

ミズナラ放射組織リグニンの化学特性

古 屋 信 子⁽¹⁾Nobuko FURUYA: The Chemical Properties of Lignin of Ray
Parenchyma Cells of *Quercus crispula*

要 旨: ミズナラ辺材部を放射組織と、それを含まない残木部に区分し、それぞれからの木粉試料およびジオキサンリグニンを調製し、リグニン量、メトキシル基量、UV, IR, ニトロベンゼン酸化、アルカリ加水分解を行ない、両者の差異について比較検討した。その結果、リグニン量、メトキシル基はともに放射組織の方が残木部より多かった。フェノール性水酸基量は残木部に比べ放射組織の方がわずかに少なかった。IR吸収で放射組織の方がメトキシル基が多いことが示唆され、このことはニトロベンゼン酸化でも、シリンガアルデヒドが多かった事実とよく一致する。一方、ニトロベンゼン酸化により、両組織に

-ヒドロキシベンズアルデヒドを生じたが、その量は放射組織に多かった。またエステル結合のアルカリ加水分解では、主要生成物のバニリン酸のほか、少量のシリンガ酸、*p*-ヒドロキシ安息香酸、*p*-クマール酸、フェルラ酸が検出された。これら酸類のうち、*p*-クマール酸は残木部より放射組織の方に多かった。したがって、ニトロベンゼン酸化によって生ずる

-ヒドロキシベンズアルデヒドの起源物質は、リグニンとエステル結合する

-クマール酸から主に生じたものと考えられる。

I 緒 言

材中のリグニンは、同じ樹種、さらには同一個体内でも部位別、組織別によって化学成分に質的、量的に差があることが指摘されるようになった。川村ら¹⁾はニセアカシア (*Robinia pseudoacacia*) について、当年輪内のリグニンが前年度の年輪、心材部から得られるリグニンと異なり、骨格構成要素の点で針葉樹リグニンに似ていることを認め、BLAND²⁾はユーカリ (*Eucalyptus botryoides*) の葉の主脈、葉柄のリグニンが、他の組織たとえば幼木、辺材、根部のそれと異なり、グアヤシルリグニンと少量のグアヤシルーシリンギルリグニンからなっていることを指摘している。また VENERLOO³⁾ はポプラ (*Populus nigra*) の木部組織は、形成層に近い木部組織に比べて、シリンギル核が多いという報告をしている。WU⁴⁾ はペイトウヒ (*Picea*)、ベイマツ (*Pseudotsuga*)、ベイツガ (*Tsuga*)、モミ (*Abies*)、ベイスギ (*Thuja*) の早材のリグニン量をアセチルプロマイド法で定量しいずれも早材部の方に多く、その最高値は晩材にみられる最低値より 0.5~4.5% 高い値を得ている。

さて山林⁵⁾ は広葉樹においては放射組織の量が多いもので 20%、少ないもので 10%、平均的には 17% を占めることを指摘しており、放射組織が材全体に占める割合はかなり大きい。また材を何らかの化学処理する場合、道管や木繊維部分とは異なった挙動をすると考えられ、さらに生理作用についても養分の貯蔵など、他の部分とは別の作用をもっていて興味ある組織である。FERGUSON⁶⁾ はカバ (*Betula papyrifera*) の放射組織について、紫外線顕微鏡による光学的方法によって検索し、繊維細胞二次膜、放射組織細胞二

1973年10月2日受理

(1) 林産化学部

次膜のリグニンは、大部分シリングル骨格からなるとする結果を得ているが、化学的な方法で検討を加えた例は今まで見あたらない。そこで今回、放射組織が顕著で、肉眼的にも識別しやすいミズナラ (*Quercus crispula*) を選び、これを他の部分から分離して、そのリグニンの化学的な性状を検討し、またこれを除去した残部との比較を行なった。

II 実験方法

II-1. 試料調製

供試木は樹齢 320 年、青森産のミズナラ正常材であり、この放射組織の材中に占める割合は約 15% である。その気乾辺材部から木口面で、厚さ 5 mm の板を作り、柁目面から幅 0.5~0.8 mm くらいの広放射組織をカッターでけずりととり、そのなかから他の組織を極力取り除いた。このようにして調製した試料はほとんど放射組織のみからなっており、顕微鏡下に他の組織切片を認めなかった。一方、残部はなお 3~5% の放射組織を残存していたが、それ以上除去することができなかったのもそのまま試料に供した。両試料は振動粉砕器で微粉末とし、十分熱水抽出後アルベン抽出した。

II-2. ジオキサンリグニンの調製

放射組織、残木部それぞれ 2 g に対し、ジオキサン 90 ml、水 8 ml、濃塩酸 1.8 ml の混液 18 ml を加え、3.5 時間沸騰還流した後、冷水で冷却後、抽出液を口過しロ液を窒素気流下で減圧濃縮した。濃縮物を冷水中にかくはんしながら投入し、沈降するリグニンを水洗後、減圧乾燥した。乾燥試料をジオキサンに再溶解し、エーテルにかくはん注入し、沈殿リグニンを遠心分離後ヘキサンで洗浄した。

II-3. クラーソンリグニンの定量

常法どおり 72% 硫酸を用い、後加水分解時に還流冷却管に冷却水を通じなかった。この分解液より、B. SWAN⁷⁾ の方法にしたがい酸可溶性リグニンの定量をもあわせて行なった。

II-4. 紫外線吸収スペクトル

ジオキサンリグニンについて、測定溶媒はジオキサン・水 (1:1) を用いた。

II-5. 赤外線吸収スペクトル

常法どおり KBr 錠剤法で測定した。

II-6. ニトロベンゼン酸化

放射組織、残木部の両組織から調製したジオキサンリグニンを 50 mg 秤量し、ニトロベンゼン 0.1 ml、8% 水酸化ナトリウム 2.0 ml を加え、容量約 3 ml のステンレスチューブを使用した。温度 180 °C、2 時間分解を行なった。分解物は口過し水およびエーテルで洗浄し、ロ液と洗液を合わせ、塩酸で pH 3 に調製、エーテル 10 ml で 6 回抽出し、抽出液は無水ボウ硝で乾燥、エーテルを留去、分析試料とした。

II-7. アルカリ加水分解

樋口ら⁸⁾の方法に従い、放射組織、残木部それぞれ 100 mg に 1N 水酸化ナトリウム 10 ml を加え、ステンレスチューブ中、室温で振とうしながら 24 時間処理した (合計試料 1 g を使用)。反応物は口過後、10 ml の水で洗浄し、ロ液に炭酸ガスを飽和後エーテル抽出する。水層部を塩酸で pH 2.5 に調製し、ふたたびエーテル抽出し、抽出液は無水ボウ硝で乾燥し、減圧下 30 °C でエーテルを留去、分析試料とした。

II-8. ガスクロマトグラフィーによる分解物の定量

ジオキサンリグニンのニトロベンゼン酸化物はアセトンに溶解し分析試料とした。装置は日立 063 形、

水素炎イオン化検出器を使用した。操作条件は、カラム：100 cm ガラス製，充てん剤：10% cyclohexane dimethanol succinata (CDMS) Chromosorb W (80~100 mesh)，キャリアーガス：N₂，流量：40 ml/min，カラム温度 190°C である。アルカリ加水分解物の試料は TMS を調製した。操作条件は次のとおりである。カラム：200 cm ステンレス製，充てん剤：3% silicone SE-30 Chromosorb WAW (80~100 mesh)，キャリアーガス：N₂，流量：30 ml/min，カラム温度：180°C である。各分解物はすべて標品との比較の上で定量し，その分子比を求めた。

III 結 果 と 考 察

III-1. リグニン分析

放射組織およびこれを除いた残木部のクラークソンリグニン，酸可溶性リグニンおよびメトキシル基を Table 1 に，また両部分から調製したジオキサソリグニンの，それらの値を Table 2 に示した。放射柔細胞が生理的に活性な性質をもつので，硫酸法によるリグニンの定量時に，蛋白に由来する物質が混入するおそれがあるため，クラークソンリグニンの窒素の分析を行なったが，陰性の結果を与えた。放射組織のリグニン量については，今まで紫外線による光学的方法で研究され，針葉樹の場合，原田ら⁹⁾はスギ (*Cryptomeria japonica*) 射出柔細胞のリグニンが，他の組織より多いことを指摘し，また BAILEY¹⁰⁾はダグラスファー (*Pseudotsuga taxifolia*) の場合41.1%もの高い率を得，また FERGUS ら¹¹⁾はマリアナトウヒ (*Picea mariana*) の放射柔細胞も，仮道管二次膜より50%多いリグニンを含み，約40%に達することを認めている。一方広葉樹の場合，FENGEL¹²⁾はブナ (*Fagus sylvatica*) の放射細胞二次膜にリグニンが比較的少ないと指摘したが，FERGUS ら⁶⁾はシラカバ (*Betula papyrifera*) では22~27%，木繊維の16~19%より高く，道管二次膜とほぼ同じであることを認めている。今回使用したミズナラ放射組織試料のクラークソンリグニン量は，27.27%で放射組織を除いた残部の22.30%より約5%ほど高い値を得た。一方，定量時に得る酸可溶性リグニンの量は，両者間にほとんど差がない。また，放射組織から得たクラークソン

Table 1. 一 般 分 析 値
Determination of lignin content and methoxyl content in KLASON lignin

試 料 Sample	クラークソンリグニン KLASON lignin (%)	酸可溶性リグニン Acid-soluble lignin (%)	合計リグニン Total lignin (%)	メトキシル基量 OCH ₃ in KLASON lignin
放 射 組 織 Ray	27.27	4.17	31.44	20.43
残 木 部 Ray free wood	22.30	4.13	26.53	20.06

Table 2. ジオキサソリグニンの一般分析値
Determination of lignin content and methoxyl content in dioxane lignin

試 料 Sample	収率対原試料 Dioxane lignin of orig. sample (%)	クラークソン リ グ ニ ン KLASON lignin (%)	酸 可 溶 性 リ グ ニ ン Acid-soluble lignin (%)	合計リグニン Total lignin (%)	メトキシル基 OCH ₃ in KLASON lignin
放 射 組 織 Ray	16.27	90.91	3.44	94.35	20.25
残 木 部 Ray free wood	13.87	89.24	3.30	92.54	19.64

リグニンのメトキシル基量をみると、残部からのそれよりやや高い。このことは、ジオキサンリグニンのメトキシル基量についても同じことがいえる。これは後述の赤外線吸収スペクトルの結果をあわせ考えて、放射組織中のリグニンはシリンギル骨格が多いことを示すものである。

III-2. 紫外線吸収スペクトル

ジオキサンリグニンの紫外領域は Fig. 1 に示すとおりで、アルカリ性にした場合の $\Delta\epsilon$ 曲線から C_9 単位あたりのフェノール性水酸基量を求めると、放射組織から得られるリグニンは 0.20 で、残部で 0.23 となり、前者の方が若干少ない。

III-3. 赤外線吸収スペクトル

ジオキサンリグニンの赤外線吸収スペクトルは、放射組織、残木部ともに広葉樹リグニンとしての典型的なスペクトルをあたえ、差異はみられなかった。SARKANEN ら¹⁸⁾の方法に従い、 $1,500\text{ cm}^{-1}$ の吸収を基準に、シリンギル核の増加と比例的関係をもつ $1,470\text{ cm}^{-1}$, $1,430\text{ cm}^{-1}$, $1,330\text{ cm}^{-1}$, $1,220\text{ cm}^{-1}$, $1,130\text{ cm}^{-1}$ の各ピーク、また芳香族エステルの帰属を示す $1,715\text{ cm}^{-1}$ のそれぞれの比を算出比較すると、Table 3 に示すように $1,430\text{ cm}^{-1}$ では、放射組織の方が残木部より小さく、 $1,330\text{ cm}^{-1}$ ではほとんど差異は認められないが、 $1,470\text{ cm}^{-1}$, $1,220\text{ cm}^{-1}$, $1,130\text{ cm}^{-1}$ では放射組織の方が残木部のそれ

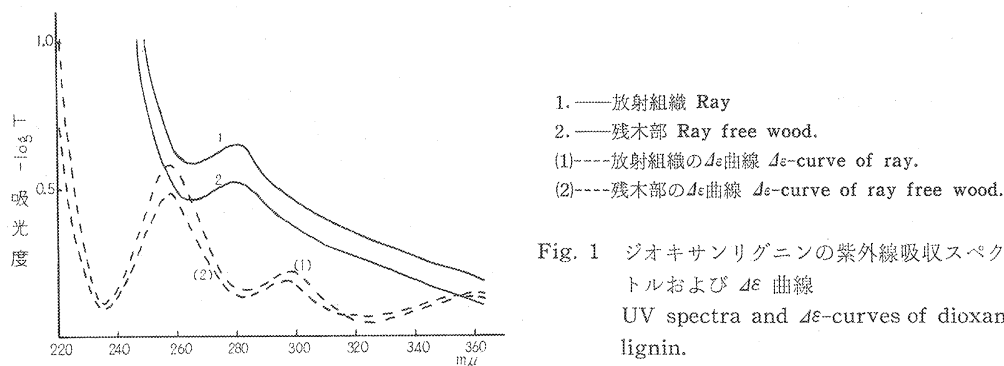


Fig. 1 ジオキサンリグニンの紫外線吸収スペクトルおよび $\Delta\epsilon$ 曲線
UV spectra and $\Delta\epsilon$ -curves of dioxane lignin.

Table 3. 赤外線吸収スペクトルの相対強度
Relative absorptivities of maxima in IR-spectra

波数 cm^{-1} Wave number	1715	1600	1470	1430	1330	1220	1130
試料 Sample							
放射組織 Ray	0.35	1.15	0.98	0.53	0.57	1.10	2.10
残木部 Ray free wood	0.27	1.12	0.94	0.57	0.58	1.04	1.80

Table 4. ニトロベンゼン酸化生成物の分子比
Molecular ratio of nitrobenzene oxidation products of dioxane lignin

試料 Sample	バニリン Vanilin V	シリンガアルデヒド Syringaldehyde S	4-ヒドロキシベンズ アルデヒド <i>p</i> -Hydroxybenz- aldehyde <i>p</i> -HB
放射組織 Ray	1	2.76	0.47
残木部 Ray free wood	1	2.14	0.03

より大きく、放射組織リグニン中にメトキシ基量の多いことを示唆している。1,715 cm^{-1} の吸収を比べると、放射組織では 0.35、残木部では 0.27 であり、放射組織の方が大きく、放射組織リグニン中にエステルグループの多いことを示唆している。

III-4. ニトロベンゼン酸化

FERGUS ら⁶⁾は紫外線顕微鏡下の観察で、カバの放射組織二次膜のリグニンはシリングル骨格が主要なものであると述べている。今回使用したミズナラ放射組織は中間膜、一次膜、二次膜を含むが、ニトロベンゼン酸化の結果では、Table 4 からわかるように、バニリン (V)、シリングアルデヒド (S) のほかに、わずかであるが *p*-ヒドロキシベンズアルデヒド (*p*-HB) の生成も認めた。放射組織およびそれを除いた残部では、モル比でいずれも $S > V > P$ の順である。しかし、両組織間の V に対する S の比を比べると、放射組織では約 3、残木部では約 2 であり、放射組織の方が大きかった。このことは前述のメトキシ基量、IR 吸収の結果からもうなずけることである。

p-HB は放射組織に多く含まれる。若竹柔細胞は維管束に比べて、*p*-HB が多いこと¹⁷⁾、ニセアカシアでは木部 1 年生部分のみ *p*-HB が見い出されたこと¹⁾、ポプラの形成層に近い二次木部がそうでない二次木部に比べて、かなり *p*-HB が多いこと³⁾ などが見い出されている。放射組織も機能的には生理活性を保つ部分と考えられ、これら既往の結果と類似の傾向がみられるのであろう。ニトロベンゼン酸化で *p*-HB をあたえるリグニンの部分構造は、*p*-ヒドロキシフェニルの芳香核が非縮合型の場合に限るが、3・5 位が縮合活性点であって、生合成の過程で非縮合型のまま多く残存する可能性は少ないと考えられる。事実 BLAND ら¹⁴⁾はジャガイモ柔細胞中では *p*-クマール酸を使用した DHP は、この酸化でこん跡程度しか *p*-HB をあたえないことを見い出し、FREUDENBERG ら¹⁵⁾はメチル化スプルーシリグニンを酸化して、4-メトキシイソフタル酸および、メトキシトリメジン酸を得た。また京極ら¹⁶⁾の、ブナリグニンは *p*-HB をあたえないなどの研究例により、木材リグニン中には *p*-ヒドロキシフェニルプロパン骨格が存在するとしても、ほとんど縮合型で存在することが示唆される。一方、樋口ら¹⁷⁾のモウソウ、マダケの維管束および柔細胞のニトロベンゼン酸化の例では、多量の *p*-HB がえられたが、アルカリ処理後はその量がいちじるしく減少し、アルカリ移行部に多量の *p*-クマール酸が見い出された。この場合の *p*-HB の起源としては、リグニンとエステル結合した *p*-クマール酸と、アルカリ可溶の 5 位に縮合型を含まないリグニン、ならびにリグニン様物質の存在を推定している。以上のことから、ミズナラの今回の試験結果についても、*p*-HB はリグニン骨格に起因するよりは、それと何らかの形で結合する *p*-ヒドロキシフェニル構造をもつ物質に由来するものと考えてよさそうである。しかし、Table 4 からわかるようにその量は少ない。

III-5. アルカリ加水分解

放射組織および残木部を温和な条件でアルカリ加水分解した場合に生成する酸を検索したところ、Table 5 に示すような結果が得られた。これらの酸がリグニンとエステル結合していることは、SMITH¹⁸⁾、中野¹⁹⁾、PEARL²⁰⁾ らによってもすでに明らかにされている。両者ともバニリン酸 (VA) が主要なもので、ついでフェルラ酸 (FA)、*p*-クマール酸 (*p*-CA) であり、*p*-ヒドロキシ安息香酸 (*p*-HBA)、シリング酸 (SA) はそれらに比べて少なく、しかも放射組織、残木部の両組織に、かなり差異がみられた。すなわち、*p*-HBA、SA の VA に対するモル比は、*p*-HBA については放射組織 0.49、残木部 0.18 であり、放射組織の方が大きな値をあたえ、SA については放射組織 0.08、残木部 0.15 と残木部の方が大きな値をあたえた。*p*-CA については両組織間にあまり大きな差異は認められなかったが、放射組織の方が残木部に比

Table 5. アルカリ加水分解生成物の分子比
Molecular ratio of alkaline hydrolysis products

試 料 Sample	バニリン酸 Vanillic acid V A	シリンガ酸 Syringic acid S A	<i>p</i> -ヒドロキシ 安息香酸 <i>p</i> -Hydroxy- benzoic acid <i>p</i> -H B A	<i>p</i> -クマール酸 <i>p</i> -Coumaric acid <i>p</i> -C A	フェルラ酸 Ferulic acid F A
放 射 組 織 Ray	1	0.08	0.49	0.74	0.94
残 木 部 Ray free wood	1	0.15	0.18	0.69	0.63

べて若干大きな値をあたえた。そこで前述したように、ニトロベンゼン酸化によって生ずる *p*-HB は、リグニンとエステル結合した *p*-CA から得られるものと考えてよいであろう。

IV 結 論

ミズナラ辺材部から放射組織および放射組織を除いた残部とに区別し、両組織の脱脂試料およびジオキサニリグニンを単離し、リグニンの化学的性状を比較検討した。その結果、リグニン含量は放射組織の方が残木部に比べて多く、リグニン中のメトキシル基量もわずかに放射組織の方が残木部より多かった。赤外吸収からも放射組織の方がメトキシル基量の多いことが示唆された。4ε 曲線から求めたフェノール性水酸基については、放射組織の方が残木部のそれより若干少なかった。ニトロベンゼン酸化によるリグニン核構成の量的比較では、放射組織から得たジオキサニリグニンは、残木部のそれに比べて *p*-HB, S が多かった。アルカリ加水分解生成物からは、リグニンとエステル結合している *p*-HBA, VA, SA, *p*-CA, FA がえられた。*p*-HBA は放射組織に多く、SA は残木部に多かった。*p*-CA は両組織間に大きな差異はないが、若干放射組織の方が多かった。そこで、ニトロベンゼン酸化で *p*-HB をあたえる *p*-ヒドロキシフェニル核の構造部分として、リグニンとエステル結合している *p*-CA が考えられることがわかった。

本実験にあたり、種々ご教示いただきました木材部組織研究室長須藤彰司氏、同研究室須川豊伸氏に感謝致します。

文 献

- 1) BAILEY, A. J. : Lignin in Douglas fir. Ind. Eng. Chem. Anal., Ed, 8, 1, 52~55, (1936)
- 2) BLAND, D. E. and A. F. LOGAN : The Properties of syringyl, guaiacyl and *p*-hydroxyphenyl artificial lignins. Biochem. J., **95**, 515~520, (1965)
- 3) BLAND, D. E. : Colorimetric and chemical identification of lignin in different parts of Eucalyptus botryoides and their relation to lignification. Holzforschung, **20**, 1, 12~16, (1966)
- 4) FENGEL, D. : Markstrahl-Parenchym von Buche. Holzroh-Werkstalb, **23**, 7, 257~263, (1965)
- 5) FERGUS, B. J., A. R. PROCTER, J. A. N. SCOTT and D. A. I. GORING : The distribution of lignin in sprucewood as determined by ultraviolet microscopy. Wood Sci. Tech., **3**, 117~138, (1969)
- 6) FERGUS, B. J. and D. A. I. GORING : The location of guaiacyl and syringyl lignins in birch xylem tissue. Holzforschung, **24**, 4, 113~117, (1970)
- 7) FERGUS, B. J. and D. A. I. GORING : The distribution of lignin in birch wood as determined by ultraviolet microscopy. Holzforschung, **24**, 4, 118~124, (1970)

- 8) FREUDENBERG, K. and CHEN-LONG, CHEN.: Methylierte Phenolcarbonsäuren aus Lignin. Chem. Ber., **93**, 11, 2533~2539, (1960)
- 9) HARADA, H. and A. B. WARDROP: Cell wall structure of ray parenchyma cells of a softwood (*Cryptomeria japonica*). Mokuzai Gakkaishi, **6**, 1, 34~41, (1960)
- 10) 樋口隆昌・木村長治・川村一次: 竹の維管束および柔細胞リグニンの化学的性質の差異, 木材誌, **12**, 4, 173~178, (1966)
- 11) HIGUCHI, T., Y. ITO, M. SHIMADA and I. KAWAMURA: Chemical properties of milled wood lignin of grasses. Phytochemistry, **6**, 1551~1556, (1967)
- 12) 川村一次・樋口隆昌: 木材幼組織のリグニン (第一報) ニセアカシアのリグニン, 木材誌, **8**, 4, 148~153, (1962)
- 13) 京極与寿郎・藤井俊太郎・八浜義和: 櫟リグニン中の *p*-オキシフェニル核の構造, 工化誌, **64**, 11, 2023~2026, (1961)
- 14) 中野準三・石津 敦・右田伸彦: 各種木材のエステル・グループ, 木材誌, **4**, 1, 1~4, (1958)
- 15) PEARL, I. A., D. L. BEYER, B. JOHNSON and S. WILKINSON: Alkaline hydrolysis of representative hardwoods. Tappi, **40**, 5, 374~378, (1957)
- 16) SARKANEN K. V., H. M. CHANG and B. ERICSSON: Species variation in lignins. I. Infrared spectra of guaiacyl and syringyl models. Tappi, **50**, 11, 572~575, (1967)
- 17) SARKANEN, K. V., H. M. CHANG and G. G. ALLAN: *ibid.*, II. Conifer lignins, *ibid* **50**, 12, 583~587, (1967)
- 18) *ibid.*: *ibid.*, III. Hardwood lignins. *ibid*, **50**, 12, 587~590, (1967)
- 19) SMITH, D. C. C.: *p*-Hydroxybenzoate groups in the lignin of aspen (*Populus tremula*). J. Chem. Soc., 2347~2351, (1955)
- 20) SWAN, B.: Isolation of acid-soluble lignin from the klason lignin determination. Svensk Papperstidn, **68**, 22, 791~795, (1965)
- 21) VENVERLOO C. J.: The lignin of *Populus nigra* L. cv. 'Italica' and some other Salicaceae. Holzforschung, **25**, 1, 18~24, (1971)
- 22) WU, Y-t and J. W. WILSON: Lignification within coniferous growth zones. Pap. paper Mag. Can., **68**, 4, T 159~164, (1967)
- 23) 山林 遷: 木材組織学, 森北出版, p. 33, p. 162, (昭 37. 1962)

**The Chemical Properties of Lignin of Ray Parenchyma Cells
of *Quercus crispula***

Nobuko FURUYA⁽¹⁾

Summary

Differences of some chemical properties of the ray parenchyma cells and the ray free wood in the sapwood of *Quercus crispula* have been investigated.

The total lignin contents in the ray and the ray free wood were 31% and 26%, respectively, revealing that the ray cells are considerably more lignified. Judged from methoxyl group contents of the KLASON lignin from both wood meals and dioxane lignin, lignin deposited in the ray cells is composed rather predominantly of syringylpropane units. This was also confirmed by comparison between IR spectra of the dioxane lignin from both regions. From $\Delta\epsilon$ -curves of the dioxane lignin, content of phenolic hydroxyl group in the ray cells was rather less than that in the ray free wood. The data of gas chromatography of nitrobenzene oxidation products showed that lignin in the ray cells contains more syringyl and *p*-hydroxyphenyl type units.

The existence of more *p*-hydroxybenzaldehyde in the oxidation products of ray parenchyma cells than in ray free wood should indicate that the ray cells play a role of physiological effect. Hydrolysis of the wood meals with alkali gave vanillic acid, as a main product, syringic acid, *p*-hydroxybenzoic acid and *p*-coumaric acid and ferulic acid. In the case of the ray, *p*-coumaric acid was large in quantity compared with that in the ray free wood. These results suggest that the original materials of *p*-hydroxybenzaldehyde obtained in the oxidation products seems to come from *p*-coumaric acid which is combined with lignin in the form of ester linkage.

Received October 2, 1973

(1) Forest Products Chemistry Division.