エタノール・苛性ソーダによる木材の加圧・加熱

榊原　彰(1)
尾田勝夫(2)
高橋　敏(3)

I　緒　言

以前に亜硫酸パルプ廃液をエタノールと苛性ソーダによって加圧，加熱し，収量よく中性軽油をえた[1]。このような反応を木材を対象とし，セルロース，ヘミセルロース部分からは多価アルコール誘導体，リグニン部分からはフェノール類を取得する目的で行なった。前報[1]の場合，

$$C_2H_5OH+NaOH \longrightarrow CH_3COONa+4H$$

の反応により，発生機の水素によって水素化分解が行なわれた。木材を対象とする場合，リグニンの場合と同一条件では反応が進行しすぎるので，280°C以下の低温域を採用した。したがって水素化そのものの反応はかなり抑制され，主としてアルカリによる加水分解が支配的となった。

この研究は昭和29年から31年にわたって実施されたが，多くの事情から中断していたもので，その後多少追加実験も加えられたが，他の研究の都合上，これ以上進める見とおしがつかないので結果に不備な点も多いが，取りあえず今までにえられたデータをまとめてここに報告する。

II　実験方法

II—1.　装置および実験方法

内容 1,300 cc のふりまぜ式オートクレーブに木粉 60 g，エタノール 120 cc，水 480 cc，NaOH 60 g を加え，50～60分で所定温度に到達せしめ，反応後は放冷して200°C以下になるまで振とうをつづける。室温に達してから，ガス容測定，ガス分析を行ない，内容物を取り出す。

1部 330 cc の小型オートクレーブを用いたが，試料その他は内容積に応じて加減した。

II—2.　試　料

主として抽出ずみ60メッシュ以下のブナ材（水分3.46%，メトキシル 5.1%，クラーソンリグニン21.1%）を対象とし，1部エゾマツ材をも使用した。

II—3.　反応条件

反応温度は 250，260，270，280°Cとし，反応時間を0～5時間の範囲で1時間間隔で行なった。反応時間0は所定温度に達した後，ただちに加熱を中止して放冷した場合である。したがって反応圧は処理条件によって異なってくる。

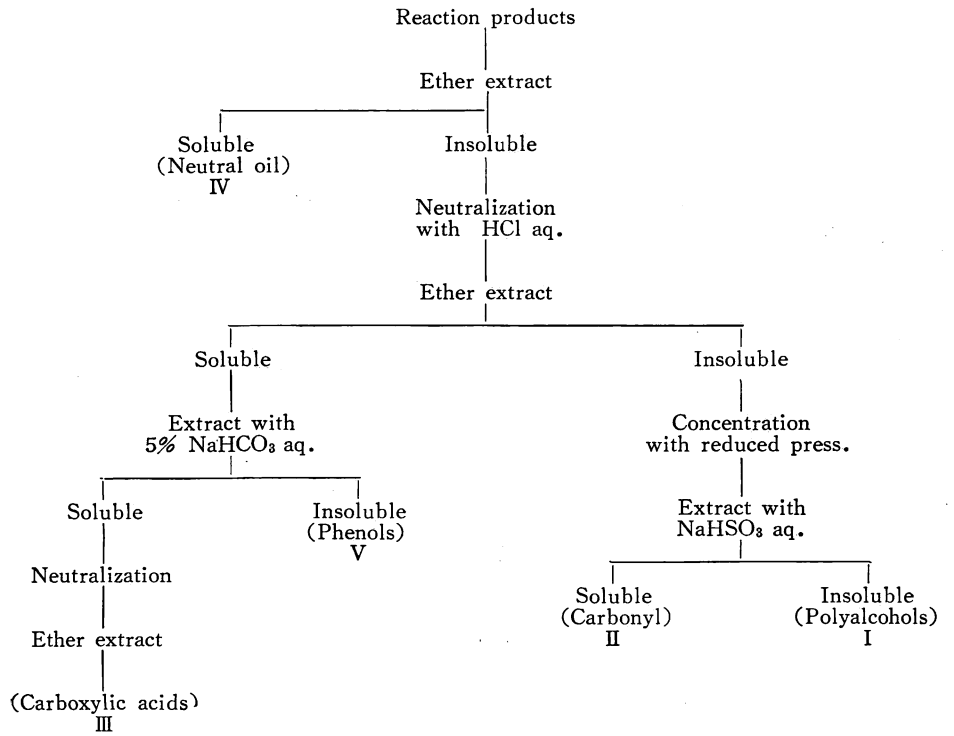
---

(1)　元林産化学部林産製造科木材成分利用研究室長（現北海道大学農学部教授）・工学博士
(2)(3)　林産化学部林産製造科木材成分利用研究室員

Ⅲ　実験結果および考察

Ⅲ—1.　反応生成物の処理

反応終了後オートクレーブを室温まで冷却し，ガス容測定，ガス分析を行なう。内容物は完全に溶液状にあり，固形残査を含まない。取り出した直後は帯黄色澄明であるが，放置するとしだいに暗色を呈してくる。処理は下記のごとくに行なった。



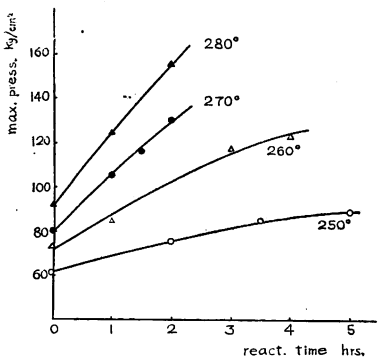


Fig. 1　反応温度と最高圧の関係
Relation of maximum pressure to reaction temperature.

Ⅲ—2.　各反応温度における最高圧と反応時間との関係

一般に所定反応温度に達してから反応継続時間中，徐々に昇圧し反応終了時が最も高い圧力を示す。Fig. 1 は反応時間と最高圧を各反応温度ごとにプロットしたもので，250°C では 5 時間後でも 90 kg/cm² に達しないが，280°C では 2 時間で 150 kg/cm² 以上となる。これは水素ガスの発生が著しく反応温度の影響をうけていることを示す。

Ⅲ—3.　発生ガス量

全発生ガス，水素，炭化水素ガス（主としてメタン）を各反応温度ごとに，反応時間についてプロットした。結果は，Fig. 2 (1)～(4) に示した。この場合いずれも反応温度の増大にしたがって各ガス容も増大しているが，反応圧と同様，

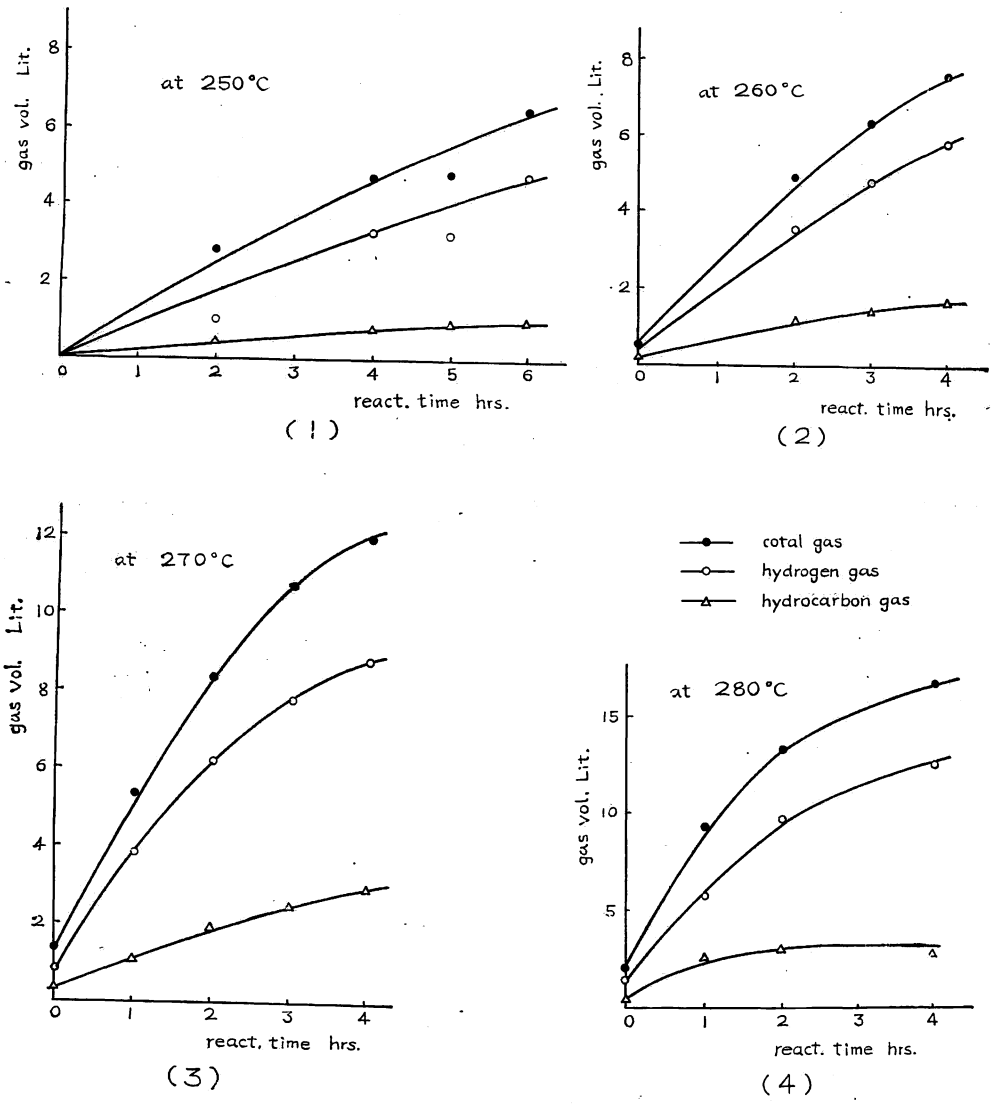


Fig. 2 発 生 ガ ス 量
Produced gases.

当然である。炭化水素ガスの発生が少ないことは，リグニンの分解が主としてエーテル結合の開裂によるもので，側鎖のクラッキングはあまり起こっていないためと推定される。

Ⅲ—4. 残留エタノール量

反応生成物をエーテル抽出した後，分留管を付して精留すると水とともに大部分のエタノールが留出する。この留出水溶液について酒精汁により残留エタノール量を求め，エーテル層のエタノールを補正した。したがって正確な値ではないが，これによってほぼ消費したエタノール量を推定できる。この結果は Fig. 3 のとおりである。この残留エタノール量から，280°C の反応温度では約半量が消費されたことを知る。エタノール消費量と残留ガス中の水素量によって反応にあずかった水素吸収量を推定できるが正確

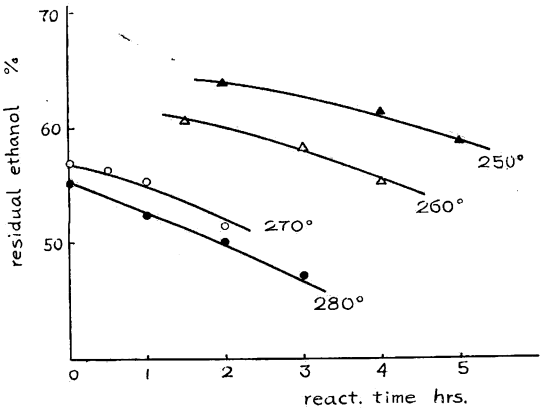


Fig. 3　反応後の残留エタノール量
Residual ethanol after reaction.

ではない。計算上では吸収水素量に各条件の差はほとんどなく，1.5～2.0 モル（木粉 100 g について）程度となる。

Ⅲ—5. 反応生成物収量

フェノール類，カルボン酸，中性油の収量を各条件ごとにプロットしたのが Fig. 4 (1)～(4) である。フェノール類の収量は反応温度 250～270°C の範囲では条件による変化はあまり認められず，試料木粉に対して10%前後である。ただ反応温度280°C の場合のみ 7～18% の著しい収量変化を示した。これは280°C 以上の高温では発生水素量も多く，リグニンの分解も著しいが，反応時間が長くなると生じたフェノール類は急激に中性油化するためであろう。生成物のなかではカルボン酸類が最も大きい収量を示し，ほぼ 15～20% となっており，多価アルコールと思われる中性分はきわめて少量であった。

Ⅲ—6. 水溶性生成物の蒸留

Ⅲ-1 に示したフラクション（Ⅰ＋Ⅱ）の中性生成物を減圧蒸留した。その結果の1例は Table 1 のとおりである。

Table 1.　水溶性物質（フラクションⅠ＋Ⅱ）の蒸留
Distillation of water soluble products (Ⅰ＋Ⅱ).

Fraction	b.p. °C/10mmHg	n_D^{20}	Yield %
1	45～ 60	1.4203	10.8
2	77～120	1.4451	33.3
3	120～145	1.4552	10.8
4	145～165	1.4660	30.9
5	high b.p.	—	14.0

Ⅲ—7. 炭水化物部分からの分解物

Ⅲ-7-1. 分解物のペーパークロマトグラフィー

蒸留した中性油をクロロホルム：エタノール（8：2）の溶液でペーパークロマトグラフィーにかけ，2,4-dinitrophenylhydrazine-HCl 溶液を噴霧すると約5個のスポットが検出された。

低沸点分　R_f　　0.31, 0.56, 0.72, 0.82

高沸点分　R_f　0.06, 0.31, 0.56

アンモニヤ性硝酸銀による呈色反応は R_f 0.06 の物質のみが陽性で他は陰性である。したがって多価アルコールそのものはほとんど存在していないことがわかる。

水溶性の酸性分を isopropyl alcohol 1, t-butyl alcohol 1, 水 1, benzene 3, 90%蟻酸2%からなる溶液によるペーパークロマトグラムはメチレンブルーのアルコール溶液によって黄色のスポットを示す。すなわち R_f 0.04, 0.15, 0.68, 0.77 の5個を検出したが，このうち R_f 0.68 と 0.77 のスポットが

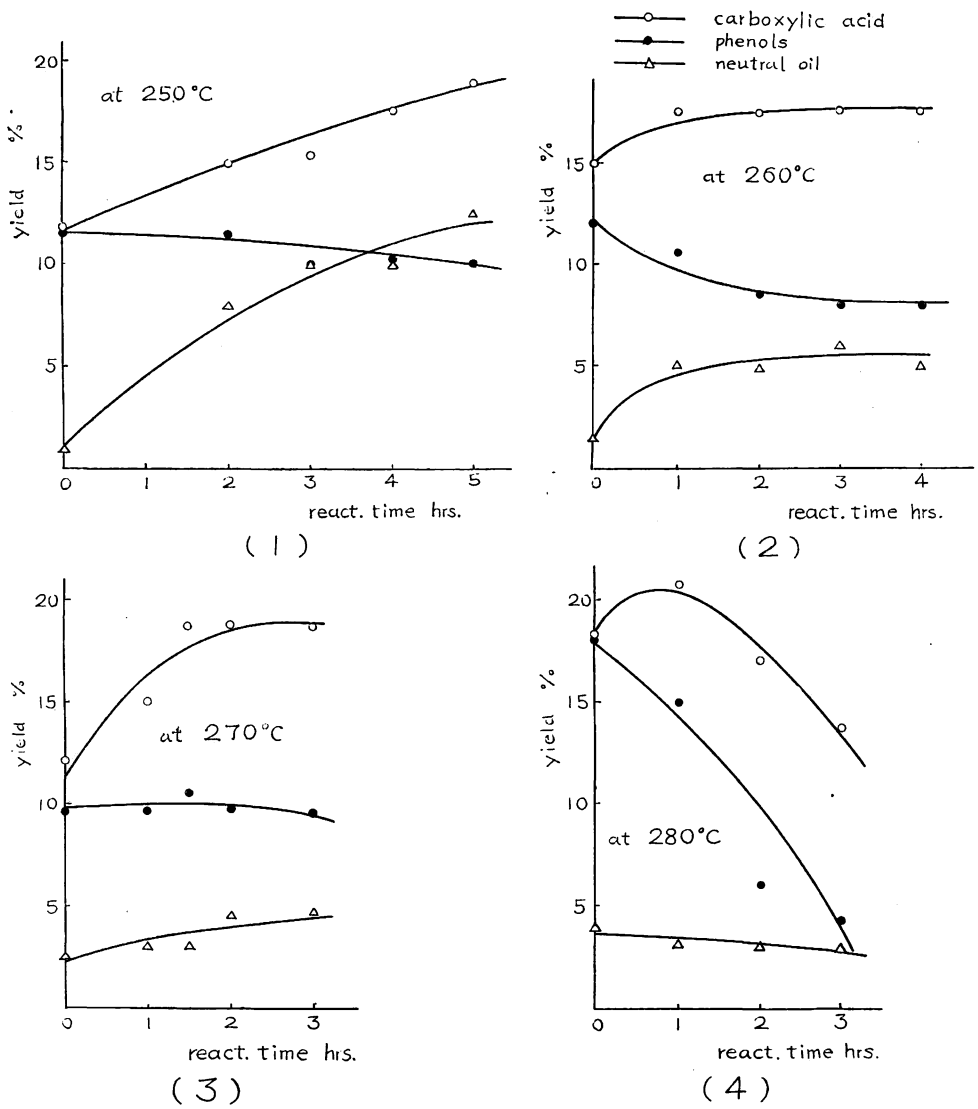


Fig. 4 反応物の収量
Yields of reaction products.

最も大きく，標品による比較で lactic acid および lactyl lactic acid に相当することを知った。このものは chloroform 1, 95% ethanol 1, 90%蟻酸1%の溶液では R_f 0.75, 0.85 を示し，n-butanol 4, 蟻酸1，水1の溶液ではそれぞれ 0.67, 0.78 の R_f 値をとり，lactic acid と lactyl lactic acid であることがはっきりした。

原点付近の R_f 0.06 の物質は長だ円状のスポットであるが，糖酸の一種であろう。

Ⅲ-7-2. ラクトン酸

全水溶性区分を減圧蒸留した際，b.p. 140°C/5 mmHg 以上で少量の無色結晶をえた。これをエタノールで再結晶すると m.p. 134～135°C を示した。元素分析値は下記のとおりである。

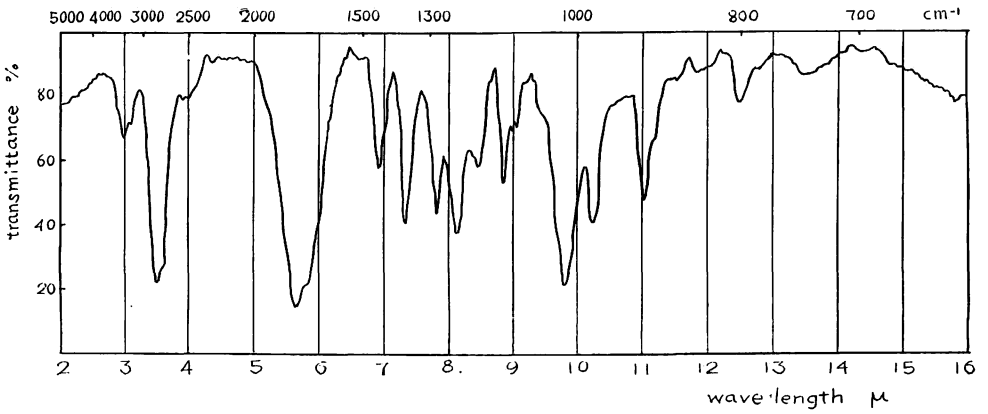


Fig. 5　ラクトン酸の I.R. 吸収
I.R.Spectrum of lactonic acid.

		C	H
$C_6H_6O_4$	計　算　値	50.69	4.26
	実　験　値	50.57	4.49

この物質はカルボニル反応を有し，水，エーテルに難溶，アルコールに可溶，アルカリに易溶，フェノールの反応を示さない。I.R. スペクトルを Fig. 5 に示す。これによると 1750 cm^{-1} に強大な吸収があり，γ-ラクトンに相当すると考えられる。試料が少量のため，それ以上の追求はできなかったが muco-lactonic acid ではないかと推定している。

Ⅲ-7-3.　その他の分解物

（1）高沸点フラクションから融点 205°C のフェニールヒドラゾーンをえた。その分析値は下記のとおりである。

	C	H	N
$C_9H_{12}O_2N_2$ として計算値	60.00	6.67	15.56
実験値	60.91	6.19	15.56

これは glyceraldehyde の phenylhydrazone と考えられるが，標品との比較，混融試験は行なっていないので確定できない。

（2）そ　の　他

b.p. 113°C/9 mmHg のフラクションから phenylurethane (m.p. 134-5°C)，b.p. 106°C/4 mmHg，n_D^{25} 1.4445 のフラクションから，m.p. 198～201°C の 3,5-dinitrobenzoate をそれぞれえているが，その後の研究が中断したため，確定できないままである。

Ⅲ-7-4.　分解物の由来

これらの分解物が多糖類のアルカリ処理によってえられることは十分考えられる。

一般に多糖類がアルカリ存在下では加水分解により，

carbohydrates⟶(hydroxy aldehydes or hydroxy ketones)⟶(saccharinic acid, lactic acid)

のように分解する。R.L. WHISTLER[3] らは polysaccharide をアルカリで処理して糖酸および乳酸をえている。この場合生じた lactic acid は互いにエステルを作って lactyl lactic acid となるもので，後者

は2次的産物である[4]。

ラクトン酸は分解物がさらに脱水をうけた場合に生じうる。

いずれにしてもこの反応は多糖類の還元というよりはむしろアルカリによる加水分解が主となっているもので，多価アルコール類は予期に反してほとんど生じていない。しかし単にアルカリのみの使用の場合にくらべ分解物は比較的安定性があると思われる。

Ⅲ—8. リグニンよりの分解物

フェノール類として分離された部分はリグニンから由来したものである。ブナ材に対しては8～18%の収率であるが，これはクラーソンリグニンに対して約30～90%に相当する量である。

フェノール分をペーパークロマトグラフィーにより標品とともに展開，比較した。溶媒は dimethyl formamide : xylene (2 : 9)-GⅠ，xylene : methyl ethyl ketone : formamide (25 : 25 : 1)-GⅡ および ligroin : dimethyl formamide (300 : 1)-GⅢ の3種[2]を用いた。GⅠ，GⅡ は pyrocatechol のごとき2価フェノール類の分離にすぐれ，GⅢ は gnaiacyl- および syringyl- 誘導体などのモノフェノール類の分離によい結果を示した（Table 2)。比較のためエゾマツ材の分解物をも併記したが，表に示されたようにエゾマツ材からは主として guaiacyl- 誘導体および pyrocatechol 誘導体が見い出されたが，そのうち guaiacol が最も多く存在する。ついで p-ethyl guaiacol，p-creosol が多い。一方，p-ethyl catechol を主成分とする catechol 誘導体も多量に認められた。

Table 2. 反応温度 280°C において生成したフェノール類のペーパークロマトグラフィー
Paperchromatography of phenols produced at a reaction temperature of 280°C.

Substance	R_f value			Colour by diaz. sulfanil. acid	Beech React. time	Spruce Reaction time, hrs.				
	GⅠ	GⅡ	GⅢ		0	0	0.5	1	2	3
unknown	0.17	0.16	—	purple grey			++	±	−	−
unknown	0.22	0.20	—	〃			++	±	−	−
unknown	0.31	0.24	—	〃			++	+	−	−
pyrocatechol	0.48	0.37	(0.01)	〃	±	+	+++	++	−	−
p-methylcatechol	0.53	0.47	(0.05)	purple	±	+	++	+	−	−
p-ethylcatechol	0.60	0.61	(0.06)	〃	±	±	+++	+	−	−
p-n-propylcatechol	0.62	0.76	(0.08)	〃	?	?	+	±	−	−
1,3-dimethylpyrogallol	0.55	0.63	(0.18)	red	+++	−	−	−	−	−
guaiacol	0.65	0.72	(0.42)	orange	+++	+++	+++	++	−	−
p-creosol	0.72	0.79	(0.68)	pink	++	++	+	±	−	−
p-ethylguaiacol	0.78	—	0.35(0.85)	〃	+++	+++	++	±	−	−
dihydroeugenol	0.80	0.87	(1.00)	〃	±	+	±	−	−	−
phenol	0.69	—	0.61(0.20)	yellow	++	++	++	+++	+++	+++
4-methyl-2, 6-dimethoxy-phenol	0.64	0.67	(0.34)	light pink	+	−	−	−	−	−
vanillic acid	0.37	0.35	—	orange	+	+				
syringic acid	0.23	0.25	—	red	+	−				

The R_f values in ( ) are calculated as follows :

$$R_f \text{ value of substance } X = \frac{\text{Distance of the spot from the base line}}{\text{Distance of the spot of dihydroeugenol from the base line}}$$

ブナ材からの分解物には当然ながら guaiacyl 誘導体のほかに syringyl 誘導体をも含む。その主成分は 1,3-dimethyl pyrogallol，guaiacol，p-ethyl guaiacol である。phenol，p-creosol はこれに次いでいるが，catechol 誘導体はエゾマツ材の場合に比べて少ないようである。

フェノール類は280°Cにおける反応時間で最も多く生成する。しかし，これは反応時間とともにその組成を変化することがペーパークロマトグラムによって認められた。すなわち，反応時間0では，pyrocatechol 誘導体は相対的になお少量である。反応時間を延長すれば（120分），ほとんど phenol のみとなる。以上のことは，リグニンの分解が guaiacyl（または syringyl）⟶ catechol ⟶ phenol の順にしたがい，脱メチル，脱酸素を受けて中性物質に移行することを示している。

これらの単純なフェノール類のほかに，カルボキシル基をもつ benzoic acid 類も少量ながら認められた。すなわち，エゾマツ材からは vanillic acid，ブナ材からは vanillic acid，syringic acid の両者がクロマトグラムに見い出された。

以上はペーパークロマトグラムで認められるものであるが，その他に原点付近に展開しない物質がかなり存在しているところから，なお高分子のフェノール類，diphenyl 型のフェノールなどの存在が予想される。

IV　摘　　要

木材をアルカリとエタノールで加熱することにより，リグニン部分からフェノール類，炭水化物からは多価アルコールをうる目的で実験を行なったが，後者からは lactic acid，lactyl lactic acid を主成分とし，その他糖酸類および hydroxy aldehyde 類が生ずることを知った。多価アルコールはほとんど存在しない模様である。

リグニン部分からは，その30～90%に相当するエーテル可溶のフェノール類がえられた。その組成はエゾマツ材からは guaiacol，p-creosol，p-ethyl guaiacol を主成分とするモノフェノール類のほかに，pyrocatechol およびその誘導体がみられた。ブナ材からは1,3-dimethyl pyrogallol，guaiacol，p-ethyl guaiacol がもっとも多く，ついで phenol，p-creosol がえられた。catechol 類はエゾマツ材の場合にくらべて少量である。

文　　献

1) 榊原　彰・荒木　正・高橋　敏：林試研報，93，113，123，(1957)
2) 榊原　彰・尾田勝夫：木材誌，**6**，247，(1961)
3) WHISTLER, R.L. et al.：J. Am. Chem. Soc., **78**，1003，(1956)
4) 小原正美・鈴木幸允：科学，**21**，362，(1951)

Reaction of Wood with Ethanol and Sodium Hydroxidc under Pressure.

Akira SAKAKIBARA, Katsuo ODA and Satoshi TAKAHASHI

(Résumé)

Beech wood (*Fagus crenata* BL.) and spruce wood (*Picea jezoensis* CARR.) were heated at 250～280°C with ethanol and NaOH. Main reaction was hydrolysis by alkali, and hydrogenation occurred but little, because insufficient hydrogen gas was produced in this reaction condition.

Products from carbohydrates were lactic acid, lactyl lactic acid and saccharinic acids. Existetence of glyceraldehyde and lactone were presumed.

From lignin about 30～90% yield of phenols was obtained. In the case of spruce wood guaiacol, p-creosol, p-ethylguaiacol, dihydroeugenol, phenol, pyrocatechol, p-methylcatechol, p-ethylcatechol, p-n-propylcatechol and vanillic acid were detected by means of paperchromatography. From beech wood 1,3-dimethylpyrogallol, syringylmethane and syringic acid were found as additional products.