

## ЛИГНИН

М. И. Чудаков

## ОГЛАВЛЕНИЕ

I. Введение	184
II. Пути биохимического синтеза лигнина в растительной клетке	184
III. Получение искусственного лигнина энзиматическим дегидрированием кониферилового спирта	187
IV. Изолирование лигнина и лигнино-углеводные связи	193
V. Аналитические данные	196
VI. Структура лигнина	197
VII. Реакционноспособные группы лигнина и типы связей между мономерами	201

## I. ВВЕДЕНИЕ

Изучение структуры природного лигнина, условий его образования и формирования в растительной клетке, а также изыскание путей использования громадного количества лигниновых отходов современной бумажной и гидролизной промышленности является задачей большой научной и народно-хозяйственной важности.

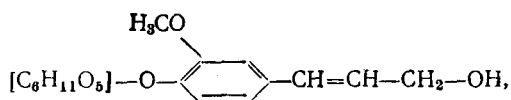
Лигнин составляет ~30% растительных ресурсов, ежегодно возобновляемых в огромных масштабах на земле. Лигнин наиболее важный природный полимер, имеющий ароматическую природу и, таким образом, являющийся потенциальным и богатым источником фенольных продуктов, широко используемых в современной технологии органического синтеза.

За последние десять лет выполнены обширные исследования по химии и биогенезису лигнина, позволившие во многом понять и разъяснить строение этого интересного природного полимера.

## II. ПУТИ БИОХИМИЧЕСКОГО СИНТЕЗА ЛИГНИНА В РАСТИТЕЛЬНОЙ КЛЕТКЕ

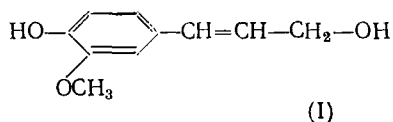
Изучение процесса эволюции растений показывает, что лигнин выполняет для них защитные функции, так как одревеснение начинается у растений в связи с переходом к наземному образу жизни. Ботаники считают, что впервые лигнин появился у Pteridophyta. Лигнин отсутствует в водорослях, мхах, нет его и в сфагновом мхе. В небольших количествах он содержится в хвощах и явно обнаруживается в папоротниках<sup>1</sup>.

Процесс одревеснения и образования лигнина в растительной клетке необходимо рассматривать как часть нормального метаболизма. Манская<sup>1</sup> показала, что камбиальная ткань и древесина нового годичного слоя сосны содержат β-глюкозидазу и окислительные ферменты — пероксидазу и полифенолоксидазу. Глюкозид кониферин:

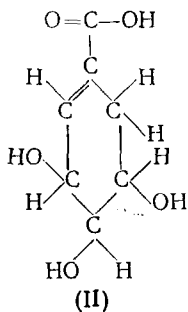


найденный в камбиальном слое хвойных, служит субстратом для окислительных ферментов. Под действием  $\beta$ -глюкозидазы он расщепляется на глюкозу и конифериловый спирт, последний, окисляясь и восстанавливаясь, может служить промежуточным звеном в цепи реакций, сопровождающих дыхание клеток. При отмирании живых клеток в процессе одревеснения, окислительные процессы начинают преобладать над восстановительными и продукты окисления отлагаются в виде лигнина. Таким образом, по гипотезе Манской, образование лигнина непосредственно связано с нарушением работы дыхательного аппарата в растительных клетках. Когда клеточная стенка, и, в частности, область срединной пластинки, где находится главное количество лигнина, одревеснеет, прекращается жизнь клетки и деятельность ферментов.

Пути биохимического синтеза лигнина в растениях были подробно исследованы за последние годы рядом авторов<sup>2-6</sup>. Плодотворным оказался метод сравнения принципов синтеза аминокислот бактериями и лигнинных мономеров растительной клеткой. Как известно, многие аминокислоты белковых мономеров содержат бензольные кольца, например, фенилаланин и тирозин. Имеющийся ныне экспериментальный материал показывает, что конифериловый спирт (I) (или его глюкозид кониферин) образуется в растении, по-видимому, такими же промежуточными этапами, какие имеют место при биосинтезе в микроорганизмах фенилаланина или тирозина:

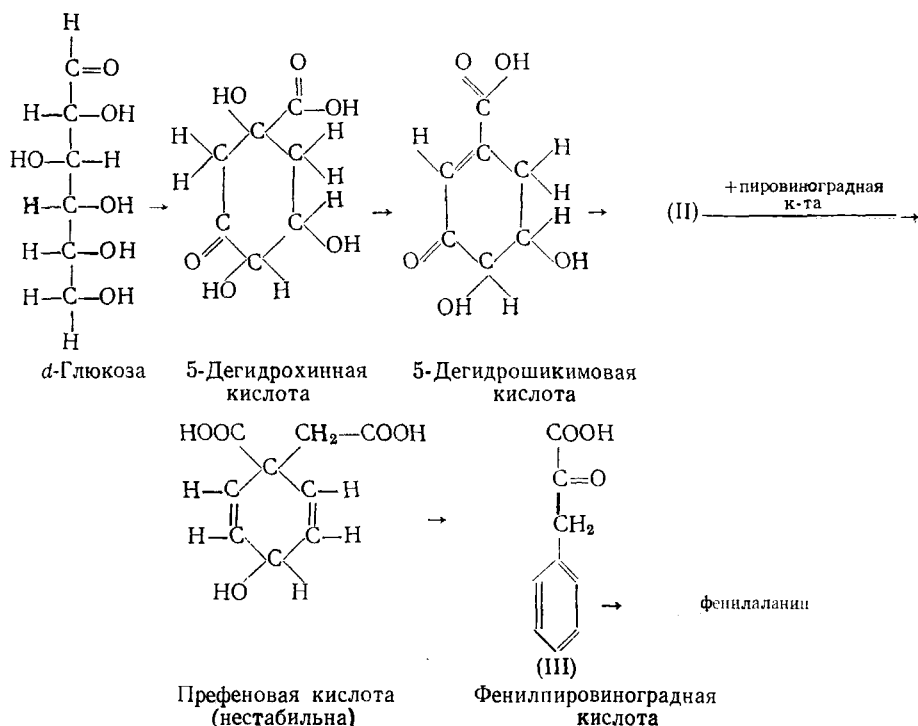


Длительное изучение метаболизма некоторых мутантов *Aerobacter aerogenes* и *Escherichia coli* с участием радиоактивных меченых исходных продуктов привело к выявлению путей биосинтеза ароматических и, в частности, фенилпропановых соединений, к которым относится фенилаланин и тирозин и мономер лигнина — конифериловый спирт<sup>7, 8</sup>. Было показано, что исходя из глюкозы бактерии синтезируют ароматические аминокислоты, проходя ряд ступеней. Вначале организм превращает линейную молекулу глюкозы через промежуточные этапы в циклическое соединение — шикимовую кислоту (II), вещество, широко распространенное в растительном мире<sup>9</sup>:



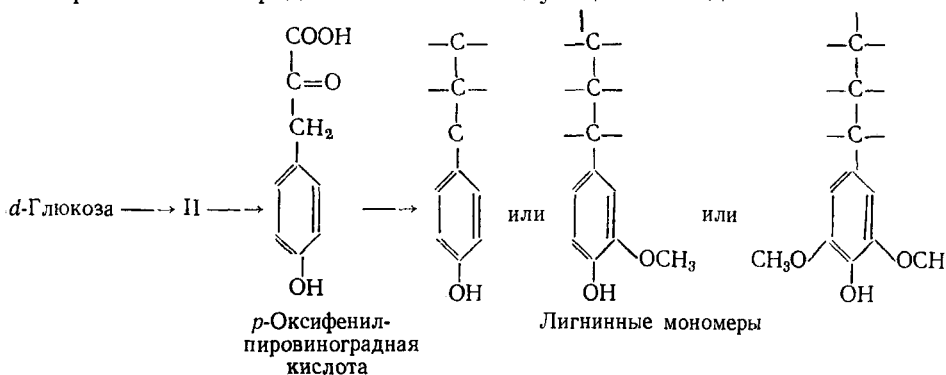
Последняя, после ряда превращений, переходит в ароматическое соединение оксифенилпировиноградную кислоту<sup>10</sup> и далее в ароматический предшественник белков.

Схематически процесс биосинтеза ароматических веществ бактериями можно представить следующими этапами<sup>11</sup>:

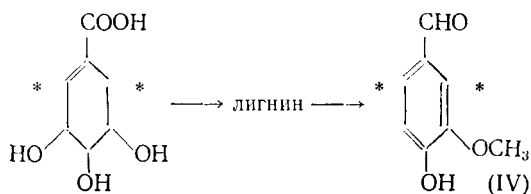


Как видно из схемы, линейная молекула глюкозы (основной продукт фотосинтеза) превращается в циклическое соединение — 5-дегидрохинную кислоту<sup>12</sup>, затем в 5-дегидрошикимовую кислоту<sup>13</sup> и шикимовую. Последняя может конденсироваться с пировиноградной кислотой в нестабильную префеновую кислоту<sup>14</sup>, которая при отщеплении  $\text{CO}_2$  и  $\text{H}_2\text{O}$  переходит в III. Трансаминированием последней может быть образован фенилаланин<sup>15</sup>.

Синтез ароматических мономеров лигнина растениями напоминает бактериальный и представляется в следующей последовательности<sup>11</sup>:



Доказательства возможности осуществления такой ступенчатой ароматизации шикимовой кислоты были приведены в работах американских биохимиков<sup>16, 17, 18</sup>. Меченую в позиции 2,6 шикимовую кислоту искусственно вводили через листья в растущий сахарный тростник. После шести дней такого питания растение срезали, выделяли лигнин и из него обычными методами получали ванилин (IV). Было показано<sup>18</sup>, что циклогексеновое кольцо шикимовой кислоты переходит непосредственно в ароматическое ядро лигнина, причем меченый радиоактивный углерод ( $\text{C}^{14}$ ) занимает в молекуле ванилина позиции 2,6:



Согласно исследованиям Брауна и Нэйша<sup>19</sup>, в качестве предступеней при образовании лигнина можно рассматривать также фенилаланин, коричную кислоту и особенно 4-окси-3-метоксикоричную (феруловую) кислоту, обнаруженную хроматографически в водных экстрактах соломы и пшеницы<sup>20</sup>.

Для подтверждения указанных предположений, Фрейденберг<sup>21</sup> осуществил введение радиоактивно меченой феруловой кислоты или фенилаланина в древесину молодой елки. Обработкой спиртом в присутствии соляной кислоты (этанализом) радиоактивной зоны одревесневших ветвей были получены структурные элементы лигнина. После введения радиоактивно меченого фенилаланина удалось выделить из еловой древесины не только активный лигнин, но и активный кониферин<sup>22</sup>. Эти результаты показывают, что растения располагают всеми ферментами, которые необходимы для перевода ароматической аминокислоты в замещенный в ядре карбинол. Процесс гидроксирования ядра, частичное метилирование фенольного гидроксила, параллельно с восстановлением конечной карбоксильной группы протекает, по-видимому, одновременно с ароматизацией и катализируется ферментами типа фенолазы<sup>23, 24</sup> или метилтрансферазы<sup>25</sup>. Следует отметить, что последовательность протекания реакций гидроксирования, метилирования и восстановления до сих пор еще экспериментально не подтверждена.

При использовании *l*-кониферина, полученного из *l*-глюкозы и радиоактивного кониферилового спирта — радиоактивный лигнин не получался<sup>26</sup>, что возможно объясняется отсутствием в растительной ткани фермента *l*-глюкозидазы.

Наличие клеточносвязанной  $\beta$ -глюкозидазы было показано Фрейденбергом при использовании синтетического глюкозида — индикана. Индикан расщепляется  $\beta$ -глюкозидазой, имеющейся в древесной ткани, на глюкозу и индоксил. Последний при действии воздуха окисляется до индиго. При нанесении индикана на срез древесины обнаруживалось синее окрашивание от индиго<sup>27</sup>.

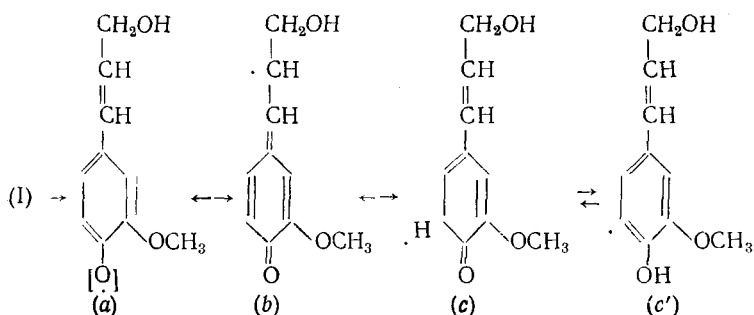
По Фрейденбергу, конифериловый спирт — аглюкон кониферина — происходит из кислоты, имеющей группировку  $C_6-C_3$ , предшественниками которой являются шикимовая и префеновая кислоты. В период вегетации ткань камбия и соседних клеток содержит большое количество глюкозида кониферина<sup>28</sup>. Он диффундирует в новообразованные клетки, где под действием  $\beta$ -глюкозидазы гидролизует до глюкозы и кониферилового спирта. Последний, приходя в контакт с лакказой и пероксидазой, трансформируется в лигнин<sup>27</sup>.

Таким образом, в образовании лигнина участвуют обе ферментативные системы, наличие которых при помощи цветных реакций можно обнаружить в зоне одревеснения<sup>29, 30</sup>.

### III. ПОЛУЧЕНИЕ ИСКУССТВЕННОГО ЛИГНИНА ЭНЗИМАТИЧЕСКИМ ДЕГИДРИРОВАНИЕМ КОНИФЕРИЛОВОГО СПИРТА

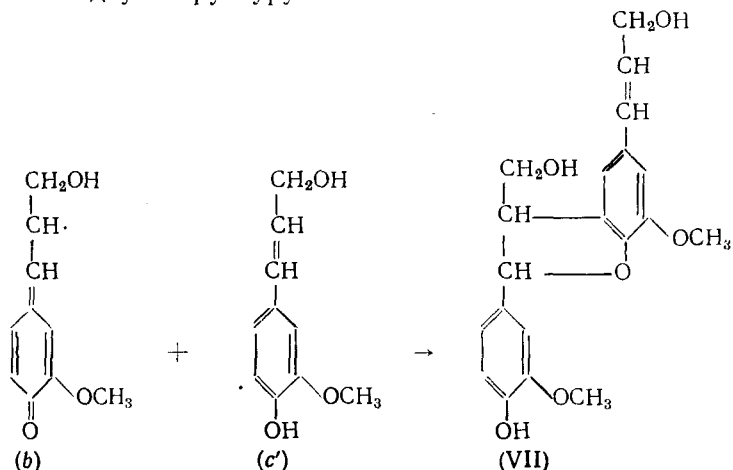
Изучение направлений биохимического синтеза лигнина в растениях *in vivo* шло параллельно с интенсивными исследованиями промежуточных продуктов, образующихся при ферментативном окислении кониферилового спирта *in vitro*. Генетическое родство кониферина и лигнина было предположено впервые Тиманом еще в 1875 г.<sup>31</sup>. В дальнейшем эту идею плодотворно использовал Класон<sup>32</sup>.



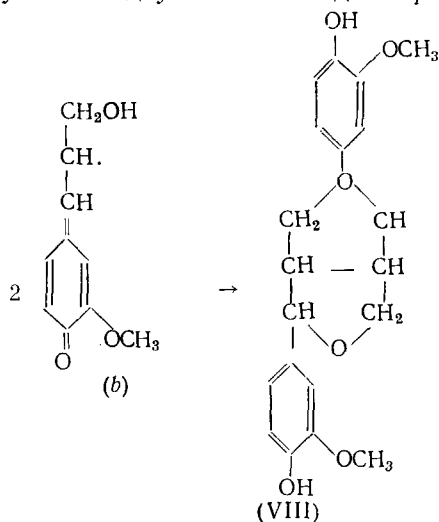


В результате спонтанной димеризации эти мезомерные радикалы стабилизируются, образуя димерные промежуточные продукты — вторичные структурные звенья лигнина. Четыре из них, структура которых окончательно разъяснена, образуют примерно 80% всех этих продуктов. Удалось изолировать следующие промежуточные продукты <sup>26, 29, 49-51</sup>.

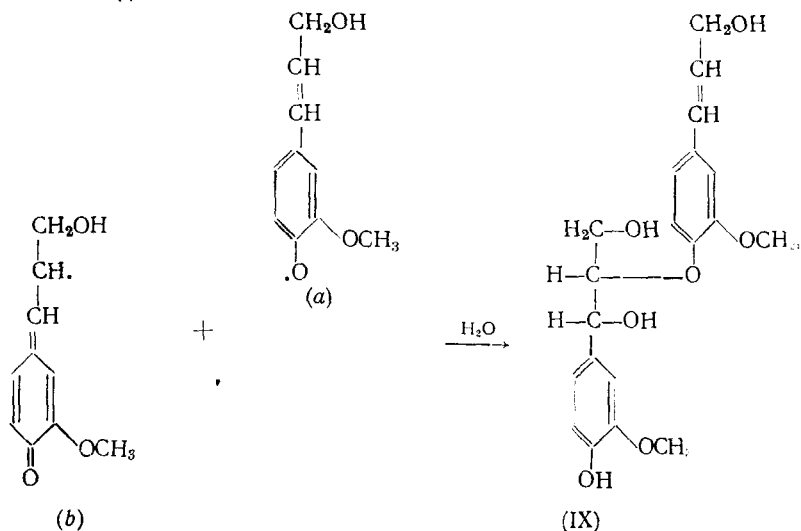
А. Дегидродикониферилловый спирт (VII) — примерно 20% от исходного конифериллового спирта. Образование его может быть разъяснено реакцией конденсации таутомерного радикала (c') с хинонметидом типа (b); при этом фенольные гидроксильные группы замыкаются в цикл, образуя бензидную структуру:



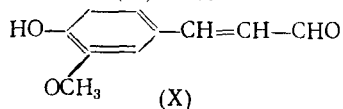
Б. *dl*-Пинорезиноль (VIII) — 20% от исходного конифериллового спирта. Он образуется из двух хинонметидных радикалов (b):



В. Гваяцилглицериновый-β-конифериловый эфир (IX) — 30 % и более от исходного кониферилового спирта. Образуется из (b) и (a) с последующим присоединением воды:



Г. Конифериловый альдегид (X), 1 %

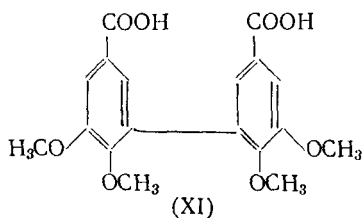


Д. Альдегид дегидродикониферилового спирта, 4 %;

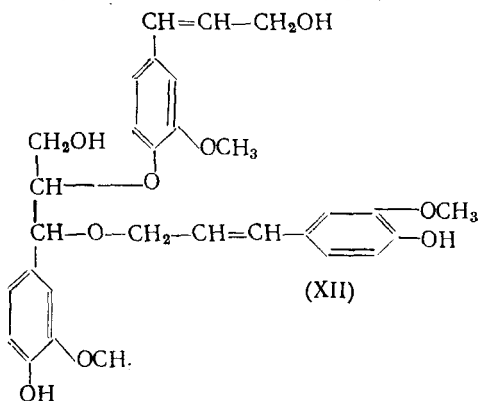
Е. Альдегид-гваяцилглицеринового-β-кониферилового эфира, 3 %;

Ж. Дегидродипинорезинол — дифенильное кристаллизующееся производное, образуется из двух молекул VIII минус два водорода, 4 %.

После метилирования и окисления из него может быть получена дегидродивератровая кислота (XI), причем взаимное соединение имеет место в 5,5'-положении<sup>27</sup>.



3. Гваяцилдикониферилглицериновый эфир (XII) 5 %.



И. Гваяцил- $\beta$ -кониферил- $\gamma$ -дегидрокониферил-глицериновый эфир, аналогичный (XII).

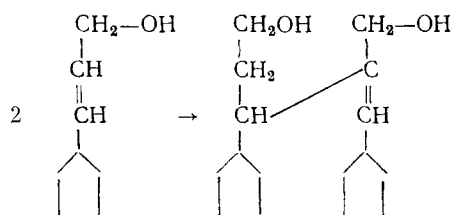
Как указывает Фрейденберг<sup>27</sup>, выход каждого вещества имеет свой максимум на различных стадиях образования лигнина, поэтому суммирование указанных выше процентов ошибочно.

При непрерывном действии энзимов протекают дальнейшие процессы дегидрогенизации и конденсации с образованием «полимолекулы» лигнина<sup>49</sup>.

Исходный радикал — дегидрогенизированный кониферилловый спирт — оптически неактивен. Поэтому все димерные промежуточные продукты также неактивны, как и природные и биосинтетические лигнины.

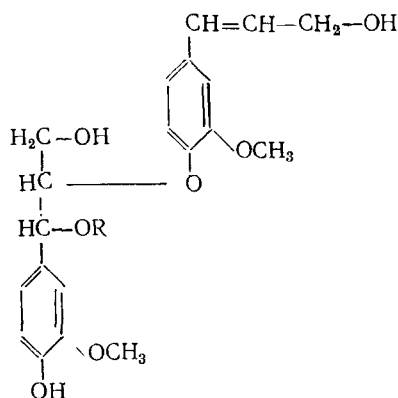
Показанные выше направления комбинаций между различными радикалами не исчерпывают всего многообразия возможных связей. Недавно спектрофотометрически<sup>52</sup> показана вероятность дифенильных связей в дегидрополимеризатах (ДНР) и природном лигнине.

Возможно образование  $\alpha$  —  $\beta$ -связей между двумя боковыми цепочками, которые могут возникнуть в результате димеризации конифериллового спирта или кониферилальдегидной группы<sup>50</sup>:



Не исключена также возможность связей между  $\alpha$ — $\alpha'$ -углеродными атомами<sup>53, 54</sup>. Непосредственное доказательство существования хинон-метидных радикалов пока еще отсутствует. Объясняется это, по-видимому, незначительным временем их существования. При помощи спектрофотометрических измерений удалось установить, что полупериод распада их в условиях опыта равен  $\sim 60$  сек.

Если энзиматическое дегидрирование конифериллового спирта проводить в воде, содержащей 30% метанола, то образуется метиловый эфир (XIII a). В присутствии концентрированного раствора сорбита или сахара образуется аддукт димерного структурного звена с полиоксисоединением (XIII b)



где для (XIII)  $R = \text{H}$ ; (XIIIa)  $R = \text{CH}_3$ ; (XIIIb)  $R = \text{C}_{12}\text{H}_{21}\text{O}_{10}$ .

Прямые спектрофотометрические измерения<sup>55</sup>, цветные реакции, образование метилового эфира и аддукта с сахаром (XXIb) могут послужить основанием для признания существования, хотя и кратковремен-

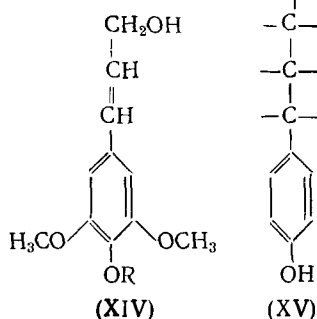


ного, хинонметидных радикалов при энзиматическом дегидрировании кониферилового спирта.

Получение химического соединения с сахаром важно и для понимания характера возможных связей между ароматическими звеньями лигнина и углеводами.

Энзиматическое дегидрирование кониферилового спирта не приводит к его количественному превращению в биосинтетический лигнин. Это явление объясняется тем, что и сам лигнин подвергается деградации в результате воздействия энзимов лакказы или пероксидазы<sup>35</sup>. Процесс этот, вероятно, подобен гумификации лигнина и фенольных субстратов в почве. Необходимо также отметить, что дереворазрушающие грибы содержат, преимущественно в мицелии, лакказу и пероксидазу, энзиматическое воздействие которых приводит к разрушению лигнина<sup>27</sup>. Следовательно, как образование лигнина, так и его распад могут быть вызваны, по-видимому, теми же самыми энзимами.

Если кониферильный спирт рассматривается как исходный структурный элемент для лигнина хвойной древесины (ель), то в состав лигнина лиственных пород входит, кроме него, также синаповый спирт (XIV), а лигнин однолетних растений включает параоксифенильную группировку (XV):



для (XIV) R = H; для (XVI) R = C<sub>6</sub>H<sub>11</sub>O<sub>5</sub>.

Синаповый спирт, встречающийся в древесине лиственных пород в виде глюкозида сирингина (XVI), не образует лигнина. При действии лакказы и пероксидазы на синаповый спирт образуется с выходом 80—90% только сирингорезинол (5:5' диметоксипроизводное пинорезинола)<sup>35, 56</sup>.

Фрейдсберг считает, что в данном случае промежуточные продукты, содержащие фенилэфирные связи, например, как в VII или IX, не могут образоваться вследствие стерических затруднений<sup>27</sup>. Таким образом, опытами *in vitro* в известной степени разъяснено, почему лигнин лиственной древесины обязательно включает кониферильный спирт, помимо синапового, в качестве структурного элемента.

Изучение продуктов распада лигнинов, получаемых из различных видов растений показало, что каждый из них построен из мономеров нескольких типов в меняющихся соотношениях. Поэтому термин лигнин относится не к одному соединению, а к группе близких, родственных продуктов<sup>11</sup>. Многообразие комбинаций, возникающих между отдельными структурными элементами, приводит к образованию не индивидуального конституционно определенного вещества — лигнина, а группы «лигниновых веществ»<sup>57</sup>.

Гимноспермный лигнин (ель, сосна и др.), по Фрейдсбергу, является дегидрополимеризатом кониферилового спирта. В ангиоспермных (бук и др.) лигнин образуется в результате дегидрополимеризации кониферилового и синапового спиртов. Монокотиледонные растения (бамбук и др.) имеют, кроме того, существенное количество *p*-оксифенильных структурных звеньев<sup>58</sup>.

## IV. ИЗОЛИРОВАНИЕ ЛИГНИНА И ЛИГНИНО-УГЛЕВОДНЫЕ СВЯЗИ

Выделение природного («прото») лигнина из растительной ткани в его неизменном виде, к сожалению, до сих пор еще не осуществлено. Все имеющиеся методы требуют применения химического, механического или ферментативного воздействия на растительную ткань для его выделения. Правда, Браунсом было показано<sup>59, 60</sup>, что можно удалить 2—3% от общего количества лигнина при экстрагировании древесины холодным этанолом.

После многочисленных переосаждений препарата было показано, что он ведет себя во многих отношениях как протолигнин, обнаруживает типичные лигниновые реакции и дает производные, идентичные получаемым непосредственно из древесины. Хроматографированием продуктов гидролиза нативного букового лигнина (по Браунсу) было показано, что он не содержит связанных углеводов<sup>61</sup>. Однако он существенно отличается от главной части лигнина, например, в содержании свободных фенольных гидроксидов. Экстракцией еловой древесины холодным ацетоном или спиртом можно получить низкомолекулярные вещества типа лигнанов, к которым, по-видимому, относится и растворимый лигнин Браунса<sup>37</sup>. Поэтому лигнин, выделенный по Браунсу, вряд ли может далее рассматриваться как представитель лигнина в древесине<sup>62</sup>.

Задача выделения природного лигнина из древесины непосредственно примыкает к проблеме лигнино-углеводных связей, вскрытие характера которых составляло предмет многочисленных исследований, суммированных в работе Меруэзера, Линдгрена и других<sup>63—66</sup>. Нерастворимость лигнина в тканях может быть объяснена тремя причинами. Либо он химически связан с каким-либо из компонентов клеточной стенки, либо высокомолекулярен и в силу этого мало растворим, или он в такой степени «инкрустирован» углеводами, что не может быть извлечен органическими растворителями.

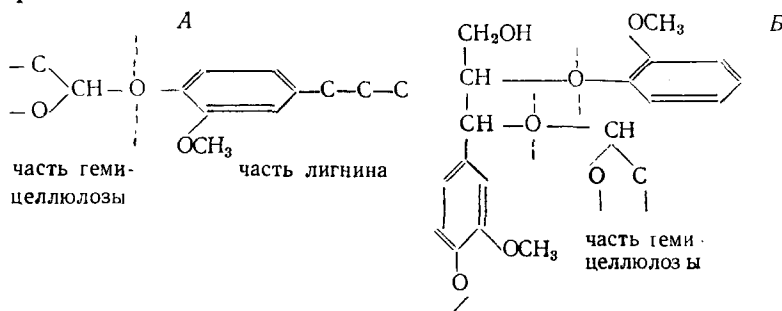
Несостоятельность «инкрустационной» теории была показана работой Браунса и Зейлера<sup>67</sup>. Авторы размалывали измельченную древесную муку с водой до такой степени, что часть ее переходила в коллоидальный раствор. Из этого раствора древесина выделялась в виде мелкого порошка. Она полностью растворялась в медноаммиачном растворе и переосаждалась кислотой. Из такого порошка древесины все же не удалось извлечь лигнин ни этанолом, ни диоксаном. Неудача Браунса может быть объяснена набуханием древесины в воде и возможным образованием дополнительных водородных связей между углеводами и лигнином.

Вторая причина также невероятна, так как лигнин может быть частично экстрагирован из древесины этанолом в присутствии очень небольших количеств соляной кислоты, которая вряд ли способна осуществить деполимеризацию лигнина.

Наиболее вероятно наличие лигнино-углеводных гидролизуемых связей в древесине. Нагреванием древесины с водой, хлорированием, этанолизом, ацетилированием, сульфитной и сульфатной варкой были выделены соединения, не содержащие свободных углеводов, но освобождающие при гидролизе лигнин и сахара. Поскольку такие продукты были выделены при весьма различных условиях, можно допустить, что часть древесины существует в виде лигнино-углеводного комплекса<sup>68—71</sup>. В качестве партнера в связях с лигнином многократно идентифицирован главным образом ксилан<sup>72</sup>.

По данным Аалтио и Рошиера<sup>73</sup>, в древесине, по-видимому, существуют два лигнино-углеводных комплекса: один в срединной пластинке, где сконцентрировано наибольшее количество лигнина, и другой, весьма отличный (по соотношению между лигнином и гемицеллюлозой), во вторичной стенке.

Значительный научный и технологический интерес представляет характер связей, существующих между лигнином и углеводными компонентами растительной ткани. Среди многих предложенных типов следует выделить наиболее вероятные:  $\beta$ -фенилгликозиды *А* и бензильные эфиры *Б*:



$\beta$ -Фенилгликозидные структуры *А* распространены в древесной ткани (кониферин), и, по-видимому, такие связи весьма вероятны для части лигно-углеводных комплексов.

Изучение ультрафиолетовой абсорбции фракций ацетилксилолигнина показало наличие фенилгликозидных связей в лигнине соломы пшеницы <sup>74</sup>.

Как и все гликозидные структуры,  $\beta$ -фенилгликозиды гидролизуются кислотами. Показано также, что такие связи, в противоположность алкил гликозидам, относительно легко расщепляются и щелочами <sup>71, 75</sup>.

Возможность существования  $\beta$ -фенилгликозидных связей была показана и на модельном веществе <sup>76</sup>.

Вполне вероятно, что лигнино-углеводная связь характеризуется и бензильным эфиром *Б*. В противоположность обычным эфирам, кислородные связи здесь труднее расщепляются кислотой <sup>77</sup>. Наличие бензильно-эфирных групп в лигнине сейчас доказано многочисленными экспериментами. Реакционная спиртовая гидроксильная группа, стоящая у  $\alpha$ -углеродного атома боковой пропановой цепочки структурного звена лигнина, может быть местом образования химической связи с углеводом при биосинтезе лигнина.

Это убедительно показано последними работами Фрейденберга [см. (XIIIb)] <sup>55</sup>.

Таким образом, наличие в древесине (и в других растительных тканях) лигнино-гемицеллюлозного комплекса вряд ли сейчас может быть подвергнуто сомнению. Химическая природа связей лигнин — углеводы не однозначна. Наиболее вероятны  $\beta$ -фенилгликозидные структуры и бензильные эфиры.

За последние годы были предприняты попытки изолировать лигнин из древесины без участия кислых или щелочных катализаторов. Интересный метод предложил Асплунд <sup>77a</sup> — обработку древесины водяным паром при 170—180° в течение 1—1,5 минуты. В этом случае при размягчении срединной пластинки происходит разрыв связей и высвобождение лигнина. Пока еще нет данных о характере полученного препарата; можно лишь предположить, что лигнин, подвергнутый такому, хоть и кратковременному, но сильному термическому воздействию, будет отличаться от природного, нативного лигнина.

Экспериментальными работами показано, что из сильно размолотой древесины лигнин может быть экстрагирован нейтральными растворителями с большим выходом.

За последнее время наиболее успешно это удалось осуществить Бьоркману <sup>78</sup> и Пью <sup>79</sup>. Пью размалывал древесину в высушенном со-

стоянии и обнаружил, что при размоле происходит сильное расщепление самих углеводов. Бюркман для сокращения этого процесса проводил размол древесины в виде взвеси в толуоле. Полученная древесная мука не набухала и оказалась менее растворимой в щелочи, чем материал Пью.

Древесина, размолотая по Бюркману, экстрагируется сначала водным диоксаном, а затем либо водным раствором уксусной кислоты или диметилформамидом. Обе фракции содержат примерно половину лигнина, находившегося в древесине. Диоксанрастворимое вещество лигнина содержало лишь несколько процентов углеводов (главным образом гемицеллюлоз). Первая фракция названа Бюркманом РДЛ («размолотый древесный лигнин») и соответствует ~30% древесного лигнина.

Вторая фракция, полученная из диметилформамидного экстракта, названа ЛУК («лигнино-углеводный комплекс»): она содержала, примерно, одну часть лигнина на 3—4 части углеводов.

Электрофоретические исследования<sup>65</sup> показали, что ЛУК состоит из двух фракций с разными скоростями перехода: чистой гемицеллюлозной фракции и лигнино-гемицеллюлозной фракции, в которой весовое отношение между двумя компонентами равно приблизительно 1:1.

Лигнин Бюркмана нельзя приравнивать протолигнину древесины, так как механическая обработка может вызвать разрушение химических связей между фрагментами лигнинового комплекса. Однако применение сравнительно мягких условий для выделения и значительный выход продукта привели к признанию этого препарата как наиболее подходящего материала для изучения структуры лигнина.

За последние 10—12 лет были применены также биохимические методы выделения лигнина<sup>80, 81</sup>. При энзиматическом разрушении древесины так называемыми грибами «коричневой гнили» последние уничтожают целлюлозу и другие углеводы, и высвобождают лигнин. Последний становится доступным для экстрагирования нейтральными растворителями.

На основании своих биохимических исследований Норд<sup>81</sup> делает вывод, что лигнин не связан с другими компонентами древесины. Это находится в противоречии с ныне доказанными фактами существования лигнино-гемицеллюлозных комплексов в древесине. Биохимический лигнин, полученный в результате ферментативного воздействия грибов «коричневой гнили» вряд ли идентичен природному. Как показал Фрэйденберг<sup>27</sup>, дереворазрушающие грибы содержат, преимущественно в мицелии, лакказу и пероксидазу, энзиматическое воздействие которых приводит к разрушению не только связей между углеводами и лигнином, но и к деструкции последнего.

Недавно проведенное исследование свойств лигнина, полученного по методу Шуберта и Норда<sup>81</sup> ферментативным расщеплением еловой древесины грибом *Lenzites Saepiaria* показало его резкое отличие от природного лигнина (в частности, по содержанию метоксильных групп). Поэтому нативный характер энзиматически выделенного лигнина в настоящее время справедливо отрицается<sup>82</sup>.

Другие методы экстрагирования лигнина в присутствии катализаторов (кислых или щелочных) приводят к его взаимодействию с экстрагентом<sup>83</sup>. Доказано присоединение к лигнину алкокси-группы при получении его экстракцией этанолом с соляной кислотой<sup>84</sup>; фенольной группы при экстракции фенолом<sup>85</sup> и тиогликолевой кислотной группы в тиогликолевом лигнине<sup>86</sup>.

В производных лигнина, полученных при конденсации соответствующего спирта с лигнином, введенные алкоксильные группы вновь могут быть отщеплены при помощи кислоты<sup>87</sup>. Но для этого прибегают

к сильнодействующим методам, которые могут изменить природу лигнина.

Следует отметить новый метод приготовления этаноллигнина<sup>88</sup>, заключающийся в обработке еловой муки смесью спирта и хлороформа (1 : 4) в присутствии 0,2 N соляной кислоты при 60°. Таким путем удается выделить 80% лигнина древесины, причем 20% его превращается в эфирорастворимое масло.

Лигнин может быть получен с хорошим выходом при действии на древесину бензилового спирта, содержащего 1—2% соляной кислоты<sup>89</sup>. Учитывая способность бензокси групп сравнительно легко отщепляться с образованием толуола при восстановлении в мягких условиях водородом в присутствии палладия, Браунс<sup>90</sup> предложил таким способом получить лигнин, освобожденный от бензильных радикалов. В какой степени можно будет удалить бензокси-группы, не изменяя лигнин, сказать трудно. Если бы это полностью удалось, то таким путем можно было бы получить продукт близкий, по-видимому, природному лигнину. Гидролитические методы расщепления углеводно-лигниновых связей, дающие возможность получить различные препараты лигнина (солянокислотный лигнин Вильштетера<sup>91</sup>, «купроксамовый лигнин»<sup>92</sup>, или «перйодатный лигнин»<sup>93</sup>, приводят к резкому изменению его свойств (например, теряется растворимость в органических растворителях). В настоящее время эти методы и получаемые на их основе продукты не могут рассматриваться как вполне подходящие для изучения структуры лигнина.

#### V. АНАЛИТИЧЕСКИЕ ДАННЫЕ

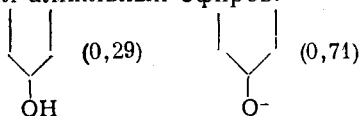
Как было уже указано, лигнин, изолированный Бьоркманом<sup>78</sup>, по своим свойствам и структуре близок к природному. Поэтому приводимые ниже аналитические данные базируются на лигнине Бьоркмана, полученном из хвойных пород (ели) или «гваяциловом лигнине»<sup>94</sup>.

Элементарный анализ лигнина Бьоркмана показывает, что он содержит: 63,84% С, 6,04% Н, 29,68% О и 15,75% ОСН<sub>3</sub><sup>78</sup>. Если учесть, что в этом лигнине содержится 1,9% сахара, то с соответствующей поправкой (для простоты предполагая, что сахара состоят из равных частей гексозанов и пентозанов) получается расчетная формула для фенилпропановой или С<sub>9</sub>-единицы:



Как видно из расчетной формулы, на каждые 0,96 ОСН<sub>3</sub> приходится 2,37 атома кислорода или на одну метоксильную группу 2,43 кислорода. Распределение кислорода, не связанного с метоксилом, представляет значительный интерес для понимания характера функциональных групп, присутствующих в фенилпропановой структурной единице лигнина.

Из 2,37 атомов кислорода, присутствующих в С<sub>9</sub>-мономере, один атом кислорода может быть фенольным кислородом гваяцильного ядра. Однако в форме свободного фенольного гидроксила, по данным шведских исследователей, находится только 0,29 кислородных атома<sup>95, 96</sup>. Следовательно, разница — 0,71 атома кислорода должна присутствовать в блокированных фенольных группах, по-видимому, как кислород простых арил-алкильных эфиров:



Разница между общим кислородом и кислородом, входящим в фенольные гидроксилы — 1,37 атома (2,37—1=1,37) относится к алифатическим гидроксильным, карбонильным и эфирным группам.

При ацетилировании лигнина обнаружено присутствие 1,15 гидроксильных групп<sup>78</sup>. Из них 0,29 — фенольные гидроксилы. Отсюда, по разности, 0,86 — составляют алифатические гидроксильные группы (первичные, вторичные или третичные).

Содержание карбонильных групп в лигнине Бьоркмана определено волюмометрическим методом с использованием борогидрида калия<sup>92</sup>, причем найдено 0,41—0,48 карбонильных групп на одну метоксильную. Исследования, проведенные за последнее время с модельными карбонильными соединениями, близкими по строению лигнину, показали, что гидроксиламиновый метод дает заниженные результаты, в то время, как при использовании борогидрида получаются величины, близкие к теоретическому содержанию карбонильных групп в исследованных продуктах<sup>97</sup>.

Если принять содержание карбонильных групп в лигнине равным 0,41 (эта величина требует, однако, уточнения), то оставшийся алифатический кислород 0,10 ( $0,51 - 0,41 = 0,10$ ) можно отнести к алкил-алкильным эфирным мостикам, так как карбоксильные группы и дифенилэфирные связи в еловом лигнине не доказаны.

На основании приведенного баланса кислорода, формула лигнина Бьоркмана может быть написана так:  $C_9H_{7,68}$  (фенольные OH)<sub>0,29</sub> (алифатические OH)<sub>0,86</sub> (карбонильный O)<sub>0,41</sub> (арил-алкильный эфирный O)<sub>0,71</sub> (диалкильный эфирный O)<sub>0,10</sub> (OCH<sub>3</sub>)<sub>0,96</sub>.

Молекулярный вес РДЛ Бьоркмана равен примерно 11000, что приблизительно соответствует 60 фенилпропановым единицам.

## VI. СТРУКТУРА ЛИГНИНА

Фенилпропановая структурная единица лигнинных веществ (для елового лигнина — гваяцилпропановая) имеет метоксилированное и гидроксильрованное ароматическое ядро, а также боковую пропановую цепочку, несущую разнообразные кислородные функции:

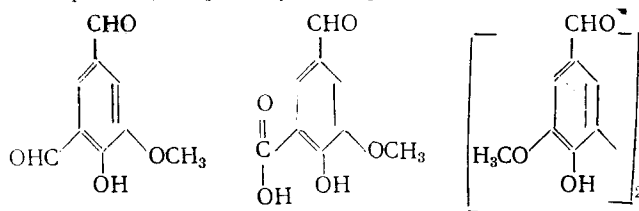
Рассмотрение структуры лигнина древесины целесообразно начать с выявления принципов замещения ароматических ядер и путей их взаимоконденсации.

Методы гидролитического расщепления, принятые при изучении многих растительных полимеров (например, целлюлозы, крахмала) не пригодны для лигнина. Наиболее ценными оказались окислительное расщепление в щелочной среде, расщепление гидрированием, а также расщепление металлическим натрием или калием в жидком аммиаке<sup>98, 99</sup>.

1. *Окислительное разложение щелочью и нитробензолом*<sup>100–102</sup> приводит к получению из елового лигнина ванилина, из лиственного лигнина смеси ванилина и сиреневого альдегида.

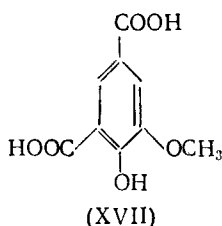
Лигнин соломы<sup>103</sup> при окислении дает также *p*-оксибензальдегид; последний образуется в небольших количествах и из лигнинов твердых и мягких древесных пород<sup>104, 105</sup>.

В еловом лигнине найдены<sup>106</sup> и производные ванилина, замещенные в *o*-положении к фенольному гидроксилу:

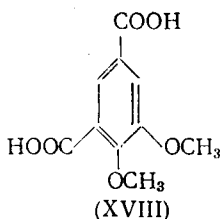


При окислении лигносульфонатов, полученных при сульфитной варке осиновой древесины, в заметных количествах выделена<sup>107</sup> 5-карбо-

## ксиванилиновая кислота (XVII)

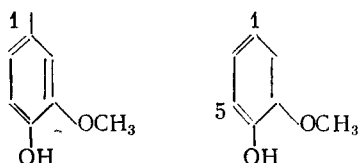


2. При окислительном расщеплении древесной муки или изолированного лигнина перманганатом, после проведенного ранее метилирования диазометаном, образуются кислоты вератровая и изогемипиновая (XVIII) с выходом на лигнин соответственно 4,9 и 0,9%:

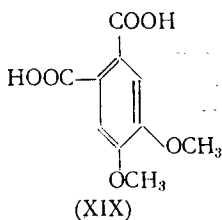


Если лигнин предварительно нагревать с 70%-ной KOH при 170°, затем метилировать диметилсульфатом, и, наконец, окислить перманганатом, то выход изогемипиновой кислоты можно увеличить примерно в 2 раза<sup>108, 110, 111</sup>.

Экспериментальные данные нитробензольного и перманганатного окисления указывают на существование в природном лигнине гваяцильных остатков, замещенных в 1 и 1,5 позициях:

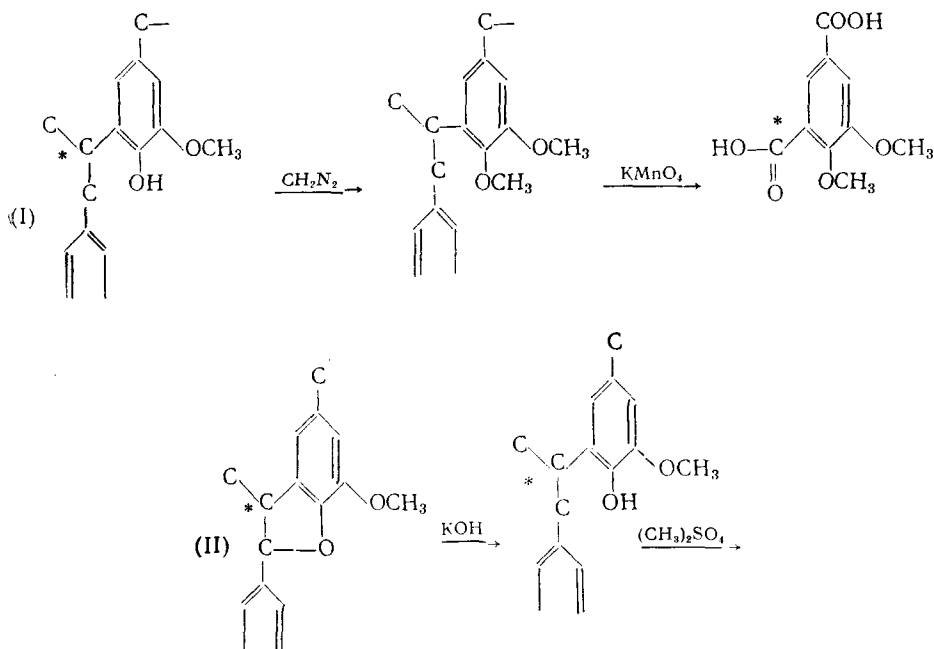


Рихтценхайн<sup>109</sup> при окислении перманганатом метилированного изолированного алкогольного лигнина выделил, кроме изогемипиновой кислоты, также 1,3% метагемипиновой кислоты (XIX):



Однако ему не удалось доказать присутствие метагемипиновой кислоты в протелигнине при окислении древесной муки<sup>112</sup>. По-видимому, происхождение этой кислоты связано с конденсационными процессами, протекающими в макромолекуле лигнина при его выделении спиртом в присутствии кислых катализаторов.

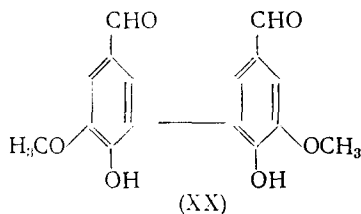
Получение изогемипиновой кислоты может быть объяснено присутствием фенольных ядер, замещенных в орто-положении (см. схему (I) на стр. 199).



Увеличение выхода вератровой и изогемипиновой кислот после жесткой щелочной обработки лигнина (перед метилированием и перманганатным окислением) может быть объяснено или наличием этерифицированных фенольных гидроксильных групп, омыляемых при действии щелочи, или признанием существования структуры, подобной имеющейся в дегидроконицериле спирте. На схеме (II) показано, что при действии крепкой щелочи может произойти разрыв кислородной связи и образование исходного продукта, дающего дополнительное количество изогемипиновой кислоты.

Фрейденберг<sup>113</sup> синтезировал искусственный лигнин из коницерилового спирта, меченого в  $\beta$ -положении боковой цепочки радиоактивным углеродом (обозначен на схеме звездочкой). В обоих случаях окисления перманганатом (т. е. как без, так и с щелочной обработкой) получаемая изогемипиновая кислота была радиоактивной. Таким образом, доказано, что  $\beta$ -углеродный атом связан с ядром соседнего гваяцилового звена.

В приведенных выше двух схемах конденсации связи между ароматическими структурными звеньями осуществляются при помощи боковой цепочки. Особый интерес представляет конденсация с образованием дифенильной структуры. Пью<sup>114</sup> смог недавно изолировать из лигнина дегидродиванилин (XX) после окисления первого нитробензолом и щелочью в условиях, при которых многочисленные модельные вещества, не содержащие дифенильных связей, такой продукт не могли образовать.

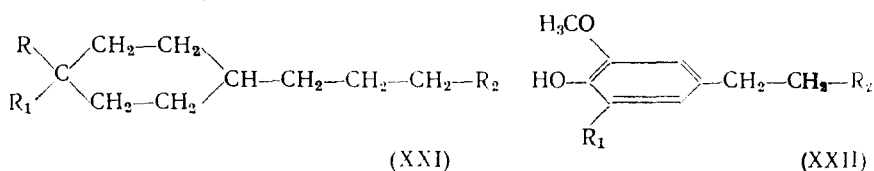


Выход XX составил несколько процентов, из чего можно заключить, что такого рода дифенильные связи достаточно распространены в лигнине.



Присутствие дифенильных структур в природном лигнине подтверждено также спектро-химическими исследованиями<sup>52</sup>. Таким образом, ароматические ядра могут быть связаны как при помощи эфирной связи, так и  $—C—C—$  связями. Леопольд<sup>115</sup> полагает, что два указанных типа связей находятся примерно в равном количестве в молекуле лигнина. Последние исследования показывают, что количество единиц, связанных  $—C—C—$  связями («конденсированных единиц»), по-видимому, меньше и составляет 30–40%<sup>44</sup> общего количества связей.

3. Гидрогенолиз лигнинных препаратов приводит к получению значительных количеств производных пропилциклогексана и замещенных фенолов (XXI), (XXII)<sup>116–120</sup>.



1.  $R=R_1=R_2=H$

2.  $R=H$ ;  $R_1=OH$ ;  $R_2=OH$

3.  $R_1=R_2=H$ ;  $R=OH$  и т. д.

1.  $R_1=H$ ;  $R_2=OH$

2.  $R_1=OCH_3$ ;  $R_2=H$

3.  $R_1=OCH_3$ ;  $R_2=OH$

Идентификация продуктов гидрирования и гидрогенолиза показала присутствие одной свободной или этерифицированной гидроксильной группы в  $\gamma$ - и в  $\beta$ -положениях боковой цепочки фенолпропанового структурного звена лигнина<sup>121</sup>.

Недавно проведенное исследование гидрогенизации под давлением сульфатного лигнина<sup>122</sup> показало, что среди продуктов реакции преобладают водорастворимые и эфирорастворимые фенольные соединения. Изолированы циклогексанол, пирокатехин, гваякол и другие ароматические вещества. Результаты гидрогенизации лигнина, с получением до 50% производных циклогексилпропана, показывают, что большая часть лигнина построена из фенолпропановых производных, так как не может быть сомнения в том, что циклогексильное кольцо образуется в результате гидрогенизации бензольных ядер.

4. Существенный вклад в раскрытие ароматической структуры лигнина был внесен Шорыгиной с сотрудниками. Девятикратной обработкой медноаммиачного лигнина металлическим натрием в жидком аммиаке при  $-33^\circ$  Шорыгина и сотрудники<sup>123, 124</sup> выделили из низкомолекулярной фракции дигидроэвгенол, а из лигнина осины, кроме того, 1-(4-окси-3,5-диметоксифенил)-пропан<sup>125</sup>.

Из кислой части продуктов разложения лигнина был извлечен эфиром гидратированный эвгенол [1-(4-окис-3-метоксифенил-пропанол-2)]. Всего в случае медноаммиачного лигнина было получено ~28% мономерных ароматических веществ<sup>126</sup>.

Получение дигидроэвгенола (образующегося в результате гидрирования фенолов) было подтверждено и при расщеплении еловой древесины металлическим натрием в тех же условиях<sup>125</sup>. Хроматографическое исследование выделенных фенолов<sup>127</sup> показало, что состав их довольно сложен.

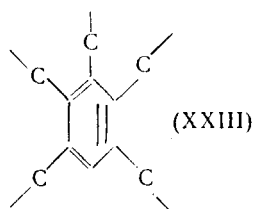
Кроме ранее обнаруженных дигидроэвгенола и 1-(4-окис-3-метоксифенил)-пропанола-2, доказано наличие в продуктах расщепления 1-(4-окис-3-метоксифенил)-пропанолов-1 и -3.

Группировка *p*-оксибензильного спирта, чрезвычайно важная для понимания многих реакций природного лигнина (см. далее), обнаруживается обычно косвенными способами. Применение метода разложения лигнина натрием позволило Шорыгиной и сотрудникам впервые доказать присутствие этой группы прямым путем.

Возможность глубокого расщепления лигнина металлическим натрием на мономеры показывает, что ароматические компоненты связаны между собой, в основном,  $—C—O—C—$  связями, что, конечно, не исключает и наличия некоторого количества  $C—C$  связей между основными единицами лигнина, выделенного из древесины<sup>128</sup>.

Расщепление фенол-эфирных связей лигнина при действии щелочных металлов в жидком аммиаке было подтверждено и работой Фрейденберга<sup>129</sup>.

Кратцл<sup>98</sup>, среди предложенных им критериальных признаков лигнина, ограничивающих последний от других веществ древесины, указывает на способность лигнина давать бензолполикарбоновые кислоты при окислении перманганатом<sup>130</sup>. Хотя выход таких поликарбоновых кислот (в частности, пентакарбоновой) из природного лигнина невелик (0,14%, по данным Кэботта)<sup>131</sup>, однако возможность их получения является аргументом в пользу существования в протолигнине небольшого количества систем типа (XXIII):



Следует отметить, что в результате конденсационных процессов, протекающих при щелочной или кислотной обработке лигнинных препаратов, выход поликарбоновых кислот при окислении щелочным перманганатом резко увеличивается<sup>131, 132</sup>.

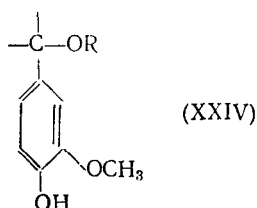
## VII. РЕАКЦИОННОСПОСОБНЫЕ ГРУППЫ ЛИГНИНА

В категорию реакционноспособных групп лигнина обычно включают три углеродных атома боковой пропановой цепочки, имеющих различные функции и ответственных за большинство типичных реакций лигнина — сульфирование раствором сульфита при различных pH, алкилирование алкоголем и реакции с тиогликолевой кислотой<sup>44</sup>. Необходимо отметить, что и фенольный гидроксил (свободный или этерифицированный), находящийся в пара-положении к боковой пропановой группировке, является важной реакционноспособной группой лигнина, определяющей многие свойства природных и технических лигнинов (например, способность растворяться в щелочах, образовывать соли и пр.).

В последние годы значительный интерес был проявлен к определению содержания фенольных гидроксильных групп в лигнине. Количество их является одним из критериев идентичности искусственных препаратов лигнина и природного лигнина.<sup>133</sup> Опубликовано несколько различных методов определения фенольных гидроксильных групп в лигнине<sup>134–137</sup>. Наибольшее значение среди предложенных методов представляет спектрохимический, который разработала и фундаментально исследовала Аулин-Эрдтман<sup>138</sup>. Спектр фенолов сдвинут в область длинных волн, когда их измеряют в ионизированном состоянии, а также в щелочной среде. Если сравнить величину сдвига соответствующей модели со спектром лигнина, то можно сделать заключение о количестве свободных фенольных гидроксильных групп в исследуемом препарате. Содержание фенольных групп колеблется в зависимости и от препарата лигнина и от метода определения. Поэтому указанное выше количество фенольных гидроксильных ( $0,29 \text{ OH/OSn}_3$ ) на фенилпропановую единицу следует рас-

смагивать как приближенное. Сложность молекулы лигнина, наличие стерических факторов приводит в некоторых случаях к недостаточно исчерпывающему выявлению фенольных гидроксильных групп даже оптическим методом<sup>133</sup>. Боковая, трехуглеродная, пропановая цепочка лигнинного структурного ароматического звена является важнейшей функциональной группировкой, при помощи которой, в основном, осуществляется взаимное соединение фенолпропановых единиц. Пропановая боковая цепочка является также местом важнейших реакций, наиболее характерных для лигнина. Особо важен углеродный атом пропановой цепочки —  $\alpha$ -углеродный атом.

Лигнин содержит несколько типов функциональных групп с различной реакционной способностью относительно реакций сульфирования. Однако гидроксильный  $\alpha$ -углеродный атом (бензиловый) в свободной или этерифицированной форме (XXIV), по-видимому, ответствен и за сульфирование и за реакции с метанолом и соляной кислотой и тиогликолевой кислотой<sup>139</sup>.

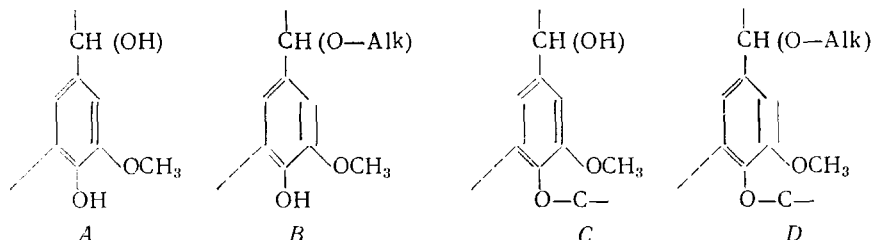


1. R=H; 2. R = алкил

Основная реакция сульфитного процесса получения целлюлозы основана на переводе лигнина в водорастворимую лигносульфовую кислоту. Процесс делигнификации древесины при сульфитной варке еще недостаточно ясен<sup>140</sup>; по Хеггунду<sup>141</sup> он протекает в две ступени: в первой ступени лигнин сульфидируется в твердом состоянии без растворения, во второй при действии ионов водорода происходит гидролитическое освобождение лигносульфовых кислот, переход их в раствор с дальнейшим сульфированием до содержания  $\sim 0,5$   $\text{SO}_3\text{H}$ -групп на метоксил. Высказанное Хеггундом предположение о двухступенчатом сульфировании лигнина было подтверждено при бисульфитной варке перйодатного лигнина<sup>142</sup>.

На основании исследования многочисленных модельных веществ Линдгреном<sup>143, 144</sup> была разработана весьма вероятная картина сульфирования различных групп, по-видимому, присутствующих в лигнине. Им представлены четыре возможных структурных варианта, имеющих различную способность к реакции сульфирования.

Быстрое сульфирование лигнина, которое наблюдается даже в нейтральном сульфитном растворе, происходит за счет фенольного бензилового спирта *A* и его эфиров *B*. При этом алифатический гидроксил или эфирная группа заменяются на группу —  $\text{SO}_3\text{H}$ .



Группировка, реагирующая медленно в нейтральной среде, но достаточно быстро с кислыми растворами сульфита представлена группой *C*, т. е. гваяцилкарбинолами, этерифицированными у фенольных

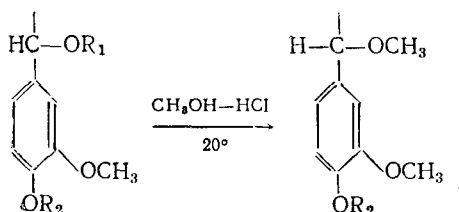
гидроксиров. Структурные элементы, реагирующие только с кислыми растворами сульфита (группа *D*) являются гваяцилкарбинолами, этерифицированными как у фенольных, так и у алкогольных гидроксильных групп.

Необходимо считать, однако, вполне возможным, что часть сульфогрупп связана и с другими (не только с бензилуглеродными) атомами углерода лигнинового комплекса.

Весьма существенно, что при сульфитировании (как и при мягком алкилировании) не обнаруживается образования дополнительного количества свободных фенольных гидроксильных групп<sup>95, 96, 138</sup>. Это означает, что у  $\alpha$ -углеродного атома находится или свободный гидроксил, или (если он этерифицирован) алкильный, но не арильный остаток.

Наличие бензил-алкогольных и бензил-эфирных групп было показано также реакцией со спиртом в присутствии небольших количеств минеральной кислоты. Действием 0,5%-ной метанольной соляной кислоты на лигнин Браунса при комнатной температуре может быть введено до 50% метоксиров от первоначально содержащихся в нем<sup>145</sup>.

При метилировании в течение 72 часов в лигнин Бюркмана было введено дополнительно до 70% метоксиров.

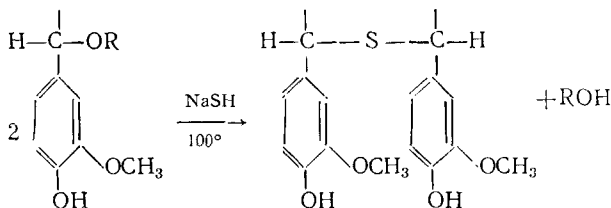


где  $\text{R}_1 = \text{H}$  или  $-\text{C}-\text{алкил}$ ;  $\text{R}_2 = \text{H}$  или  $-\text{C}-\text{алкил}$ .

Браунс<sup>89</sup> высказал предположение, что такое алкилирование приводит к ацетализации карбонильной группы или, что имеющаяся ацетальная группа переацетируется. Однако если восстановить борогидридом натрия все карбонильные группы в лигнине, а затем его снова метилировать метиловым спиртом в присутствии соляной кислоты, то он метилируется, как и прежде, до восстановления. Если учесть отсутствие карбоксильных групп в природном лигнине, единственным вероятным останется представление об алкилировании бензильной группы. Испытание многочисленных модельных веществ типа бензил — алкоголь или бензиловых эфиров при взаимодействии с метанолом в присутствии соляной кислоты приводило к замещению алкогольной или эфирной групп на метоксил, причем скорость реакции различна для отдельных классов и зависит от характера остатков боковой цепочки<sup>145</sup>.

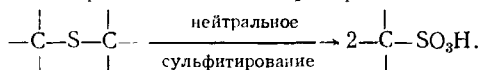
Представление о бензилалкогольной или бензилалкилэфирной группе в лигнине получило дополнительное подтверждение при изучении модельных веществ и лигнина в реакции сульфидирования, происходящей при сульфатной варке целлюлозы<sup>146-148</sup>.

Удалось показать, что *p*-оксибензиловый спирт и *p*-оксибензиловый эфир при 100° реагируют с нейтральным раствором сульфидрата натрия и образуют соответствующий дибензилсульфид<sup>146, 147</sup>.

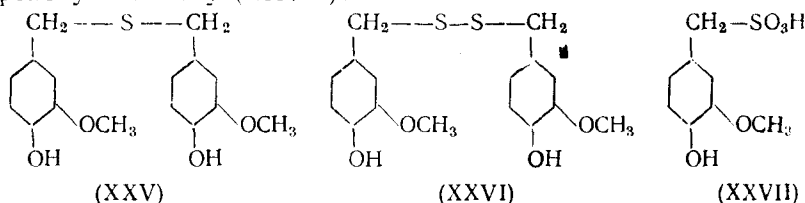


Реакция сульфидирования в таких же мягких условиях протекает и для лигнинов Браунса и Бюркмана<sup>149, 150</sup>.

При нейтральном сульфитировании тиолигнинных препаратов и модельных сульфидов образуются лигносульфоновые кислоты, содержащие всю серу в форме потенциметрически титруемых сульфогрупп. Число этих групп точно соответствует количеству, которое можно ожидать, если при сульфитировании тиолигнинных препаратов одна сульфидная группировка переходит в две сульфокислые группы:



Таким образом, в условиях нейтрального сульфитирования тиолигнина происходит полный обмен сульфидных групп на сульфокислые<sup>148</sup>. Подобный обмен был показан на модельных опытах. Например, диванилилсульфид (XXV) и диванилилдисульфид (XXVI) при нейтральном сульфитировании быстро переходят с хорошим выходом в ванилилсульфоновую кислоту (XXVII).



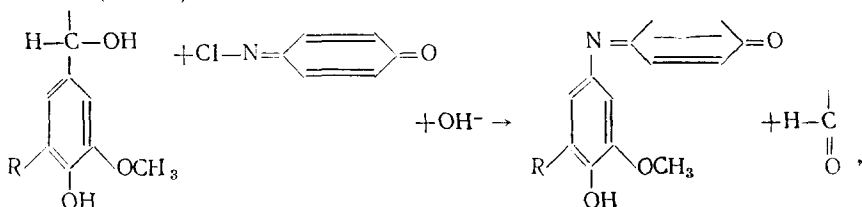
Необходимо отметить, что с этерификацией фенольной гидроксильной группы мягкое сульфитирование полностью блокируется.

Если подвергнуть препараты тиолигнина нагреванию смесью кислот (HJ, HCl и H<sub>3</sub>PO<sub>2</sub>)<sup>151</sup>, то они отдают большую часть своей связанной серы в форме H<sub>2</sub>S, определяемой йодометрически. Эта реакция расщепления в известной степени специфична для *p*-окси- и *p*-алкоксибензилсульфида и дисульфида<sup>152</sup>. Аналогичное расщепление наблюдается и для лигносульфоновых кислот.

На основании вышеизложенного, можно с достаточным основанием согласиться с предположением<sup>153</sup> о том, что в значительной степени реакции сульфирования и сульфидирования протекают на одинаковых реакционноспособных группах лигнина.

Наличие в лигнине группировки бензильного спирта было подтверждено также исследованиями Гирера<sup>154</sup>. Он нашел, что хинонмоноклоримид при действии на древесину или изолированный природный лигнин образует синее красящее вещество — гваяцилиндофенол, идентичный продукту, получаемому из свободного гваякола и хинонмоноклоримида. Эта реакция может происходить при наличии фенольных гваяцилкарбинольных групп в лигнине, причем алкогольный заместитель отщепляется как альдегид в условиях реакции сочетания (в слабо щелочном растворе) с образованием соответствующего индофенола<sup>155</sup>.

При обработке елового лигнина удалось изолировать «гваяцилиндофенол» (XXVIII), а из осинового лигнина, кроме того «сирингилиндофенол» (XXIX)<sup>154</sup>.

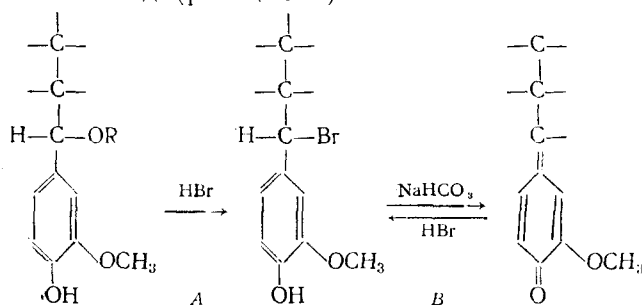


где для (XXVIII): R=H; для (XXIX): R=OCH<sub>3</sub>.

Реакция не идет при отсутствии в свободном состоянии фенольного и алкогольного гидроксила. Количественные измерения показали, что в лигнине Браунса примерно каждое седьмое, а в лигнине Бьоркмана каждое четырнадцатое фенилпропановое звено имеет гваяцилкарбинольную структуру<sup>154</sup>.

Кроме цветной реакции с хинонимидом были найдены и другие реакции, доказывающие наличие в лигнине *p*-оксибензилалкогольной и *p*-оксибензилэфирной групп.

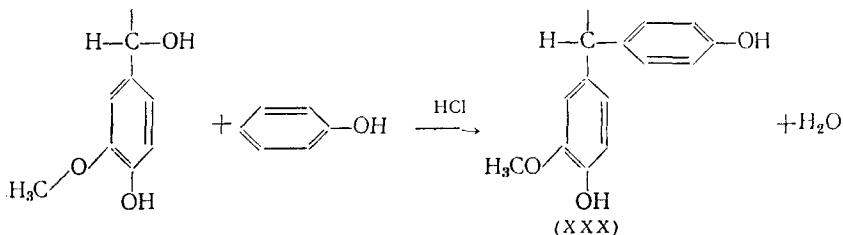
Сравнительно давно было известно<sup>156</sup>, что как *p*-оксибензиловый спирт, так и *p*-оксибензиловый эфир при действии  $\text{HBr}$  очень легко переходят в *p*-оксибензилбромид (реакция *A*); последний при реакции в эфирном или хлороформном растворе с водным раствором  $\text{NaHCO}_3$  переходит в *p*-хинонметид (реакция *B*):



Наличие хинонметидных реакций (*A* и *B*) в растворах легко обнаруживается по изменению кривой абсорбции. Адлер и Стенемур<sup>157</sup>, разработав методику проведения «хинонметидных» реакций для различных модельных веществ лигнина, показали, что диоксанхлороформный раствор лигнина Браунса, имевший вначале один максимум кривой абсорбции, после реакции *A+B* давал новый максимум.

Хроматографическое обнаружение Шорыгиной<sup>127</sup> группы «бензильного спирта», индофенольная и хинонметидная реакция, а также результаты изучения на моделях реакций сульфирования, сульфидирования, алкилирования солянокислым метанолом — все эти важные исследования убедительно доказывают наличие *p*-оксибензилалкогольных (или эфирных) групп в природном лигнине.

Реакция конденсации лигнина с фенолом в присутствии небольшого количества соляной кислоты также, в известной степени, может быть привлечена для доказательства бензильного углеродного атома. Как известно, при взаимодействии лигнина с фенолом происходит образование феноллигнина, причем фенол присоединяется к гидроксилам лигнина в пара- или орто-положение относительно фенольного гидроксила<sup>158, 159</sup>.

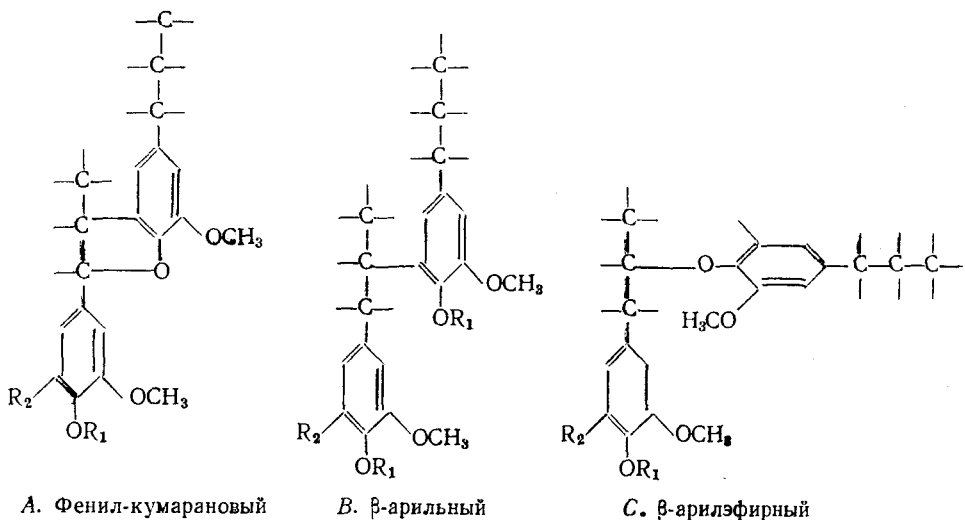


Образование дифенилметановой структуры (XXX) было недавно экспериментально подтверждено<sup>160</sup>. Как показал Циглер<sup>155</sup>, хинонмонохлоримид отщепляет карбинольную группу из *p*-оксибензилового спирта, а из *p*-оксидифенилметана удаляет метиленовый мостик. Поэтому из соединений с дифенилметановой структурой (XXX) можно ожидать получения двух индофенолов: 1) производного собственно фенола и

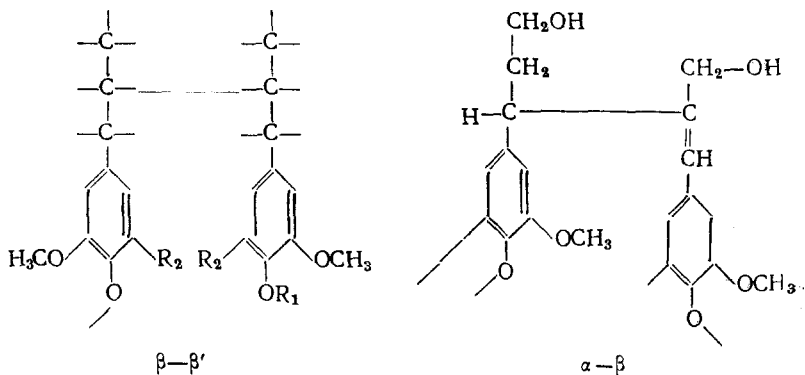
2) «гваяцилиндифенола» типа (XXVIII). Из лигнинов Браунса и Бюркмана, после взаимодействия с 2,6-ксиленолом, и последующей обработки с хинонмоноклоримидом в слабощелочном растворе удалось выделить и идентифицировать хроматографией на бумаге оба индифенола<sup>160</sup>.

Следует отметить, что количественная характеристика реакции между фенолом и «бензильной группой» лигнина не выяснена. Вполне вероятно, что конденсация фенола с гидроксильными группами, идет и у  $\beta$ - или  $\gamma$ -углеродных атомов боковой пропановой цепочки. Не исключена возможность и конденсации с гликолевыми группами боковой цепи<sup>158</sup>, хотя количество последних в макромолекуле лигнина, по-видимому, невелико<sup>161</sup>.

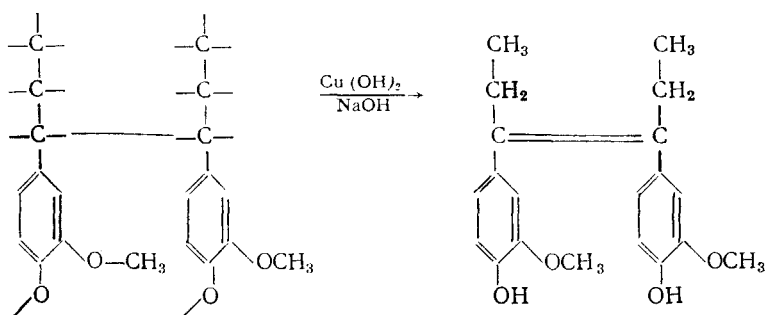
В основных димерных продуктах, полученных Фрейденбергом при энзиматическом дегидрировании кониферилового спирта и образовании «биохимического лигнина» (VII), (VIII), (IX), (XII), взаимные связи гваяцил-(сирингил)-пропановых звеньев осуществляются при обязательном участии  $\beta$ -углеродного атома боковой цепочки. Изучение процесса дегидрирования кониферилового спирта и ряда модельных соединений<sup>77, 162, 163</sup> дает основание предполагать в лигнине существование следующих типов связей с участием  $\beta$ -углеродного атома:



Кроме этих трех главных типов следует указать на возможность существования связей между  $\beta$ - $\beta'$  и  $\alpha$ - $\beta$ -углеродными атомами. Последние недавно были показаны при димеризации коричневого спирта<sup>164</sup>.



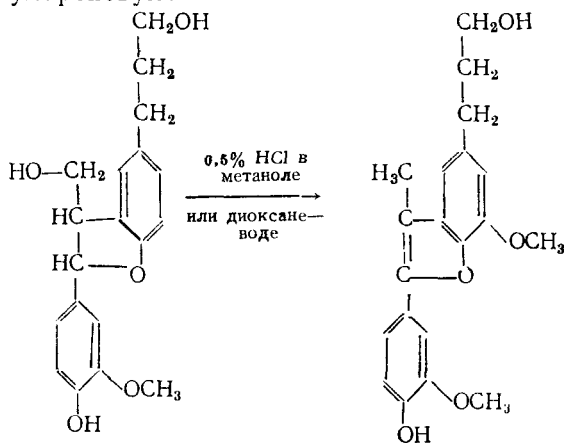
Пирл и Бейер<sup>53</sup> предположили существование и  $\alpha$ ,  $\alpha'$ -углеродных связей в лигнине, так как окисление лигносульфоновых кислот щелочной гидроокисью меди приводит к образованию небольшого количества производных стильбена:



Фенилкумарановая структура (А), рассматривавшаяся в начале 30-х годов как определяющая строение лигнина<sup>33, 34</sup>, подробно исследованная при реакции сульфитирования<sup>165</sup>, как оказалось ныне в связи с последними работами, имеет сравнительно небольшое распространение в лигнинной молекуле. Дегидродикониферилловый спирт, имеющий фенилкумарановую структуру, образуется при биосинтезе лигнина в количестве до 20% от исходного конифериллового спирта.

Для определения распространенности фенилкумарановой структуры, Адлер<sup>166</sup> применил спектрофотометрический метод.

При действии  $\text{CH}_3\text{OH}-\text{HCl}$  или  $\text{HCl}$  в водном диоксane на дигидродегидро-дикониферилловый спирт или его метиловый эфир было найдено, что насыщенная фенилкумарановая система превращается в ненасыщенную фенилкумарановую:



Фенилкумаран имеет типичный гваяцилпропановый абсорбционный спектр с максимумом около 282  $m\mu$ . Получаемый фенилкумарон обнаруживает как резкое увеличение абсорбции, так и батохромный сдвиг при максимуме около 310  $m\mu$ . Исследование лигнина Бьоркмана, обработанного в течение 24 часов смесью  $\text{CH}_3\text{OH}-\text{HCl}$ , показало рост абсорбции.

При сравнении с фенилкумарановым максимумом, полученным на модели, оказалось, что в лигнине имеется не более 5—7% фенилкумарановой структуры<sup>154</sup>.

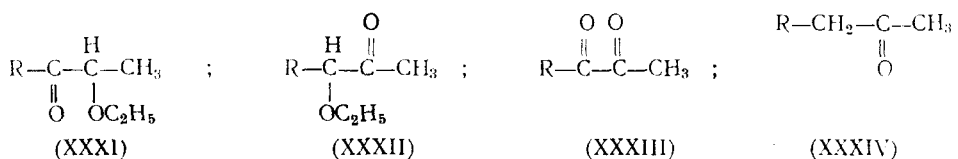
Фрейденберг, используя реакции ацетолитического расщепления колец (уксусный ангидрид — уксусная кислота — перхлорная кислота), также пришел к выводу, что природный лигнин содержит сравнительно мало фенилкумарановых циклов.



Возможность существования как фенолкупарановой (тип А), так и β-арильной структуры (тип В) доказывается получением изогемипиновой кислоты, что было уже отмечено ранее в разделе, посвященном окислительному расщеплению природного лигнина перманганатом калия.

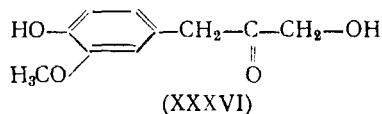
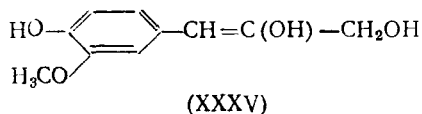
Значительный интерес и важность для понимания характера связей между отдельными мономерами представляет структура β-арилэфирного типа С. При биосинтезе лигнина, Фрейденберг выделил среди димерных продуктов с выходом свыше 30% гваяцилглицериновый β-конифериловый эфир, имеющий структуру β-арил эфирного типа.

Исследования, выполненные в сороковых годах Гиббертом с сотрудниками<sup>167-171</sup> показали, что при обработке древесной муки (или выделенных мягким способом лигнинных препаратов) этанолом в присутствии HCl образуется наряду с этаноллигнином четыре кетона:

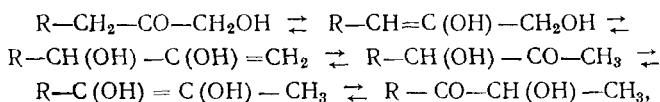


где R = 4-окси-3-метоксифенил для лигнина хвойных пород; или R = 4-окси-3,5-диметоксифенил для лигнина лиственных пород.

Гибберт считал, что природный лигнин хвойных образуется из весьма реакционноспособного β-оксикониферилового спирта (XXXV), являющегося енольной формой кето-спирта (XXXVI).

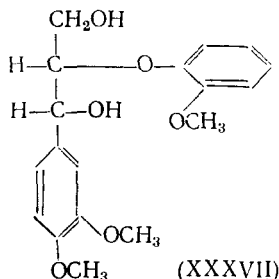


Весьма реакционноспособные боковые цепочки пропилфенольных единиц лигнина, как было им показано<sup>172</sup>, претерпевают внутримолекулярные изменения по схеме:



где R = 4-окси-3-метокси- (или 3,5-диметокси)-фенил. В результате таких аллил- и кетоенольных превращений, при этерификации этанолом в присутствии HCl могут возникнуть соединения (XXXI) и (XXXII), а при диспропорционировании R-CH(OH)-CO-CH<sub>3</sub> могут возникнуть (XXXIII) и (XXXIV).

Адлер<sup>166</sup> недавно исследовал в качестве модельного вещества, содержащего β-арилэфирную структуру вератрилглицерин-β-гваяциловый эфир (XXXVII):

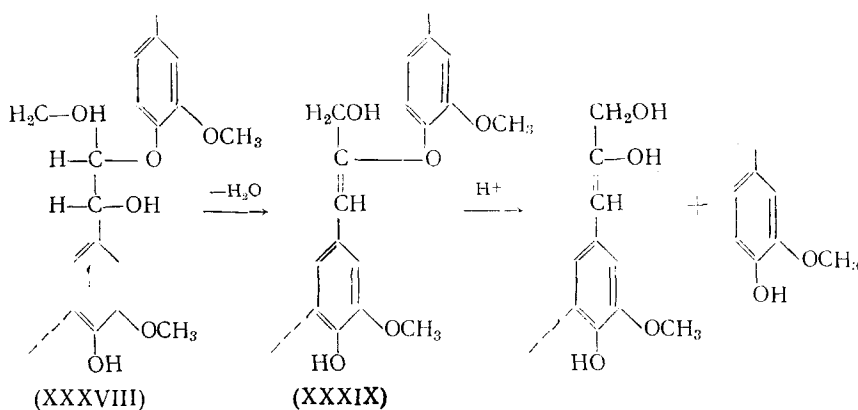


Продукт этот при обработке сульфитными растворами или холодным раствором метанола в присутствии HCl превращался в сульфопроизводные или давал метиловый эфир у  $\alpha$ -углеродного атома. Но самое главное, он давал, как и лигнин, кетоны Гибберта при этанолизе. Продукты, получаемые при этанолизе лигнина по Гибберту (см. выше) ха-

рактеризуются значительным содержанием групп  $\text{—}\overset{\text{O}}{\underset{\text{O}}{\text{C}}}\text{—CH}_3$ . При нагреве модельного вещества (XXXVII) с 0,2 N хлористым водородом в водном диоксиде (1:9) (ацидолиз) освобождался гваякол, т. е. увеличивалось количество свободных фенольных гидроксильных групп и образовывались продукты реакции, в которых хроматографически были доказаны кетоны, также имевшие группы  $\text{—}\overset{\text{O}}{\underset{\text{O}}{\text{C}}}\text{—CH}_3$ .

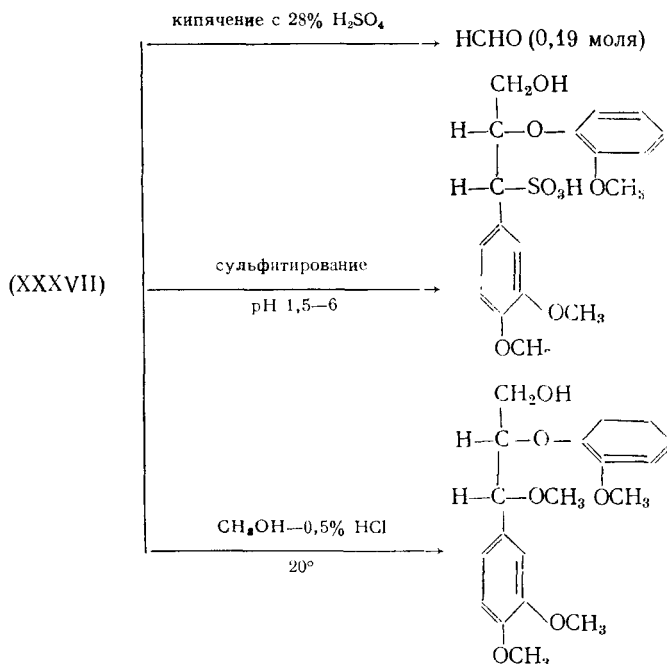
Для того, чтобы выявить распространенность  $\beta$ -арилэфирной структуры в лигнине, Адлер<sup>166</sup> воспользовался методом сравнения модельного вещества (XXXVII) и препаратов лигнина в условиях ацидолиза. Были подвергнуты ацидолизу два препарата лигнина: диоксансоляно-кислотный лигнин<sup>173</sup> и лигнин Бюркмана<sup>78</sup>. В обоих случаях ацидолиз давал растворимую в эфире маслянистую фракцию, содержащую мономерные «кетоны Гибберта», в дополнение к нерастворимому в воде и эфире твердому веществу. Твердые вещества характеризовались повышенным содержанием свободных фенольных гидроксильных и

$\text{—}\overset{\text{O}}{\underset{\text{O}}{\text{C}}}\text{—CH}_3$  групп. Адлер предполагает, что структуры гваяцилглицерин- $\beta$ -арилэфира (XXXVIII) в лигнине подвержены кислому гидролизу. По-видимому, вначале происходит дегидратация, приводящая к энольноарильному эфиру (XXXIX), чувствительному к кислотному гидролизу. Эта реакция выявляет новую фенольную гидроксильную группу в дополнение к оксикониферилловому спирту. Последний подвергается перегруппировкам по Гибберту и дает мономерные кетоны.



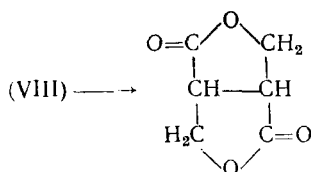
Из сравнения модельных веществ и препаратов лигнина, Адлер<sup>166</sup> заключает, что по меньшей мере от  $1/4$  до  $1/3$  всех фенилпропановых единиц в еловом лигнине являются гваяцилглицериновыми, несущими  $\beta$ -арилэфирную связь. Такой вывод согласуется и с результатами Фреденберга, достигнутыми при биосинтезе лигнина<sup>49</sup> энзиматической дегидрогенизацией конифериллового спирта.

Синтетическое модельное вещество — вератрилглицерин- $\beta$ -гваяциловый эфир (XXXVII), предложенное Адлером, в трех главных реакциях ведет себя подобно лигнину (см. схему на стр. 210):



По этой схеме, соединение (XXXVII) при кипячении с 28% H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> дает формальдегид, сульфитируется кислотными растворами и при действии CH<sub>3</sub>OH и HCl образует метиловый эфир. Однако продукт этот, в отличие от лигнина, не реагирует с сульфгидратом натрия в условиях мягкого сульфидирования<sup>146-150</sup>. Этот факт еще раз показывает, что моделирование при выяснении структуры лигнина, как и выводы, получаемые при этом, могут иметь лишь относительное значение, так как ни одна модель не может воспроизвести всего многообразия свойств, заложенных природой в макромолекуле лигнина.

Для выяснения наличия в природном лигнине лигнанной структуры, т. е. связей между β-углеродными атомами пропановых боковых цепей (эта структура представлена пинорезинолом (VIII) среди димерных продуктов биосинтеза), была применена<sup>174</sup> реакция расщепления, по Эрдтману<sup>175</sup>. Если пинорезинол метилировать, бромировать, а затем окислить, то должен получиться дилактон диметилоянтарной кислоты.



Однако выделить этот лактон из природного лигнина пока не удалось.

Структуры лигнанного типа, по-видимому, имеются в лигнине, так как природные лигнаны по многим признакам родственны лигнину. Фрейденберг нашел до 20% пинорезиноля среди димерных продуктов биосинтеза. Содержание его в протолигнине древесины требует уточнения.

Третий углеродный (γ) атом боковой пропановой цепочки выявляет свои свойства при реакциях гидрирования, этанолиза и при воздействии горячей концентрированной минеральной кислоты. Получаемые при гидрировании лигнинных препаратов циклогексилпропанола имеют

первичный спиртовый гидроксил у  $\gamma$ -углеродного атома<sup>116–120</sup>; во время этанолиза образуются  $\begin{array}{c} | \quad | \\ -C-C-CH_3 \\ | \quad | \end{array}$  группы. При обработке серной кислотой в результате вторичных реакций получен, правда не с количественным выходом, формальдегид<sup>174, 176</sup>.

Для доказательства образования формальдегида именно из  $\gamma$ -углеродного атома, Фрейденберг<sup>177</sup>, синтезировав биолигнин из кониферилового спирта с меченым конечным углеродом, показал, что получаемый продукт радиоактивен и действительно возникает за счет  $\gamma$ -углеродного атома. Таким образом, можно полагать, что  $\gamma$ -углеродные атомы боковой пропановой цепочки или свободны, или являются носителями кислородной функции, т. е. связаны с высвобождающимися при химической обработке гидроксильными группами (возможно этерифицированными алкилами или арилами). Линдгрэн и Микава<sup>178</sup> при помощи цветной реакции обнаружили присутствие небольшого количества коричнево-алкогольных структурных групп в еловом лигнине.

Высокая активность коричнево-алкогольной структуры делает невероятным ее присутствие в изолированном лигнине, даже если природный лигнин ее содержит. Поэтому цветные реакции выполнялись на экстрагированных древесных срезах, толщиной  $\sim 20$   $\mu$ . После получения цветной реакции (обработка раствором тозилхлорида в пиридине, а затем, после тщательной отмывки, раствором *p*-нитрозодиметиланила и KCN в водном спирте) абсорбция света этих пластинок определялась спектрофотометром Бекмана.

Конъюгированная относительно ядра двойная связь (т. е. структура боковой цепочки в конифериловом спирте, конифериловом или синаповом альдегидах) является структурным элементом лигнина, встречающимся, по-видимому, в небольшом количестве.

Конифериловый альдегид найден Фрейденбергом<sup>49</sup> среди димерных продуктов биосинтеза в небольшом количестве (1%).

Для природного лигнина еловой древесины характерна цветная реакция (реакция Визнера) с флороглюцином, дающая красное окрашивание. Адлер<sup>179, 180</sup> объясняет ее взаимодействием последнего с конифериловым альдегидом, впервые им выделенным с небольшим выходом из древесины. Эти выводы были подтверждены также Кратцлом и Пью<sup>181, 182</sup>. Количество кониферилальдегидных групп в лигнине очень невелико, примерно, 0,1%<sup>183</sup>, т. е. на каждые 35 фенилпропановых единиц (в лигнине Браунса) или каждые 40–60 единиц в лигносульфоновой кислоте имеется одна подобная структурная единица<sup>179, 180</sup>.

Если строение фенилпропановых структурных единиц лигнина и, в значительной степени, принципы их взаимосвязи стали ясны, то характеристика боковой цепочки во многом требует дополнительных исследований.

В связи с новой работой по определению карбонильных групп в лигнине боргидридным методом<sup>97</sup>, по которой на каждые две фенилпропановые структурные единицы приходится почти одна карбонильная группа (0,41–0,48 CO/ОСН<sub>3</sub>), необходимо пересмотреть как распределение кислорода в боковой цепочке, так и имеющиеся представления о ее структуре. Поэтому «проблема боковых цепей» одна из важнейших в химии лигнина<sup>184</sup>. Конституция боковых цепей лигнина неясна и трудно поддается определению вследствие их тенденции к перегруппировкам и изменению позиций заместителей в зависимости от метода, используемого при выделении лигнина. Однако после работы Гирера<sup>97</sup> на роль карбонильных групп в боковой цепочке обращено большое внимание и в дальнейших исследованиях модельные вещества, по-видимому, будут включать как обязательный элемент карбонильную группу в своей пропановой боковой цепочке. Поэтому опубликованные за по-

следние годы схематические структуры лигнина<sup>44</sup>, в которых боковые пропановые цепочки почти лишены карбонильных групп (как это вытекало из ранних исследований), далеки от действительной картины.

За последние годы были выполнены многочисленные исследования, посвященные характеристике физических свойств макромолекулы лигнина<sup>185</sup>. Молекулярные веса изучались на растворимых лигнинах и лигнинных производных различными методами<sup>186, 187</sup>. Получаемые значения колебались в пределах 300—14 000. Размеры молекулы, вероятно, зависят от гидролитической деградации во время изоляции и от конденсации в большие молекулы.

Для лигнинов, растворимых в органических растворителях, молекулярные веса колеблются в пределах 800—10 000. Высокий молекулярный вес найден для лигносульфонатов (20 000—100 000), что объясняется конденсационными процессами, протекающими (вследствие кислотности среды) в начальной стадии сульфирования.

Результаты, полученные на основе измерения диффузии, заставляют рассматривать модель лигнина в виде спутанной спирали<sup>188</sup>. Рентгенографическое исследование, выполненное Бехерером<sup>189</sup>, отвергло представление Иодля<sup>190</sup> о кристаллитном строении лигнина; последний является типичным аморфным веществом, имеющим трехмерную структуру.

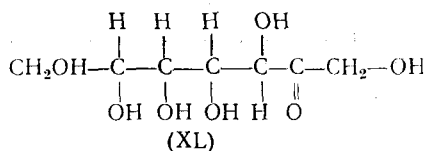
Среди работ, посвященных физико-химическим свойствам лигнина древесины необходимо отметить фундаментальное исследование коллоидной природы и лиофильных свойств лигнина, выполненное Одицовым<sup>191</sup>. На многочисленном экспериментальном материале автор вскрыл закономерности набухания растительной клетки в различных средах и роль лигнина в этих процессах, важных для понимания механизма гидролиза древесины.

\* \* \*

Обзор главнейших работ, опубликованных за последние 12 лет, связанных с изучением природы, структуры и свойств лигнина, позволяет прийти к некоторым предварительным выводам и обобщениям. Эти выводы, естественно, не претендуют на исчерпывающий охват широкого и разнообразного материала, подчас спорного и противоречивого. Прежде всего, следует подчеркнуть, что ароматическая природа основной части «полимолекулы»\* лигнина не вызывает сомнений.

Ароматические структурные звенья предсуществуют в природном лигнине и они образуются в результате сложных окислительно-восстановительных процессов, протекающих в живой растительной клетке при участии полифункциональной ферментативной системы, доказанной многочисленными исследованиями.

Наиболее сложные проблемы ассимиляции CO<sub>2</sub> живой клеткой с получением углеводов и дальнейшая трансформация их в ароматические продукты получили новое освещение, когда выяснилась роль фосфорных соединений седогептулозы (XL) в фотохимическом превращении двуокиси углерода в углеводы в живых растениях<sup>192</sup>.



1,7-Дифосфат седогептулозы в результате ферментатического воздействия претерпевает замыкание в цикл с последующим превращением

\* Под «полимолекулой» Фрейденберг предложил понимать молекулу, образовавшуюся при повторении, не обязательно обычном, единицы мономера.

в ароматические мономеры лигнина, как было показано ранее на схеме (см. биосинтез ароматических веществ бактериями).

Трудно что-либо сказать об очередности в образовании углеводов и циклогексеновых предшественников лигнина, но несомненно их генетическое родство и очевидны химические связи между сформировавшимся лигнином и углеводами в растительной клетке.

В процессе филогенетического развития растения приобретали прочность и жесткость при обязательном участии лигнина. Волокна хлопка, состоящие из чистой целлюлозы, существенно отличаются от волокон древесины, стенки клеток которой лигнифицированы. Электронная микроскопия показала, что в этих клетках жгуты целлюлозы заключены в аморфную массу лигнина и гемицеллюлоз, причем одним из наиболее часто обнаруживаемых веществ этой группы является ксилан<sup>192</sup>.

Наличие в древесине лигниногемицеллюлозного комплекса доказано, и, как нам кажется, может быть привлечено для объяснения трудностей выделения неизмененного природного ароматического лигнина из растительной ткани.

Лигнин не единообразно распределен в растительной клетке. В препаратах, выделенным методом Бюркмана из еловой древесины, имеется несколько фракций, отличающихся не только по содержанию остаточных углеводов, но, по-видимому, и по степени конденсации собственно ароматического лигнина, входящего в состав комплекса. Это доказывается получением различных по молекулярному весу лигносульфоновых кислот и вытекает из самого факта постепенной лигнификации клетки, проходящей во времени.

Связи лигнина с углеводами, как было показано, не однозначны. Помимо легкогидролизуемых  $\beta$ -фенилглюкозидных и труднее расщепляемых бензильноэфирных связей, возможно существование прочных —C—C— связей между лигнином и углеводами. Косвенное доказательство этому можно найти в работе Кратцля с сотрудниками<sup>193</sup>, показавших, что метанол, внедренный в лигнин, может частично образовывать помимо бензилалкогольных групп стабильные —C—C— связи.

Весьма убедительные и эффективные исследования Фрейденберга по биосинтезу лигнина на основе кониферилового спирта вскрыли важные закономерности в принципах конденсации ароматических мономеров. В последней работе, опубликованной недавно<sup>194</sup>, он получил в результате энзиматического дегидрирования кониферилового спирта в присутствии сахаров новый класс углеводных соединений — эфиры сахаров лигнинных структурных звеньев. Еще ранее Зигель<sup>195</sup> привел данные об участии целлюлозы в окислительной полимеризации эвгенола при образовании из него лигнина. Эти работы показывают, что образование лигнина в растительной клетке из ароматических мономеров протекает при обязательном участии углеводов, которые в прежних исследованиях Фрейденберга игнорировались.

В свете его последних экспериментальных данных<sup>194</sup> кажутся вполне вероятными выводы Трайнара<sup>196</sup> о том, что углеводные компоненты, входящие в состав молекулы лигнина, не связаны с полиозной цепью.

Однако в качестве ароматического мономера при формировании лигнинных веществ отнюдь не следует рассматривать только конифериловый спирт. Получены лигнины и на основе других фенилпропановых мономеров феруловой кислоты, коричной кислоты, эвгенола.

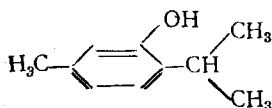
Возможность получения кониферина из фенилаланина<sup>22</sup> представляется важным аргументом для обоснования вероятного подобия исходных веществ, принимающих участие в формировании белка и стенок живой растительной клетки. Присутствие небольшого количества азота в составе лигнина сейчас может быть объяснено возможным участием фенилаланина или тирозина при биосинтезе кониферина и затем лигнина в клетке.

Образование лигнинных веществ на основе фенилпропановых мономеров, не содержащих метоксильных (коричная кислота, фенилаланин) указывает на то, что процесс метоксилирования, по-видимому, является последним этапом в формировании ароматических предшественников лигнина.

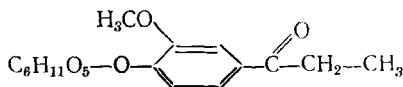
Обнаружены неметоксилированные ароматические ядра и в сформированном лигнине. Так, Смит<sup>197</sup> из лигнина осины выделил 6,9% оксисбензойной кислоты, присоединенной, по его мнению, при помощи сложно-эфирных связей к алифатическим гидроксильным боковой цепи молекулы лигнина. Учитывая высокую реакционную способность гидроксильной группы у  $\alpha$ -углеродного атома, можно вполне допустить, что к нему присоединяются не только углеводные остатки (аддукты с сахаром, полученные Фрейденбергом, или остатки кониферилового спирта) но и ароматические мономеры.

Энзиматическая система лигнификации растений отнюдь не универсальна, а строго специфична.

При введении в растущую ткань, меченого ванилина не образуется лигнина с радиоактивными свойствами. Следовательно, ванилин не усваивается при биосинтезе лигнина. Характерно, что все меченые ароматические мономеры, испытанные в качестве предшественников лигнина методом введения (имплантация) в растущую ткань и дававшие соответствующие лигнинные препараты имели боковую пропановую цепочку. Однако не всякая фенилпропановая единица может быть усвоена при биосинтезе. При прорастании делигнифицированной ткани еловой коры на тимоле (XLI) или на пропиогваяконглоукозе (XLII) характерная для лигнина цветная реакция с флороглюцином не обнаруживается; зато при культивировании той же ткани на средах, содержащих кониферин, она отчетливо доказывается<sup>198</sup>.



(XLI)



(XLII)

Биохимические исследования лигнификации должны привести к точной характеристике участвующих энзиматических систем с разграничением их функций.

Порядок связей между ароматическими предшественниками лигнина, как можно видеть из приведенного обзора, не однозначен. Это объясняется наличием высокоактивных функциональных боковых группировок и реакционноспособных позиций в фенольном ядре, обладающих большими потенциальными возможностями для конденсации. В отличие от других природных и синтетических полимеров, «полимолекула» лигнина обладает нерегулярной структурой<sup>49</sup>. Однако нерегулярность не равноценна хаосу или случайности в принципах конденсации мономеров. Лигнин, как и другие природные полимеры, имеет свой порядок строения. Он более сложен и труднее распознаваем.

Принципы моделирования лигнинных реакций, нашедшие широкое применение в химии лигнина за последние 12—15 лет, раскрывшие многие особенности лигнина, имеют все же ограниченную ценность.

Необходим критический подход при попытках, пользуясь методом аналогии, перенести на лигнин закономерности, найденные на моделях.

«Полимолекула» лигнина, выделенного по Бюркману, обладает молекулярным весом 11—12 тысяч. Ее коллоидные свойства, стерические факторы значительно суживают применимость обычных методов, в том числе и оптических, для определения функциональных групп (например, фенольных гидроксильных, карбонильных). Все это требует раз-

работки новых методов и реакций, специфичных для главнейших структурных элементов.

Перспектива дальнейших работ в области химии лигнина будет, по-видимому, включать как главную проблему — раскрытие природы неароматических групп, в частности, боковой пропановой цепочки. Ее лабильность, склонность к перегруппировкам, обуславливает разнообразие функций кислородных атомов, связанных с углеродными атомами боковых цепей. Внутримолекулярные изменения в них были показаны в исследованиях Гибберта<sup>167-171</sup> и приведены нами ранее. Кислород, по схеме Гибберта, может быть в боковой цепочке в виде карбонила, спиртового или енольного гидроксильных. Постулировать какую-то одну определенную структуру боковой пропановой цепочки, как нам представляется, неправильно, так как это противоречит фактам ее чрезвычайной изменчивости.

Вполне возможно допустить, что значительные расхождения в аналитических данных (при определении карбонильных групп, фенольных и кислых спиртовых — енольных групп) имеют своим источником природу боковых пропановых цепочек, меняющуюся в зависимости от условий опыта.

Важно отметить, что на трех углеродных атомах боковой цепочки осуществляется большинство конденсационных процессов, приводящих к получению «полимолекулы» лигнина, нерегулярность структуры которой в значительной степени объясняется природой боковых цепей. Они являются местом образования не только простых эфирных, но и углерод-углеродных связей между собой и с арильными остатками ( $\alpha - \alpha^1$ ;  $\alpha - \beta$ ;  $\beta$ -арильные связи и т. д.)

Боковые цепи ответственны и за дополнительные конденсационные процессы, протекающие в «полимолекуле» лигнина при многих technically важных способах переработки древесины (гидролиз древесины, целлюлозно-бумажное производство).

Наличие и количество двойных связей в боковых цепях еще недостаточно выяснено. Путем измерения ядерного магнитного резонанса в препаратах искусственного лигнина двойных связей доказать не удалось. Вацек считает, что их содержание ниже 0,1 на фенилпропановую единицу<sup>62</sup>.

Ароматический остов лигнина строится на основе трех гидроксильрованных (в положении пара относительно боковой цепи) бензольных ядер, в различной степени метоксилированных (4-окси; 4-окси-3-метокси; 4-окси-3,5-диметоксифенильные ядра). Они встречаются в различных соотношениях, но преобладающей, особенно в лигнине хвойной древесины, является гваяцильная (4-окси, 3-метокси) группировка.

Ароматические ядра лигнинов в результате направляющего влияния фенольного гидроксильного имеют активные главным образом 5 и частично 6 позиции. В 5 позиции ядра происходит как образование дифенильных структур, так и присоединение к  $\beta$ -углеродному атому боковой цепочки соседнего звена. Фенольные гидроксильные обуславливают образование фенил-эфирных и глюкозидных связей.

На основании исследований Фрейденберга и Адлера, можно считать, что господствующей формой связи фенилпропановых звеньев в природном лигнине является  $\beta$ -арилэфирная, представленная в гваяцилглицириновом —  $\beta$ -конифериловом эфире (IX).

В настоящее время еще нет достаточных оснований для того, чтобы представить «полимолекулу» лигнина, пользуясь обычной символикой органической химии. Речь может идти о частных деталях, о фрагментах картины, имеющей еще много белых пятен.

Большие успехи в изучении лигнина, достигнутые за последние годы, дают основание предполагать, что задача раскрытия структуры этого природного феномена близка к своему окончательному разрешению.



## ЛИТЕРАТУРА

1. С. М. Манская, Усп. совр. биол., **44**, вып. I, **19** (1957).
2. F. F. Nord, G. DeStevens, Naturwiss., **39**, 479 (1952).
3. G. DeStevens, F. F. Nord, Proc. Nat. Acad. Sci. U.S.A., **39**, 80 (1953).
4. G. Eberhardt, W. J. Schubert, J. Am. Chem. Soc., **78**, 2835 (1956).
5. G. Eberhardt, E. E. Nord, Arch. Biochem. a. Biophys., **55**, 578 (1955).
6. G. Eberhardt, J. Am. Chem. Soc., **78**, 2832 (1956).
7. B. D. Davis, F. F. Nord, Adv. Enzymol., **16**, 2471 (1955).
8. G. Ehrensvar, Ann. Rev. Biochem., **24**, 275 (1955).
9. M. Hasegawa, S. Joshida, T. Nakagawa, Kagaku (Tokyo), **24**, 421 (1954).
10. W. J. Schubert, S. N. Acerbo, F. F. Nord, J. Am. Chem. Soc., **79**, 251 (1957).
11. F. F. Nord, W. J. Schubert, Scientific Amer., **199**, No. 4 (1958).
12. U. Weiss, B. D. Davis, E. S. Mingioli, J. Am. Chem. Soc., **75**, 5572 (1953).
13. J. J. Salamon, B. D. Davis, там же, **75**, 5567 (1953).
14. B. D. Davis, Science, **118**, 251 (1953).
15. G. H. Beaton, G. Ozawa, I. R. Beaton, R. W. McHenry, Proc. Soc. Exptl Biol. Med., **83**, 781 (1953).
16. S. A. Brown, A. C. Neish, Nature, **175**, 688 (1955).
17. J. Baddiley, G. Ehrensvar, E. Klein, L. Reio, E. Saluste, J. Biol. Chem., **183**, 777 (1950).
18. G. Eberhardt, W. J. Schubert, J. Am. Chem. Soc., **78**, 2835 (1956).
19. S. A. Brown, A. C. Neish, Canad. J. Biochem., **33**, 948 (1955); Nature, **175**, 688 (1955).
20. H. Börner, Naturwiss., **43**, 129—130 (1956).
21. K. Freudenberg, Angew. Chemie, **68**, 508 (1956).
22. K. Freudenberg, Ind. Eng. Chem., **49**, 1384 (1957).
23. S. V. Udenfriend, C. T. Clark, J. Axelrod, B. B. Brodie, J. of Biol. Chem., **208**, (1954); B. B. Brodie, J. Axelrod, F. Shore, S. V. Udenfriend, там же, **208**, 741 (1954).
24. H. S. Mason, F. F. Nord, Adv. Enzymol., **16**, 105 (1955).
25. R. U. Byerrum, J. H. Flockstra, L. I. Dewey, C. D. Ball, J. Biol. Chem., **210**, 633 (1954).
26. K. Freudenberg, H. Reznik, W. Fuchs, M. Reichert, Naturwiss., **42**, 29 (1955).
27. K. Freudenberg, A. Sakakibara, Ann., **623**, 129 (1959).
28. Ф. И. Корчемкин, Биохимия, **14**, 258 (1949).
29. K. Freudenberg, B. L. Zechmeister, Fortschr., Chem. org. Naturstoffe. (Wien.) **11**, 43 (1954).
30. K. Freudenberg, Angew. Chemie, **68**, 84 (1956).
31. F. Tiemann, B. Mendelson, Ber., **8**, 1136 (1875).
32. P. Klason, Sv. Kem. Tidskr., **9**, 135 (1897).
33. H. Erdtman, Biochem. Ztschr., **258**, 172 (1933); Lieb. Ann., **503**, 283 (1933).
34. H. Cousin, H. Herissey, C. r., **147**, 247 (1908); Bull. Soc. Chim. France (**4**), **3**, 1070 (1908).
35. K. Freudenberg, J. Harkin, M. Reichert, T. Fukuzumi, Ber., **91**, 581 (1958).
36. K. Freudenberg, Fourth Int. Congr. Biochem., Vienna, Sept. 1958, Sympos. II.
37. K. Freudenberg, L. Knopf, Ber., **90**, 2857 (1957).
38. K. Freudenberg, F. Niedercorn, Ber., **91**, 591 (1958).
39. K. Freudenberg, Ind. Eng. Chem., **49**, 1384 (1957).
40. K. Freudenberg, Ružicka-Festschrift, Croat. Chem. Acta, **29**, 189 (1957).
41. K. Freudenberg, L. Zechmeister, Progr. Chem. Org. Nat. Prod., **11**, 43 (1954).
42. K. Kratzl, G. Billek, Monatsch. Chem., **84**, 413 (1953); **85**, 845 (1954).
43. K. Kratzl, G. Billek, A. Graf, W. Schweers, Monatschr. Chem., **87**, 60 (1956).
44. E. Adler, Ind. Eng. Chem., **49**, 1377 (1957).
45. H. Erdtman, там же, **49**, 1358 (1957).
46. С. М. Манская, Усп. совр. биол., **23**, 203 (1947).
47. H. S. Mason, M. Gronin, J. Am. Chem. Soc., **77**, 491 (1955).
48. S. M. Siegel, Physiol. Plantarum, **6**, 134 (1953); **8**, 20 (1955).
49. K. Freudenberg, J. Polymer Sci., **29**, 438 (1955).
50. K. Freudenberg, H. Schlüter, Ber., **88**, 617 (1955).
51. K. Freudenberg, W. Eisenhut, Ber., **88**, 626 (1955).
52. G. Aulin-Erdtman, L. Hegbom, Sv. Papperst., **59**, 363 (1956).
53. I. A. Pearl, D. L. Beuer, Tappi, **39**, 171 (1956).
54. E. Adler, S. Häddroth, Sv. Papperst., **52**, 321 (1950).
55. K. Freudenberg, G. Grion, J. Harkin, Angew. Chemie, **70**, 743 (1958).
56. K. Freudenberg, R. Kraft, W. Heimberger, Ber., **84**, 472 (1951).
57. Н. Н. Шорыгина, Т. В. Изумрудова, Хим. наука и пром., **6**, 747, (1959).
58. K. Kratzl, Mikrochim. Acta, 1956, No 1—3, 159.

59. F.E. Brauns, *J. Am. Chem. Soc.*, **61**, 2120 (1939); *J. Org. Chem.*, **10**, 211 (1945); *Am. Chem. Soc.*, **68**, 1721 (1946).
60. M.A. Buchanan, F.E. Brauns, R.L. Leag, *J. Am. Chem. Soc.*, **71**, 1297 (1949).
61. J. Kawamura, T. Higuchi, *J. Soc. Text. Cell. Ind. (Japan)*, **9**, 454 (1953); *C.A.*, **48**, 1675 (1954).
62. A. Wacek, *Öster. Chem. Ztg.*, **60**, 33 (1959).
63. J. W. T. Merewither, *Holz-Forsch.*, **11**, No. 3, 65 (1957).
64. B. O. Lindgren, *Sv. Papperst.*, **61**, 18B, 669 (1958).
65. B. O. Lindgren, *Acta Chem. Scand.*, **12**, 3, 447 (1958).
66. A. Björkman, *Ind. Eng. Chem.*, **49**, 1395 (1957).
67. E. E. Brauns, H. Seiler, *Tappi*, **35**, 67 (1952).
68. P. Traynard, A. M. Ayroud, A. Eymery, *Assoc. Techn. Ind. Papiere Bull.*, **45**, (1953).
69. P. Traynard, A. Eymery, *Holzforsch.*, **9**, 172 (1955).
70. J. Kawamura, T. Higuchi, *Res. Bulletin Fac. Agr., Gifu Univ. (Japan)*, **2**, 67 (1953); *C.A.*, **46**, 9841 (1952); **47**, 4079 (1953); **48**, 1675 (1954).
71. A. Hayashi, J. Tachi, *Nippon Nogri-Kagaku Kaishi*, **30**, 442 (1956).
72. E. Aaltio, *Ann. Acad. Sci. Fennicae, ser. A*, **11**, No 88 (1958).
73. E. Aaltio, R. H. Roshier, *Paperi ja Puu*, **36**, 157 (1954).
74. A. Hayashi, J. Tachi, *Tappi*, **41**, 9, 173A (1958).
75. J. W. McKinney, *Paper Trade J.*, **122**, 4, 68 (1946).
76. S. Häggroth, B. Lindberg, *Sv. Papperst.*, **59**, 870 (1956).
77. E. Adler, B. Lindgren, там же, **55**, 563 (1952).
- 77a. H. Schmidt, *Zellst. u. Papier*, **1**, 3 (1956).
78. A. Björkman, *Nature*, **174**, 1057 (1954); *Sv. Papperst.*, **59**, 477 (1956); **60**, 243, 329 (1957); A. Björkman, *Person*, там же, **60**, 158, 285 (1957); *Ind. Eng. Chem.*, **49**, 9, 1395 (1957).
79. J. Pew, *Tappi*, **40**, 553 (1957).
80. М. И. Чудаков, *ДАН*, № 6, 783, (1948); *ЖПХ*, **22**, вып. 4 (1949).
81. F. F. Nord, W. L. Schubert, *J. Am. Chem. Soc.*, **72**, 977 (1950).
82. H. Grohn, W. Deters, *Holzforsch.*, **13**, 1, 8 (1959).
83. H. G. Arlt, J. K. Sarkanen, C. Schuerch, *J. Am. Chem. Soc.*, **78**, 9, 1904 (1956).
84. B. Holmberg, S. Runius, *Sv. Kem. Tidskr.*, **37**, 189 (1925).
85. A. Wacek, H. Däubner-Rettenbacher, *Monatsschr. Chem.*, **81**, 266 (1950).
86. B. Holmberg, *Ing. Vetenskapsakad. Handl.*, **1934**, No 131.
87. E. Hägglund, T. Rosenquist, *Biochem. Ztschr.*, **179**, 376 (1926).
88. H. G. Arlt, J. K. Sarkanen, C. Schuerch, *J. Am. Chem. Soc.*, **78**, 1904 (1956).
89. F. E. Brauns, *The Chemistry of Lignin* (1952).
90. F. E. Brauns, *Das Papier* **23/24**, 446 (1953).
91. R. Willstätter, L. Zechmeister, *Ber.*, **46**, 2401 (1913).
92. K. Freudenberg, H. Zocher, W. Dürr, *Ber.*, **62**, 1814 (1929).
93. P. F. Ritchie, C. B. Purves, *Pulp a. Paper Mag. Can.*, **48**, 74 (1947); W. J. Wald, P. F. Ritchie, C. B. Purves, *J. Am. Chem. Soc.*, **69**, 1371 (1947).
94. S. F. Kudzin, F. F. Nord, *J. Am. Chem. Soc.* **73**, 4619 (1954).
95. S. Hernestam, *Svensk Kem. Tidskr.*, **67**, 37 (1955).
96. E. Adler, S. Hernestam, *Acta Chem. Scand.*, **9**, 319 (1955).
97. I. Gierer, S. Söderberg, *Acta Chem. Scand.*, **13**, 127 (1959).
98. K. Kratzl, G. Billek, *Holzforsch.*, **10**, 6 (1957).
99. М. И. Чудаков, Н. И. Никитин, С. И. Сухановский, *Хим. наука и пром.*, № 4, 408 (1957).
100. K. Freudenberg, W. Lautsch, K. Engler, *Ber.*, **73**, 167 (1940).
101. K. Freudenberg, W. Lautsch, *Naturwiss.*, **27**, 227 (1939).
102. K. Freudenberg, H. F. Müller, *Ber.*, **71**, 1621 (1938).
103. R. H. J. Creighton, H. Hibbert, *J. Am. Chem. Soc.*, **66**, 37 (1944).
104. D. E. Bland, *Nature*, **164**, 1093 (1949).
105. D. E. Bland, G. Ho, W. E. Cohen, *Austral. J. Sci. Res.*, **A3**, 642 (1950).
106. B. Leopold, *Acta Chim. Scand.*, **6**, 38 (1952).
107. J. A. Pearl, D. L. Beyer, *Tappi*, **33**, 508 (1950).
108. K. Freudenberg, A. Janson, E. Knof, A. Haag, *Ber.*, **69**, 1415 (1936).
109. H. Richtzenhain, *Sv. Papperts.*, **53**, 644 (1950); *Acta Chem. Scand.*, **4**, 206, 589 (1950).
110. K. Freudenberg, K. Engler, E. Flickinger, A. Sobek, F. Klink, *Ber.*, **71**, 1810 (1938).
111. K. Freudenberg, M. Meister, E. Flickinger, *Ber.*, **70**, 500 (1937).
112. H. Richtzenhain, *Ber.*, **83**, 488 (1950).
113. K. Freudenberg, F. Niederkorn, *Ber.*, **89**, 2186 (1956).
114. J. C. Pew, *J. Am. Chem. Soc.*, **73**, 1678 (1951); **74**, 2850 (1952); **77**, 2831 (1955).
115. B. Leopold, *Pulp a. Paper Mag. Can.*, **55**, No 3 (1954).
116. B. E. Harris, J. D'Janni, H. Adkins, *J. Am. Chem. Soc.*, **60**, 1467 (1938).

117. W. Lautsch, *Cellulosechem.*, **19**, 69 (1941); *Brennst. Chem.*, **23**, 265 (1941).  
118. W. Lautsch, G. Piazzolo, *Ber.*, **74**, 1891 (1941).  
119. C. P. Brewer, L. M. Cooke, H. Hibbert, *J. Am. Chem. Soc.*, **70**, 57 (1948).  
120. E. E. Harris, H. Adkins, *Paper Trade J.*, **107**, 20, 38 (1938).  
121. J. M. Pepper, H. Hibbert, *J. Am. Chem. Soc.*, **70**, 67 (1948).  
122. J. Halmekoski, T. Enquist, *Suomen Kemistilehti*, No 2, 53 (1956).  
123. Н. Н. Шорыгина, Т. Я. Кефели, *ЖОХ*, **17**, 2058 (1947); **18**, 528 (1948); 1199 (1950).  
124. Н. Н. Шорыгина, Т. Я. Кефели, А. Ф. Семечкина, *ЖОХ*, **19**, 1658 (1948); *ЛАН*, **64**, 689 (1949).  
125. А. Ф. Семечкина, Н. Н. Шорыгина, *ЖОХ*, **23**, 9 (1953); **23**, 4 (1953).  
126. Н. Н. Шорыгина, Т. Я. Кефели и А. Ф. Семечкина, *Гидролиз. пром.*, № 2 (1949).  
127. А. Ф. Семечкина и Н. Н. Шорыгина, *ЖОХ*, **28**, 3265 (1958).  
128. Н. И. Никитин, *Химия древесины*, Изд. АН СССР, 1951, стр. 311.  
129. K. Freudenberg, W. Lautsch, G. Piazzolo, *Ber.*, **74**, 1891 (1941).  
130. D. E. Read, C. B. Purves, *J. Am. Chem. Soc.*, **74**, 120 (1952).  
131. J. M. Cabott, C. B. Purves, *Pulp a. Paper Mag. Can.*, **57**, 151 (1956).  
132. М. И. Чудаков, С. И. Сухановский, М. Г. Акимова, *ЖПХ*, **32**, 608 (1959).  
133. K. Freudenberg, K. Dall, *Naturwiss.*, **42**, 22, 606 (1955).  
134. S. Hernestam, *Sv. Kem. Tidskr.*, **67**, 37 (1955).  
135. O. Goldschmid, *J. Am. Chem. Soc.*, **75**, 3780 (1953); *Analyt. Chem.*, **26**, 1421 (1954).  
136. H. Brockmann, G. Meyer, *Ber.*, **86**, 1514 (1953).  
137. J. P. Butler, T. P. Czepiel, *Analyt. Chem.*, **28**, 1468 (1956).  
138. G. Aulin-Erdtmann, *Sv. Papperst.*, **55**, 745 (1952); **56**, 91 (1953); **57**, 745 (1954); *Naturstoffe*, **11**, 43 (1954).  
139. B. Holmberg, *Sv. Papperst.*, **39**, 113 (1936).  
140. S. Rydholm, S. Lagergren, *Sv. Papperst.*, **62**, 103 (1959).  
141. E. Hägglund, *The Chemistry of Wood*, N. Y., 1952.  
142. W. J. Brickmann, J. M. Cabott, C. B. Purves, *Pulp a. Paper Mag. Can.*, **60**, 2, T55 (1959).  
143. B. Lindgren, *Acta Chem. Scand.*, **5**, 603 (1951).  
144. B. Lindgren, *Sv. Papperst.*, **55**, 78 (1952).  
145. E. Adler, J. Gierer, *Acta Chem. Scand.*, **9**, 84 (1955).  
146. J. Gierer, B. Alfredsson, там же, **11**, 1516 (1957).  
147. H. Mikawa, *Bull. Chem. Soc. Japan*, **27**, 50 (1954).  
148. J. Gierer, B. Alfredsson, *Sv. Papperst.*, **62**, 434 (1959).  
149. E. E. Brauns, *J. Am. Chem. Soc.*, **61**, 2120 (1939).  
150. A. Björkman, *Sv. Papperst.*, **59**, 477 (1956); **60**, 157 (1957).  
151. C. L. Luke, *Ind. Eng. Chem., Anal. ed.*, **15**, 602 (1943).  
152. J. Gierer, B. Alfredsson, *Ber.*, **90**, 1240 (1957).  
153. T. Enquist, E. Hägglund, *Sv. Papperst.*, **53**, 85 (1950).  
154. J. Gierer, *Acta Chem. Scand.*, **8**, 1319 (1954); *Ber.*, **89**, 257 (1956).  
155. E. Ziegler, K. Gartler, *Mh. Chem.*, **79**, 637 (1948); **80**, 759 (1949).  
156. K. Auwers, O. Müller, *Ber.*, **35**, 114 (1902).  
157. E. Adler, B. Stenemur, *Ber.*, **89**, 291 (1956).  
158. М. И. Чудаков, *ЖПХ*, **29**, 1418 (1956).  
159. B. Leopold, J. L. Malmstrom, *Acta Chem. Scand.*, **5**, 936 (1951).  
160. J. Gierer, XIV Kongress für reine und angewandte Chemie, Zürich, 1955, Vortragsreferate, стр., 231.  
161. B. O. Lindgren, A. Saeden, *Acta Chem. Scand.*, **6**, 963 (1952).  
162. E. Adler, B. Lindgren, U. Saeden, *Sv. Papperst.*, **55**, 245 (1952).  
163. E. Adler, S. Illner, там же, **55**, 238, (1952).  
164. K. Freudenberg, O. Ahnau, *Mh. Chem.*, **87**, 1, 1—7 (1956).  
165. K. Freudenberg, M. Meister, E. Flickinger, *Ber.*, **70**, 500 (1937).  
166. E. Adler, J. M. Pepper, E. Ericsoo, *Ind. Eng. Chem.*, **49**, 1391 (1957).  
167. L. Brickmann, W. Hawkins, H. Hibbert, *J. Am. Chem. Soc.*, **62**, 8, 2149 (1940); **63**, 2149 (1941).  
168. M. Kulka, W. Hawkins, H. Hibbert, там же, **63**, 2371 (1941).  
169. H. Hibbert, *Biochem. Rev.*, **11**, 183, (1942).  
170. L. Mitchell, H. Hibbert, *J. Am. Chem. Soc.*, **66**, 602 (1944); J. Gardner, H. Hibbert, там же, **66**, 607 (1944).  
171. J. Gardner, *Canad. J. Chem.*, **32**, 532 (1954).  
172. L. Mitchell, T. Evans, H. Hibbert, *J. Am. Chem. Soc.*, **66**, 604 (1944).  
173. E. Adler, E. Ericsoo, *Acta Chem. Scand.*, **9**, 34 (1955).  
174. K. Freudenberg, в книге L. Zechmeister «Fortschr. Chem. org. Naturstoffe» (Wien), Bd. 11, 43, (1954).  
175. H. Erdtmann, J. Gröppenberg, *Acta Chem. Scand.*, **1**, 71 (1947).  
176. K. Freudenberg, G. Dietrich, *Lieb. Ann.*, **563**, 146 (1949).  
177. K. Freudenberg, F. Bittner, *Ber.*, **86**, 155 (1953).

178. B. Lindgren, H. Mikawa, *Acta Chem. Scand.*, **11**, 826 (1957).  
179. E. Adler, E. Bjorquist, S. Häggroth, там же, **2**, 93 (1948).  
180. E. Adler, L. Elemer, там же **2**, 839 (1948).  
181. K. Kratzl, F. Rettenbacher, *Mh. Chem.*, **80**, 622 (1949).  
182. J. C. Pew, *J. Am. Chem. Soc.*, **73**, 1678 (1951); **74**, 5784 (1952).  
183. K. Kratzl, *Mikrochim. Acta*, **1956**, No 1—3, 159.  
184. A. Wacek, K. Kratzl, *J. Polymer Sci.*, **III**, No 4 (1948).  
185. D. Goring, *Pulp a. Paper Mag. Can.*, **58**, No 5, 165 (1957).  
186. V. Felicetta, A. Ahola, J. McCarthy, *J. Am. Chem. Soc.*, **78**, 1899 (1956).  
187. S. Gross, K. Sarkanen, C. Schuerch, *Anal. Chem.*, **30**, 518 (1958).  
188. J. Gordon, a. S. Mason, *Can. J. Chem.*, **33**, 1477, 1491 (1955).  
189. G. Becherer G. Voigtlaender-Tetzner, *Naturwiss.*, **42**, 577 (1955).  
190. R. Jodl, *Brennst. Chem.*, **23**, 163, 175 (1942).  
191. П. Н. Одинцов, Докторская диссертация, АН Латв. СССР, Рига, 1957.  
192. Э. Л. Херст, из книги «Перспективы развития органической химии» стр. 163, ИЛ, М., 1959.  
193. D. E. Bland, G. Billek, K. Gruber, K. Kratzl, *Holzforsch.*, **13**, 6 (1959).  
194. K. Freudenberg, G. Grion, *Ber.*, **92**, 1355 (1959).  
195. S. M. Siegel, *J. Am. Chem. Soc.*, **20**, 1753 (1956).  
196. P. Traynard, A. Ayroud, *Bull. Soc. Chim. France*, No 3, 345 (1954).  
197. D. C. C. Smith, *J. Chem. Soc.*, **1955**, 2347.  
198. O. Häartel, A. Wacek, S. Meralla, *Holzforsch.*, **12**, 33 (1958).

Гос. НИИ гидролизной  
и сульфито-спиртовой  
промышленности

---