

## 第4章 $\beta$ -5型リグニンモデル化合物の $C\alpha$ - $C\beta$ 結合開裂

### 1. 本章の目的

第2章および第3章で亜硝酸塩を添加した硝酸による非フェノール性  $\beta$ -O-4型リグニンモデル化合物および  $\alpha$ -O-アルキル型のリグニン-糖複合体モデル化合物の反応を明らかにした。これらの反応は、酸による  $\alpha$ -O-アルキル結合の加水分解と  $C\alpha$ - $C\beta$  結合の開裂であった。さらに、 $C\alpha$ - $C\beta$  間の二重結合が生成し、その後  $C\alpha$ - $C\beta$  結合の開裂によってベラトルアルデヒドが生成する機構を提案した。しかし亜硝酸塩を添加した硝酸を用いた処理によって、二重結合を有する化合物がベラトルアルデヒドを生成するかどうか明らかにされていない。

一方、クラフトパルプの残留構造の一つとして非フェノール性フェニルクマラン型構造がある<sup>8</sup>。この構造はアシドリシスの条件においてベンジルカチオンを生成し、 $C\alpha$ - $C\beta$  間に二重結合を生じる<sup>9</sup>。さらに、リグニン中のフェニルクマラン構造( $\beta$ -5型構造)から  $\gamma$  位が脱離することによって生成するスチルベン型構造も残留構造の一つとされている<sup>2</sup>。これらの構造の反応は硝酸酸化におけるリグニン分解反応に関する理解をさらに深めるためにも重要である。

本研究では、(*Z/E*)-イソオイゲノールメチルエーテルおよび非フェノール性  $\beta$ -5型モデル化合物の  $C\alpha$ - $C\beta$  結合の開裂機構と分解機構を検討した。

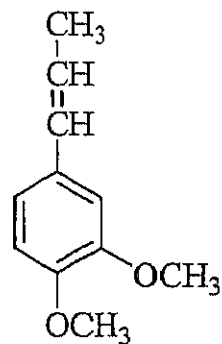
### 2. 実験方法

#### 2.1 デヒドロジイソオイゲノールメチルエーテルの合成

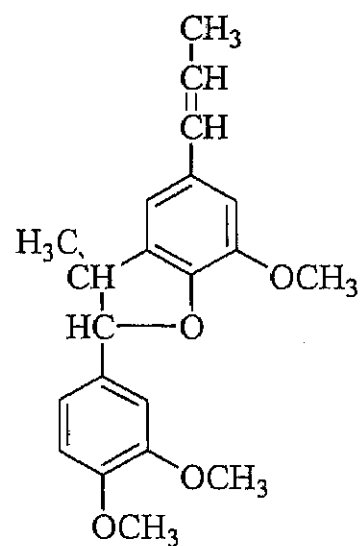
デヒドロジイソオイゲノール(DDI)は Leopord<sup>42</sup> の方法によって合成した。DDI と(*Z/E*)-イソオイゲノールのフェノール性水酸基をメチル化するためにジアゾメタンによるメチル化を行い、それぞれデヒドロジイソオイゲノールメチルエーテル(DIM)と(*Z/E*)-イソオイゲノールメチルエーテル(IME)を得た(Fig. 4-1)。硝酸および亜硝酸ナトリウムは市販の試薬特級品(和光純薬製)を用いた。

#### 2.2 モデル化合物の亜硝酸処理と反応生成物の分析

モデル化合物 0.63mmol を 20mℓ のジオキサンに溶解し、亜硝酸ナトリウム(0.63mmol)を 1mℓ の蒸留水に溶かしこれに混合し、滴下ロートに入れた。硝酸処理の場合には亜硝酸ナ



IME: (*Z/E*)-Isoeugenol  
methyl ether



DIM: Dehydro-  
diisoeugenol  
methyl ether

Fig. 4- 1. Nonphenolic  $\beta$ -5 type lignin models.

トリウムを加えなかった。温度計、環流冷却管、滴下ロート、試料採取口を取り付けた 300mℓ 容四つ口フラスコに 0.071mol/ℓ 硝酸水溶液 89mℓ を入れてフラスコ内に窒素を流した。溶液の温度が所定の温度に達したときに、ロートから試料をフラスコ内に入れて反応を開始した。反応温度は 0 および 90°C とした。試料採取口から所定時間ごとに 2mℓ の反応溶液を取り、直ちに中和して反応を終了させた。中和には 0.071mol/ℓ 炭酸水素ナトリウム (NaHCO<sub>3</sub>) 水溶液/ジオキサン(9/2, v/v) 混合液 2mℓ を用いた。

中和した試料は高速液体クロマトグラフィー(HPLC)によって分析した。分析カラムは Du Pont Zorbax ODS (φ 4.6mm×25cm)を用い、溶出液はメタノール/水 50/50(v/v)で、溶出液流速は 1mℓ /分とした。

さらに、反応生成物をクロロホルムで抽出した。有機層を無水硫酸ナトリウムで脱水後、減圧下にて濃縮し、ガスクロマトグラフィー-マススペクトロメトリー(GC-MS)で分析した。

GC-MS の条件は以下の通りである。機器:島津 GC-14B を接続した QP-1100EX;カラム:J&W Scientific DB-17 (φ 0.25mm×30m, 膜厚 0.25 μm);カラム温度:150°C、1 分保持後、5°C/分で 240°Cまで昇温し 1 分保持、10°C/分で 280°C まで昇温した;キャリアーガス:He(130kPa);インジェクション温度:290°C;イオン化電圧:70eV。

### 2.3 2-(3,4-Dimethoxyphenyl)-7-methoxy-3-methyloxaindane-5-carbaldehyde の同定

反応生成物のクロロホルム抽出液をシリカゲルカラム(φ 3×20cm)で n-ヘキサン/酢酸エチル(4/1)を用いて分画した。分画物を n-ヘキサン/酢酸エチル(1/1)を展開溶媒とする薄層クロマトグラフ(TLC, 5×20cm)によって調べ、TLC の R<sub>f</sub> 値 0.84 の化合物を分取した。この化合物のガスクロマトグラム上の保持時間は 36 分付近であり、MS の親イオン 328 を確認した。分画して得られた化合物を標品として、内部標準物質との間におけるガスクロマトグラム上の面積比によりこの化合物を定量した。

NMR の結果は次の通りである。

<sup>13</sup>C-NMR: δ 17.8(C γ), 44.8 (C β), 55.9(OCH<sub>3</sub>), 56.1(OCH<sub>3</sub>), 56.3(OCH<sub>3</sub>), 94.9(C α), 109.4(Arom.), 110.9(Arom.), 112.6(Arom.), 119.3(Arom.), 120.1(Arom.), 131.4(Arom.), 131.6(Arom.), 133.6(Arom.), 145.0(Arom.), 149.3(Arom.), 149.4(Arom.), 153.2(Arom.), 190.7(CHO)。

<sup>1</sup>H-NMR: δ 1.44, 1.47(3H, H γ); 3.55, 3.58, 3.60(1H, H β); 3.88, 3.89, 3.95(9H, OCH<sub>3</sub>);

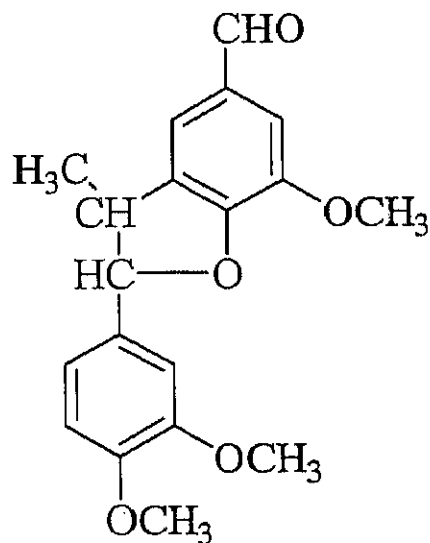


Fig. 4- 2. Structure of 2-(3,4-dimethoxyphenyl)-7-methoxy-3-methyloxaindane-5-carbaldehyde.

5.26, 5.29(1H, H $\alpha$ ); 6.85, 6.86, 6.88, 6.95, 6.96, 6.98, 6.99, 7.35, 7.36, 7.38(5H, Arom.-H); 9.85(1H, CHO)。なお、NMR の測定条件は次の通りである。機器: 日本電子製 EX-270 spectrometer(270MHz); 溶媒: 重水素化クロロホルム。

これらの結果から、Rf 値 0.84 の化合物は 2-(3,4-Dimethoxyphenyl)-7-methoxy-3-methyloxindane-5-carbaldehyde(Fig. 4-2)であると同定した。

### 3. 結果と考察

#### 3.1 イソオイゲノールメチルエーテルの側鎖二重結合の開裂

Table 4-1 に 3 時間の反応における IME からのベラトルアルデヒドの収率を示す。亜硝酸塩を添加しない場合、90°C においてさえも IME は 68mol%の収率で回収された。さらに、0°C においては 98%が回収された。しかし、亜硝酸塩を添加した場合、0°C において IME は 6.5mol%の収率で回収され、ベラトルアルデヒドを 22mol%の収率で与えた。また、90°C ではすべての IME が反応し、ベラトルアルデヒドを 47mol%の収率で与えた。IME の消失とベラトルアルデヒドの生成の関係を Fig. 4-3 に示す。0°C における反応では、1 分後の IME の消失率 40mol%に対しベラトルアルデヒドの生成率は約 1mol%であり、その後 IME の消失とベラトルアルデヒドの生成の関係は直線に近似された。さらに、90°C における反応では、IME が消失後も、ベラトルアルデヒドは次第に増加し、最終的に約 47mol%にまで達したことを示している。これらのことは IME 中の C $\alpha$ -C $\beta$  二重結合の開裂において何らかの中間体を経ることを示唆する。なお、この中間体は本実験で用いた HPLC および GC-MS の条件では同定できなかった。

Betzecki<sup>43</sup> はプロペニルベンゼンへのアセチルナイトレート(CH<sub>3</sub>COONO<sub>2</sub>)および三酸化二窒素の付加に関する研究を行った。彼は、ニトロニウムイオン(NO<sub>2</sub><sup>+</sup>)が C $\alpha$ -C $\beta$  二重結合に付加した後、アセテートイオン(CH<sub>3</sub>COO<sup>-</sup>)または三酸化二窒素(N<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)から発生した NO<sub>2</sub><sup>+</sup>のカウンターパートである NO<sup>-</sup>が C $\alpha$  位を攻撃して付加する反応を報告した。

一方、本実験の系では亜硝酸が硝酸より弱い酸であるため、亜硝酸の加水分解によって NO<sup>+</sup>が発生する。Betzecki<sup>43</sup> の研究をもとに考えると、この NO<sup>+</sup>が C $\alpha$ -C $\beta$  二重結合の C $\beta$  位に付加し、C $\alpha$  位に OH<sup>-</sup>が付加したと思われる。その後 Fig. 4-4 に示される経路を経て、IME がベラトルアルデヒドを与えると推察される。

Table 4- 1. Yields of veratraldehyde from (*Z/E*)-isoeugenol methyl ether (IME) and dehydrodiisoeugenol methyl ether (DIM) after the treatment of 3 hours with nitric acid in the presence and absence of nitrite.

Condition	Starting materials Recovered (mol%)	Veratraldehyde Yield (mol%)
IME, 0°C		
Presence of nitrite	6.5	22
Absence of nitrite	98	0
IME, 90°C		
Presence of nitrite	0	47
Absence of nitrite	68	0
DIM, 90°C		
Presence of nitrite	0	43
Absence of nitrite	98	0

Note: Starting material concentration, 0.007mol/ l water; nitric acid concentration, 0.071mol/ l water; sodium nitrite concentration, 0.007mol/ l water; media, water/dioxane (9/2, v/v); reaction time, 3h.

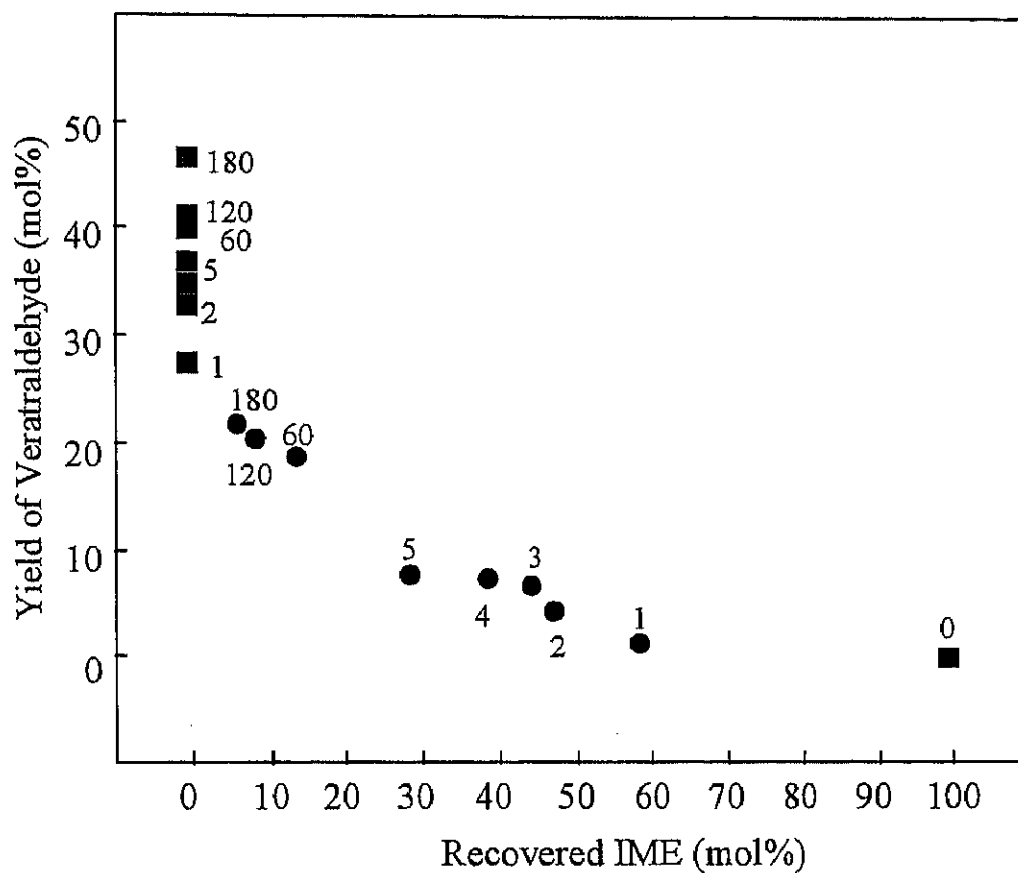


Fig. 4- 3. Relationship between consumed (*Z/E*)-isoeugenol methyl ether and formed veratraldehyde.

Legend: ■, Reaction at 90°C; ●, reaction at 0°C.

Note: Numbers in figure show the reaction time (min).

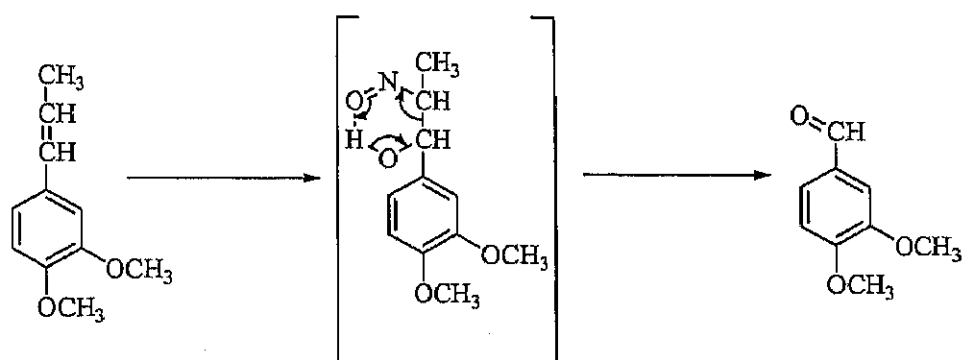


Fig. 4- 4. Proposed mechanism of  $C\alpha-C\beta$  cleavage for (*Z/E*)-isoeugenol methyl ether during nitric acid treatment in the presence of nitrite.



### 3.2 $\beta$ -5 型リグニンモデル化合物の $C\alpha$ - $C\beta$ 結合の開裂

Fig. 4-5 に DIM を  $90^\circ\text{C}$ 、3 時間後の亜硝酸処理したときの生成物のガスクロマトグラムを示す。保持時間 36 分近辺のピークは GC-MS および NMR によって 2-(3,4-dimethoxyphenyl)-7-methoxy-3-methyloxaindane-5-carbaldehyde であると同定された。ベラトルアルデヒドと 2-(3,4-dimethoxyphenyl)-7-methoxy-3-methyl-oxaindane-5-carbaldehyde の収率はそれぞれ 43mol% および 21mol% であった。一方、硝酸処理では DIM が完全に回収された。したがって、亜硝酸処理においてリグニンのフェニルクマランリング中の  $C\alpha$ - $C\beta$  結合が開裂することが示唆される。

Gierer と Nilvebrant<sup>36</sup> は、酸性条件下における酸素によるリグニンモデル化合物の分解の研究において、共役二重結合を持つ非フェノール性  $\beta$ -5 型リグニンモデル化合物(DIM)は共役二重結合を持たないモデル化合物(ジヒドロデヒドロジイソオイゲノールメチルエーテル)と比較して、フェニルクマランリング中の  $C\alpha$ - $C\beta$  結合の開裂が速やかにおこることを報告した。彼ら<sup>36</sup> は芳香族カルボニル化合物のカウンターパートである 5-アセチルバニリンを生成物中に検出した。

一方、ベラトルアルデヒドのカウンターパートは検出していないものの、彼ら<sup>36</sup> が中間体として想定した化合物である 2-(3,4-dimethoxyphenyl)-7-methoxy-3-methyloxaindane-5-carbaldehyde を検出した。IME の経時変化の結果から考えると、DIM の側鎖二重結合は速やかに酸化され、この化合物を生成すると考えられる。

ベラトルアルデヒドを与える DIM の分解機構が以下のように推定される(Fig. 4-6)。すなわち我々の処理条件はリグニンのアシドリシスの条件より弱い条件であってリグニンモデル化合物の  $\beta$ -O-4 結合を開裂しないが、ベンジルカチオンを生成して  $\beta$ -アルキルエーテル結合を開裂する条件である。さらにアシドリシスにおける  $\beta$ -5 型リグニンモデル化合物の挙動<sup>44, 45</sup> から考えると、生成した 2-(3,4-dimethoxyphenyl)-7-methoxy-3-methyloxaindane-5-carbaldehyde は酸性条件においてベンジルカチオンを生じる。 $C\beta$  位の水素が脱離することによって  $C\alpha$ - $C\beta$  二重結合を生じる。この二重結合に対して亜硝酸が付加し、DIM の  $C\alpha$ - $C\beta$  結合が開裂に至ると想定される。

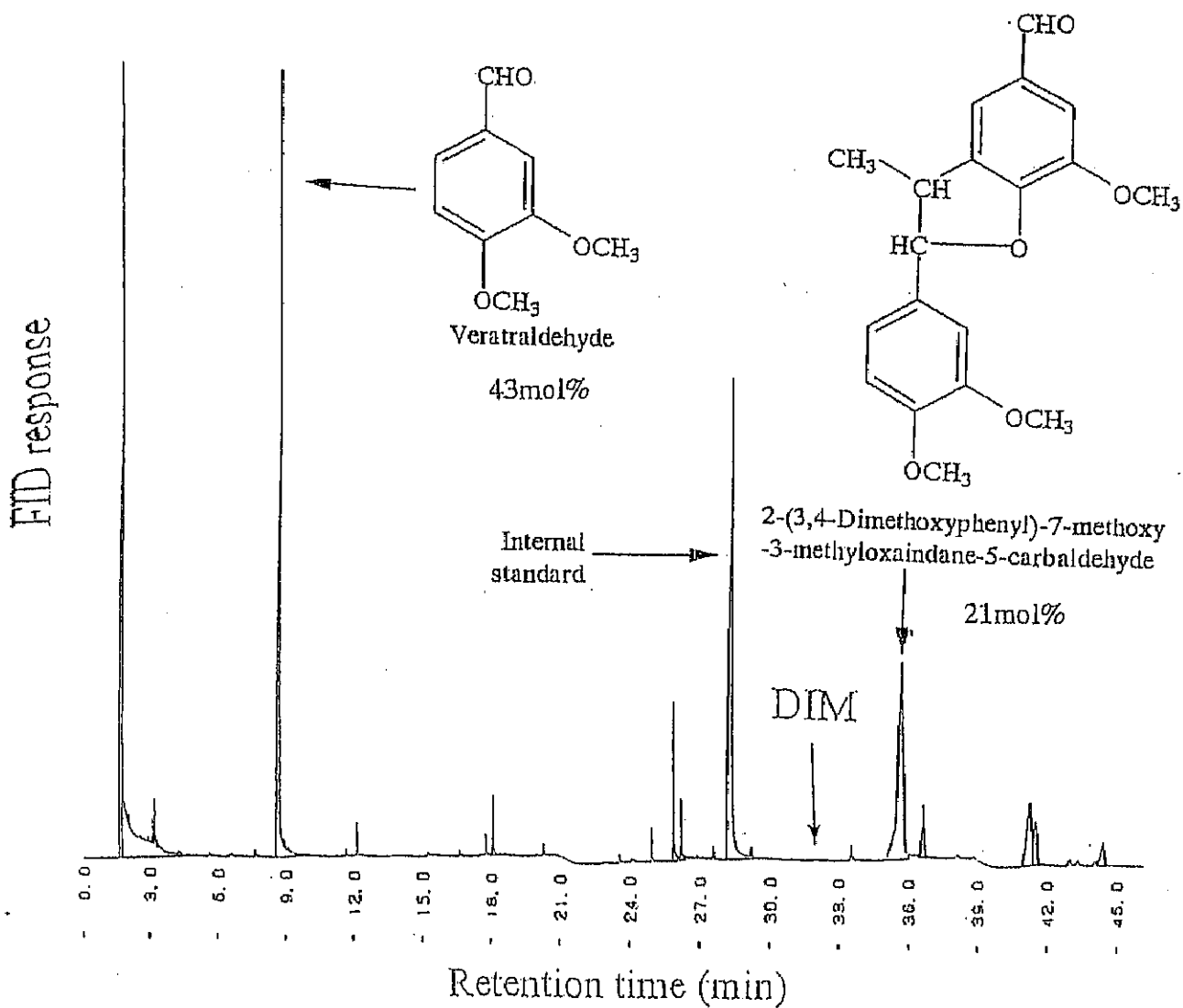


Fig. 4- 5. Gas chromatogram of reaction products from dehydrodiisoeugenol methyl ether with nitric acid in the presence of nitrite at 90°C for 3 hours.

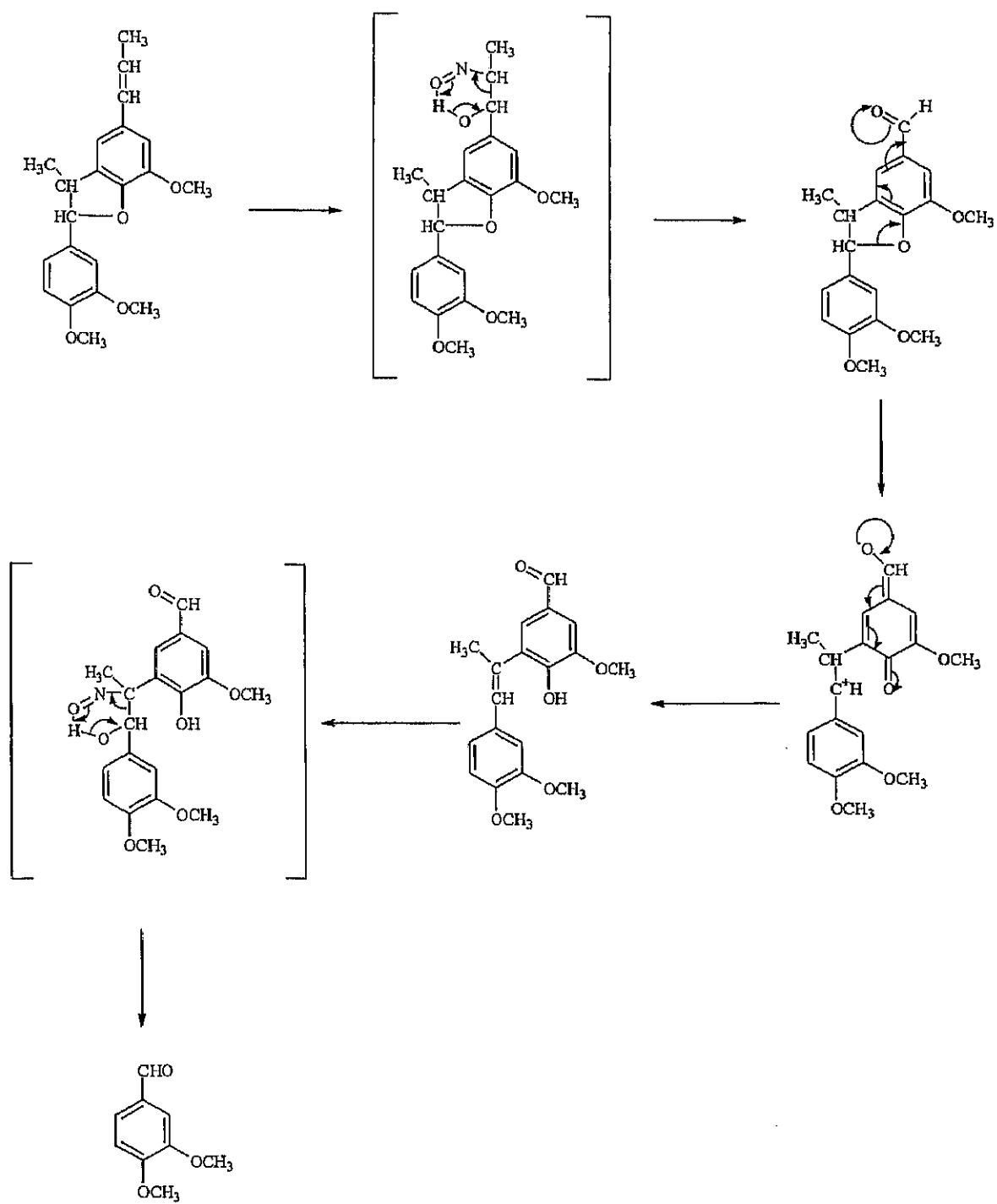


Fig. 4- 6. Hypothetical mechanism of veratraldehyde formation from dehydrodiisoeugenol methyl ether during nitric acid treatment in the presence of nitrite.

#### 4. 本章の結論

亜硝酸を添加しない 90°C、硝酸のみの処理条件において(*Z/E*)-イソオイゲノールメチルエーテル(IME)が約 70mol%回収され、ベラトルアルデヒドを与えなかった。0°C においては完全に回収された。一方、亜硝酸塩の添加によって、IME は速やかに分解され、90°C では 47mol%、また 0°C では 22mol%のベラトルアルデヒドを与えた。このことは、亜硝酸塩の添加によって C $\alpha$ -C $\beta$  二重結合が速やかに開裂することを意味する。ベラトルアルデヒドの生成挙動から何らかの中間体の存在が推定された。

亜硝酸処理において、デヒドロジイソオイゲノールメチルエーテル(DIM)がベラトルアルデヒドと 2-(3,4-dimethoxyphenyl)-7-methoxy-3-methyloxaindane-5-carb-aldehyde をそれぞれ 43mol%および 21mol%の収率で与えた。したがって、亜硝酸処理においてリグニンのフェニルクマランリング中の C $\alpha$ -C $\beta$  結合が開裂することが示唆された。2-(3,4-dimethoxyphenyl)-7-methoxy-3-methyloxaindane-5-carbaldehyde を中間体とするベラトルアルデヒドの生成機構を推定した。