

## リグニンの含硫黄アルカリ処理による利用 (2)

- 反応機作・DMS誘導体・脱メチルリグニンの利用 -

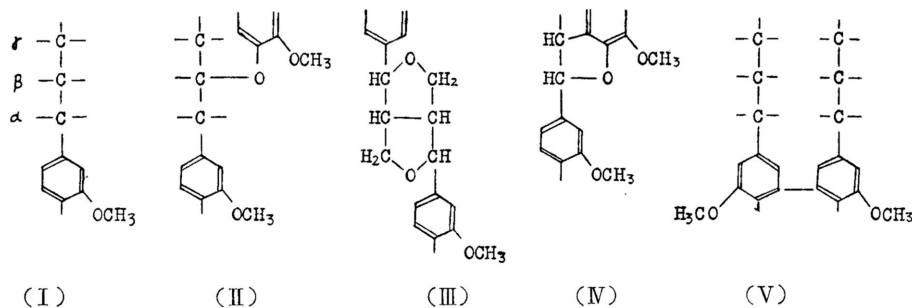
種田 健造

反応機作

### 1. リグニンの結合形式

リグニンの化学構造は本誌昨年10, 11月号に榊原教授が過去の文献をとりまとめ, その大略の像を明らかにしておられるように, フェニールプロパン単位 ( )

が種々の形式で多数結合して出来ている。単位間を結ぶこれらの結合は, 大きく二つにわけてエーテル橋によって結びついているものと, 炭素橋によって結合しているもの (一部はテール橋を随伴) とにすることが出来る。エーテル橋による結合は, - アリルエー

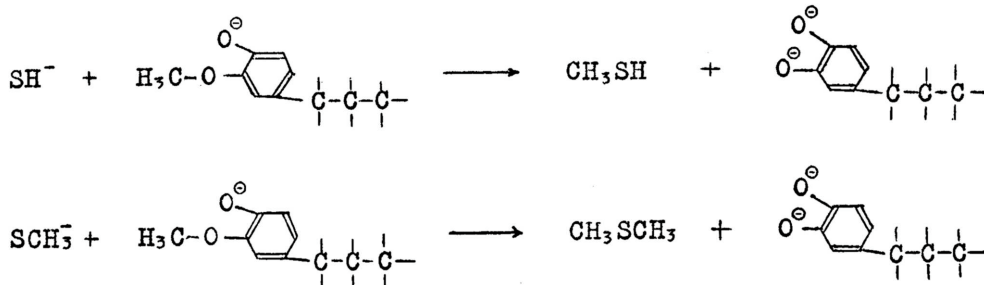


テル結合 ( ) がその大部分を占めており, 他は少ない。また炭素橋はピノレジノール構造 ( ) , クマラン構造 ( ) およびジフェニール結合 ( ) に大別できよう。針葉樹の場合, リグニン中のフェニールプロパン単位は, おおよそ1個のメトキシル基をもっており, 広葉樹では2個のメトキシル基をもつ単位も存在すること

が明らかになっている。

### 2. エーテル結合の開裂

アルカリ溶液中の  $\text{OH}^-$ ,  $\text{SH}^-$  及び  $\text{SCH}_3^-$  等によるアルキル-フェニールエーテル結合の開裂は, R. Burwell によると, そのエーテル構造の, 脂肪, 芳



香何れかの炭素原子における親核的二分子置換反応 (SN<sub>2</sub>) であるといわれる<sup>1)</sup>。

一般に試薬に親核的反應活性の性質を付与せしむる要因は、その塩基性、分極性およびそれに隣接する原子に不共有電子対の存在することにあるといわれている<sup>2)</sup>。このうちとくに分極性の大きさは、他の二要因に較べ親核性の活性度に大きな影響を与えるものであり他の要因と無視し得る程のことが少なくない。

種々の親核性試薬について、その反應活性度をおおよそその大きさの順に列挙すると次のようになる<sup>3)</sup>。

第1表 親核性イオンの活性度

イオン	活性度 (NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> 基準)
1 C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> S <sup>-</sup>	680,000
2 C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> S <sup>-</sup>	470,000
3 I <sup>-</sup>	3,700
4 S <sub>2</sub> O <sub>8</sub> <sup>-</sup>	3,200
5 C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> O <sup>-</sup>	1,000
6 OH <sup>-</sup>	—
7 N <sub>3</sub> <sup>-</sup>	—
8 Br <sup>-</sup>	500
9 C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> O <sup>-</sup>	—
10 Cl <sup>-</sup>	80
11 Dimethyl anilline	20
12 NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	1

この表からもわかるように、硫黄の入った有機イオンは一般に親核的な性質が極めて大きい。さらに他の報文によるとS<sup>-</sup>及びSCH<sub>3</sub><sup>-</sup>はOH<sup>-</sup>に較べて500~600倍の速さでリグニン中のメトキシ基と反応し、したがってこの分解反応でメタノールは殆んど生成しないという<sup>4)</sup>。このように硫黄を含む陰イオンの活性度が大きいのは、硫黄原子が大きな分極率をもたらす電子構造をもっているからにほかならない。

J. Turunenはモデル化合物をNaOH, NaSHおよびNaSCH<sub>3</sub>で処理する実験を行なった<sup>5)</sup>。すなわちまずグアヤコールを上記試薬で約250 に処理した場合、グアヤコールは脱メチル反応を起し、カテコールが生成するが、その収量のおおのの最高値は第2表の通りであり、NaSCH<sub>3</sub>が脱メチル化剤として最も効果の大きいことを明らかにした。

またカテコールの収量が最高値を示したときに得られるDMSの収量は第3表の通りで、NaSCH<sub>3</sub>の方が高い収率を与えた。しかしともにカテコールの収率

第2表 グアヤコールからのカテコール収量

試薬	カテコール最高収量	時間
NaSCH <sub>3</sub>	80%	30~40分
Na <sub>2</sub> S	78%	約60分
NaOH	(45)%	6hrでなお最高に達せず

よりは低いから、離脱したメトキシ基の一部はDMS以外のものになるのであろう。この現象についてD. Goheenは離脱するリグニンのメトキシ基のうち

第3表 グアヤコールからのDMSの収量

試薬	温度	時間	DMS収量
NaSCH <sub>3</sub>	250°C	41分	71.1%
Na <sub>2</sub> S	251°C	66分	65.6%

DMSまたはMMになるものは約50%に過ぎないが、このことを説明する種々の理論のうち、中間体のメルカプチドイオンがリグニン分子の他の部分と反応して、DMSまたはMMの収率から失なわれるとするのが最も有力であると述べている<sup>7)</sup>。

グアヤコールの脱メチルで生成したカテコールは、さらに1-ヒドロキシ・シクロペンタン・カルボン酸(1-HCPCA)に変化する。この生成量もNaSH<sub>3</sub>を用いた場合が最も高い収率を与える。250 , 6時間間の蒸解でのその収率は次の通り。

第4表 グアヤコールからの1-HCPCAの収量

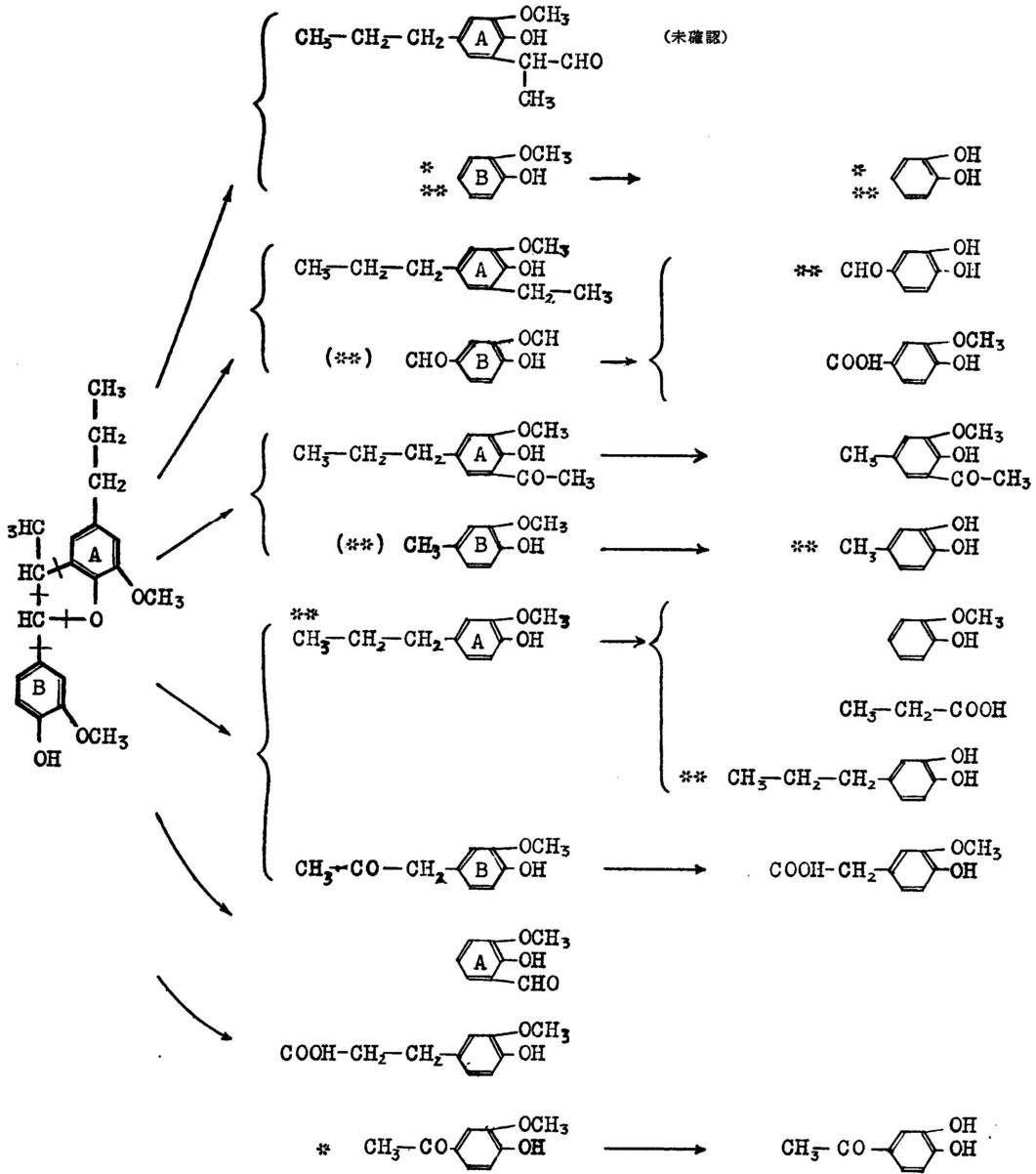
試薬	収量
NaSCH <sub>3</sub>	24%
NaSH	15%
NaDH	7%

なおこの酸はカテコールの蒸解でも得られるが、グアヤコールからの収率よりも少ないので、この酸の生成は脱メチル化反応に関係があるのではないかとみられている<sup>5)</sup>。

### 3. 炭素結合の開裂

ベンゾール核側鎖を形成する炭素結合のなかには、極性基との相互位置の関係からその開裂の難易度は複雑となる。もし -炭素が非電子置換基(アルキル, O-等)をもっているか、または 炭素が親電子置換基(COOH, CHO, NO<sub>2</sub>等)をもっているならば、

第5表 結合の切断部分と生成物



\* ビノレジノールから生成されたもの

\*\* DDIEからも生成されたもの

C-C 結合の切断部分



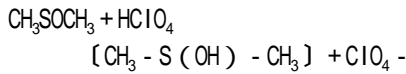
1) 水素原子はSO<sup>-</sup>によって多少活性化しており、ベンゾフェノンとの反応によってメチルサルフィニルメチルディフェニルカルビノールを生成する<sup>7)</sup>。(前ページ反応式)

2) 酸素原子によって電子供与体として働き、多数の無機イオンと比較的安定な配位化合物を形成する(例 SnCl<sub>4</sub>・2DMSO, TiF<sub>4</sub>・2DMSO)<sup>7)</sup>。

3) 或種の活性なハロゲン化合物を相当するアルデヒド類に酸化する<sup>9)</sup>。

4) リグニンからパニリンを生成し<sup>10)</sup>, 酸無水物および酸塩化物と反応する<sup>11, 12)</sup>。

以上の特性の他, それ自身は弱塩基であり, 無水酢酸中で過塩素酸HClO<sub>4</sub>によって定量的に適定できる。



DMSOはまた多数の蛋白質を溶解し, 酵素トリプシンを溶解させたときは, 変質されることなくこれを回収できるので, 酵素系の研究において, 広範に活用されており<sup>7)</sup>, またグリセリンに較べて細胞壁によく浸透しさらに毒性が少ないことから細胞組織を凍結より保護するのに使われる。

その他DMSOの用途は, 乳状農薬の溶媒, ポリウレタンの溶剤, 塩ビ, エポキシの溶剤および添加剤などがある。

しかし現今, DMSOが最も世人の注目を集めている違大な特性は, その医薬面よりみた点にある。特に純度の高い医薬グレードのDMSOは鎮痛剤, 鎮静剤, 局部麻酔剤, 浸透促進剤, 利尿剤, 静菌剤, 抗炎症剤添加物, コラーゲン軟化剤, 天然および合成抗生物質の補強剤として有効なほか, 擦傷および火傷の治療剤, 随意筋弛緩剤となり, そのほか生体に対して数多くの効能をもっていることが提唱されている<sup>13, 14, 15, 19)</sup>。すでに我が国においても小野, 武田, 三共および田辺その他の製薬会社はその企業化に努力を注いでいるといわれ, 臨床実験の成果いかんによっては, 今後かなり脚光をあびるものとみられている。

なおアメリカにおけるDMSOの最近の生産状況は, 前報のごとく従来500万ポンド/年であったが, 設備

の拡張が行なわれ, 本年度より年産800万ポンドとなっている。さらに日本におけるDMSOの輸入量の年次別推移は次の通りで, 著るしい増加の傾向がみられる。

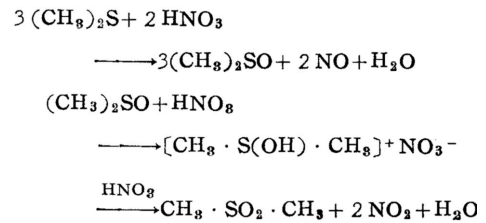
第6表 日本におけるDMSO輸入量<sup>8)</sup>

1963年	860トン
1964年	1298トン
1965年	780トン (半期)

過去3ヶ年間価格の変動は少なく, 国内価格は卸値で420~450円/kgである。

## 2. ディメチルスルホン (CH<sub>3</sub>SO<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>, DMSO<sub>2</sub>)

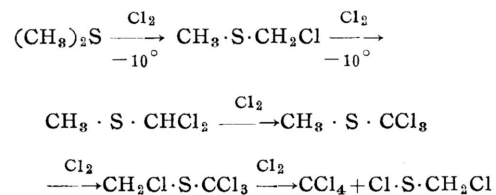
DMSをH<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, HNO<sub>3</sub>等でかなり強く酸化するとDMSO<sub>2</sub>が生成される。



DMSO<sub>2</sub>は白色結晶性で融点は109, 極めて安定で多くの薬品に対し不活性である。この理由により可塑剤および選択的溶媒としての用途が見出される可能性があるといわれる<sup>7)</sup>。多数の還元剤によって容易に還元されるDMSOとは対象的で, 還元に対しても抵抗性があり, もしそれを還元させるには, 強力な還元剤を必要とする。

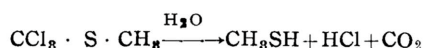
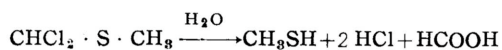
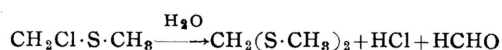
## 3. 塩素化物

DMSの水素は前述の通り不活性であるが, 塩化チオニルや塩化スルフリルなどではよく塩素化される<sup>16)</sup>。



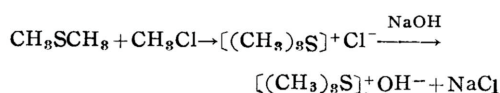
これらの塩素化物は活性な - ハロチオエーテル類で水と急速にあざやかに反応する。





#### 4. スルホニウム化合物

DMSのハロゲン化アルキルによる処理でスルホニウム塩が形成され、これは水酸化物に転化することが出来る。



#### 5. メチルメルカプタン (MM) およびディメチルディサルファイド (DMDS)

MMはクラフト廃液に含まれており、クラフトパルプを連想させるあの不快な臭気はこのMMに由来する。前報記載のようにDMS製造の際に副生するが、またDMSをH<sub>2</sub>Sでアルミナ触媒上に400 で処理しても得られる。

MMは室温ではガス状で、沸点は約6 である。

MMはその沸点もしくはそれ以下で水と固形物を形成するという興味ある性質があり、その最も重要な用途は、前述の通りアミノ酸メチオンの製造で、多種の動物飼料の補食物として使われる。

MMの最も興味ある反応は、これを酸素もしくは空気とともに酸化銅触媒を使用して処理することによりDMDSを生成することである。

DMDSは塩素と反応させるとその温度により多種多様な生成物を与える。これは農業において使用される塩素化成品となるものである。

脱メチルリグニンの利用  
脱メチル反応によって、リグニン

から生成するDMSの収量は高々数%であって、残りの90%以上は、Crown Zellerbach Corp. の工程では前報のように通常のクラフト廃液の回収系にかえして燃焼している。反応残渣の処理については、現実的にさしせまった問題が少ないため、Crownでは専らDMSの用途拡大に研究主力を集中し、脱メチルリグニンの利用についてはそれほど力を入れていないのか(?) その研究論文は見当たらない。

しかしDMSの生成反応においては、リグニンが脱メチルされるだけでなく、他のalkyl - arylおよびalkyl - alkylエーテル結合はメトキシル基が離れる前により容易に進行するものであり<sup>17)</sup>、また前述の通り炭素結合も開裂するので、当然カテコール等の簡単な誘導体が副生しているわけである。幸いにもカテコールは硫黄を含んだアルカリ液中では比較的安定であり、高温に処理してもほんの僅か消失するに過ぎないことが明らかとなっている<sup>5)</sup>。そして脱メチル処理したリグニンの約6%に達するカテコールの生成があるといわれ、この収率は工業界でのバニリンの収率とほぼ同じオーダーである<sup>5)</sup>。

このように脱メチル反応の処理を受けたリグニン

第7表 クラフトプロセスからの副産物 (パルプ1トン当り)

処 理 前	ポ ン ド
トール油 (100), 硫酸塩法ターペンタイン (35)	計 135
酢 酸 (80), 蟻 酸 (80)	計 160
メタノール	10
バニリン (4), アセトグァヤコン (3)	計 7
グァヤコール (4?), ピロカタコール (2)	計 6
グァヤシルエタノール, プロバノール, その他のフェノール類	83
バニリン酸 (4?), ホモバニリン酸, 1-グァヤシルプロピオン酸	
p-水酸化安息香酸およびその他のフェノールカルボン酸類	約 90
揮発性成分, エーテル可溶酸類および乳酸	290
合 計	781

加圧加熱処理後 (Na <sub>2</sub> S 250-280°C)	ポ ン ド
酢 酸 (120), 蟻 酸 (120)	計 240
DMS (80) メチルメルカプタン (16)	計 96
ピロカタコール (60) メチルカタコール (22) エチルカタコール	計 100
他のエーテル可溶フェノール分	300
ホモプロトカタキユ酸, プロトカタキユ酸, その他のフェノールカルボン酸類,	恐らく 300
エーテル可溶酸類 (炭水化物よりの)	300
ノボラック性の“脱メチル化リグニン”	200
ブタノール可溶のラクトン類等	70
合 計	エーテル可溶分 1,336 他 270 1,606

は、かなりのカテコール類を含むので、初めのリグニンよりも反応活性が大きいとの期待がもたれ、事実脱メチルリグニンはフェーリング液を強く還元し、メトキシ基が少なく、もとのクラフトリグニンよりも有機溶剤によく溶け、さらにホルムアルデヒドまたはヘキサメチレンテトラアミンとは、クラフトリグニンよりも強力に反応し、水に不溶のベークライトを与えるといわれる<sup>17)</sup>。

しかしながら、カテコールの含硫黄アルカリ性液中での安定性は、脱メチル反応の進行している過程ではやゝ小さくなるといわれ<sup>5)</sup>、またアルデヒド化合物の存在で非常に活性なので、加圧、加熱または反応生成物の単離中にかなり縮合してしまう可能性もある。

T. Enkvistらは、 $\text{Na}_2\text{S}$ による加圧加熱処理によってDMSを分離する前後のクラフト黒液から得られる生成物およびその収率について、彼等の数多い実験結果に基づいて推定を行なっているのでこれを第7表に示す<sup>17)</sup>。

この表からも脱メチル処理によりかなり有用な成分が生成することがわかる。一般に多数の成分の混合物から各成分を単離することはコストが大きくなるものではあるが、他のリグニ系工業資源よりは、相当に有利な組成であるといえるのではないであろうか。

## 文 献

8) 明成商会よりの通信による。

- 林産試 木材化学科 -