HOKKAIDO UNIVERSITY

Title	プロトリグニンの水素化分解(第11報)：広葉樹リグニンから分解物の単離
Author(s)	山科, 創; 榊原, 彰
Citation	北海道大學農學部 演習林研究報告, 31(1), 51-62
Issue Date	1974-07
Doc URL	https://hdl.handle.net/2115/20933
Type	departmental bulletin paper
File Information	31(1)_P51-62.pdf

Hokkaido University Collection of Scholarly and Academic Papers : HUSCAP

プロトリグニンの水素化分解 (第11報)*

広葉樹リグニンから分解物の単離

山科 創** 榊原 彰***

Hydrogenolysis of Protolignin. XI*

Isolation of Degradation Products from the Hardwood Lignin

By

Hajime YAMASHINA** and Akira SAKAKIBARA***

目 次

1. 緒 論 …… 51
2. 実験の部 …… 53
2·1 試 料 …… 53
2·2 水素化分解 …… 53
2·3 反応物の粗分別 …… 53
2·4 シリカゲルカラムによる分離 …… 55
2·4·1 フラクションEの分離 …… 55
2·4·2 フラクションGEの分離 …… 55
2·5 1, 2-Diguaiacylethane (分解物I) の単離 …… 56
2·6 2, 3-Bis-(3-methoxy-4-hydroxyphenyl)-propanol-(1) (分解物II) の単離 …… 56
2·7 (3, 5-Dimethoxy-4-hydroxyphenyl)-propanediol-(1, 3) (分解物III) の単離 …… 56
2·8 分解物IVの分離 …… 56
3. 結果と考察 …… 57
3·1 1, 2-Guaiacylethane (分解物I) …… 57
3·2 Diguaiacylpropanol-(1) (分解物II) …… 57
3·3 (3, 5-Dimethoxy-4-hydroxyphenyl)-propanediol-(1, 3) (分解物III) …… 59
3·4 分解物IV …… 60
文 献 …… 61
Summary …… 62

1. 緒 論

リグニンの水素化分解は古くから研究されており，その意図する所も様々である。1940年頃のHARRIS, D'IANNI, ADKINS[1]による工業化の可能性をさぐるもの，八浜，上代[2]による

---

* 第10報： 木材誌
Received Dec. 15, 1973.
** 北海道立林産試験場
*** 北海道大学農学部林産学科木材化学教室

arylpropane 類の単離，HIBBERT ら[3] のラネー・ニッケルによる水素化分解のごとき化学構造に対するアプローチとして行われたものがあり，当時としてはそれなりの意義を有していたものである。

その後，1960年頃から再びリグニンの水素化分解が取り上げられ，COSIA, SCHUBERT および NORD[4] による広葉樹リグニンの分解，NAHUM ら[5] によるコバルトカルボニルを触媒とする分解でビフェニール化合物の単離，PEPPER ら[6] の研究，さらに SCHUERCH ら[7] のパルプ化を意図した研究などがみられる。一方，木材加水分解工業と関連し，その残渣リグニンの利用を目的とした工業化を考慮して榊原ら[7] および大島・鹿島ら[8] によって流通系における連続水素化分解の研究が行われ，いずれもフェノール，ピロカテコール類を多量に取得している。

しかし，これまでの水素化分解によるリグニン化学構造の研究においては単量体の単離が主体をなし，2量体あるいはそれ以上の化合物についてはほとんど行われていない。その理由は分解物が多種類にわたり，分離が困難であること，さらに単離されたとしても極めて少量の物質を取り扱わなければならないことなどが障害となっていたからである。

われわれの研究室ではリグニン化学構造を解明する手段としてむしろ古典的な水素化分解法を取り上げたのは，その背景に分離技術の進歩，微量物の取り扱い，機器分析の技術的な進歩があったからである。この方法のすぐれた点は反応中に2次的変化（縮合等）がほとんどないこと，収量がよいことの2点である。このシリーズの研究は2量体以上の分解物を単離して，リグニン分子中の結合型を明らかにするのが目的であるから，できるだけ側鎖構造をそこなわないようにするため温和な反応条件（180～220°C，30～60分，水素初圧 80 kg/cm²）を採用した。

この分解法によるリグニン化学構造へのアプローチの意義について触れておきたい。かつて分析的手段によるリグニンの化学構造究明が行きづまりの状況にあった時，K. FREUDENBERG ら[9] の *in vitro* におけるリグニン生合成の研究が開始され，その構造解明に光をもたらしたことはリグニン化学における輝かしいエポックである。しかし，それは所詮人工リグニンについてであるから，天然リグリンについて実証される必要がある。その手段として前記のような技術的背景から分解反応が取り上げられたわけである。このような方向をとる研究には NIMZ[10] の水による温和な加水分解法，榊原ら[11] のジオキサン-水による加水分解法があり，それぞれの成果を挙げているが，この場合，エーテル結合が比較的よく保持されている。これに対して水素化分解法で今まで単離された2量体，3量体のほとんどは C-C 結合を有するもので，加水分解法と相補的な関係にある。

これまでは主として針葉樹リグニンの水素化分解について研究が集中し，多くの知見に富んだ2量体，3量体が単離された。すなわち，ビフェニール型 (C_5–C_5)[12,13]，フェニールクマラン開環型 ($C\beta$–C_5)[14,15]，ジアリールプロパン型 ($C\beta$–C_1)[13,15,16]，$C\beta$–$C\beta$ 結合型[13,14]，新縮合型 ($C\beta$–C_6)[17] および β-アリールエーテル型[18]，を含め，2量体14種，3量体3種が単離されている。

この報告は広葉樹としてヤチダモ（*Fraxinus mandshurica* PUPR. var. *japonica* MAXIM.）材を対象として分解を行った。単離されたものは2量体として1, 2-diguaiacylethane, 2, 3-diguaiacyl propanol-1, 単量体として (3, 5-dimethoxy-4-hydroxyphenyl)-propanediol-(1, 3) である。もう1種の2量体分解物は明確に単離，確認に至らなかったが，これら4種の単離物について報告する。

2. 実験の部

2·1 試　料

試料はヤチダモ（*Fraxinus mandshurica* PUPR. var. *japonica* MAXIM.）材で北海道大学苫小牧地方演習林産の40年生のものを用いた。辺材部を細片化してウィレーミルにかけ，60メッシュ通過木粉をアセトン-水 (9 : 1) で24時間，加熱抽出し，次いで新たな溶媒と交換してさらに24時間抽出を続けた。次にソックスレー抽出装置により，エタノール-ベンゼン (1 : 2) および95% エタノールでそれぞれ48時間ずつ抽出し，風乾したもの（含水率9.75%，クラーソンリグニン21.9%）を試料とした。

2·2 水素化分解

水素化分解反応は1ℓ容のステンレス製，振盪式オートクレーブ中で次の条件で行った。

反応条件

試　料：ヤチダモ脱脂木粉　50 g
触　媒：酸化銅クローム　25 g
溶　媒：ジオキサン-水 (9 : 1)　500 mℓ
反応温度：200～210°C
反応時間：60分（反応温度に達してから）
水素初圧：80 kg/cm²

水素化分解に付した全木粉量は950 g（風乾量）である。

2·3 反応物の粗分別

反応物は二つの部分に分け，分離を別個に試みた。

分離A. 反応物溶液はFig. 1に示したように濾紙を用いて木粉・触媒混合物から濾別し，残渣を反応溶媒と同組成のものでよく洗浄し，洗液は濾液と合する。この溶液を窒素気流中に40°C以下に保ちながら減圧濃縮する。濃縮液には多価アルコール（炭水化物から由来），および溶媒のジオキサンがなお含まれているので，これらを除去するため（これらの存在はフェノール類のエーテル抽出を不十分にする），濃縮反応液 (350 mℓ) を10倍量の水に投入，遠心分離する。水可溶部は少しく減圧濃縮後，エーテルで48時間，液々抽出する。このエーテル可溶部を芒硝で脱水後，減圧濃縮する (33.4 kg)。この部分をEフラクションとする。

分離B. 他の半量を前述のように減圧濃縮してえられたもの（約100 g）をジオキサン-水

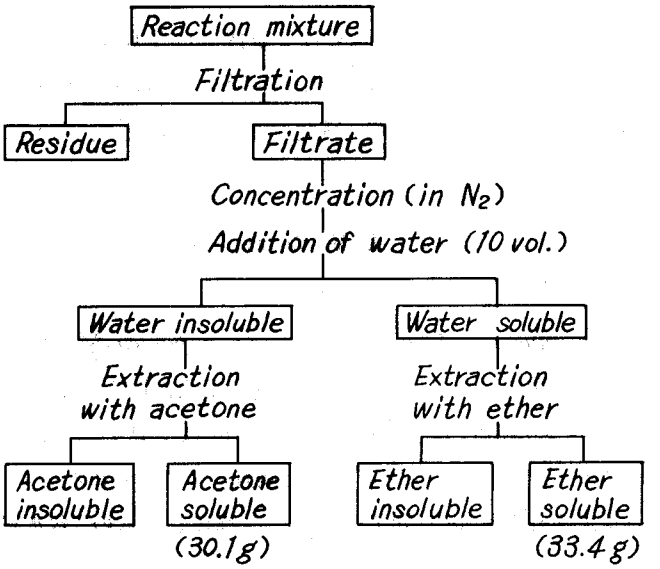


Fig. 1. Separation of the reaction mixture (Procedure A).

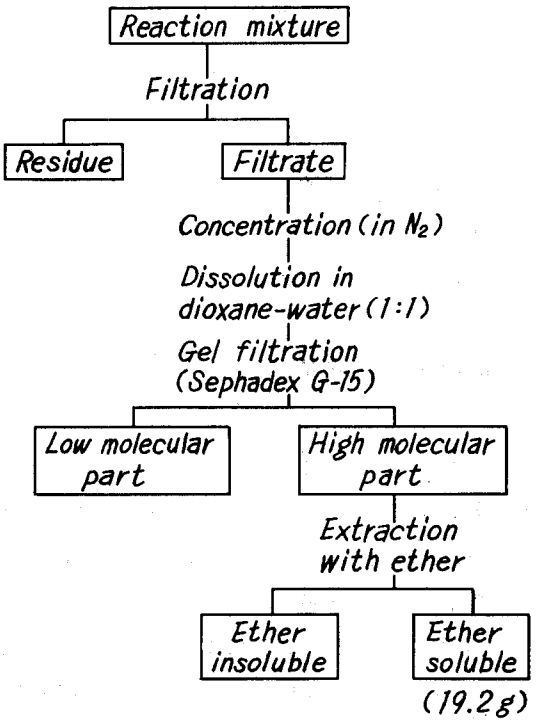


Fig. 2. Separation of the reaction mixture (Procedure B).

(1:1) に溶解して Sephadex G-15 を充填したカラム (38×500 mm) を用い，溶液を約 35 g ずつに分けてゲル濾過した。フラクションコンレクターで 30 mℓ ごとに分取した。TLC (トルエン-ギ酸-ギ酸エチル 5:1:4) でしらべながら R_f 値の小さな部分のみを集め，再び減圧濃縮した後，エーテルで 90 時間液々抽出し，エーテル可溶部を芒硝で脱水後，減圧濃縮して 19.2 g をえた。この部分を GE フラクションとする。

2·4　シリカゲルカラムによる分離

2·4·1　フラクション E の分離

Fig. 1 でえられたエーテル可溶部をシリカゲルカラム (38×1000 mm) を用い，シクロヘキサン-酢酸エチル混液で傾斜展開した。すなわちこの溶媒比を 4:1→3:1→5:2→2:1→1:1 の順に変化しながら溶出し，カラム中の残部はアセトンで溶出した。30 mℓ ずつ分取し，TLC (トルエン-ギ酸-ギ酸エチル 5:1:4) でコントロールしながら 17 フラクション (E·I～E·16, E·SII) をえた。各フラクションの量的関係は Table 1 のとおりである。

2·4·2　フラクション GE の分離

Fig. 2 によってえられた GE フラクションを E フラクション同様にシリカゲルカラムで分離し，15 フラクション (GE·1～GE·15) をえた。その結果は Table 1 に示した。

Table 1. Fractionation of the ether soluble products by Procedures A and B

Fraction	Test tube No.	Weight g	Fraction	Test tube No.	Weight g
E		33.4	GE		19.2
E-1	1- 40	0.669	GE-1		0.491
2	41- 74	0.032	2		1.249
3	75- 93		3		1.877
4	94- 150	0.239	4	1- 60	1.819
5	151- 250	0.300	5	61- 100	1.759
6	251- 460	4.228	6	101- 150	0.623
7	461- 680	1.437	7	151- 200	0.535
8	681- 860	3.701	8	201- 260	0.451
9	861-1060	0.794	9	261- 330	0.450
E-S II	1061-1450	0.367	10	331- 360	0.355
10	1451-1630	0.244	11	361- 550	0.148
11	1631-1950	0.570	12	551- 820	0.531
12	1951-2159	0.496	13	821-1000	0.605
13	2160-2250	0.749	14	1001-1100	0.399
14	2251-2750	0.770	15	Elution with acetone	3.519
15	2751-3000	0.501			
16	Elution with acetone	3.722			
Total		18.819	Total		14.811

2·5 1, 2-Diguaiacylethane (分解物 I) の単離

フラクション E-3 は前記 TLC によるとほぼ単一スポットに近いクロマトグラムを与える。すなわち 50% 硫酸を噴霧後，105°C に加熱すると R_f 値 0.65 に赤紫色のスポットを与えた。この E-3 フラクション (約 32 mg) をロータリーエバポレーターで減圧濃縮すると，フラスコ中で一部結晶が析出した。粗結晶は約 12 mg であった。エタノール-水で再結晶すると無色針状晶がえられた。mp 160～161.5°C。標品の 1, 2-diguaiacylethane I とクロマトグラフ的挙動は一致し，混融試験で融点降下がなかった。*Anal.* Calcd. $C_{16}H_{18}O_4$: C, 70.05 : H, 6.61。Found : C, 68.80 : H, 6.63, UV λ_{max}^{EtOH} mμ (log ε) : 282 (3.69), 231 (4.13)。

2·6 2, 3-Bis-(3-methoxy-4-hydroxyphenyl)-propanol-(1) (分解物 II) の単離

前記 TLC において R_f 値 0.40 に 50% 硫酸で赤色に発色するスポットを主として含む部分を集めてフラクション E-SII (36.7 mg) とした。このフラクションをシリカゲルカラム (20×600 mm) により展開溶媒，ベンゼン-アセトン (8 : 1) を用いて 15 mℓ ずつ分取し，ほぼ単一スポットを有するフラクション (試験管番号 No. 22-23) をえ，E-SII-2 (約 100 mg) とした。E-SII-2 フラクションをさらにセルロースカラム (20×500 mm) により，キシレン-ジメチルホルムアミド (10 : 1) で展開，TLC でコントロールしながら 15 mℓ ずつ分取した。ほぼ目的物質を単一に含むものが約 58 mg えられたが，IR によりなお不純物の混在が認められたので TLC のカッティングにより単離を試みた。即ち螢光剤入りシリカゲル (Merk 製，Kieselgel 60 PF. 254) を 5×20 cm のプレート 3 枚に 1 mm 厚にアプリケートしたものに試料を帯状に添着し，イソプロピルエーテル-水-メタノール (1 : 1 : 1) の上層液により展開した。R_f 値 0.35 の位置に UV ランプで強力に吸収を示す部分がえられたのでこの部分をシュパーテルでかきとり無水エタノールで抽出後，濾過する。収量 28 mg。*Anal.* Calcd. $C_{17}H_{20}O_5$: C, 67.09 : H, 6.62, Found : C, 64.40 : H, 6.60 ; $C_{23}H_{26}O_8$ (acetate) : Calcd. : C, 64.17 : H, 6.09, Found : C, 63.38 : H, 6.19, UV λ_{max}^{EtOH} mμ (log ε) : 280.5 (3.65)。

2·7 (3, 5-Dimethoxy-4-hydroxyphenyl)-propanediol-(1, 3) (分解物 III) の単離

フラクション E-14 のうち 50% 硫酸で赤紫色に発色するスポットを主要部とする物質 216 mg をえた。これをセルロースカラム (15×600 mm) を用い，キシレン-ジメチルホルムアミド (15 : 2) で展開し，目的物質を主体とするフラクションを集めてアセトンに溶解し，室温で放置するとアセトンの蒸発に伴い粗結晶 87 mg が生じた。これをクロロホルム-石油エーテルで再結晶を繰り返し無色の結晶をえた。mp 67.5～70.0°C。

常法によりアセチル化し，無水アルコールで結晶化すると無色の針状晶がえられた。mp 95.5～97.0°C。*Anal.* Calcd. $C_{17}H_{22}O_8$: C, 57.62 : H, 6.26, Found : C, 57.43 : H, 6.38。UV λ_{max}^{EtOH} mμ (log ε) : 271 (3.09), 279 (3.03) (shoulder)。

2·8 分解物 IV の分離

フラクション E-14 の TLC (トルエン-ギ酸-ギ酸エチル 5 : 1 : 4) において 50% 硫酸で赤紫

色に発色するスポットを主要部とする物質は約770 mgである。これはR_f値0.30（50%硫酸で青紫色）（分解物IV）およびR_f値0.20（50%硫酸で赤紫色）の2物質を含んでいる。この2物質を分離し，精製するためシリカゲルカラム（15×600 mm，シクロヘキサン-酢酸エチル-エタノール6:1:1），セルロースカラム（15×600 mm，キシレン-ジメチルホルムアミド15:2），シリカゲルカラム（8×400 mm，シクロヘキサン-アセトン2:1）を用い，約13 mgの目的物質（IV）をえた。しかし，この部分はなお着色しており，不純物を含むものと思われた。

フラクションGE-13もこの分解物IVを含んでいる。ほぼ同様な分離操作によりIVフラクション33.4 mgをえた。そのアセテートの元素分析値はC, 58.38 : H, 6.73である。

3. 結果と考察

3·1 1, 2-Guaiacylethane（分解物I）

水素化分解反応物エーテル可溶分のうちフラクションE-3から単離された分解物Iはキシレン-ジメチルホルムアミド（9:2）（G-I）PPCでR_f値0.59，ジアゾ化スルファニル酸でピンクに呈色する結晶性のよい無色針状晶（mp 160～161.5°C）である。UVスペクトルは95%エタノール中で極大値282, 23.1 mμを有し，0.1 N NaOH-エタノール中では長波長へシフトして極大値は297, 247 mμとなる。IRスペクトルは3,100～3,500 cm^{-1}に水酸基，2,800～2,900, 1,455, 1,308, 700 cm^{-1}にメチレン，1,600, 1,510 cm^{-1}に芳香環に由来するバンド，1,365, 1,260, 1,020 cm^{-1}にメトキシルに由来する吸収を示す。これらの挙動はこのシリーズの初期の研究[12]においてエゾマツ（*Picea jezoensis*）から単離された1, 2-diguaiacylethane（I）のそれとよく一致し，標品と混融試験の結果も融点降下がなく，分解物Iは1, 2-diguaiacylethaneと同定した。

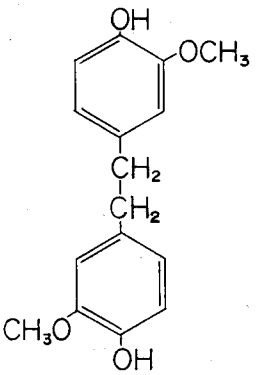
この物質はdiarylpropane型結合部分（VI）から由来したものと考えられる。すなわちCβ-Cγの還元的開裂によりメタノールが生成し，ベンジルアルコール基が還元されてメチレン基となりIが生じたものであろう。このように第3級炭素に結合したカルビノールは比較的容易に開裂されるが，このような現象はC_5-Cβ結合2量体[19]および3量体[20]においてもみられる。この反応がアルカリ媒体中で行われると逆アルドール縮合反応により一層広範に起こることがSCHUERCH[21]らによって示されている。ジアリールプロパンのアルカリ処理[22,24]または酸処理[23]でdihydroxystilbeneがえられることはよく知られており，還元的雰囲気中ではジアリールエタン型となるであろう。

3·2 2, 3-Diguaiacylpropanol-(1)（分解物II）

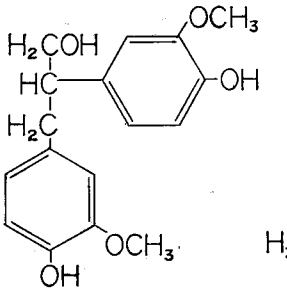
エーテル可溶部のフラクションE-SIIよりえられた分解物IIはG-IのPPCでR_f値0.30，ジアゾ化スルファニル酸でピンクに呈色するオイル状物質である。中性溶液（95%エタノール）中で極大値280.5 mμ, 0.1 N NaOH-エタノール中ではbathochromic shiftにより極大は294 mμとなる。IR吸収スペクトルも含めてこれらの挙動は太田，榊原[16]により以前，エゾマツ材リグニン分解物から単離された2, 3-diguaiacylpropanol-(1)のそれと一致する。

この diarylpropane 型構造は最初，H. Nimz[24] により Fichte および Buche 材リグニンの温和な加水分解によって単離され，その生成機構もラジカルカップリングに伴う側鎖の脱離として説明されている。その後 DHP 中間体からの単離も報告された[25]。

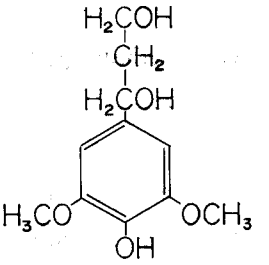
分解物 II の場合は単にベンジルアルコール基のみが還元され，γ-カルビノールの開裂が起こらなかったものであろう。これがえられたことは広葉樹においても diarylpropane 型結合が広く存在することを示すものである。



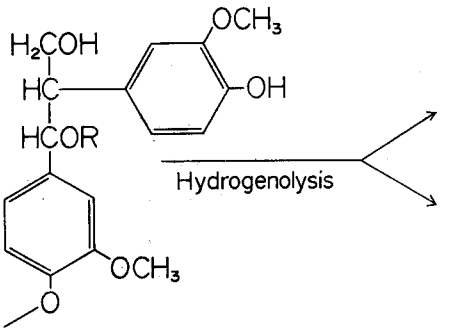
I



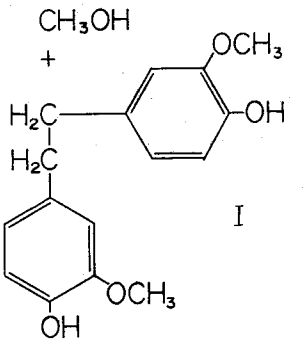
II



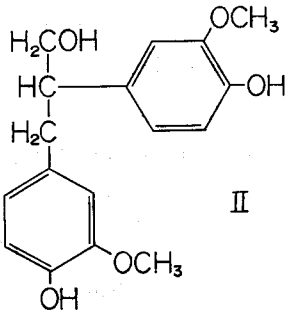
III



VI



I



II

3・3 (3, 5-Dimethoxy-4-hydroxyphenyl)-propanediol-(1, 3) (分解物 III)

分解物 III は水素化分解物のエーテル可溶部，フラクション E-14 より単離された無色板状晶 (mp 67.5～70.0°C) であり，G-I の PPC で R_f 値 0.13，ジアゾ化スルファニル酸により赤色を呈する。UV 吸収スペクトルは 95% エタノール中で極大値 271，肩 279 mμ を有し，0.1 N-NaOH-エタノール中では極大値は 282 mμ にシフトする。

IR スペクトルは Fig. 3 に示した。マススペクトルは親ピークが m/e 228，ベースイオンピークは m/e 183 (M^+-CH_2・CH_2OH) である。その他の主要なピークとしては 211 (M^+-OH), 167, 155, 140, 123, 95 がみられる。

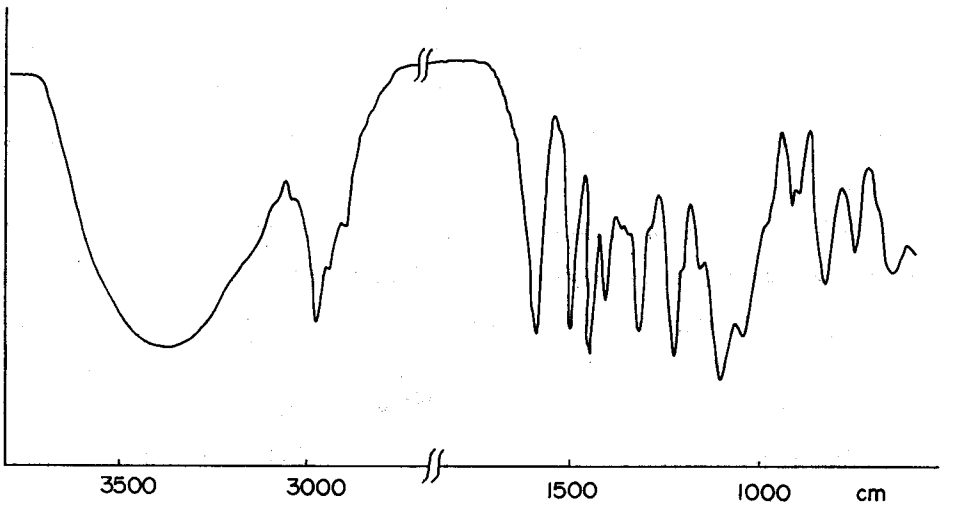


Fig. 3. IR Spectrum of degradation product III.

アセチル化物の NMR は δ 6.63 (2 H, singlet, aromatic protons), 5.84 (1 H, triplet, J=8 Hz, Hα), 4.11 (2 H, multiplet, Hγ), 3.81 (6 H, singlet, OCH_3), 2.28 (3 H, singlet, phenolic acetoxyl), 2.13 (2 H, multiplet, Hβ), 2.05 (3 H, singlet, benzyl acetoxyl), 2.00 (3 H, singlet, acetoxyl on Cγ)。

これらの結果を総合して分解物 III は (3, 5-dimethoxy-4-hydroxyphenyl)-propanediol-(1, 3) であることが結論される。

分解物 III には benzyl alcohol 基が残っている。これまで用いられている水素化分解の条件では単離された分解物のほとんどすべては benzyl alcohol 基が還元されてメチレン基となっている。唯一つの例外は最近単離された β-aryl ether 型 2 量体[18] の一つに見られるだけである。勿論，分解物 III は arylglycerol-β-aryl ether 型結合の水素化開裂によって生じたものであるが，側鎖の状態が比較的還元に対して抵抗性があったか，あるいは還元される前の段階としてとらえられたかのいずれかであろう。このような型の分解物は液体アンモニア中の金属ナトリウムによるリグニン分解物中に比較的顕著に認められている[26]。

またエゾマツ材の水素化分解の際[27], guaiacylpropanediol-(1, 3) をクロマトグラフ的に同定しているが，反応温度が低い時 (160°C) において比較的顕著にあらわれ，180°C, 200°C と温度上昇するにつれて減少し，200°C では検出されなかった。これに反して guaiacylpropanol-3 が徐々に増大し，200～220°C で最も多量にみとめられるのは，benzyl alcohol の還元が進展する状態を示すものである。この研究の場合，反応温度は比較的高く，200～210°C であるが，それにもかかわらず arylpropanediol が単離されたのは広葉樹リグニンが arylglycerol-β-aryl ether 型結合に富んでおり，確率的に III のような分解物を与え易かったためと考えられる。

3·4 分解物IV

分解物 IV はフラクション E-14 および GE-13 からえられ，わずかに黄色味を帯びた油状物質であり，G–I による PPC では R_f 値 0.11 であり，ジアゾ化スルファニル酸で赤色を呈する。UV 吸収スペクトルは 95% エタノール中で極大値 274 (log ε=3.21)，肩 281 (log ε=3.19)，および 274 mμ である。0.1 N-NaOH エタノール中では長波長にシフトし，極大値 254, 320 および肩 280 mμ があらわれる。

マススペクトルでは m/e 420 に親ピーク，167 にベースイオンピークを示し，全体のフラグメンテーションパターンは D.L-syringaresinol のそれによく似ていることから D,L-dimethoxylariciresinol (IV) の可能性が考えられた。一方，アセチル化物の NMR スペクトル (Fig. 4) ではメトキシル基，アセチル基，芳香核プロトンその他のピークが複雑であり，IV のような単一物質のそれとは考え難く，不純物あるいは異性体の混在が推定された。しかし δ 4.0～5.0 の形状は syringaresinol のそれと似ていることから furfurane 環の存在が推測され，細部を別とすれば，D, L-lariciresinol の各プロトンの位置にほぼ合致する。

一方，D, L-syringaresinol を接触還元して TLC で比較した所，D, L-dimethoxylariciresinol と同一呈色 (50% 硫酸噴霧)，同一 R_f 値をもつスポットの存在が確かめられた。従って D, L-

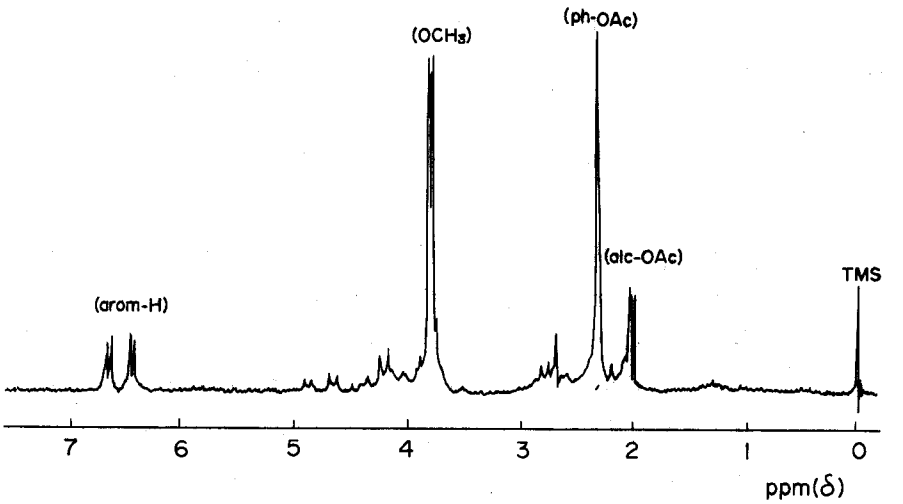
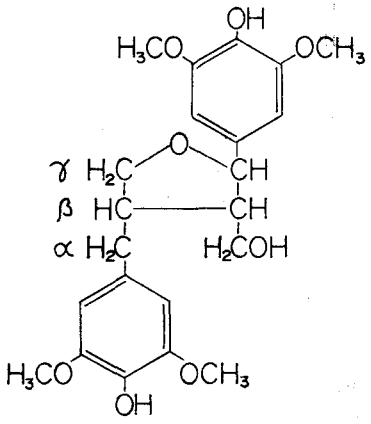
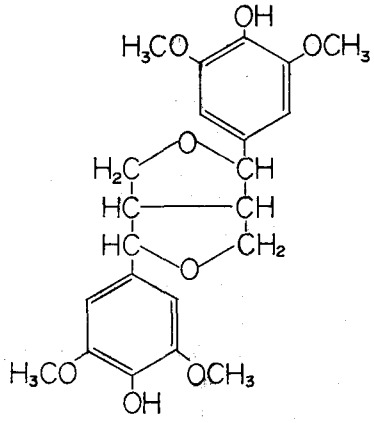


Fig. 4. NMR Spectrum of Compound IV (unpurified)



Ⅳ



Ⅴ

dimethoxylariciresinol (IV) が分解物 IV の主体であることを知ったが，量的にそれ以上の精製，分離ができず，単離して構造を確立するに至らなかった。

このような分解物が存在するとすれば，syringaresinol の環が水素化分解反応により部分的に開裂して生じたのか，当初からの骨格として存在していたのかを判定することは難しい。ただ次の事実は後者の可能性を示唆するものと考えられよう。すなわち，以前にモデルとして pinoresinol を同一水素化条件で反応しても環の開裂がみられず，alkyl-alkyl エーテルはこの水素化分解条件に対して抵抗性があるものと考えられた[14]。またヤチダモ材のジオキサン-水による加水分解で IV の構造の α-位が CO である物質の単離[28]を考えると，このような結合型が還元によって IV を与える可能性は否定できない。

文　献

1) E. E. HARRIS, J. D'IANNI and H. ADKINS: *J. Am. Chem. Soc.*, **60**, 1467 (1938).
2) 八浜義和・上代 晶・梅津正雄: 工化., **43**, 280 (1940); 八浜義和・上代 晶: 工化, **44**, 773, 775 (1941); 八浜義和・上代 晶: 工化, **46**, 132 (1943).
3) C. P. BREWER, L. M. COOKE and H. HIBBERT: *J. Am. Chem. Soc.*, **70**, 57 (1948).
4) C. J. COSIA, W. J. SCHUBERT and F. F. NORD: *J. Org. Chem.*, **26**, 5085 (1961).
5) L. NAHUM: *Ind. Eng. Chem.*, **4**, 71 (1965).
6) J. M. PEPPER and W. STECK: *Can. J. Chem.*, **41**, 2867 (1963).
7) 横原 彰・阿部 勲・荒木 正: 林試研報, No. 151, 137 (1963); 宮崎他8名: 林試研報, No. 195, 57 (1966).
8) 大島幹義・鹿島 寛: FAO木材化学東京会議報告書. 木材化学工業推進協議会, p. 261 (1961); 鹿島 寛・長田 武: 工化, **64**, 916 (1960); 鹿島 寛・田畑晴朗・渡部 浩: 工化, **64**, 919 (1961).
9) K. FREUDENBERG: "Molecular Biology, Biochemistry and Biophysics" Vol. 2, Springer-Verlag, p. 47 (1968).
10) H. NIMZ: *Holzforschung*, **20**, 105 (1966).
11) 佐野嘉拓・横原 彰: 木材誌, **16**, 76, 81, 121 (1970); 大森茂俊・横原 彰: 木材誌, **18**, 577 (1972).
12) I. WADA, M. OHTA and A. SAKAKIBARA: *Mokuzai Gakkaishi*, **15**, 218 (1969).
13) K. SUDO and A. SAKAKIBARA: *ibid.*, **19**, 165 (1973).

14) M. MATSUKURA and A. SAKAKIBARA: *ibid.*, **19**, 171 (1973).
15) M. MATSUKURA and A. SAKAKIBARA: *ibid.*, **19**, 137 (1973).
16) M. OHTA and A. SAKAKIBARA: *ibid.*, **15**, 247 (1969).
17) K. SUDO and A. SAKAKIBARA: *ibid.*, **19**, 201 (1973).
18) K. SUDO and A. SAKAKIBARA: 木材誌投稿中. 第23回日本木材学会大会 (京都) (1973) 講演要旨集, p. 44.
19) M. MATSUKURA and A. SAKAKIBARA: *Mokuzai Gakkaishi*, **19**, 131 (1973).
20) K. SUDO and A. SAKAKIBARA: 木材誌投稿中. 第17回リグニン化学討論会 (京都) 講演要旨集, p. 12 (1972).
21) T. A. BHASKARAN and C. SCHUERCH: *Tappi*, **52**, 1948 (1969).
22) H. RICHTZENHAIN and C. V. HOFE: *Chem. Ber.*, **72**, 1890 (1939).
23) K. LUNDQUIST: *Acta Chem. Scand.*, **18**, 1316 (1964).
24) H. NIMZ: *Chem. Ber.*, **98**, 3160 (1965); *ibid.*, **99**, 469 (1966).
25) K. FREUDENBERG and H. NIMZ: *Chem. Commun.*, 132 (1966).
26) A. YAMAGUCHI: *Mokuzai Gakkaishi*, **19**, 185 (1973).
27) I. WADA and A. SAKAKIBARA: *ibid.*, **15**, 214 (1969).
28) S. OMORI and A. SAKAKIBARA: 木材誌投稿中.

Summary

Preextracted Yachidamo (*Fraxinus mandshurica* RUPR. var. *japonica* MAXIM.) wood meal was subjected to hydrogenolysis in dioxane-water (9 : 1) over copper chromite at an initial hydrogen pressure of 80 kg/cm^2 and 200–210°C for one hour.

From the reaction mixture, an ether soluble fraction was obtained by two separation procedures, A and B. They were roughly separated on silica gel columns in 17 and 15 fractions, respectively.

1, 2-Diguaiacyl ethane 1, 2, 3-bis-(3-methoxy-4-hydroxyphenyl)-propanol-(1) (II) and 1-(3, 5-dimethoxy-4-hydroxyphenyl)-propanediol-(1, 3) (III) were isolated by means of silica gel- and cellulose-columns, as well as a dimeric compound IV which also contained the other byproducts. The latter was presumed to be dimethoxy-lariciresinol from its behavior in MS and NMR spectra, but this was not confirmed. The origins of these compounds were discussed.