

キシランのアセチル化、メチル化についての一考察

三 松 敬 児

1 緒 言

キシランは、植物の木質化した細胞膜、木材などに広く分布している、セルロースに随伴していることが多い。しかし純粋の形で分離された例は少なく、一般にアラビノースとかグルクロン酸等を伴っているものが多い。

一般にキシランは直鎖状の主鎖をもち、アラビノース基あるいはウロン酸基の側鎖がある事が報告されている重合度は 75~80(粘度法)、113~150(滲透圧法)、100 以上(アセチル価法)、など報告¹⁾されているが、ブナキシランは 64~80 位である。

最近では、キシランを銅錯塩化合物として沈殿させ、これを数回くりかえして精製するとアラビノース、ウロン酸等を含まない純キシランが得られるようになった。

以前アラビノース等が見い出されたのはきょう雜物と混有されていたと言う見解が多い。

純キシランを完全にメチル化して、加水分解し、分離してキラシンの構造研究が容易になった。

2 理 論

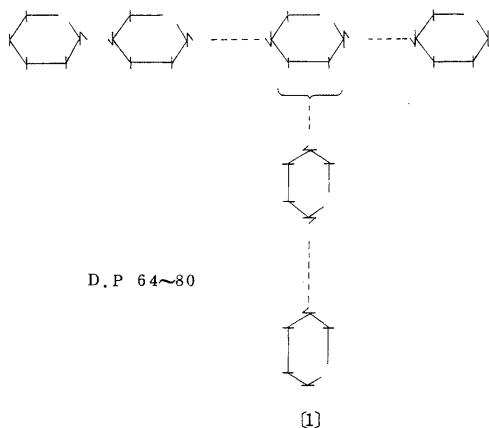
ブナパルプよりアルカリでキシランを抽出し、フェーリング試薬で銅錯塩として精製する。この精製途上にアラビノース基、ウロン酸基などが離脱し、完全なキシランとしてこれを完全にメチル化し、その加水分解生成物を薄層クロマトグラフィーで分析し、2.3.4 - トリメチルキシロース、2.3 - ジメチルキシロース、2 - モノメチルキシロースを確認し〔 〕に示すように 1.4 結合の主鎖から 3.1 結合の側鎖があることが推定される。しかし 3.1 結合か、2.1 結合かは現在確認されていない。

3 実 験

3.1 ブナパルプよりキシランの分離²⁾

パルプ 600g を 4%リン酸を含有する 18%カセイソーダ 31 に室温にて浸す。

Structural formula xylan



不溶物を口過し更に、8%カセイソーダに浸す。

口過し、口液を合わせ 2 倍量のメタノール酢酸(5:1)を加えると、キシランを主成分とし他にアラビノース、ウロン酸等を含むヘミセルロースが沈殿する。

ヘミセルロースを 8%カセイソーダに溶解し、不溶物を口過する。口液に同量のフェーリング溶液を加え、銅化合物として沈殿させる。

銅化合物を遠心分離し、銅化合物から通常の方法により銅を分離する。キシランを次亜塩素酸ナトリウム液(塩素約 1%を含有する液)に浮かせ、なお時々加え、かきませながら 5, 2 時間漂白する。

過剰の次亜塩素酸ナトリウム液を、硫酸ナトリウムで還元する。キシランは傾斜法により分離、引き続き 70%メタノールで洗い、更にメタノール:エタノール混液で洗い、減圧乾燥する。

収量約 23g (3.8%)

キシランの少量を取り、4%硫酸と共にガラス管中に封管し、100℃、6時間加水分解し重合を解く。

過剰の硫酸を炭酸バリウムで中和し、口過して減圧濃縮する。これをペーパークロマトグラフィーで分離し、糖の構成を見る。

Table 1. Rf values of hydrolysis products from xylane

	Rf × 100		
Sample	295		18.7
Xylose	308		
Arabinose		23.1	
Glucose			19.7
Uron acid			14.3

Paper ; Toyoroshi NO.51A

Solvent ; Butanol-Ethanol-Water (40:11:19)

Spray ; Ammonical silver nitrate

キシロースとわずかのグルコースが見られ、ウロン酸、アラビノースは見られなかった。

3.2 キシランのアセチル化

キシランを無水酢酸と、ピリジンによりアセチル化する。キシラン23gを水の中に浸し、一夜放置膨潤させる。口過し、メタノールを加えかきませて後口過する。

メタノールで洗浄し、ピリジンで洗浄する。

ピリジンで湿ったキシランをフラスコに入れ、ピリジン300mlと無水酢酸200mlを加え、湯浴上にてかくはんしながら8時間反応させる。

一夜放置後、傾斜法にて大部分の溶剤を除去し、水の中に入れ良く混ぜて口過し、水洗して減圧濃縮し乾燥する。アセチル基の測定³⁾をしてアセチル化の反応状態を知る。収量約30g。

アセチル化 35.6%

理論値 39.8(%) = $(\text{CH}_3\text{CO})_2 / (\text{CH}_3\text{CO.O})_2$
 $\text{C}_5\text{H}_8\text{O}_2$

アセチル化が理論値に近くなると、ある程度までクロロホルム：エタノール(9:1)に溶けるので、溶かし不純物を口過し、クロロホルム：エタノール(9:1)溶液に石油エーテルを加えると、アセチル化物はジェリー状となり沈殿する。

ジェリー状のアセチル化物を口過し、石油エーテルで洗浄して、減圧乾燥する。

アセチル化は36.6%に増加する。

再度、同装置でアセチル化する。

ピリジン150ml中に分散させ、湯浴上にて3時間加熱し膨潤させる。

無水酢酸100mlを加え、かくはんしながら沸騰湯浴上に8時間反応させる。

傾斜法により溶媒を除去し、水の中に入れかくはんし口過する。水洗し減圧乾燥する。

アセチル化 38.5%

クロロホルム：エタノール(9:1)溶液で抽出し、石油エーテルを加えジェリー状アセチル化物を得る。

減圧乾燥する。

なお、アセチルキシランに、グルコースが混っているとメチル化が進みにくいので加水分解して糖の構成を見る。

アセチルキシランの少量を取りガラス管中に4%硫酸と共に封管し、100℃、8時間加水分解する。

過剰の硫酸を炭酸バリウムで中和し口過する。

口液をアンバーライトIR120, IR4Bに通し、澄明になった液を、減圧濃縮、試料とする。

Table 2.

	Rf × 100	
Sample	3.0.9	reddish brown
Xylose	32.3	brown
Glucose	22.1	red - brown

Rf values of hydrolysis products from Acetylxylylane

Paper ; Toyoroshi NO51A

Solvent ; Butanol-Ethanol-water (40:11:19)
 Spray ; Ammonical silver Nitrate.

ペーパークロマトの結果グルコースではなく、キシロースに相当するスポットが見られた。

3.3.1 アセチルキシランのメチル化

アセチルキシラン約30gをジオキサン150mlに浸し、膨潤するまで約一夜放置。

ジメチル硫酸とカセイソーダでメチル化を行う。(Fig1)

湯浴上にて60℃、6時間かくはんしながら反応する。ジメチル硫酸と30%カセイソーダは、10回位等分に分けて除々に入れる。のちに湯浴の温度を100℃に上げ30分間加熱する。

反応終了後、6N塩酸で中和しpH8にした後、水蒸気蒸留によりジオキサンを留去する。

暖かい内に口過し、沈殿を熱蒸留水で洗浄し、80℃にて減圧乾燥する。

メトキシ基の測定をしてメチル化の反応状態を知る。

メチル化 約 20%

理論値 38.7(%) = $(\text{OCH}_3)_2 / (\text{CH}_3\text{O})_2\text{C}_5\text{H}_6\text{O}_2$

再度メチル化する，同装置，同方法においてメチル化する。メチル化 28.6%に増加する。

三回目のメチル化も同装置で，30%カセイソーダ

80ml。ジメチル硫酸 230ml, 3 時間。湯浴上加熱で反応を行なう。

メチル化 34.7% 収量約 16g

メチルキシランを湯浴上にてリフラックスコンデサーを付け，クロロホルムで抽出する。

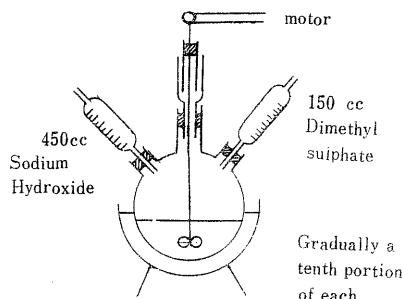


Fig 1

$$\begin{aligned} -0.\text{CH}_3 (\%) &= a \times \frac{31.02}{234.8} \times \frac{100}{W} \\ &= 13.21 \times \frac{a}{W} \end{aligned}$$

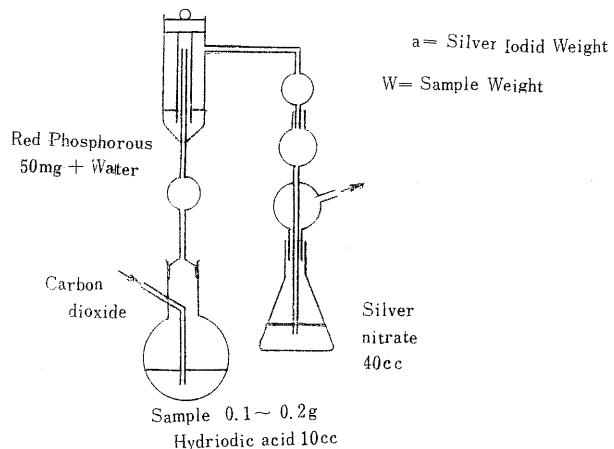


Fig 2

Table 3. Rg values of hydrolysis products from methyl-xylane.

	Thin Layer Chromatography	Papar Chromatography
Absorbent	Aluminum Oxid-G	Papar Toyoroshi NO 51 A
Space	250 μ	
Solvent	Buthanol-Ethanol-Water (40:11:19)	
Spray	Aniline hydrogen phthalate Buthanol solution	
Standard Sample	2.3.4.6 - tetramethyl glucose	
Hydrolysate of methylated xylan Rg×100	9.0.4 7.5.5 (27.4)	9.0.3 7.3.8 5.7.0 (30.2)
xylose	3.5.4	3.6.0

メチル化の進んでないものを除くために、クロロホルムで抽出し不溶物を除去する。クロロホルムを減圧にて留去し、抽出物を水で洗い80℃減圧乾燥する。

抽出物を石油ベンジン：クロロホルム（9:1）で抽出し、残留物を石油ベンジン：クロロホルム（6:4）で抽出する。

（6:4）抽出液を減圧にて溶剤を除去し乾燥する。

ジオキサン 50ml に膨潤するまで浸し、ヨウ化メチル40cc、酸化銀 12gを入れ、湯浴上にて6時間かくはんしながら反応させる。

口過し、溶液を減圧除去し、乾燥させる。

石油ベンジン：クロロホルム（6:4）で抽出し、減圧除去し、前と同様に8時間かくはんしながら反応させる。

口過し溶剤を減圧除去、乾燥する。

3.3.2 メチルキシランの加水分解

フラスコにリフラックスコンデンサーを付け、メタノール塩酸（2%）⁴⁾を入れ湯浴上にて、8時間加水分解する。

結晶がとけ透明になった液を水で洗いだし、過剰のメタノール塩酸を炭酸銀で中和し、口過する。

なを銀を完全に除去するために、硫化水素で銀を除く。

硫化水素を通し、黒色の硫化銀の沈殿を口過する。

減圧濃縮、シロップ状となる。シロップ状のメチルキシランを、同様の方法でIN硫酸、6時間加水分解する。

炭酸バリウムで中和し、口過し、口液をイオン交換樹脂アンバーライト IR-120, IR-4B に通し澄清になった液を減圧濃縮する。

減圧80℃以下で乾燥。薄層クロマトグラフィー、ペーパークロマトグラフィーにより分析した結果は Table 3. に示す。

Rg90.3~90.4 は 2.3.4 - トリメチルキシロース、Rg73.8~75.5 は 2.3 - ジメチルキシロース、

Rg57.0~57.5 は 2 - モノキシロースの各スポットが見られる。かすかではあったが、Rg27.4~30.2 のスポットが出たのは、フリーのキシロースが残っていたものと思われる。

3.3.3 ペーパークロマトグラフィーによる

メチルキシロールの分離定量

メチルキシランの加水分離生成物の溶液を、ペーパーの原点にスポットし展開する。

溶媒は、ブタノール：エタノール：水（40:11:19）により展開し、各々のメチル糖に相当するスポットを切り、別々に水で抽出して各々について定量する。

抽出物について、Hirsts 法⁵⁾により定量する。

溶液 5ml に 0.1N ヨウ素 1ml を加え、0.2M 炭酸水素ナトリウム、0.2M 炭酸ナトリウム混液 2ml を加える。そして、2N 硫酸で酸性にする。

遊離のヨウ素を 0.01N チオ硫酸ナトリウムで滴定する。

同時に空試験を行なう。

結果は Table 4. に示す。

Table 4. Determination of pentoses

Sample	Trimethyl pentose		Dimethyl pentose		Monomethyl pentose	
	mg	mol%	mg	mol%	mg	mol%
Hydrolysate of methylated beech xylan.	1	0.28	2.9	8.34	9.18	0.44
	2	0.25	2.6	8.07	9.09	0.53
	3	0.29	3.1	7.82	9.05	0.51

xylose was calculated as pentose.

4 結 果 , 考 察

メチルキシランの加水分解生成物の分析から, 2.3.4 - トリメチルキシロース, 2.3 - ジメチルキシロース, 2. モノメチルキシロースが見いだされ, ペーパークロマトによる定量の結果から, 直鎖状構造に分枝のあることが推定される。

定量結果から, トリメチルペントースに比べモノメチルペントースの方が多い。これはメチル化の不完全によりモノメチルキシロースが多くなったと思われる。

これらの事から, 純粋なキシランを抽出精製し, 完全にメチル化することによりもっと良い結果ができると思われる。

以上の研究にあたり九州工業大学, 森田助教授と化学工業科研究室の方達の御指導と御支援を深く感謝する。

文 献

- 1) W.N.Haworth, E.L.Hirst, E.Oliver; J.Chem. Soc, 1917 (1934)
- 2) E.Morita; 九州工業大学研究報告・14号 (1964), 14号 (1964) P53
- 3) J.Arima; 有機化合物分析法, 岩波, (1934) P.174
- 4) S.K.Chanda, E.L.Hirst, J.K.N.Jones, E.G.V.Perciver; J, Chem, Soc, 1289 (1956)
- 5) E.L.Hirst, L.Hough, J.K.N.Jones; J, Chem, Soc, 928(1949)

On the acetylation and methylation of xylane

KEIJI MITSUMATSU

(Moji Customs Laboratory,
West Seaside Street, Moji - ward,
Kita Kyushu City, Fukuoka Pref.)

(Received Aug. 17, 1965)