alpha 76.6$ を示し, 純粋なアビエチン酸と一致する.

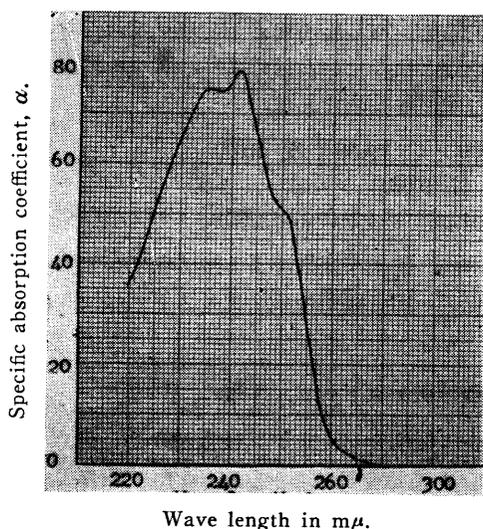


Fig 3-3. Ultraviolet absorption spectra of abietic acid from sulfite cooking oleoresin resin acids.

この純粋なアビエチン酸は蒸解オレオレジンに対して 68% の収率である。

上記のジアミルアミン塩法でアビエチン酸の単離は可能であるが、その定量法として、ピッチアビエチン酸の場合と全く同様に、純粋アビエチン酸の 241 mμ と 248.5 mμ の比吸光係数の差, $\Delta\alpha$ と、本章第 5 節で得た吸収スペクトルの 241 mμ と、248.5 mμ の比吸光係数の差, $\Delta\alpha$ の比より次式の如くして求めた。

$$\begin{aligned} & \text{アビエチン酸 (蒸解オレオレジン中の) \%} \\ &= \frac{\Delta\alpha' (241 \text{ m}\mu\alpha - 248.5 \text{ m}\mu\alpha)}{\Delta\alpha (241 \text{ m}\mu\alpha - 248.5 \text{ m}\mu\alpha)} \frac{\text{蒸解オレオレジン樹脂酸}}{\text{アビエチン酸}} \times 100 \\ &= \frac{56.2 - 34.77}{76.6 - 48.1} \times 100 = 75.2 \end{aligned}$$

即ち蒸解オレオレジン樹脂酸にアビエチン酸が 75.2% 含有されている。

第 4 項 蒸解オレオレジン樹脂酸のネオアビエチン酸について

第 1 章, 第 6 項に記述した方法に基づいて、ネオアビエチン酸を追求した結果、ピッチアビエチン酸中には、ネオアビエチン酸が認められなかつたのと同様に、蒸解オレオレジン樹脂酸中にも含まれていない結果を示した。即ち亜硫酸蒸解による加熱及び酸に対して、不安定なネオアビエチン酸は、アビエチン酸に異性化されたものであると考えるべきである。

第 5 項 蒸解オレオレジン樹脂酸のパルストリン酸について

第 1 章, 第 6 節, 第 4 項にのべた方法でパルストリン酸を分離定量せんと試みたが、ネオアビエチン酸と同じく、亜硫酸蒸解により、アビエチン酸に異性化され、その存在は認められなかつた。

第 6 項 蒸解オレオレジン樹脂酸のイソデキストロピマル酸について

第 1 章, 第 6 節, 第 8 項に記載したと同じ操作で、蒸解オレオレジン樹脂酸中のイソデキストロピマル酸を分離定量するに、融点 163~165°C, $[\alpha]_D^{24} 0^\circ$, 元素分析値 $C_{20}H_{30}O_2$ を

満足する酸を得た。収率は蒸解オレオレジン樹脂酸に対して 6.6% で、オレオレジン樹脂酸におけるイソデキストロピマル酸と大差ない値となつた。これにより、ピマル酸型の酸は、加熱及び酸に対して極めて安定であるのは当然の結果である。

Anal. Calcd. for $C_{20}H_{30}O_2$: C, 79.39 ; H, 10.00.

Found : C, 79.29 ; H, 9.95.

M. w. : (Rast method) 294 ; Calcd., 302.

この酸の紫外線吸収スペクトル、オゾン分解物、脱水素反応による生成物及びこれ等の各種誘導体はピッチアビエチン酸及びオレオレジン樹脂酸中のイソデキストロピマル酸、と全く同一結果であつた。

第 7 項 蒸解オレオレジン樹脂酸のデキストロピマル酸について

第 1 章、第 6 節、第 9 項記載の分離法に基いて蒸解オレオレジン樹脂酸から、融点 216 ~ 218°C, $[\alpha]_D^{24} + 78^\circ$, 元素分析値 $C_{20}H_{30}O_2$ を満足する結晶を収率 55% で分離した。

この含有率はオレオレジン樹脂酸の値と殆んど同じであり、ピマル型の本酸も、加熱及び酸に極めて安定であることが解つた。

Anal. Calcd. for $C_{20}H_{30}O_2$; C, 79.39 ; H, 10.00.

Found ; C, 79.26 ; H, 10.05.

M. w. : (Rast method) 305 ; Calcd., 302.

此の酸の紫外線吸収スペクトル、分解物、及び誘導体はピッチアビエチン酸及びオレオレジン樹脂酸中のデキストロピマル酸の結果と全く同一であつた。

第 8 項 蒸解オレオレジン樹脂酸のデヒドロアビエチン酸について

本章の第 6 節、第 1 項で得た Maleic anhydride-unreactive acids 及びこれよりピ

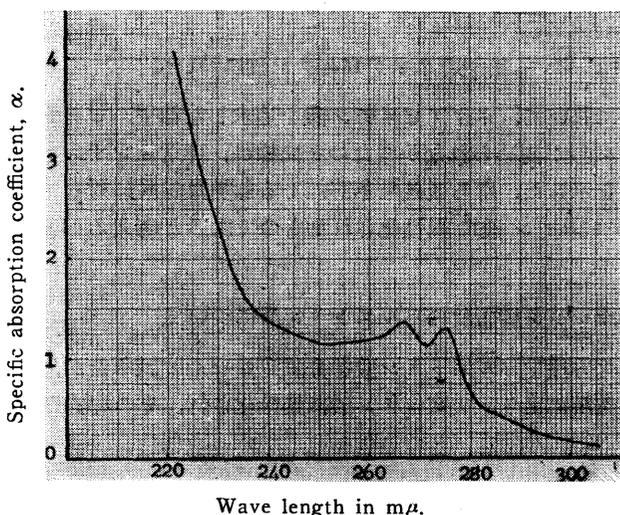


Fig 3-4. Ultraviolet absorption spectra of maleic anhydride-reactive acid free and pimanic-type acids-free sulfite-cooking oleoresin acids.

マル酸型の酸を除いた酸の吸収スペクトルは、267 m μ と 275.7 m μ に吸収ピークを示し、デヒドロアビエチン酸の吸収帯と一致した。

この結果を図示すると左図の如くである。

デヒドロアビエチン酸の単離、及び定量を第 1 章のピッチアビエチン酸の場合と全く同じ方法で行つた結果、分解点 234 ~ 236°C, 分子量及び元素分析値は $C_{20}H_{28}O_5S$ を満足する白色のスルホン化酸の結晶を得た。

Anal. Calcd. for $C_{20}H_{28}O_5$ S : C, 62.13 ; H, 7.41.

Found : C, 63.42 ; H, 7.36.

M. w. : (By titration for a dibasic acid) 377. Calcd., 380.

このスルホン化物をジメチルエステルとし、これをピッチアビエチン酸、ピロアビエチン酸より分離した 6-スルフォデヒドロアビエチン酸及びそのジメチルエステルとの混融試験により同一物であることを認めた。

6-スルフォデヒドロアビエチン酸を、硫酸で脱スルホン化を行い、精製して融点 $174 \sim 175^\circ C$, $[\alpha]_D^{24} + 62^\circ$, 分子量及び元素分析値は, $C_{20}H_{28}O_2$ を満足するデヒドロアビエチン酸の白色三角形板状晶を得た。

Anal. Calcd. for C_{20}

$H_{28}O_2$: C, 79.94 ;

H, 9.40.

Found : C, 79.75 ;

H, 9.49.

M. w. : (Rast

method) 294 ;

Calcd., 300.

紫外線吸収スペクトルは右図の如く、 $267 m\mu$, α 2.24, $275 m\mu$, α 25.2 であり全く純粋なデヒドロアビエチン酸であることを確認した。

これが定量を比吸光係数の差, $\Delta\alpha$ の比より求めると次式の如くである。

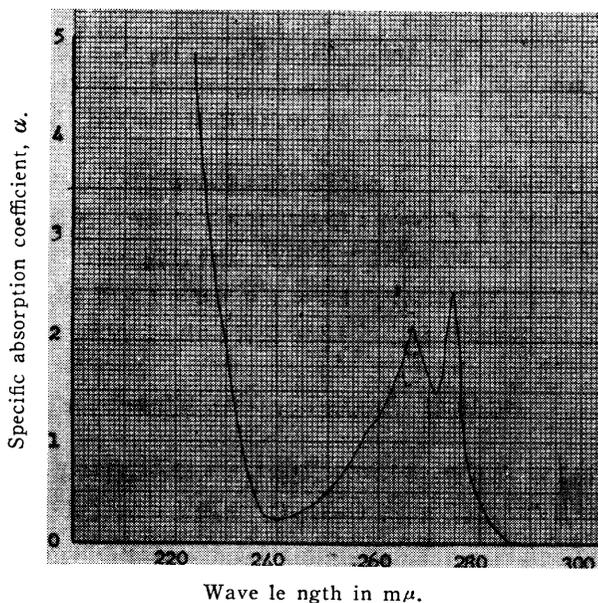


Fig 3-5. Ultraviolet absorption spectra of dehydroabietic acid from sulfite-cooking oleoresin resin acids.

1) Maleic anhydride-unreactive acids と純粋な酸の場合

$$\begin{aligned} \text{デヒドロアビエチン酸 \%} &= \frac{\Delta\alpha(275.7 m\mu - 280 m\mu)}{\Delta\alpha(275.7 m\mu - 280 m\mu) \text{ デヒドロアビエチン酸}} \times 100 \\ &= \frac{1.179 - 0.852}{25.3 - 0.32} \times 100 = 14.79 \end{aligned}$$

2) Two double bond abietic-type acids 及びピマル酸を除いた酸と純粋な酸の場合

$$\begin{aligned} \text{デヒドロアビエチン酸 \%} &= \frac{\Delta\alpha(275.7 m\mu - 280 m\mu)}{\Delta\alpha(275.7 m\mu - 280 m\mu) \text{ デヒドロアビエチン酸}} \times 100 \\ &= \frac{1.315 - 0.652}{25.3 - 0.32} \times 100 = 3.00 \end{aligned}$$

この値から蒸解オレオレジン樹脂酸に対して 3.6% を含有する結果となつた。

オレオレジン樹脂酸は 2.0% の含有率であるが蒸解に附することにより 3.6% に増加する。このことは Two double-bond abietic-type の酸の一部が亜硫酸蒸解で Disproportionation が行われその Dehydrogenation によりデヒドロアビエチン酸が増加したものと解すべきである。

第 9 項 蒸解オレオレジン樹脂酸のテトラヒドロアビエチン酸について

第 1 章, 第 6 節, 第 11 項 にのべた同一操作によつて融点 181~183°C, $[\alpha]_D^{24} + 6'$, 分子量及び元素分析値, $C_{20}H_{34}O_2$ を満足するテトラヒドロアビエチン酸の結晶を得た。

Anal. Calcd. for $C_{20}H_{34}O_2$: C, 78.36 ; H, 11.19.

Found : C, 78.28 ; H, 11.20.

M. w. : (Rast method) 301 ; Calcd., 306.

紫外線吸収スペクトルは波長部に吸収帯は認められない。そのメチルエステルは、融点 46°C でピッチアビエチン酸及びピロアビエチン酸より得たテトラヒドロアビエチン酸のメチルエステルと混融しても融点の降下は認めなかつた。

以上の結果は本酸がテトラヒドロアビエチン酸であることの確認であると共に蒸解オレオレジン樹脂酸に対して 4.2% 含有している結果を得た。

第 10 項 蒸解オレオレジン樹脂酸のデヒドロアビエチン酸について

第 1 章, 第 6 節, 第 12 項 に記述したと同一操作によつて融点 130~131°C, $[\alpha]_D^{24} - 4.2'$, 分子量及び元素分析値 $C_{20}H_{32}O_2$ を満足する白色長方形板状晶を得た。

Anal. Calcd. for $C_{20}H_{32}O_2$: C, 78.88 ; H, 10.60.

Found : C, 78.96 ; H, 10.72.

M. w. : (Rast method) 300 ; Calcd, 304.

この結晶を加水分解すると、融点 165~167°C, $[\alpha]_D^{24} + 26'$, 分子量及び元素分析値 $C_{20}H_{34}O_2$ を満足する針状結晶を得た。このものはピッチアビエチン酸及びオレオレジン樹脂酸と同様の操作で加水分解して得た酸と、混融しても融点の降下は認めなかつた。

これらの結果からデヒドロアビエチン酸のラクトンが存在し、その含有量は蒸解オレオレジンの樹脂酸に 4.0% 含有することを確認した。かくの如く、テトラヒドロアビエチン酸と共にデヒドロアビエチン酸が蒸解によつて、オレオレジンの樹脂酸中に増加することは Disproportionation による Hydrogenation のもたらす結果である。

第 7 節 摘要及び考察

アカマツオレオレジンに亜硫酸蒸解を行い、含有樹脂酸の異性化による組成の変化を追求したが、その結果蒸解前のオレオレジン樹脂酸と比較すると次表の如くである。

Table 3—1. Compositions of sulfite cooking oleoresin resin acids.

Sample	Oleoresin resin acids	
	Sulfite cooking	Noncooking
Maleic anhydride-reactive acids	75.7%	80.9%
Levopimaric acid	Trace	42.6
Abietic acid	75.2	17.0
Neoabietic acid	Trace	15.9
Palustric acid	Trace	5.0
Loss	0.5	0.4
Maleic anhydride-unreactive acids	24.3	19.1
Pimaric-type acids	12.1	12.0
Isodextropimaric acid	6.6	6.5
Dextropimaric acid	5.5	6.5
Abietic-type acids	12.0	7.1
Dehydroabietic acid	3.6	2.0
Dihydroabietic acid	4.0	2.3
Tetrahydroabietic acid	4.2	2.5
Loss	0.4	0.3

前表より明らかな如く、オレオレジン樹脂酸は蒸解により、Two double-bond abietic-type acids は5%減少し、Maleic anhydride-unreactive acids はこれに応じて相対的に5%増加している。

このことは前者に属する4種の樹脂酸が、蒸解によつて、Disproportionation が行われ Dehydrogenation 及び Dihydrogenation product が生成された結果と考えるべきである。

個々の酸については、レボピマル酸、ネオアビエチン酸、パルストリン酸は蒸解により、割合に安定なアビエチン酸に完全に異性化され、そのため Maleic anhydride-reactive acid は殆んどアビエチン酸のみとなつている。

ピマル酸型の酸であるイソデキストロー及びデキストロピマル酸は、熱及び酸に安定なため、蒸解によつても増減は認められなかつた。

共軛二重結合を有しないアビエチン酸型の酸である、デヒドロ、デヒドロ及びテトラヒドロアビエチン酸は、約1.5%増加している。

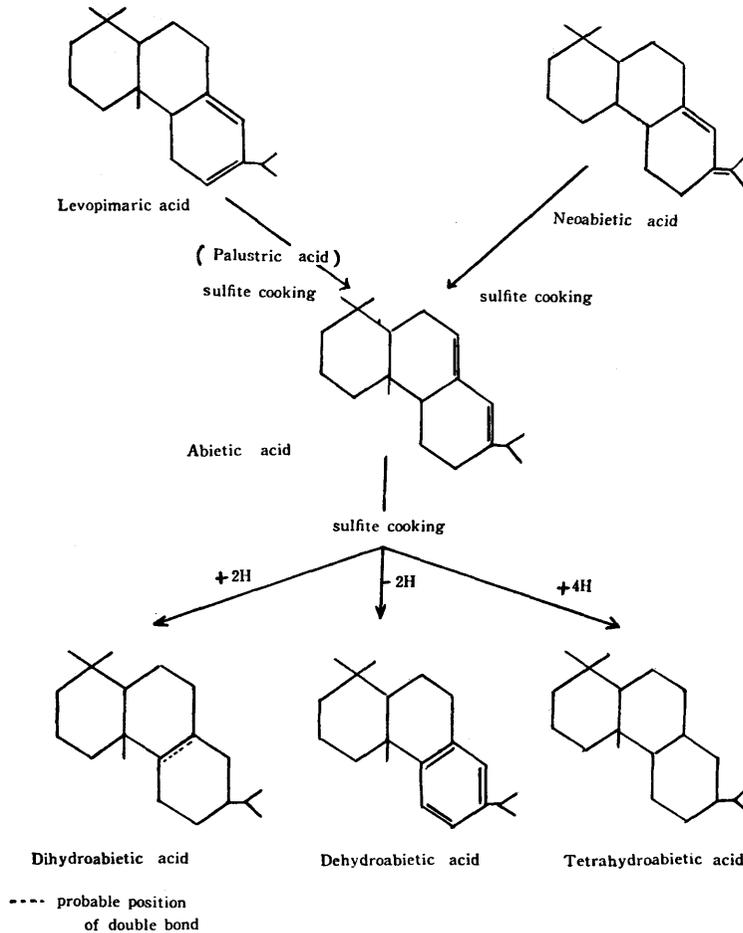
即ち亜硫酸蒸解によりその加熱と、酸のため Maleic anhydride-reactive acids が減少し、Maleic anhydride-unreactive acids が増加することは、これらの3種の酸の含有量が増加するからである。

この増加の理由は、蒸解によつて高温と酸の作用で、レボピマル酸、ネオアビエチン酸、及びパルストリン酸が、先づアビエチン酸に異性化され、このアビエチン酸の二重結合が新たに配列され、その水素2原子が放出せられ、芳香核を有するデヒドロアビエチン酸になるのである。

同時に放出された活性の水素により一部には、Hydrogenation が伴われ、二つのデヒドロ、テトラヒドロアビエチン酸が水素2原子及び4原子を得て増減されるのである。

この反応機構を図示すると次の如くである。

Scheme 3-4 Disproportionation of oleoresin acids in sulfite cooking



第 4 章 辺材樹脂の樹脂酸

著者等¹⁾は樹脂障害と関連してアカマツ辺材樹脂の化学的組成について、乾枯及び樹令による差異を報告した。

オレオレジンの樹脂酸の研究は先に緒論に述べた如く数多いが、材幹に含有する樹脂酸特に同一材での辺材及び、心材を区別して、それに含有する樹脂酸についての研究は現在殆んど見受けられない。

ここにおいて著者は本章で辺材及び心材樹脂中の樹脂酸の亜硫酸蒸解による成分の変化を究明する手初めとして、辺材樹脂酸の組成を前述の方法によつて分離し更に定量を行い、乾枯による動向並びにオレオレジンの樹脂酸と比較した。