HOKKAIDO UNIVERSITY

Title	アルコール，苛性ソーダと水によるリグニンの水素化分解
Author(s)	佐野，嘉拓；榊原，彰
Citation	北海道大學農學部 演習林研究報告，37(1)，241-259
Issue Date	1980-01
Doc URL	https://hdl.handle.net/2115/21028
Type	departmental bulletin paper
File Information	37(1)_P241-259.pdf

Hokkaido University Collection of Scholarly and Academic Papers : HUSCAP

アルコール，苛性ソーダと水による リグニンの水素化分解*

佐野嘉拓　榊原　彰**

Hydrogenolysis of Lignin with a Mixture of Alcohol, Sodium Hydroxide and Water

By

Yoshihiro SANO and Akira SAKAKIBARA

目　　次

1. 緒　　言 …… 242
2. 実　　験 …… 242
2.1 試　　料 …… 242
2.2 水素化分解 …… 243
2.3 水素化分解物のガスクロマトグラフィー …… 243
3. 結果と考察 …… 243
3.1 反応条件の選定 …… 243
3.2 リグニンモデル化合物の水素化分解 …… 243
3.2.1 Guaiacol (1) の水素化分解 …… 243
3.2.2 Vanillin (2) の水素化分解 …… 246
3.2.3 p-Creosol (3) の水素化分解 …… 247
3.2.4 Guaiacylpropane (4) と dihydroconiferyl alcohol (5) の水素化分解 …… 247
3.2.5 Dehydrodiisoeugenol (5) の水素化分解 …… 249
3.2.6 Guaiacylglycol-β-guaiacyl ether (6), veratrylglycol-β-guaiacyl ether (7) と guaiacylglycerol-β-guaiacyl ether (8) の水素化分解 …… 251
3.2.7 Dehydrodi-p-creosol (10) と dehydredivanillin (11) の水素化分解 …… 254
3.2.8 1,2-Diguaiacylethane (12) の水素化分解 …… 254
3.2.9 2-Hydroxy-2′, 3-dimethoxy-4′, 5-dimethyl-diphenyl ether (13) の水素化分解 …… 254
3.2.10 1,3-Dimethylpyrogallol (14) と syringaresinol (15) の水素化分解 …… 255
3.3 アカエゾマツ MWL の水素化分解 …… 257
4. 結　　論 …… 258
参 考 文 献 …… 258
Summary …… 258

* 1979年7月31日受理

** 北海道大学農学部林産学科木材化学教室
Laboratory of Wood Chemistry, Department of Forest Products, Faculty of Agriculture, Hokkaido University.

1. 緒　　言

リグニンはセルロースに次いで多量に存在する再生産可能な天然高分子であるが，有効なリグニンの利用法が開発出来ないためにパルプ工業から多量に放出されるパルプ廃液の主成分として，付加価値の低い燃料に使用されるか，もしくは徒らに廃棄され，重大な環境汚染の主要因となっている。オイルショック以来化石資源たる石油資源の有限性が再認識され，石油に代る資源の開発が健全な社会運営のために不可欠となってきている。再生産可能な木材資源は石油に代替可能な資源として最短距離に位置しているが，さらに木材資源の付加価値を高め，化学原料としての地位を不動にするためにも，リグニンの有効利用の開発は急務である。

リグニンの応用研究の一環として，アルコール，苛性ソーダと水を加圧，加熱することにより発生する発生機の水素を利用して，以前榊原らはサルファイトパルプ廃液と加水分解リグニンを処理し，中性油を高収率で得た[1]。木材を同様に処理し，セルロースとヘミセルロースから種々の有機酸を，リグニンからフェノール類を得た[2]。

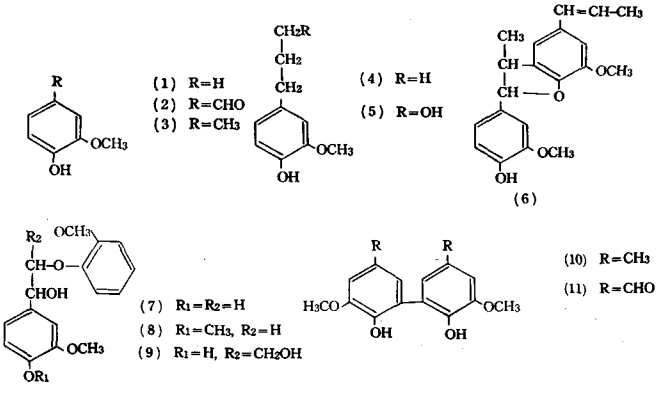
アルコール工業は余剰農産物や木材を原料として益々発展し，将来アルコールが石油に代る重要な合成高分子の原料として多量かつ廉価に生産されると推定され，アルコールを使用する工業は今後重要な基幹産業となると考えられる。

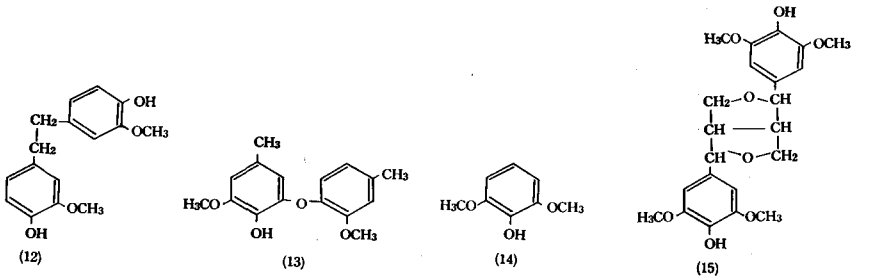
本研究はアルコール，苛性ソーダと水の混合溶媒によるリグニンの水素化分解により，低分子量フェノール類を製造する基礎的研究として，リグニンモデル化合物とアカエゾマツMWLを水素化分解し，分解物をガスクロマトグラフィおよびガスクロマトグラフィーマススペクトルの装置により検討した。

2. 実　　験

2.1 試　　料

以下に示す15種類のリグニンモデル化合物およびアカエゾマツ磨砕リグニン(MWL)[3]を分解に供した。





構造式 (1)～(15)

2.2 水素化分解

リグニンモデル化合物 10^{-3} モルまたはアカエゾマツ MWL 200 mg をアルコール 2 mℓ，水 8 mℓ と苛性ソーダ 1 g に溶解し，20 mℓ 容ミクロオートクレーブ中に加えた。所定温度に加熱した容器にオートクレーブを装填し，160～320°C，10～120 分間加熱した。水道水で冷却し，反応を停止した。分解溶液を取り出し，水でオートクレーブを洗浄した。分解溶液と洗液を一緒にし，塩酸酸性 (pH 2～3) とした後，エーテル抽出した。芒硝で乾燥し，エーテルを留去し，水素化分解物を得た。MWL の水素化分解溶液の一部をゲルろ過分析の試料として分離した後，溶液をエーテル抽出し，中性部を得た。エーテル抽出残液を塩酸酸性とし，エーテル，次に酢酸エチルで順次抽出し，各抽出物を得た。

2.3 ガスクロマトグラフィー (GLC)

1 m ガラスカラムに 10% SE-30 (Uniport HP 80～100 メッシュ) を詰め，120 または 90～250°C (2°C/min) で GLC 分析を行った。

3. 結果と考察

3.1 反応条件の選定

アルコール，苛性ソーダと水の混合溶媒を加圧，加熱すると，酢酸ソーダと発生機の水素を発生する。

$$C_2H_5OH + NaOH \longrightarrow CH_3COONa + 4(H) \qquad (1)$$

加熱温度と時間による反応の速度論的知見を得るために，混合溶媒をオートクレーブに加え，所定時間加熱した。全容 20 mℓ のオートクレーブ中にアルコール，水と苛性ソーダを各々 2 mℓ，8 mℓ と 1 g 加えた条件下では，240°C，60 分間でほぼ完全にアルコールが分解し，280°C と 300°C では各々 30 と 10 分間の加熱で完全に酢酸ソーダと発生機の水素に分解した (Fig. 1)。

3.2 リグニンモデル化合物の水素化分解

3.2.1 Guaiacol (1) の水素化分解

芳香核の飽和と脱メチル化反応を検討するために，guiacol (1) を水素化分解し，分解物をガスクロマトグラフィー (GLC) で分析した。260°C，30 分間の反応条件では痕跡の pyrocate-

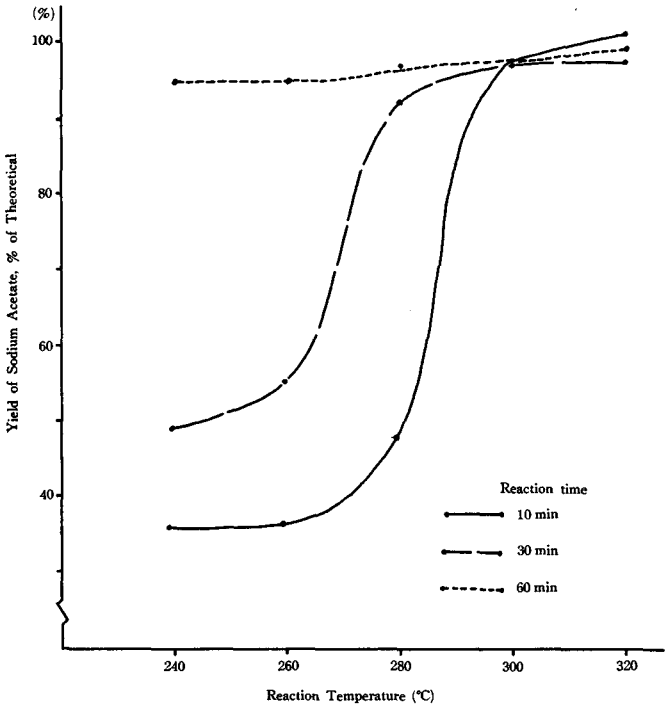
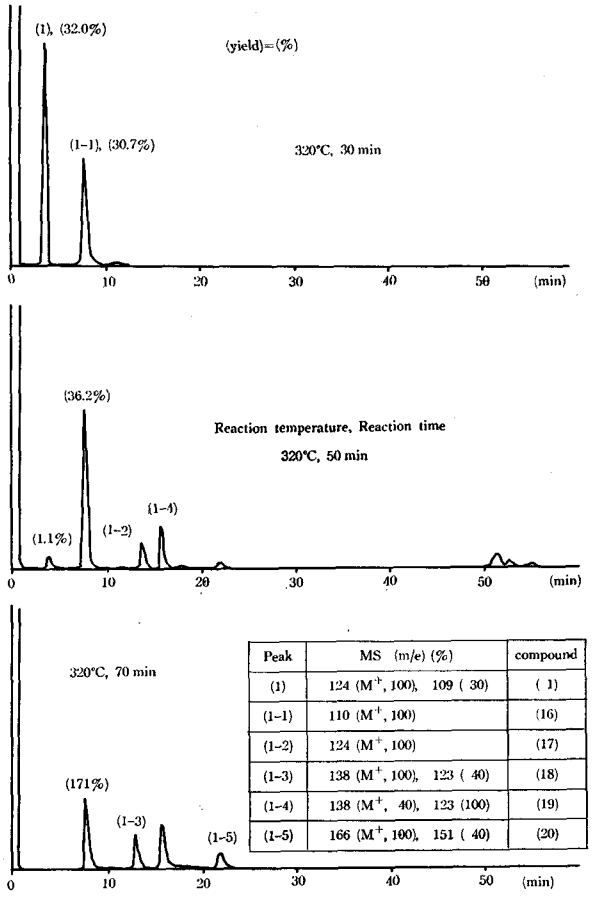


Fig. 1. Reactivity of a Mixture of Alcohol, Sodium Hydroxide and Water.

chol (16) が検出されるが，ほぼ定量的に (1) が回収された。反応条件による (1) と (16) の量的関係を Table 1 に示した。300°C, 60 分間でほぼ定量的に (1) は分解するが，(16) の生成量は 22.0% であり，320°C の加熱では 30 分間で最高収率の (16) の生成を示し，70 分間では減少する傾向を示した。これは (1) の脱メチル化による (16) の生成と更に (16) の 2 次的反応を示唆する。Fig. 2 に 320°C の加熱で得られる分解物のガスクロマトグラムを示した。320°C, 30 分間では (1) と (16) のピークしか認められないが，50 と 70 分間と加熱を継続すると，保持時間 (R.T.) の大きな部分に新しいピークが出現した。各ピークをガスクロマトグラフィーとマススペクトルの装置 (GC-MS) および高分解能マススペクトル

Table 1. Reaction Products of Guaiacol (1)

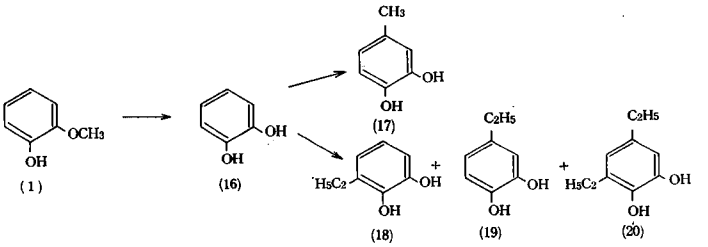
Reaction		Guaiacol (1)	Pyrocatechol (16)
Temp. (°C)	Time (min)	(%)	(%)
260	10	103.1	0
	30	101.3	0
	60	57.4	22.1
	120	23.7	34.5
280	10	81.0	0.0
	30	58.7	20.0
	60	50.4	37.4
300	10	98.2	0.0
	30	58.2	15.5
	60	0.8	22.0
320	10	32.0	30.7
	30	1.1	36.2
	60	0.0	17.1



Peak	MS (m/e) (%)	compound
(1)	124 (M^+, 100), 109 (30)	(1)
(1-1)	110 (M^+, 100)	(16)
(1-2)	124 (M^+, 100)	(17)
(1-3)	138 (M^+, 100), 123 (40)	(18)
(1-4)	138 (M^+, 40), 123 (100)	(19)
(1-5)	166 (M^+, 100), 151 (40)	(20)

Fig. 2. Chromatograms of the Reaction Products of Guaiacol (1) by Gas Chromatography (GLC). (GLC: 1 m Glass Column packed with 10% SE-30 at 90～200°C. 3°C/min. N_2: 30 mℓ/min).

(HRMS) で分析し，各ピークの構造を推定した。(1-1) のピークは分子イオンピーク (M^+) を m/e 124 に示し，LRMS による m/e 124.0524 から $C_7H_8O_2$ の分子式を示した。以上の結果と標品との R.T. の比較から homocatechol (17) と同定した。(1-2) のピークの MS は M^+ とベースイオンピーク (Base) を m/e 138 に示し，45% の相対強度の m/e 123 のピークを示した。HRMS による分子式 $C_8H_{12}O_2$ ((1-2) は 138.0687, (1-3) は 138.0677) は (1-2) と (1-3) とも同じであった。以上の結果と一般的なガスクロマトグラフィーによる挙動を考慮し，(1-2) は 2, 3-dihydroxyphenylethane (18), (1-3) は 3, 4-dihydroxyphenylethane (19) と推定した。(1-4) のピークの MS は M^+ と Base を m/e 166, 45% の m/e 151 を示し，HRMS による 166.0982 から $C_{10}H_{14}O_2$ の分子式を示した。(1-2) と (1-3) の構造も考慮し，(1-4) を 3, 4-dihydroxy-5-ethylphenylethane (20) と推定した。guaiacol (1) の水素化分解により，芳香核の還元による中性部の生成はこの条件下ではほとんど認められなかったが，水素化分解と併行し，混合溶媒中に存在するアルカリによる広範な脱メチル化と脱メチル化物のメチル基とエチル基の縮合反応が観察された (式-2)。

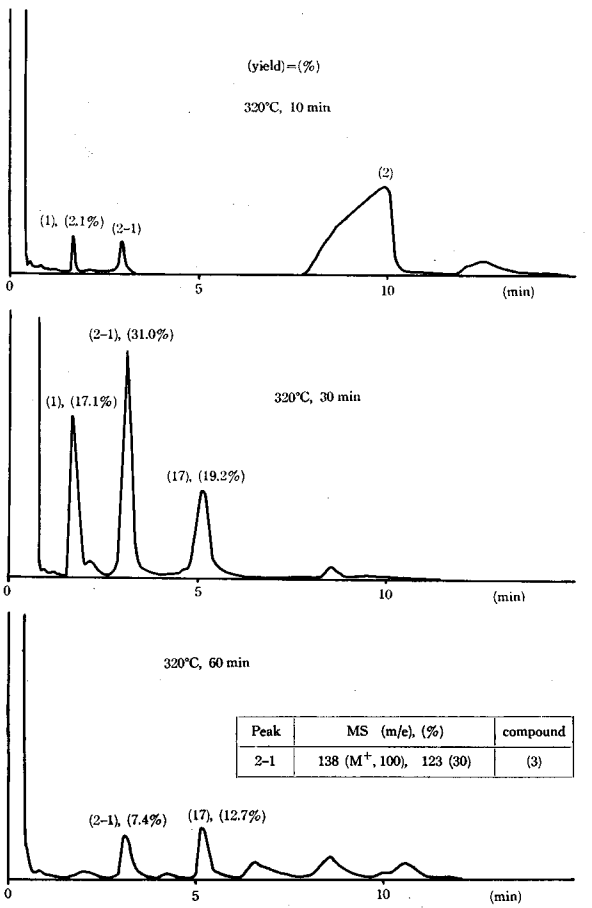


(式—2)

縮合反応機構の詳細は今後の課題である。

3.2.2 Vanillin (2) の水素化分解

側鎖構造の還元を検討するために，vanillin (2) を同様の条件で水素化分解し，分解物を検索した。(2) の水素化分解物の GLC は主要な (2-1), (2-2) と (2-3) の 3 つのピークを示し，320°C, 10 分間，30 分間と 60 分間の分解物のガスクロマトグラムを Fig. 3 に示した。(2-1), (2-2) と



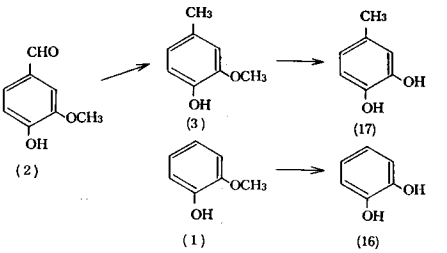
Peak	MS (m/e), (%)	compound
2-1	138 (M^+, 100), 123 (30)	(3)

Fig. 3. Chromatograms of the Reaction Products of Vanillin (2) by GLC. (GLC : ot 120°C).

(2-3) は GC-MS と標品との R.T. の比較から，各々 guaiacol (1), pyrocatechol (16) と homocatechol (17) と同定された。各々の収率を Table 2 に示した。反応条件を激しくすると，これらの分解物は更に 2 次的変化を受ける。(2) から (1), (16) と (17) の分解物が得られることから，(2) の分解では側鎖の還元，側鎖の脱離および脱メチル化の 3 つの反応が競合して起っていることを示唆する (式-3)。(2) の脱メチル化物は主要ピークとしては検出されなかった。

Table 2. Reaction Products of Vanillin (2)

Reaction		Guaiacol (1)	p-Creosol (3)	Homocatechol (16)
Temp (°C)	Time (min)	(%)	(%)	(%)
280	10	0.0	0.0	0.0
	30	6.8	10.3	0.0
	60	10.5	20.0	13.2
320	10	2.1	3.1	0.0
	30	17.1	31.0	19.2
	60	0.0	7.4	12.7



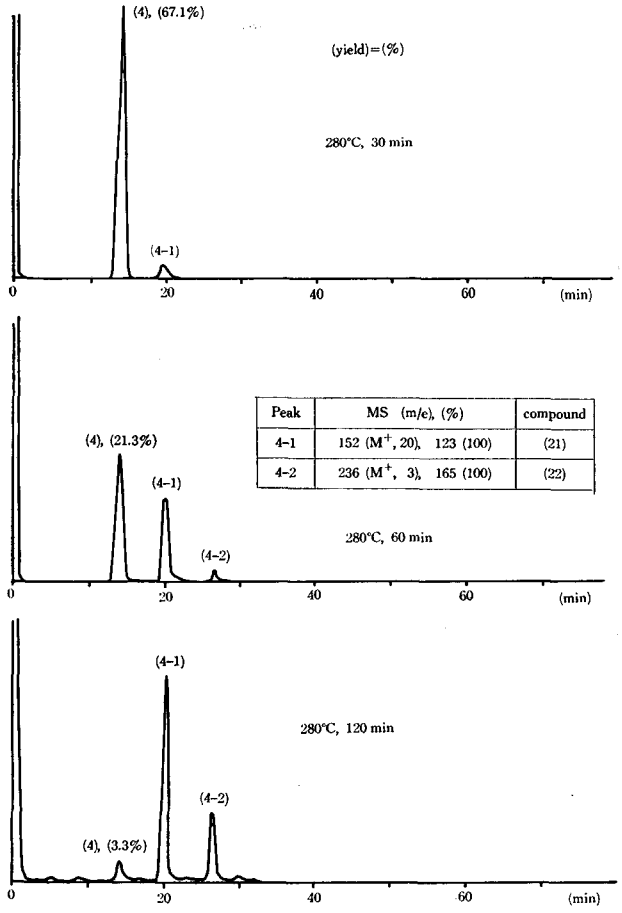
(式—3)

3.2.3 p-Creosol (3) の分解

側鎖の脱離に関する詳細な知見を得るために，p-creosol (3) を同様に水素化分解した。(3) の水素化分解物のガスクロマトグラムは (3) の側鎖の脱離による guaiacol (1) のピークを示さず，主要な homocatechol (17) のピークと (16) のメチルおよびエチル化を示唆する M^+ 138, 152 および 152 の分子量を有する小さなピーク (3-1), (3-2) と (3-3) を示した。(2) の結果も加味し，側鎖の脱離は α 位が還元されたメチレン基の場合にはあまり顕著に生じないと推定される。

3.2.4 Guaiacylpropane (4) と dihydroniferyl alcohol (5) の水素化分解

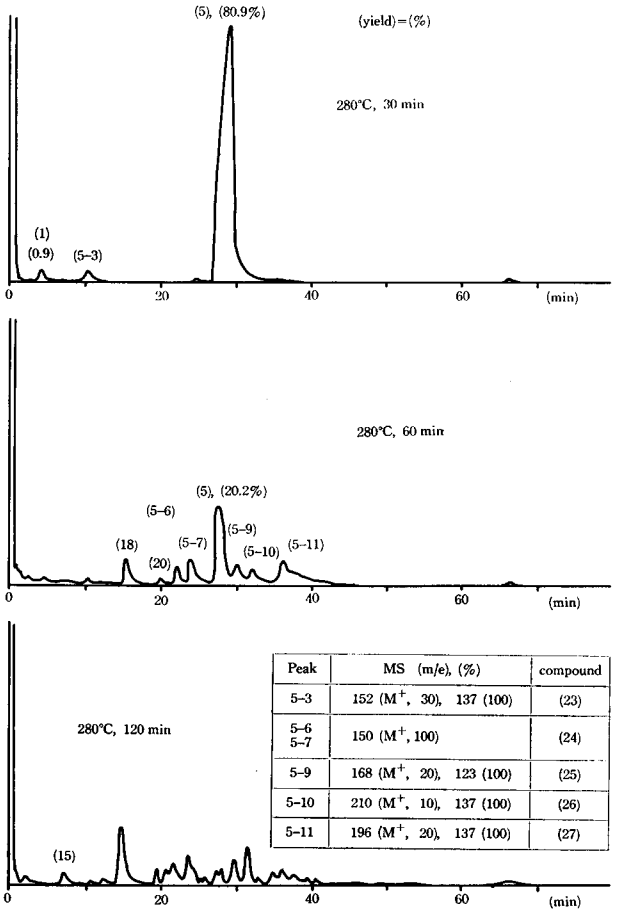
さらに詳細な分解機構を検討するために，guaiacylpropane (4) と dihydroconiferyl alcohol (5) を分解した。反応条件を 320°C から 280°C にし，分解中間物の検討を試みた。280°C, 120 分間の処理で (4) と (5) の出発物質はほぼ完全に分解した。(4) の分解物のガスクロマトグラムから (4-1) と (4-2) の主要なピークが検出され (Fig. 4), (4-1) と (4-2) の M^+ は各 m/e 152 と 236 であった。(4-1) の分子量は (4) の脱メチル化物である 3, 4-dihydroxyphenylpropane (21) に相当し，(4-2) の分子量は (20) に 3 個のエチル基の縮合した分子 (22) に相当する。Dihydroconiferyl alcohol (5) も 280°C, 10～120 分間水素化分解し，分解物を GLC で検討した (Fig. 5)。(5) は 280°C で 30 分間処理すると，80.9% 未反応のまま回収されたが，60 分間で 20.2%，120 分間ではほとんど未回収であった。280°C, 60 と 120 分間による分解物のガスクロマトグラムは非常に多数の分解物の存在を示す複雑なパターンを示し，GC-MS により，各ピークの構造を推定した。(5-1) のピークは M^+ と Base のマスイオンを m/e 124 に示すことから，guaiacol (1), (5-2) のピークは各々を m/e 110 に示すことから，(5-2) を pyrocatechol (16), (5-3) は M^+ と Base を



Peak	MS (m/e), (%)	compound
4-1	152 (M^+, 20), 123 (100)	(21)
4-2	236 (M^+, 3), 165 (100)	(22)

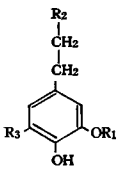
Fig. 4. Chromatograms of the Reaction Products of Guaiacylpropane (4) by GLC. (GLC: at 90~250°C, 2°C/min)

各々 m/e 152 と 137 に示すことから，guaiacylethane (23), (5-4) は M^+ と Base を m/e 138 と 123 に示し，3, 4-dihydroxyphenylethane (19) と推定した。(5-5) のピークの M^+ と Base は各各 m/e 152 と 123 に示し，(5-5) を 3, 4-dihydroxyphenylpropane (21) と推定した。(5-6) と (5-7) のピークは M^+ と Base を m/e 150 に示すことから，4-propenylcatechol (24) の各異性体，(5-8) は M^+ と Base を各々 m/e 182 と 137 に示す。dihydroconiferyl alcohol (5), (5-9) は M^+ と Base を各々 m/e 168 と 123 に示し，3, 4-dihydroxyphenylpropanol-3 (25), (5-10) は M^+ と Base を各々 m/e 210 と 137 に示すことから，3-ethyl-4-hydroxy-5-methoxyphenylpropanol-3 (26) と推定した。その他 (26) の脱メチル化物 (27) と推定される M^+ (m/e 196), Base (m/e 137) のピーク m も認められた。Dihydroconiferyl alcohol (5) の分解物は非常に複雑な組成を有し，末端メチロール基のメチル基への還元を主要反応経路とする分解機構を示唆する知見は得られず，脱メチル化，側鎖の開裂，末端メチロール基の還元および縮合反応が複雑に関与していると思われる。

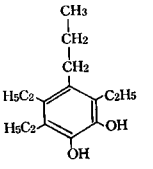


Peak	MS (m/e), (%)	compound
5-3	152 (M^+, 30), 137 (100)	(23)
5-6 5-7	150 (M^+, 100)	(24)
5-9	168 (M^+, 20), 123 (100)	(25)
5-10	210 (M^+, 10), 137 (100)	(26)
5-11	196 (M^+, 20), 137 (100)	(27)

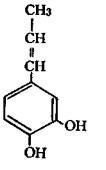
Fig. 5. Chromatograms of the Reaction Products of Dihydroconiferyl alcohol (5) by GLC. (GLC: at 90~250°C, 2°C/min).



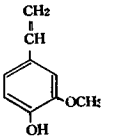
(21) R_1=H, R_2=CH_3, R_3=H
(23) R_1=CH_3, R_2=H, R_3=H
(25) R_1=H, R_2=CH_2OH, R_3=H
(26) R_1=CH_3, R_2=CH_2OH, R_3=C_2H_5
(27) R_1=H, R_2=CH_2OH, R_3=C_2H_5



(22)



(24)



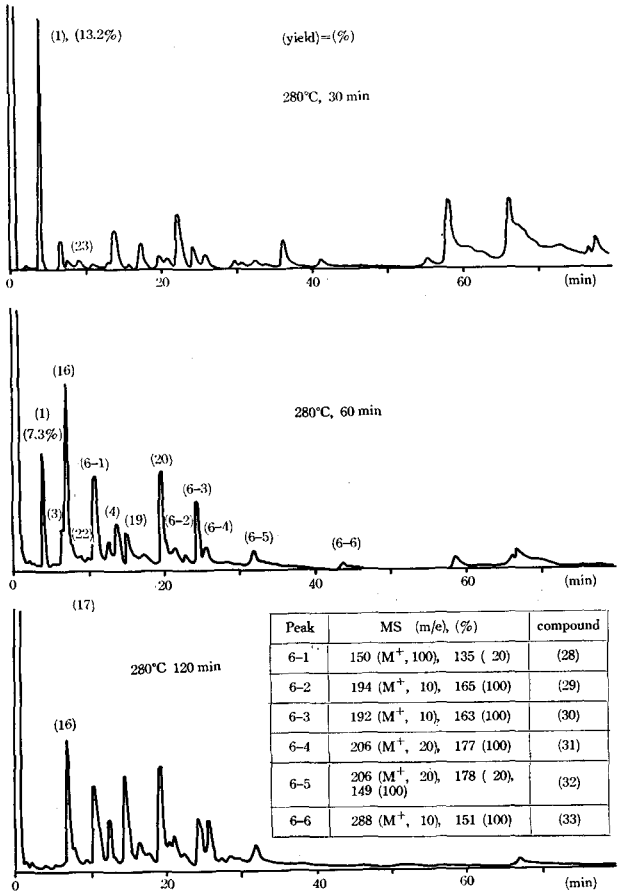
(28)

構造式 (21)~(28)

3.2.5 Dehydrodiisoeugenol (6) の水素化分解

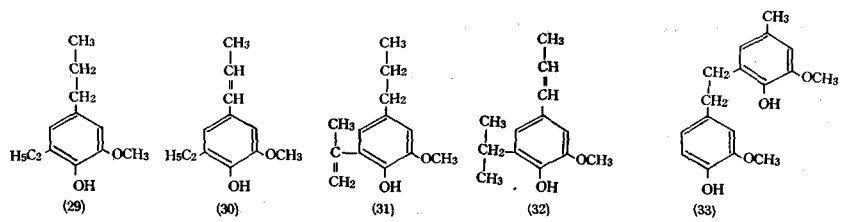
フェニルクマラン環の開裂と側鎖の分解に関する知見を得るために，dehydrodiisoeugenol (6) を水素化分解した。側鎖の脱離による guaiacol (1) の生成を条件を変えて検討した。280°C, 30 分間の処理で，13.2% の理論収率の最大値を示し，240°C と 320°C の 30 分間処理では各々 4.3 と 1.8% に低下した。280°C, 30 分間の処理以上に反応条件を過激にすると，生成した (1) が更に 2 次的反応を受けると思われる。280°C における分解物のガスクロマトグラムを Fig. 6 に

示した。280°C, 60分間の分解物をGC-MSにかけて，各ピークの物質を推定した。その結果，(6)の分解物として，guaiacol (1), pyrocatechol (16), p-creosol (3), guaiacylethane (23), homocatechol (17), guaiacylethylene (28), guaiacylpropane (4), 3, 4-dihydroxyphenylethane (18) 又は 2, 3-dihydroxyphenylethane (19), 3, 4-dihydroxyphenylpropane (21), 3-ethyl-4-hydroxy-5-methoxyphenylpropane (29), 2-hydroxy-3-methoxy-5-propenylphenylethane (30), 2-(2-hydroxy-3-methoxy-5-propylphenyl)-propene-1 (31), (3-isopropyl-4-hydroxy-5-methoxyphe-



Peak	MS (m/e), (%)	compound
6-1	150 (M^+, 100), 135 (20)	(28)
6-2	194 (M^+, 10), 165 (100)	(29)
6-3	192 (M^+, 10), 163 (100)	(30)
6-4	206 (M^+, 20), 177 (100)	(31)
6-5	206 (M^+, 20), 178 (20), 149 (100)	(32)
6-6	288 (M^+, 10), 151 (100)	(33)

Fig. 6. Chromatograms of the Reaction Products of Dehydrodiisoeugenol (6) byGLC. (GLC: at 90~250°C, 2°C/min).



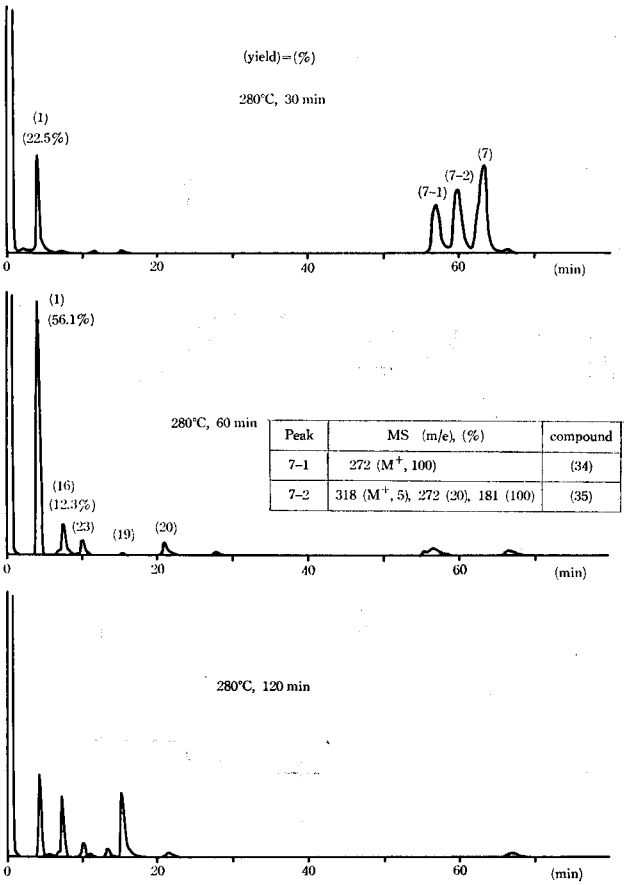
構造式 (29)~(33)

nyl)-propene-1 (32) および 1-(4-hydroxy-3-methoxyphenyl)-2-(2-hydroxy-3-methoxy-4-methyl-phenyl)-ethane (33) の各化合物の存在が示唆された。(6) の分解物の結果は高温度アルカリ分解による側鎖の切断が主要であり[4]，不飽和結合の水素化と脱メチル化反応が競合していることを示唆した。

3.2.6 Guaiacylglycol-β-guaiacyl ether (7), veratrylglycol-β-guaiacyl ether (8) と guaiacylglycerol-β-guaiacyl ether (9) の水素化分解

リグニンの主要な結合タイプの1つである。β-アリールエーテル結合の水素化分解を検討した。

Guaiacol (1) の理論収率から推定されるβ-アリールエーテル[7]の分解率は160，200と300°Cの30分間の処理で各々18.0，49.1と59.2%であった。それ以上の過激な条件下では(1)の脱メチル化が起るために，(1) の収率は減少し，280°C，30分間の処理による guaiacol (1) と pyrocatechol (16) の収率は各々56.1と12.3%，同一温度で60分間では各々18.3と23.4%，120分間では1.9と8.5%に変化した。280°Cによる分解物のガスクロマトグラムを Fig. 7 に

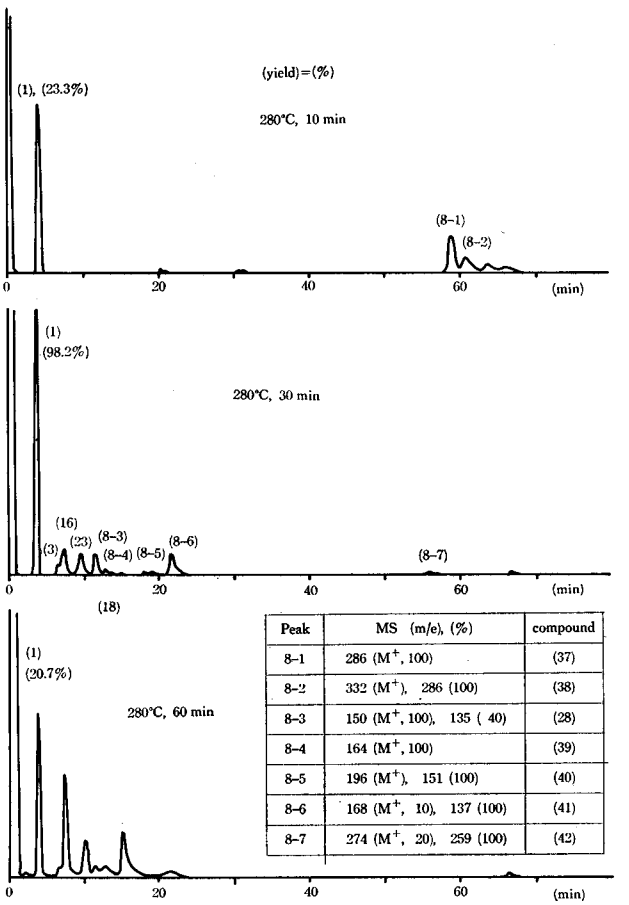


Peak	MS (m/e), (%)	compound
7-1	272 (M^+, 100)	(34)
7-2	318 (M^+, 5), 272 (20), 181 (100)	(35)

Fig. 7. Chromatograms of the Reaction Products of Guaiacylglycol-β-guaiacyl ether (7) by GLC. (GLC: at 90~250°C, 2°C/min).

示した。(1)の10分間の処理では高R.T.領域に顕著に大きな出発物質(7), (7-1)と(7-2)のピークを示した。(7-1)のMSはM^+とBaseを各々m/e 272, (7-2)では各々318と181に示すことから, (7-1)と(7-2)を各々1-guaiacyl-2-guaiacoxy-ethylene (34)と1-ethoxy-1-guaiacyl-2-guaiacoxy-ethane (35)と推定した。280°C, 30分間の処理では高R.T.のピークはほとんど消失し, GC-MSから新たに, guaiacol (1), pyrocatechol (16), guaiacylethane (23), 2, 3-dihydroxyphenylethane (18), 3, 4-dihydroxyphenylethane (19), 3-ethyl-4-hydroxy-5-methoxyphenylethane (36)の各ピークが顕在し, 280°C, 60分間では(1), (16)と(19)が主要ピークであった。

Veratrylglycol-β-guaiacyl ether (8)を280°C, 30分間処理すると, 98.2%の理論収率のguaiacol (1)が得られ, 10分間と60分間では各々23.3と20.7%であった。280°C, 120分間では(1)は2.8%しか得られなかった。280°C, 10分間の分解物のガスクロマトグラムは高R.T.部分に(7)の場合と同様に, 出発物質(8), (8-1)と(8-2)のピークを示した(Fig. 8)。GC-MSにより,



Peak	MS (m/e), (%)	compound
8-1	286 (M^+, 100)	(37)
8-2	332 (M^+), 286 (100)	(38)
8-3	150 (M^+, 100), 135 (40)	(28)
8-4	164 (M^+, 100)	(39)
8-5	196 (M^+), 151 (100)	(40)
8-6	168 (M^+, 10), 137 (100)	(41)
8-7	274 (M^+, 20), 259 (100)	(42)

Fig. 8. Chromatograms of the Reaction Rroducts of Veratrylglycol-β-guaiacyl ether (8) by GLC. (GLC: at 90~250°C, 2°C/min).

M^+ と Base を m/e 286 に示す (8-1) は 1-veratryl-2-guaiacoxyethylene (37), M^+ と Base を各々 m/e 332 と 286 に示す (8-2) は 1-ethyl-1-veratryl-2-guaiacoxyethane (38) と推定された。30, 60 分間と処理時間を延長すると，高 R.T. のピークは消失し，多くの低 R.T. のピークが現われた。GCMS から，各低 R.T. のピークを各々 guaiacol (1), pyrocatechol (16), p-creosol (3), guaiacylethane (28), veratrylethylene (39), 3, 4-dihydroxyphenylethane (19), 3-ethyl-4-hydroxy-5-methoxyphenylethanol (40), 2-guaiacylethanol (41) および 1-guaiacyl-2-guaiacoxy-ethane (42) と推定した。(8) の水素化分解物として，veratryl 骨格構造を有する化合物はほとんど検出されなかった。

リグニンのモデル化合物として，より適切な guaiacylglycerol-β-guaiacyl ether (9) を同様に水素化分解した。(9) の分解物中に存在する gcaiacol (1) の理論収率は 160, 200, 240 と 280°C の各 30 分間で各々 13.3, 27.3, 33.0 と 32.9% で，(7) に比べて若干低い値を示した。これは (9) の末端メチロール基の脱離に基因する guaiacol (1) の 2 次的縮合によると思われる。低

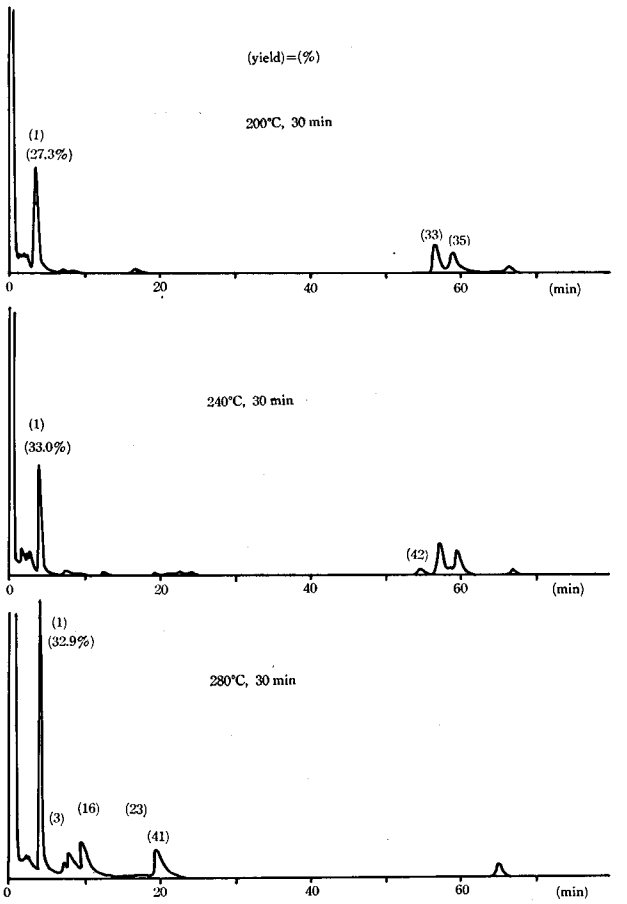
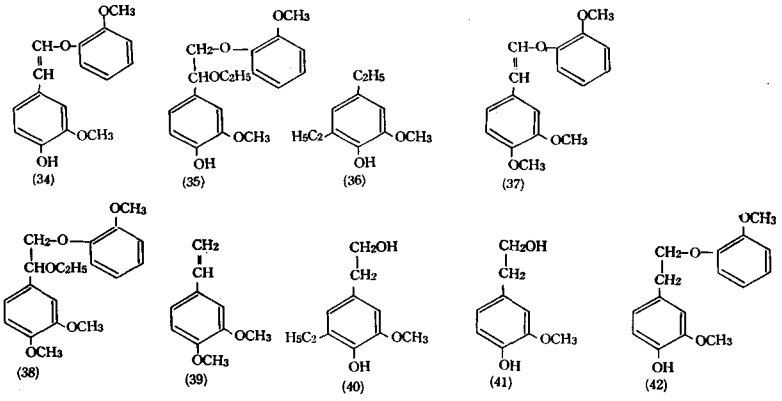


Fig. 9. Chromatograms of the Reaction Products of Guaiacylglycerol-β-guaiacyl ether (9) by GLC. (GLC: at 90~250°C, 2°C/min).



構造式 (34)～(42)

R.T. のピークの GC-MS から guaiacylethane (23) と 2-guaiacylethanol (41) が主要分解物であり，dihydroconiferyl alcohol (5) が微量分解物であったことも，この推定を支持する。(9) の分解物のガスクロマトグラムは (9) の水素化分解が enol ether とメチロール基の脱離を経由する。いわゆるアルカリ分解過程を経由して進行することを示唆した (Fig. 9)。

3.2.7 Dehydrodi-p-creosol (10) と dehydrodivanillin (11) の水素化分解

リグニンの重要な構造様式の1つである biphenyl 型モデル化合物の水素化分解を (10) と (11) のモデル化合物で検討した。(10) を 280°C，60 分間処理した分解物のガスクロマトグラムは biphenyl 結合の開裂を示唆する p-creosol (3)，homocatechol (17) 等のピークを示さなかったが，(11) の同様な条件による分解物では微少量ながら，biphenyl 結合の開裂を示唆する p-creosol などのピークが認められた。

3.2.8 1, 2-Diguaiacylethane (12) の水素化分解

β-1 結合を有する 1, 2-diarylpropane 構造もリグニンの重要な構造様式であり，この水素化分解中間物として，(12) の分解物が推定される。(12) が更にこの処理により低分子化し得るか否かを検討した。(12) の 280°C，30 分間の分解物のガスクロマトグラムは graiacol (1) と p-creosol (3) の小さなピークさえ示さず，(12) は回収された。

3.2.9 2-Hydroxy-2′, 3-dimethoxy-4′, 5-dimethyl-diphenylethane (13) の水素化分解

リグニンの $KMnO_4$ 酸化分解により，diphenylether 構造もリグニンの代表的構造様式の1つと考えられている。Diphenyl ether はこの水素化分解により，2通りの分解方式が推定され，1つの分解方式によれば p-creosol (3) が，もう1つの方式によれば 3-methylanisol (43) と 2, 3-dihydroxy-5-methylanisol (44) が主要分解物となる。280°C, 30 と 60 分間の処理による分解物のガスクロマトグラムを Fig. 10 に示した。Fig. 10 は主要ピークとして，(43) の脱メチル化による m-creosol (45) と p-creosol (3) と homocatechol (17) の存在を示すことから，2つの分解方式が競合して起っていることが示唆された。

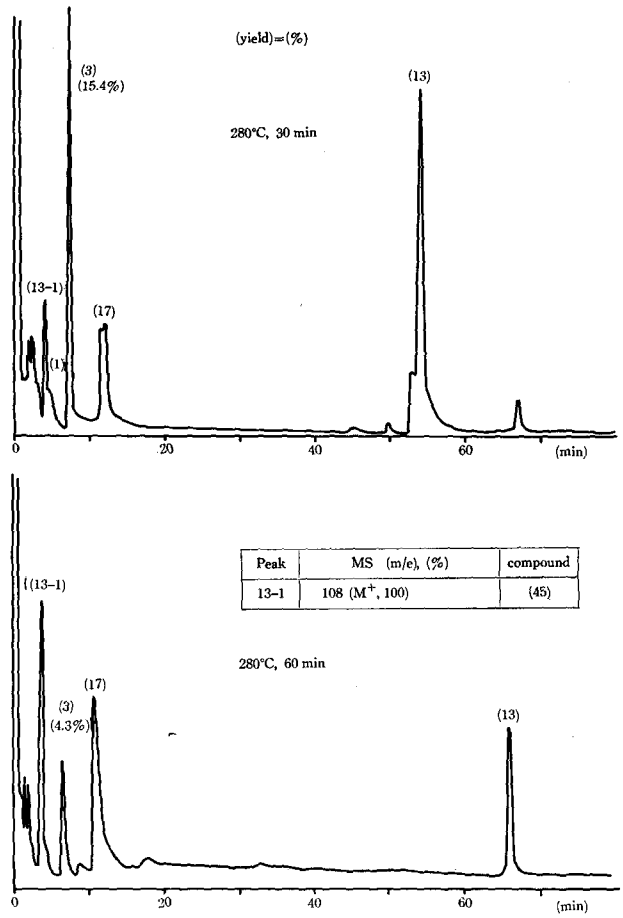
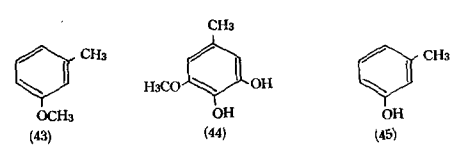


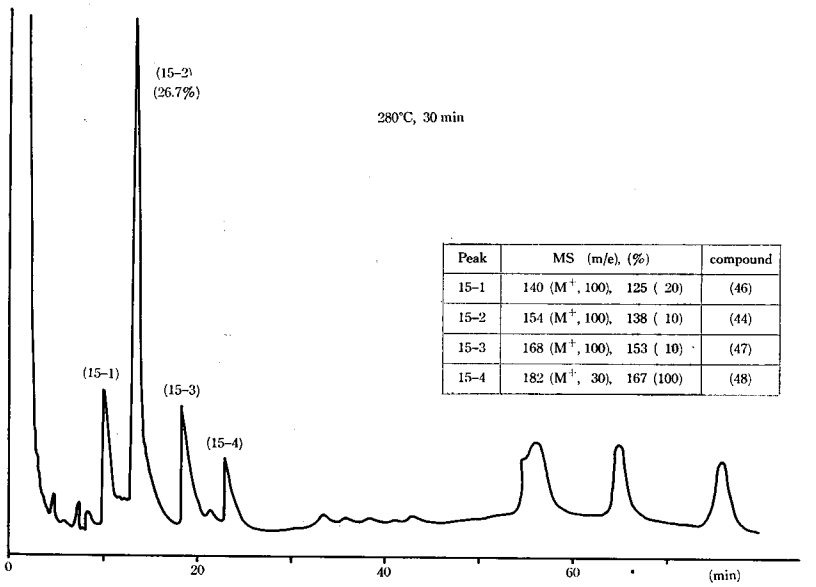
Fig. 10. Chromatograms of the Reaction Products of 2-Hydroxy-2′, 3-dimethoxy-4′, 5-dimethyl-diphenyl ether (13) by GLC. (GLC: at 90～250°C, 2°C/min).



構造式 (43)～(45)

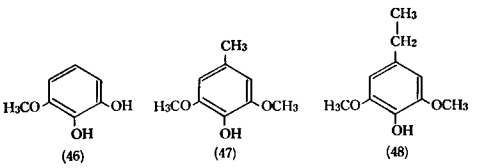
3.2.10 1,3-Dimethylpyrogallol (14) と syringaresinol (15) の水素化分解

広葉樹リグニンの主要骨格構造の1つとして syringyl 骨格がある。その代表的なモデル化合物として (14) の分解を試みた。280°C, 30分間の処理による分解物は 1-methylpyrogallol (46) の存在を示したが，更に過激な条件を使用すると，不安定な pyrogallol に変化し，ガスクロマトグラフィーでは検出されなかった。Syringaresinol (14) を 280°C, 30分間処理し，その分解物をガスクロマトグラフィーで検討した (Fig. 11)。1,3-Dimethylpyrogallol (14) は (15) の分解物から 26.7% の理論収率で得られた。GC-MS から低 R.T. を有する 1-methylpyrogallol



Peak	MS (m/e), (%)	compound
15-1	140 (M^+, 100), 125 (20)	(46)
15-2	154 (M^+, 100), 138 (10)	(44)
15-3	168 (M^+, 100), 153 (10)	(47)
15-4	182 (M^+, 30), 167 (100)	(48)

Fig. 11. Chromatograms of the Reaction Products of Syringaresinol (15) by GLC. (GLC: at 90~250°C, 2°C/min).



構造式 (46)~(48)

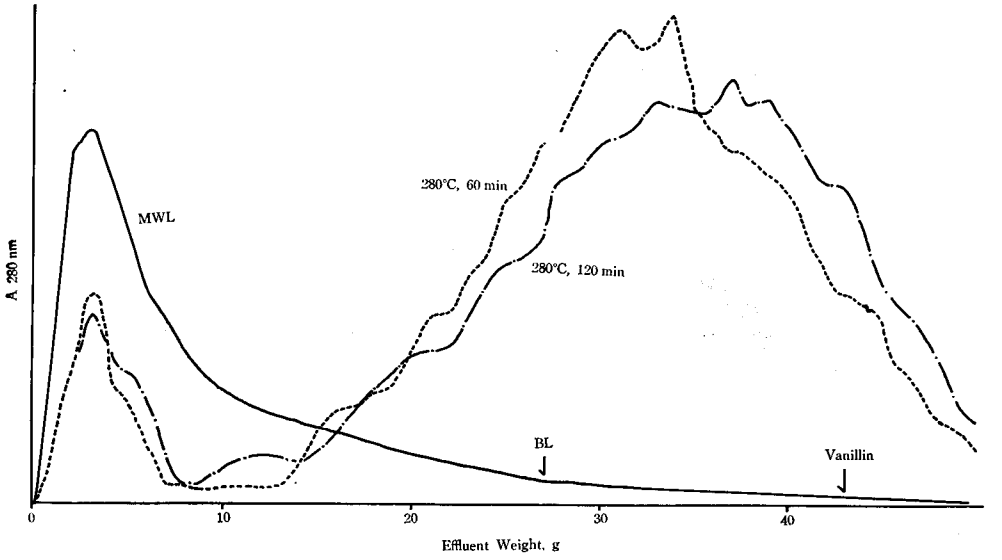


Fig. 12. Gel Filtration Diagrams of Akaezomatsu MWL and the Reaction Products on Sephadex G-50 (1.5×60 cm) with DMSO.

(46), syringylmethane (47) と syringylethane (48) および未同定の高 R.T. を有する分解物の存在が認められた。

3.3 アカエゾマツ MWL の水素化分解

モデル化合物の水素化分解の結果に基づき，アカエゾマツ MWL を 280°C, 30, 60 と 120 分間水素化分解した。分解物の分子量分布を検討するために，セファデックス G-50 カラム (1.5×50 cm)，ジメチルスルホキシド (DMSO) を用いて，ゲルろ過を行った (Fig. 12)。280 nm の吸光度により，ゲルろ過曲線を作成した。MWL の水素化分解により，MWL は広範な分解が起り，Brauns のリグニン[5] (BL) 以下の分子量の分解物に大半が分解し，60 分間より 120 分間の処理で更に低分子化する傾向を示した。水素化分解物を各々中性エーテル可溶部，酸性エーテル可溶部と酸性酢酸エチル可溶部に分別し，各々の収率は 30 分間の処理で各々 2.5, 71.2 と 21.4%, 60 分間の処理で 3.6, 75.9 と 18.3%, 120 分間の処理で 4.7, 76.8 と 15.4% であり，分解物はおよそ 7 割強が酸性エーテル可溶部に存在した。酸性エーテル可溶部の GLC (Fig. 13)

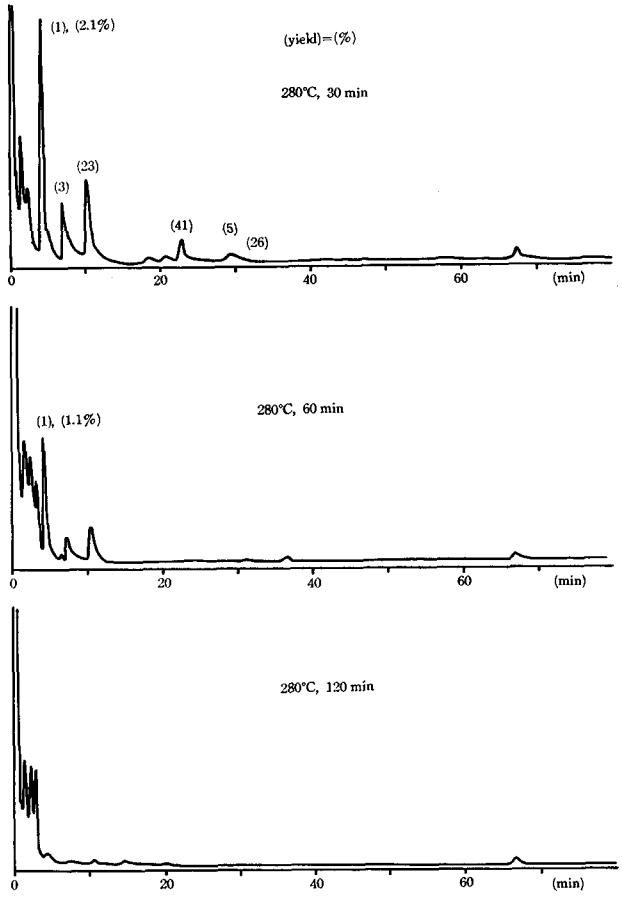


Fig. 13. Chromatograms of the Reaction Products of Akaezomatsu MWL by GLC. (GLC: at 90~250°C, 2°C/min).

はGC-MSおよび標品とのR.T.の比較からguaiacol (1), p-creosol (3), guaiacylethane (23), 2-guaiacylethanol (41) と dihydroconiferyl alcohol (5) の存在を示唆し，guaiacol (1) の収率は30と60分間の処理で各々2.1と1.1%にすぎなかった。リグニンを使用した低分子量フェノール類に関する詳細は検討中である。

4. 結　　論

アルコール，苛性ソーダと水の混合溶媒によるリグニンの水素化分解で低分子量フェノール類を製造する基礎的研究として，リグニンの構造を代表する多くのモデル化合物を使用し分解機構を検討した。280°Cの加熱分解では，処理時間が30分間を越える頃から活発な脱メチル化反応が始まり，280°C，10，30と60分間でguaiacol (1) の回収率は各々81.0，58.7と50.4%であった。ベンジル位の還元は比較的容易に進行するが，βとγ位のアルコールの還元はあまり認められなかった。Vanillin (2) と syringaresiol (14) の分解では側鎖の脱離によるguaiacol (1) と1,3-dimethylpyrogallol (14) の生成が認められたが，guaiacylpropane (4) と dihydroconiferyl alcohol (5) のような還元ベンジル基では (1) の生成は認められなかった。Dehydrodiisoeugenol (6) では (1) の他に非常に多くの側鎖開裂による分解物の生成が観察された。しかしbiphenyl結合の分解はあまり顕著でなかった。Diphenylether結合は2通りのエーテル結合の開裂を示した。β-アリールエーテル結合はフェノールと非フェノール性に関らず，280°C，30分間で完全に分解し，出発物質のスポットは存在しなかった。特に非フェノール性のβ-エーテル型のモデル化合物 (8) では280°C，70分間で98.2%のguaiacol (1) を生じたが，フェノール性のモデル化合物 (7) と (9) では，同一条件で56.1と32.9%の (1) しか得られなかった。アカエゾマツMWLは280°CでBL以下の分子量の分解物に分解されたが，GLCで分析可能なフェノール類の存在は微量であった。更にリグニンの分解については検討中である。

参 考 文 献

1) 榊原　彰，荒木　正，高橋　敏：林試研報，**93**，113 (1957).
2) 榊原　彰，尾田勝夫，高橋　敏：林試研報，**163**，130 (1964).
3) A. BJÖRKMAN: *Svensk Papperstidn.*, **59**, 477 (1956).
4) T. ENKVIST: *J. Applied Polymer Symp.* **28**, 285 (1975).
5) F. E. BRAUNS: *J. Am. Chem. Soc.*, **61**, 2120 (1939).

Summary

As a basic research of the production of low-molecular phenols, several lignin model compounds and Akaezomatsu (*Picea glehnii*) milled wood lignin (MWL) were reacted with a mixture of ethanol, sodium hydroxide and water at 240-320°C for 10-120 min. The hydrogenolysis products were analyzed by gas chromatography using an one meter glass column packed with 10% SE-30 at 120 or 90-250°C (2°C/min). For assignment of the components,

a gas chromatography-mass spectrometer instrument was employed.

When guaiacol (1) was treated at 260, 280, 300 and 320°C for 30 min, it was recovered in the yields of 101.3, 58.7, 58.2 and 32.0%, respectively. When (1) was heated at 320°C for 50 min, (1) and pyrocatechol (16) were obtained in 1.1% and 36.2% yields, respectively and homocatechol (17), 2, 3-dihydroxyphenylethane (18) and 3, 4-dihydroxyphenylethane (19) in small amounts. At 280°C for 60 min, vanillin (2) was converted to (1), *p*-creosol (3) and (17) in the yields of 10.5, 20.0 and 13.2%, respectively, and *p*-creosol (3) gave (3) and (17) in the yields of 32.7 and 37.2%, respectively. In the products from guaiacylpropane (4) at 280°C for 60 min, the starting material, 3, 4-dihydroxyphenylpropane (21) and 3, 4-dihydroxy-5-ethylphenylpropane (22) were detected by means of GLC and GLC-Mass. Dihydroconiferyl alcohol (5) gave (1), (16), guaiacylethane (23), (19), (21), 4-propenylcatechol (24), (5), 3, 4-dihydroxyphenylpropanol-3 (25) and 3-ethyl-4-hydroxy-5-methoxyphenylpropanol-3 (26), all of which were characterized by GLC-Mass. At the same temperature (280°C) as that of (5), dehydrodiisoeugenol (6) yielded (1), (16), (3), (23), (17), (28), (4), (18), (19), (21), 3-ethyl-4-hydroxy-5-methoxyphenylpropane (29), 2-hydroxy-3-methoxy-5-propenylphenylethane (30), 2-(2-hydroxy-3-methoxy-5-propylphenyl)-propene-1 (31), 1-(3-isopropyl-4-hydroxy-5-methoxyphenyl)-propene-1 (32) and 1-(4-hydroxy-3-methoxyphenyl)-2-(2-hydroxy-3-methoxy-4-methylphenyl)-ethane (33). These products were also characterized by GLC-Mass. As model compounds for β-aryl ether linkage, guaiacylglycol-β-guaiacyl ether (7), veratrylglycol-β-guaiacyl ether (8) and guaiacylglycerol-β-guaiacyl ether (9) were hydrogenated under similar conditions. From the products of (7) at 280°C for 10 min, 1-guaiacyl-2-guaiacoxy-ethylene (34) and 1-ethoxy-1-guaiacyl-2-guaiacoxy-ethane (35) were detected in addition to (1) and (16). By extending the time of heating at 30 min, the peaks of (34) and (35) disappeared and each peak of (1), (16), (23), (18) and 3-ethyl-4-hydroxyphenylethane (36) appeared as main peaks. When heated at 280°C for 10 min, an enol ether (37) and an ethoxyl compound (38) were detected among the products. At the prolonged time to 230 min, (1), (16), (3), (28), (19), veratrylethylene (39), 3-ethyl-4-hydroxy-5-methoxyphenyl-ethanol (40), 2-guaiacylethanol (41) and 1-guaiacy-2-guaiacoxy-ethane (42) were detected, but (37) and (38) were not. Dehydrodi-*p*-creosol (10) and dehydrodivanillin (11) were recovered in almost quantitatively. Diphenyl ether (13) gave (3), (17) and *m*-cresol (43) as main products, when heated at 280°C for 30 and 60 min. At 280°C for 30 min, syringaresinol (15) gave 1, 3-dimethylpyrogallol (14), 1-methylpyrogallol (46), syringylmethane (47) and syringylethane (48) in addition to unknown products with high retention times.

The molecular distributions of the hydrogenated products of Akaezomatsu MWL (280°C, 30～120 min) showed a maximum at lower molecular region than that of Brauns lignin. The hydrogenated products were divided into the neutral ether soluble, the acidic ether soluble and the acidic ethyl acetate soluble fractions. They were obtained in the yields of 3.6, 75.9 and 18.4% respectively, at the heating time of 60 min. (1), (3), (23), (41) and (5) were detected by GLC, but in small amounts.