バニリールスルホン酸バリウムを塩素水で 処理した時の活性基の変化および生成物*

佐藤孝一郎**・小林晃夫**・三川 礼***

Chlorination of Barium Vanillyl Sulfonate Related to Mechanism of Pulp Bleaching

Koichiro Sato, Akio Kobayashi and Hiroshi Mikawa

(Research Laboratory of the Kokusaku Pulp Ind. Co. Ltd. Kamiochiai, Shinjuku-ku, Tokyo.)

In order to make clear the behavior of lignin during the bleaching process of pulp, the barium salt of vanillyl sulfonic acid as a model compound of lgnosulfonic acid was treated with an aqueous chlorine solution.

Part I

The results obtained when about 100% of chlorine (by weight against the weight of the barium-sulfonate; 3.84 mol. $\text{Cl}_2/\text{CH}_3\text{O}$) was brought into the reaction with vanillyl sulfonic acid are shown in Fig. 1, where curve I represents the amount of chlorine added and curve II chlorine consumed, the reaction being very fast in the beginning. After having been consumed nearly 80% of the added chlorine, the reaction becomes very slow and after 3 hr. 97.3% of the added chlorine consumed. Curve III represents the amount of the carbonyl group, about 0.5 carbonyl group per methoxyl group being rapidly formed and then remaining constant at this level. The amount of the weakly acidic group estimated conductometrically is represented by curve IV, which remains almost constant at 1.1/ CH_3O level. Since the vanillyl sulfonic acid has one phenolic hydroxyl group which can be titrated conductometrically, the increase of the conductometrically estimated weakly acidic group is only 0.1 per methoxyl group.

The results obtained when about 130% of chlorine (by weight 5.25 mol. $\text{Cl}_2/\text{CH}_3\text{O}$) was brought into the reaction are shown in Fig. 2. Chlorine is absorbed very rapidly at first and the absorbed amount is somewhat higher than in the case of 100% of chlorine. The amount of the carbonyl group is, however, the same with the former case i.e. about 0.5/ CH_3O and the amount of the weakly acidic group increases up to 1.35 per methoxyl group after 3hr.

Fig. 3, showing the amount of carbonyl group in Fig. 1 and 2 (Curve II) and weakly acidic group in Fig. 1 and 2 (Curve I) against the amount of chlorine reacted per methoxyl group, indicates that somewhat abrupt increase of the latter occurs soon after the consumption of about 4 mol. Cl_2 per methoxyl group, where the weight of the consumed chlorine becomes nearly the same with that of the barium vanillyl sulfonate used and the weakly acidic group per methoxyl group are about 1.5 at the vicinity of $\text{Cl}_2/\text{CH}_3\text{O}=5.0$.

If no carboxyl group was formed, the amount of conductometrically estimated weakly acidic group would not exceed one per methoxyl group.

Then, it may be suggested that the excess weakly acidic groups of about 0.5/ OCH_3 are carboxyl group.

The ultraviolet absorption curves of the aqueous solution after reduction with sodium borohydride at various stages of the chlorination are shown in Fig. 4, the maximum absorption of the vanillyl sulfonic

* 原稿受付 38. 3. 29 バルブ漂白機構の研究, 第9報。日本化学会第14年会(1961東京)で一部口頭発表。

** 国策バルブ工業株式会社中央研究所。東京都新宿区上落合1の184

*** 現在は大阪大学産業科学研究所。大阪府堺市北花田町

acid at $280\text{ m}\mu$ moves to $285\text{ m}\mu$ after the chlorination and the minimum at $255\text{ m}\mu$ rises up so much and shifts apparently to $265\text{--}270\text{ m}\mu$ region. It is remarkable that the reduction with sodium borohydride influences the absorption of the solution so much, the shape of the absorption curves become very clear after this treatment.

The fact that when 2.96 to 4.50 mol. of chlorine are consumed the optical density of $285\text{ m}\mu$ decreases to half as much as original density may suggest that the half of benzene nuclears are destroyed by chlorination.

Part II

An aqueous solution of barium vanillyl sulfonate was treated with chlorine solution (molar ratio 1:2.7) for about $\frac{1}{2}$ hr. at 0°C , and the reaction mixture was extracted with chloroform followed by ether.

From these fractions the following compounds were isolated and identified.

- (1) 2,5 dichloroprotocatechuic aldehyde: White needles, m.p. $163\text{--}166^\circ\text{C}$, identified as 2,5 dichloroveratrum aldehyde (pale yellow needles. m.p. $47\text{--}50^\circ\text{C}$)
- (2) 5,6 dichloroprotocatechuic aldehyde: identified as 5,6 dichloroveratrum aldehyde (white needles. m.p. $120\text{--}120.5^\circ\text{C}$.)

Results so far obtained from the above experiments are summarized as follows.

- (1) Sulfonic acid groups of Barium vanillyl sulfonate was split off by chlorination to give the carbonyl rgoup.
- (2) Pyrocatechol structures are formed.
- (3) Chlorine atoms are introduced into the 2, 5 or 6 position of nuclear.
- (4) 5,6 dichloroveratrum aldehyde was synthesized as a new compound, 5,6 and 2,5 dichloroprotocatechuic aldehyde were identified as a new compound.

概 要

パルプ漂白に際してのリグニンの挙動を類推するため、バニリールスルホン酸バリウムを、その重量の100%, 130%の塩素を含む塩素水で処理し、全反応液中に生成したカルボニール基(オルトキノ構造を含む)および弱酸性基を求め、同時に塩素化生成物の検索も試みた。その結果、消費塩素/メトキシ基(モル比)3~5の間においてカルボニール基またはオルトキノ構造はメトキシ基当り0.5個生成し、また消費塩素/メトキシ基(モル比)5付近では弱酸性基量はメトキシ基当り1.4個で、その中少なくとも0.4個は新に生じた酸性基である。また生成物として2・5および5・6ジクロロプロトカテキニールアルデヒドが確認された。このことから(1)スルホン基の取れた後にはカルボニール基が生成し(2)脱メチルした後は一部ブレンツカテキン核に成り(3)塩素は2・5位および5・6位に入ることが明らかになった(4)本実験を行なうに当り新物質として5・6ジクロロベラトルムアルデヒドを合成し、新物質として2・5および5・6ジクロロプロトカテキニールアルデヒドをそれぞれ確認した。

1. 緒 言

リグニンより見たパルプの漂白機構の研究において、筆者などは前¹⁾にリグニンスルホン酸、バニリールスルホン酸、5クロルバニリールスルホン酸およびベラトリールスルホン酸の各々のバリウム塩に塩素水を反応させた場合について述べ、スルホン基は硫酸となり、メトキシ基からはメタノールが生成することを示した。そこで、次に問題となるのはこれらスルホン基、メチル基などがとれた場合その後はどうなるのかという疑問である。

Kratz²⁾は2・スルホプロピオグアヤコンのナトリウム塩をブロム化して2・2・5トリブロム・ハイドロキシ3メトキシプロピオフェノンを得ているが、これはクロホルム中での反応であって脱メチルは起っておらず、塩素水処理の場合に比べると大きな差がある。Adler³⁾はグアヤコールやその他オルト・アルコキシフェノール類に過酸素酸を作用させた場合、メタノールが生成したり、あるいは相当するアルコール(またはフェノール)が生成すると共に、オルトキノ類が生成することを示した。また筆者は前⁴⁾にグアヤコールを塩素水で処理した際ブレンツカテキン核が生成し

ていることを明らかにした。最近 Sarkanen など⁵⁾ はベラトリールアルコール、バニリールアルコール、その各々のスルホン酸バリウムおよびリグニンスルホン酸バリウムなどを塩素水で処理した場合、側鎖に対し6位に置換基のできたこと、塩素置換カテコール、塩素置換グアヤコールの生成したことおよび僅かではあるが2位にカルボニール基のできるらしいことなどを分光学的に示した。一方中野など⁶⁾ もモイレ呈色反応は反応中塩素を発生し、それがリグニンを酸化し側鎖の2位にカルボニール基が生成すると考えた。Pearl⁷⁾ はバニリンを亜塩素酸ソーダで処理してフランジカルボン酸を得ており、また Perves⁸⁾ はバニリンを二酸化塩素および亜塩素酸ナトリウムで処理してジハイドロキシバニリン、ジハイドロキシバニリン酸を得ている。

これらのことから考えてリグニンはもちろんのことバニリールスルホン酸 ($\text{Va} \cdot \text{SO}_3\text{H}$, バリウム塩は $\text{Va} \cdot \text{SO}_3\text{Ba}/2$ と略称する) においても、塩素化によってスルホン基が脱離すると、その後、すなわちベンゼン核に対し側鎖の2位にカルボニール基が生成し、脱メチルした後は一部ブレンツカテキン核になっているのではないかと考えられる。

本報では $\text{Va} \cdot \text{SO}_3\text{Ba}/2$ を塩素化した後、その全反応生成物中のナトリウムボロハイドライドで還元され

る基 (カルボニール基およびオルトキノン構造と考えられるが、これらをまとめてカルボニール基と呼ぶ) を測定した。また仮にカルボニール基が生成しても、そこに過剰の塩素が存在すれば、これらはカルボキシル基まで酸化され则认为られるのでカルボニール基同様全反応生成物中の弱酸性基も定量し、さらにこれらのことを確かめるために塩素化生成物の単離確認を行った。

2. 活性基の変化

2.1 カルボニール基の生成

リグニンと等重量の塩素は急速に反応し、それ以上の塩素は遅いということ⁹⁾、あるいはバニリールスルホン酸バリウムにはほぼ等重量の塩素を作用させた場合、メトキシ基が開裂して生成するメタノールの量が最大になること¹⁾、などはすでに知られているので、本報では $\text{Va} \cdot \text{SO}_3\text{Ba}/2$ の重量に 100% (重量) および 130% (重量) の塩素を反応させた場合のカルボニール基の生成を検討した。

すなわち 5 ミリモルの $\text{Va} \cdot \text{SO}_3\text{Ba}/2$ に 100% の塩素を作用させた場合の結果は第1図のごとくである。第1図にて縦軸はメトキシ基に対する加えた、および反応した塩素のモル比、右縦軸はメトキシ基に対する生成したカルボニール基、弱酸性基量で横軸は反応時

Fig. 1 Chlorination of vanillyl sulfonic acid 100% of chlorine was added. I. chlorine added. II chlorine consumed. III carbonyl group produced. IV weakly acidic group.

間を示す。

反応は予期した通りきわめて早く進行し、初めの5分間で加えた塩素の80%が反応している。それ以後も徐々に増加を示し、3時間後には97.3%に達する。カルボニール基の生成曲線(曲線Ⅲ)は短時間の塩素化でもメトキシ基当り0.5モルのカルボニール基の生成を示しており、それ以後増加を示していない。

第2図は130% (重量) の塩素を作用させた場合の

結果である。曲線Ⅱに示した消費塩素量は第1図と同様初期にきわめて早く、大部分の塩素は反応しているが反応率は第1図の結果と比べると少し悪い。しかし反応量は加えた塩素量の多い第2図の実験の方が大である。一方カルボニール基は前同様メトキシ基当り0.5個以上増加していない。結局 $\text{Va} \cdot \text{SO}_3 \text{Ba}/2$ に塩素水を作用させると、きわめて早くカルボニール基がメトキシ基当り0.5個生成することが明らかになった。

Fig. 2 Chlorination of vanillyl sulfonic acid, 130% of chlorine was added. (I, II, III, IV are the same as in Fig. 1.)

2.2 弱酸性基の生成

2.1に示した塩素化反応における弱酸性基量の変化は、第1図曲線Ⅳおよび第2図曲線Ⅳのごとくである。これらの値は前節の実験と同一の反応系から取出した試料について定量を行なった値である。第1図において曲線Ⅳはメトキシ基当り1.1当量の弱酸の存在を示している。 $\text{Va} \cdot \text{SO}_3\text{H}$ のフェノール基は弱酸として電導滴定されるが、この試料は塩素処理を経てきているので初の $\text{Va} \cdot \text{SO}_3\text{H}$ 中のフェノール基がそのまま残っているかどうか疑わしく、したがって求められた弱酸部分が初めのフェノール量(メトキシ基当り1.0個)に大体一致するからといって大部分フェノール基によるものであるとの断定はできないであろう。したがってここで求めた弱酸性基はフェノール酸基とカルボキシル基の和と一応考えておく。このフェノール基量とカルボキシル基量の関係はさらに塩素を反応させた第2図に示した実験によって一段と明確である。すなわ

ち第2図の曲線Ⅳに示した弱酸性基量は、反応時間と共に漸増し、3時間後にはメトキシ基当り1.4当量に達している。本実験において前報の実験と同様プレントツカテキン核およびその塩素誘導体が生成したとしても、この核は2個の水酸基の中1個しか電導滴定されない¹⁰⁾、滴定にかかるフェノール基による弱酸性基は塩素化まえのメトキシ基に対し1個以上はないはずである。したがって少なくともメトキシ基当り0.4個はカルボキシル基によるものと推察される。

2.3 カルボニール基と弱酸性基の相互関係

第1図および第2図のカルボニール基、弱酸性基を消費塩素量に対してプロットし直すと、第3図のようになる。第3図において曲線Ⅱはカルボニール基であって、メトキシ基当り0.5で一定である。曲線Ⅰは弱酸性基である。

前述したように $\text{Va} \cdot \text{SO}_3\text{H}$ そのものはメトキシ基当り1個のフェノール基を持っているので、曲線Ⅰは消

Fig. 3 Formation of weakly acidic group and carbonyl groups during chlorination of vanillyl sulfonic acid
 curve I.....weakly acidic group
 curve II.....carbonyl group

費塩素が零の所では1.0のはずである。その後は塩素処理を受けるので、フェノール基の増減については正確なことは分らず、カルボキシル基による弱酸部分も含まれるかも知れない。

前述したごとく、ブレンツカテキン核および生成を予想される若干の塩素化合物は2個のフェノール基を有していても、1個しか電導滴定されないことが明らかなので、塩素処理によってグアヤシル核から一部ブ

Fig. 4 UV absorption curves of vanillyl sulfonic acid at various stages of chlorination.
 curve I.....original, curve II..... $\text{Cl}_2/\text{CH}_3\text{O}=2.96$,
 curve III.....3.3, curve IV.....3.45, curve V.....4.5.

レンツカテキン核が生成しても、電導滴定で求まる弱酸性基量は塩素化前の試料についてのメトキシ基当り 1 個を上回ることにはないはずである。したがって、第 3 図の曲線 I が最高 1.4 まで増加していることから、少なくともメトキシ基当り 0.4 当量はカルボキシル基のような、新に生じた弱酸によるものと思われる。ただし、これらの結果は全反応生成物についての結果であるから、 $\text{Va} \cdot \text{SO}_3\text{Ba}/2$ が塩素の作用で分解し、それら分解物がカルボニール基および電導滴定される弱酸性基を持てば、当然測定値の中に含まれてくることに留意しなければならない。

2.4 紫外線吸収スペクトルの変化

2.1 および 2.2 において $\text{Va} \cdot \text{SO}_3\text{Ba}/2$ を塩素化した際に、カルボニール基またはオルトキノンのようなナトリウムボロハイドライドで還元される基および弱酸性基が生成することを示した。 $\text{Va} \cdot \text{SO}_3\text{Ba}/2$ は $280\text{m}\mu$ に極大吸収を、 $255\text{m}\mu$ に極小吸収を示すが、2.1 および 2.2 に示した反応液から試料を取出し、生成物を単離することなく直ちにナトリウムボロハイドライドで還元し、そのまま紫外線吸収スペクトルを測定した。その結果を第 4 図に示す。

試料 $\text{Va} \cdot \text{SO}_3\text{Ba}/2$ の $280\text{m}\mu$ の極大値は塩素を作用させた場合 $285\text{m}\mu$ に移動しており、 $255\text{m}\mu$ の極小値は著しく増加し $265 \sim 270\text{m}\mu$ 付近に移動して、全体として塩素化の進行と共に次第に鋭い極大、極小値を示さなくなっている。これは塩素化の進行と共に反応系が複雑となり種々の吸収を示すものが生成したためであろう。一方 280 または $285\text{m}\mu$ における吸光度の極大値は塩素化の進行に伴ない次第に減少して行き、第 4 図に示すように初め 0.24 の吸光度を示した反応液は、塩素/メトキシ基 (モル比) 4.5 の塩素を消費した後では 0.13 の吸光度しか示さない。この曲線は前述したように反応液を還元した後直接測っているために他の生成物を含んだままの測定である。したがって正確ではないが、大略 55% しかベンゼン核は残っていないといえるであろう。還元処理を行なわない時はきわめて不明確な曲線しか得られない。

3. 塩素水処理にて生成したものの検索

100gr の $\text{Va} \cdot \text{SO}_3\text{Ba}/2$ (0.35mol) を 1 立の水に溶し、塩素/ $\text{Va} \cdot \text{SO}_3\text{Ba}/2$ (モル比) 2.7 の塩素を反応させた。生成物はまずクロホルム抽出 (抽出物 3.05g) し、次いでエーテル抽出 (抽出物 4.67g) した。これらの有機溶媒可溶部は合計僅か 8g 弱で、これを仮にジクロロプロトカテキューアルデヒドとして概算してみると 10% 程度が有機溶媒可溶となった。またこの

際 33.3g の硫酸バリウムが得られた。

クロホルム可溶部を酸性亜硫酸ソーダで抽出すると 1.35g のカルボニールフラクションを得た。これはかなりの量のタール状物質を含むのでフロリジールのカラムを通してタールを除去し、流出液を濃縮して黄色の粗結晶 (f_r 1 とする) を得た。この結晶は時間の経過と共に赤褐色に変色するが、昇華により精製したもの (2 回繰返す) は $\text{C}_7\text{H}_4\text{O}_3\text{Cl}_2$ の元素組成を呈し、ラスト法による分子量 209 の白色針状結晶 ($m. 163 \sim 166^\circ\text{C}$) である。この結晶はメトキシ基を含まない。赤外線吸収スペクトルを測定すると 3440cm^{-1} および 3050cm^{-1} に幅広い吸収を有し 1, 2 ジハイドロキシ化合物であることを示し、 1660cm^{-1} の吸収でカルボニール基を持つことを示している。

以上の根拠からこのものはジクロロプロトカテキューアルデヒドと推定したが、このものには 3 種の異性体が考えられいづれも文献上見当たらない。したがってメチル化してジクロロベラトルムアルデヒド (3 種の異性体が有るが 2 種は既知)※ にして確認した。このものをメチル化すると $m. 49 \sim 50^\circ\text{C}$ を示す結晶を得る。この融点は合成した 2.5 ジクロロベラトルムアルデヒド ($m. 54^\circ\text{C}$) にくらべると少し低いが混融で融点降下を示さず、分析値も合っていることから 2.5 ジクロロベラトルムアルデヒドと同定した。したがって初めに昇華で得た結晶は 2.5 ジクロロプロトカテキューアルデヒドと考えられる。

また前記の f_r 1 をペーパークロマトグラフで検討した結果、上記の 2.5 ジクロロプロトカテキューアルデヒド以外に構造の類似したものが含まれているので、粗結晶のまま直接沃化メチルでメチル化し次いで分別結晶して 2 種類の結晶を得た。一つは上記の 2.5 ジクロロベラトルムアルデヒド (今回単離したものは $m. 51^\circ\text{C}$)、他の一つは $m. 120 \sim 120.5^\circ\text{C}$ で合成した 5.6 ジクロロベラトルムアルデヒド ($m. 121 \sim 123^\circ\text{C}$) との混融で融点降下を示さなかった。紫外線吸収スペクトルを合成物のそれと比較したところ双方共 $297\text{m}\mu$, $327\text{m}\mu$ に極大値を、 $255\text{m}\mu$, $307\text{m}\mu$ に極小値を示し全く一致した。したがって得たものは 5.6 ジクロロベラトルムアルデヒドで、メチル化前のものは 5.6 ジクロロプロトカテキューアルデヒドと判定した。すなわ

※ L. C. Raiford (J. Org. Chem., 8 358 (1943)) によれば 2.5 ジクロロベラトルムアルデヒド $m. 55^\circ\text{C}$, 2.6 ジクロロベラトルムアルデヒド $m. 119 \sim 120^\circ\text{C}$, 5.6 ジクロロベラトルムアルデヒドは文献上見当たらないが筆者などが合成したもの (実験の部参照) は $m. 121 \sim 123^\circ\text{C}$ であった

ち $\text{Va} \cdot \text{SO}_3\text{Ba}/2$ を塩素水で処理した後クロロホルム抽出して得た抽出物の酸性亜硫酸ソーダ可溶部の中には、2・5 ジクロルおよび 5・6 ジクロルプロトカテキューアルデヒドがそれぞれ含まれていたわけである。

これら $\text{Va} \cdot \text{SO}_3\text{Ba}/2$ の塩素化においてプロトカテキューアルデヒドの塩素誘導体が得られたことは、スルホン基の脱離した後にカルボニール基が生成すると共にメチル基の脱離した後はブレンツカテキン核が生成することを示し、前報⁴⁾ および本報 2 節の結果を裏付けており、またこの際硫酸バリウムが得られたことは前に示した¹⁾ 結果を裏付けている。これらの結果からリグニンスルホン酸の塩素水処理に際しても同様の変化が起りベンゼン核の側鎖の 2 位にカルボニール基が生成するのではないかと推察される。

クロロホルム抽出物の中、酸性亜硫酸ソーダ不溶部 (1.53g) はマグネソールのカラムを通してタール様物質を除去すると粗結晶が得られる。これを再結晶すると $\text{C}_{13}\text{H}_9\text{O}_4\text{Cl}_5$ の示性式を示す淡黄色の結晶が得られる (m. 251~252°C で分解)。このものはラスト法による分子量 361~346 を示し、塩化鉄、ジアゾ化したスルファニール酸などで呈色し、2・4 ジニトロフェニールヒドラジンで呈色しない。構造は未確認である。

エーテル抽出物は 20% 酸性亜硫酸ソーダ可溶部と不溶部に分け、その各々のペーパークロマトグラフを行なって見たが、いずれもクロロホルム抽出物と著しい差が見られなかった。これ以後の実験は行なわなかった。結局クロロホルムあるいはエーテルなどで抽出確認されたものは 2・5 および 5・6 ジクロルプロトカテキューアルデヒドのみであり、その量はいずれも僅かであった。したがって実験に供した試料の約 90% は依然として水溶液中にあるので、さらに塩素を反応させて有機溶媒可溶部を増加せしめ、上記以外の反応生成物の検索を行なった。すなわち水溶性フラクションは、消費塩素/ $\text{Va} \cdot \text{SO}_3\text{Ba}/2$ (モル比) 4.2 まで再塩素化し、初めに塩化メチレンで抽出した後エーテル抽出を行なった。抽出物はそれぞれ 1.20g および 2.41g で、これらの抽出物からの成分の検索は不成功であった。

以上のごとき処理を経た後もなお大部分の成分は水溶性となっているので、この水溶液を塩基性炭酸鉛で中和して塩素イオンを除去し、最終的にバリウム塩として溶解成分を採取した。このものは 2・4 ジニトロフェニールヒドラジン、スルファニール酸による呈色は陰性であるが塩化鉄反応は陽性である (収量 25.14g)。元素分析の結果は $\text{C}_7\text{H}_4.7\text{O}_{1.1}\text{Cl}_{0.8}(\text{SO}_3\text{Ba}/2)_{0.7}\text{Ba}_{0.1}$ の元素組成で、電導滴定の結果、弱酸性基/硫黄 (モ

ル比) 0.6 で弱酸性基はスルホン基の約半分しか存在しない。通常の $\text{Va} \cdot \text{SO}_3\text{H}$ は弱酸/硫黄、モル比 1.0 であるのに比べて著しく弱酸性部分が減少している。

以上のごとき弱酸性基を余り含まぬものが得られた結果と、本報第 3 図に要約されるごとき結果を併せ考えると、この程度激しく塩素化を行なった場合、可成の $\text{Va} \cdot \text{SO}_3\text{Ba}/2$ はバリウム塩として沈澱しないような、しかもクロロホルムなどでも抽出され難いような低分子の酸に分解していると考えられる。

4. 実験の部

4.1 塩素化 (活性基の測定)

$\text{Va} \cdot \text{SO}_3\text{Ba}/2$ 5 ミリモルを少量の水に溶かしイオン交換樹脂を通して塩基を除き、液量を 30cc にする。これに約 130% 重量 (1860mg) の塩素を含む塩素水 190cc を加える (総液量 220cc)。この場合加えた塩素と試料のモル比は 1 : 5.25 である。これを暗所で氷冷攪拌する。消費された塩素は反応液より一定時間毎に 1cc 採り、通常どおり滴定で求めた。しかしオルトキノノ構造の生成による消費塩素の補正は省略した。この時、同時に 30cc ずつの試料を採取し、40cc のメスフラスコに入れアリアルアルコールを加えて未反応塩素を消去し、pH 7 までアルカリを加えて計 40cc にする。この中から 20cc (A 液と称す) をカルボニール基の測定用に採り、残りの 20cc (B 液と称す) を弱酸の定量に用いる。

4.2 カルボニール基の定量

Lindberg¹¹⁾ の方法にしたがった。すなわち上記 A 液 20cc (0.34mmol のメトキシ基に相当) に硼酸溶液 (0.04mol/200cc) 2cc, 0.1 規定カセイソーダに溶かしたナトリウムボロハイドライド溶液 (1.5g/300cc) 2cc を加えて 60 分間緩く攪拌しつつ還元する。還元終了後 2 規定硫酸 1cc を加え発生水素を測り、ブランクより差引けばその差が還元に要した水素である。1mol の水素はこの条件下 1mol のカルボニール基またはオルトキノノ構造を還元する。

4.3 弱酸性基の定量

B 液 4cc を採り酸型イオン交換樹脂を通して塩基を除去した後、これに 0.1 規定カセイソーダ 4~5cc を加え塩素化時生成した塩酸の大部分を予め中和しておく。次にこれを 1/50 規定カセイソーダで通常どおり電導滴定を行ない弱酸部分を求める。

4.4 紫外線吸収スペクトルの測定

カルボニール基を測定した後の液量は正確に 25cc になっているので、還元後の液を 1cc 採取し、50cc に希釈してベックマン DU 型分光光度計で測定した。

4.5 塩素化 (生成物の検索)

Va·SO₃Ba/2 100g を 1l の水に溶し, 10l の塩素水を加え氷冷しつつ暗所で 30 分攪拌する。この際加えた塩素と試料のモル比は 2.7 : 1 である。反応後クロロホルム抽出を行ない 3.05g の抽出物を得た。この抽出物は結晶を含んでおり 2・4 ジニトロフェニールヒドラジンで呈色する。したがって 20% 酸性亜硫酸ソーダ抽出を行ない, 以後常法どおり処理して褐色タール状の酸性亜硫酸ソーダ可溶物を得た (収量 1.35g)。クロロホルム抽出した母液はさらにエーテル抽出し 4.67 g の抽出物を得た。

4.6 2・5ジクロルプロトカテキューアルデヒドの確認

クロロホルム抽出物から得た酸性亜硫酸ソーダ可溶部はエーテルに溶し, フロリジールのカラム (3 × 50 cm) を通してタールを除去した。流出したエーテル溶液を濃縮乾涸すると粗結晶を得る (このものはメトキシ基を含まない)。これを 90~130°C の油浴中で 2 回真空昇華を行ない 2・5 ジクロルプロトカテキューアルデヒドと推定される白色針状結晶を得た。m. 163~166°C 分析 C, 40.68%; H, 2.16%; Cl, 34.21%, MW. (Rast) 209; C₇H₄O₃Cl₂ としての理論値は C, 40.59%; H, 1.95%; Cl, 34.28%; M.W. 207;

しかし 2・5 ジクロルプロトカテキューアルデヒドは未知なので, メチル化して 2・5 ジクロルベラトルムアルデヒドにして確認した。すなわちこの白色結晶 67 mg を 30cc のメタノールに溶し, 2g の沃化メチルを加えた後還流冷却させる。この間 3.7g のカセイカリを 25cc のメタノールに溶したものを滴下し, 反応液が常にアルカリ性を保つようにする。43 時間メチル化を行なった後に反応液を濃縮し塩酸酸性にしてエーテル抽出する。これをさらに 5% カセイソーダ液で洗い, エーテル層を濃縮して針状結晶を得た。これをリグロインから再結晶し淡黄色の針状結晶を得た。収量 59mg, m. 49~50°C, 合成品 (m. 54°C) と混融で融点降下せずまた紫外線吸収スペクトルは共に 250m μ に極小, 273m μ に極大, 313m μ に肩を示し全く一致した。したがってこのものは 2・5 ジクロルベラトルムアルデヒドと同一, メチル化前のものは 2・5 ジクロルプロトカテキューアルデヒドと判定した。分析 Cl, 29.42%; 2・5 ジクロルベラトルムアルデヒドとしての理論値 30.17%。

4.7 5・6ジクロルプロトカテキューアルデヒドの確認および 2・5ジクロルプロトカテキューアルデヒドの再度の確認

上述の酸性亜硫酸ソーダ可溶部のフロリジールを通

して得た粗結晶 (メトキシ基を含まない) 250mg を 3 cc のメタノールに溶し, 11cc の沃化メチルとメタノール性カセイカリ溶液を反応液が常にアルカリ性を保つように滴下し 53 時間メチル化した。反応生成物は 4・6 に示したと同様に処理して着色した結晶を得た。この結晶は 55°C 以下の浴温で真空昇華した後リグロインで 2 回再結晶し, m. 120~120.5°C の針状結晶を得た。合成した 5・6 ジクロルベラトルムアルデヒド (m. 121~123°C) と混融で融点降下しない。分析 C, 46.93%; H, 4.15%; 5・6 ジクロルベラトルムアルデヒドとしての理論値 C, 45.98% H, 3.43%。

ここで得た結晶の紫外線吸収スペクトルは 279m μ , 327m μ に極大を, 255m μ , 307m μ にそれぞれ極小を示し, 合成品のそれと全く一致した。したがって得たものは 5・6 ジクロルベラトルムアルデヒドと同一, 初めの粗結晶中に存在したものは 5・6 ジクロルプロトカテキューアルデヒドであると推定した。

上記の再結母液を濃縮冷蔵すると再び m. 51°C の 2・5 ジクロルベラトルムアルデヒドの針状結晶が得られた。合成品との混融で融点降下を示さない。

4.8 未知結晶 C₁₃H₉O₄Cl₅ の単離

クロロホルム抽出物の酸性亜硫酸ソーダ不溶部 (1.53g) をエーテルに溶しフロリジール, 活性炭処理を行なった後, さらにマグネソールのカラムを通して得られた流出液から粗結晶を得た。これはなお油状物を含んでいるので石油エーテル : エーテル = 10 : 1 の混合溶媒中に 1 週間浸漬して溶解部分を除去し, 残った結晶を石油エーテル—エーテルから再結晶し淡黄色の結晶を得た。m. 251~252°C で分解。分析 C, 38.29%; H, 2.29% Cl, 43.53%, M.W. (Rast) 361~346, C₁₃H₉O₄Cl₅ の示性式に相当するが確認に至らない。

4.9 5・6ジクロルベラトルムアルデヒドの合成

文献にしたがい¹²⁾ 5・6 ジクロルバニリンを得て, それをメチル化して本品を得た。すなわち 1g の 5・6 ジクロルバニリンをメタノール 30cc, 沃化メチル 1g と混じ還流冷却しておき, そこへ 0.24g カセイソーダ/20cc メタノールの溶液を滴下する。アルカリ性を保ちながら 18 時間煮沸し計 16cc の沃化メチル, 11g のカセイソーダを加えた。反応後酸性にしてエーテル抽出を行ない乾涸すると針状結晶が析出する。熱エタノールから再結晶し m. 121~123°C, 収率 32%。分析 Cl, 30.49%; OCH₃, 26.65% 理論値 Cl, 30.17%, OCH₃, 26.40%。

このものは文献上見当たらないので過マンガン酸カリ酸化して既知の 5・6 ジクロルベラトルム酸にして確めた¹³⁾。すなわち 5・6 ジクロルベラトルムアルデヒド

123mg を4cc のピリジンに溶し、50°Cにおいて攪拌しつつ5%の温過マンガン酸カリ溶液を過マンガン酸カリの色が消失しなくなるまで(3.5cc 要した)滴下する。反応後生成した二酸化マンガンを濾別し濾液を減圧乾涸する(5・6 ジクロルベラトルム酸のカリウム塩が生成する)。これを熱水に溶かし濃塩酸を少量加えると白色の粗5・6 ジクロルベラトルム酸が沈澱する。この沈澱を含水エタノールから再結して、針状の精製5・6 ジクロルベラトルム酸を得た。m. 184~185°C, 2・4 ジニトロフェニールヒドラジン, 塩化鉄の呈色は陰性であった。分析 Cl, 28.79%, 理論値 Cl, 28.24%, Mazzara の記載によれば m. 182~183°C, Raiford によれば m. 186~187°C である。よって初に合成したものは5・6 ジクロルベラトルムアルデヒドと断定した。

4・10 2・5 ジクロルベラトルムアルデヒドの合成

文献¹³⁾¹⁴⁾にしたがって得た2・5 ジクロルバニリンを5・6 ジクロルバニリンのメチル化と同様にして39時間処理をして得た。m. 54°C, 収率 65%, 分析 C, 45.92%, H, 3.65%, Cl, 30.22%, 理論値 C, 45.98%, H, 3.43%, Cl, 30.17%。

5. 総 括

本報においてはリグニンスルホン酸のモデル化合物として $\text{Va} \cdot \text{SO}_3\text{Ba}/2$ を用いて、その塩素水による塩素化を行ない活性基の変化、紫外線吸収スペクトルの変化および生成物の検索を試みその結果次の諸点が明らかになった。

(1) 塩素処理により比較的速やかにナトリウムボロハイドライドで還元される基(カルボニール基あるいはオルトキノン構造)が生成し、その生成量は、塩素/メトキシ基(モル比)3~4付近でメトキシ基当り0.5当量である。

(2) 塩素/メトキシ基(モル比)4以上では急速に弱酸性基が増加し、6付近ではメトキシ基当り1.5当量に達する。この中少なくとも0.5当量はカルボキシル基によるものと推定される。

(3) $\text{Va} \cdot \text{SO}_3\text{Ba}/2$ の紫外吸収スペクトルによる280 $\text{m}\mu$ の極大、255 $\text{m}\mu$ の極小は塩素処理により285 $\text{m}\mu$, 265~270 $\text{m}\mu$ にそれぞれ移動し、285 $\text{m}\mu$ の吸収は塩素化の進行と共に減少し、塩素/メトキシ基(モル比)4.5位では初のベンゼン核の50%位が残っていると考えられる。

(4) 塩素水処理で脱離したスルホン基の後には一部カルボニール基が生成する。

(5) 脱離したスルホン基は硫酸バリウムを生成して沈澱した。

(6) 脱メチルした後は一部ブレンツカテキン核が生成している。

(7) 塩素は側鎖に対し、2・5位および5・6位に入っている。

(8) 塩素処理で有機溶媒可溶となるフラクションは非常に少なく、10%程度であり、大部分は水溶性のままである。

(9) 単離し得た水溶性部分は初めの試料の約25%を占め、そのものはスルホン基に対し弱酸部分が半分程度しか認められない。

(10) 本実験を行なうに当り5・6 ジクロルベラトルムアルデヒドを合成し、2・5 ジクロルプロトカテキューアルデヒドおよび5・6 ジクロルプロトカテキューアルデヒドを確認した。これらの物質はいずれも文献上見当らない。

本研究を行なうに当り種々御指導、御鞭撻を賜った大阪大学八浜教授、東京大学右田教授に深く感謝の意を表します。

文 献

- 1) 佐藤, 海老沢, 三川, 工化 61 1090 (1958)
- 2) K. Kratzl, C. Bleichman; *Experimentia* 2 24 (1946)
- 3) E. Adler, R. Magnusson; *Acta Chem. Scand.*, 13 505 (1959)
- 4) 佐藤, 小林, 三川; 紙パルプ技術協会誌 16 180 (1962)
- 5) K. Sato, H. Mikawa; *Bull. Chem. Soc. Jap.*, 33 1736 (1960)
- 6) C. Dence, K. Sarkaneni *TAPPI* 43 87 (1960)
- 7) 中野, 平川, 石津, 右田; 日本林学会誌 3 194 (1957)
- 8) I. A. Pearl, J. S. Barton; *J. Am. Chem. Soc.*, 74 1357 (1952)
- 9) R. M. Husband, C. D. Logan, C. B. Purves; *Can. J. Chem.* 33 68 (1955)
- 10) 岡田; 人絹界 3 258, 322, 386 (1936)
- 11) K. Sato, H. Mikawa; *Bull. Chem. Soc. Jap.*, 33 1736 (1960)
- 12) a) B. Lindberg, A. Misiorny; *Svensk Papperstidn.*, 55 13 (1952)
- 13) b) B. Lindberg, J. Paju; *Svensk Kem. Tid-skr.*, 65 9 (1953)
- 14) 中野, 右田, 日本林学会誌 37 26 (1955)
- 15) L. C. Raiford, D. E. Floyd; *J. Org. Chem.*, 8 358 (1943)
- 16) L. C. Raiford, J. G. Lichty; *J. Am. Chem. Soc.*, 52 4576 (1930)