

реакции — ацилкобальткарбониллов. Уменьшение скорости реакции при высоких концентрациях пиридина, возможно, связано с замещением пиридином карбонильных групп в карбонилах кобальта и (или) их алкил(ацил)-производных.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] Н. С. Имянитов, Д. М. Рудковский, ЖОрХ, 2, 231 (1966).—
 [2] Н. С. Имянитов, Д. М. Рудковский, ЖОрХ, 3, 242 (1967).—
 [3] Н. С. Имянитов и Д. М. Рудковский, ЖПХ, XXXIX, 2335 (1966).—
 [4] Н. С. Имянитов и Д. М. Рудковский, ЖПХ, XL, 12, 2825 (1967).—
 [5] Б. Е. Куваев, Н. С. Имянитов, Д. М. Рудковский. Авт. свид. № 186427; Бюлл. изобрет., 19, 23 (1966).— [6] J. A. Bertrand, C. L. Aldridge, S. Husebye, H. B. Jonassen, J. Org. Chem., 29, 790 (1964).—
 [7] A. Matsuda, H. Uchida, Bl. Chem. Soc. Japan., 38, 710 (1965).—
 [8] I. Wender, H. W. Sternberg, M. Orchin. В кн. «Катализ в нефтехимической и нефтеперерабатывающей промышленности». Гостоптехиздат, М., 118 (1959).— [9] R. H. Nasek, C. W. Wauman, Am. pat. 2820059; Ch. A., 53, 13040d (1959).— [10] I. Ugi, F. Beck, Chem. Ber., 94, 1839 (1961).—
 [11] Б. И. Степанов, Г. И. Мигачев, ЖВХО им. Менделеева, 10, 712 (1965).— [12] R. F. Heck, J. Am. Chem. Soc., 85, 657 (1963).— [13] Химия металлоорганических соединений. Под ред. Г. Цейсса. Изд. «Мир», М., 554 (1964).—
 [14] Химия координационных соединений. ИЛ, М., 51 (1960).— [15] Справочник химика. Госхимиздат, Л.—М., т. 1, 115 (1963).— [16] Б. Е. Куваев, Н. С. Имянитов, ЖАХ, 21, 221 (1966).

Поступило в Редакцию
27 ноября 1965 г.

№ 1, 1968 г.

УДК 547.458.84

ЛИГНИН СФАГНОВОГО МХА *

В. М. Резников и Н. Ф. Сорокина

Решение вопроса о наличии лигнина в простейших наземных растениях имеет принципиальное значение для понимания его филогенеза, с одной стороны, и для уяснения роли лигнина в генезисе твердых топлив — с другой. Между тем до настоящего времени этот вопрос остается открытым, поскольку имеющиеся в литературе сведения разрознены и противоречивы.

Ряд исследователей приводят экспериментальные доказательства в пользу присутствия лигнина в различных мхах [1-7], другие утверждают, что в тех же растительных материалах они лигнина не обнаружили [8-13].

Наиболее обстоятельные работы в этой области проведены Манской с сотрудниками [8-10], которые считают, что лигнификация обнаруживается лишь у сосудистых растений, впервые в ряду *Pteridophyta*. Что же касается сфагновых мхов, то в них еще нет «настоящего полимеризованного лигнина, но имеются лишь его ароматические предшественники [10]».

Эта точка зрения, по-видимому, является наиболее широко распространенной.

В то же время в 1964 г. Фрейденберг [14] в работе, посвященной рассмотрению схемы строения елового лигнина, приводит эмпирическую формулу фенилпропановой структурной единицы лигнина сфагнового мха, который, как отмечает автор, был выделен методом виброразмола по Бьеркману. Более подробную характеристику этого препарата автор не приводит.

Полагая, что имеющие место разноречия могут быть устранены только достаточно строгим экспериментом, поставленным с учетом последних достижений химии лигнина, нами были предприняты соответствующие исследования. В этом эксперименте необходимо было решить по крайней

* Сообщение I из серии исследований по химии лигнина низших растений.

мере три задачи: выделить препарат в минимально измененном по сравнению с протолигнином виде, доказать его лигниновую природу и оценить содержание протолигнина в исследуемом растительном материале.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Выделение лигнина. Для исследований использовался мох вида *Sphagnum medium*, заготовленный в конце вегетационного периода. Мох высушивался до воздушно-сухого состояния, измельчался, и затем полученная мука в аппарате Сокслета экстрагировалась 48 часов этиловым эфиром и 10 часов спирто-бензольной смесью. Прээкстрагированная мука высушивалась в течение 25—30 суток в вакуум-эксикаторе над P_2O_5 до влажности 2—3% и затем размалывалась на эксцентриковой вибрационной мельнице конструкции ВНИИСМа. Для этого в каждую из четырех камер мельницы загружалось 4 г муки сфагнового мха, металлические шары диаметром 4 мм (до $\frac{2}{3}$ объема), и камера заполнялась доверху тщательно высушенным толуолом. Размол производился 15 часов при амплитуде колебаний 4 мм. Изменение времени размола от 10 до 35 часов показало, что выход лигнина при этом изменяется незначительно (колеблется от 0.3 до 0.5%, считая на абсолютно сухой мох).*

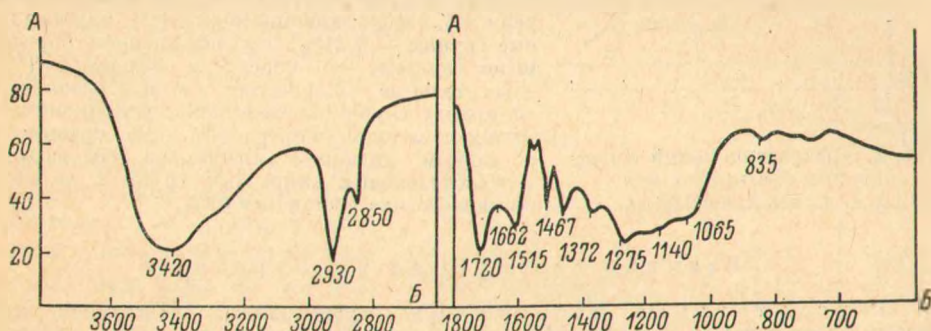


Рис. 1. Инфракрасный спектр лигнина сфагнового мха.
А — пропускание (%), Б — частота (см⁻¹).

По окончании размола мука, диспергированная в толуоле, отделялась центрифугированием, переносилась в колбу и немедленно заливалась водным диоксидом (к 100 мл диоксидана добавлялось 4 мл воды). Экстракция диоксидом продолжалась 15 суток при периодическом встряхивании. За это время растворитель заменялся 3—4 раза, причем эстрагент окрашивался в светло-коричневый цвет.** Объединенная диоксидановая вытяжка упаривалась на водяной бане при температуре 40° под вакуумом в токе азота при остаточном давлении 4—5 мм рт. ст. Сухой остаток растворялся в 90%-й уксусной кислоте и затем выливался в ледяную воду. Выпавший аморфный осадок светло-серого цвета отфильтровывался на стеклянном фильтре № 3, промывался сначала этиловым, а затем петролейным эфиром. Полученный препарат высушивался, растворялся в смеси дихлорэтан—этанол (2 : 1) и выливался в смесь этилового и петролейного эфиров (1 : 1). Выпавший осадок отфильтровывался, промывался петролейным эфиром и вместе с фильтром помещался в эксикатор, в котором высушивался над парафиновой стружкой. Операции фильтрования и высушивания осадков проводились под азотом. В сухом виде препарат даже при длительном хранении на воздухе не изменялся. Средний выход лигнина 0.43%, считая на органическую массу абсолютного сухого мха (мох содержит 4.89% золь).

Физические свойства препарата. Лигнин сфагнового мха представляет собой аморфный порошок светло-серого цвета, хорошо растворим в водном диоксиде, водном ацетоне (90 : 10), смеси дихлорэтана с этанолом (2 : 1), 90%-й уксусной кислоте и разбавленном растворе едкого натра. Растворы окрашены в зависимости от растворителя от желтого до светло-коричневого цвета.

Среднечисленный молекулярный вес нефракционированного препарата 25 800. Он определялся в 85%-м водном ацетоне осмометрическим методом в осмометрах Хельфрица, видоизмененных Гильман и Роговиным [16]. В качестве мембраны использовался ультрацеллофильный типа «feinst». Полученные данные подвергались математической обработке с помощью метода наименьших квадратов.

Инфракрасный спектр препарата показан на рис. 1. Он получен на спектрофотометре UR-10 в области 2000—4000 см⁻¹ на призме LiF, в области 650—2000 см⁻¹ —

* При размоле стеблей мха в течение 15 часов было получено 0.6% лигнина, считая на абсолютно сухие стебли.

** Экстракция в течение 5 месяцев водным диоксидом муки сфагнового мха, не подвергавшейся виброразмолу, была безрезультатной. Это свидетельствовало о том, что исходный материал не содержал веществ, растворимых в водном диоксиде.

на призме NaCl. Лигнин запрессовывался в КВг. Концентрация препарата 0.5%. Ультрафиолетовый спектр поглощения приведен на рис. 2. Он получен на спектрофотометре СФ-4. Спектрографировались 0.03%-е растворы лигнина в диоксане. Коэффициент молярного поглощения рассчитывался на условную фенилпропановую структурную единицу 166.0.

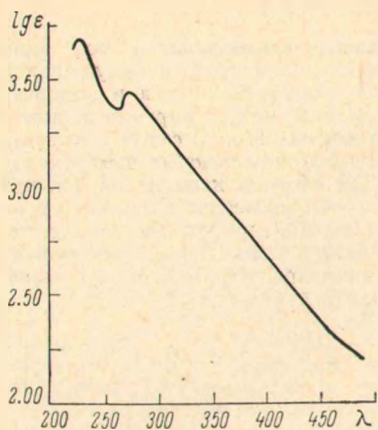


Рис. 2. Ультрафиолетовый спектр лигнина сфагнового мха.
λ — длина волны (нм).

Химический состав препарата. Элементарный состав (%): С — 65.94, Н — 6.32, О — 27.74. Содержание основных функциональных групп: метоксильные группы — 2.33%, по Фибоку и Швабаху [16], в модификации Филиповика и Стефанека [17]; общие гидроксильные группы — 8.89%, по Верлею и Бельзингу [18]; фенольные гидроксилы — 1.3%, определены Δε-методом, описанным ранее [19], 2.32% — методом высокочастотного титрования [20]; бензиловые спиртовые группы, свободные и этерифицированные — 4.36%, метилированием абсолютным метанолом в присутствии 0.5%-го хлористого водорода, по Адлеру и Гиреру [21], в модификации Экмана [22]; карбонильные группы — 5.21%, восстановлением боргидридом натрия, по Гиреру и Зёдербергу [23]; относительные количества *n*-оксибензиловых спиртовых групп определялись с хинонмонохлоримидом методом Гирера [24]. По сравнению с еловым лигнином Бьеркмана содержание *n*-оксибензиловых спиртовых групп в лигнине сфагнового мха составляет 60%.

Реакция деструкции препарата

Окислительная деструкция осуществлялась окислением препарата нитробензолом в щелочной среде по способу Фрейденберга [25]. Найдены 2.21% *n*-оксибензоальдегида, 0.82% ванилина, 0.75% *n*-оксибензойной кислоты и 0.5% ванилиновой кислоты. Альдегиды определялись по способу Бленда и Стоуна [26], а для анализа кислот был разработан следующий метод: реакцию смеси после щелочного нитробензольного окисления экстрагировалась эфиром для удаления избытка нитробензола и продуктов его восстановления, затем подкислялась до pH=2 и снова экстрагировалась эфиром для извлечения ароматических альдегидов и кислот. Эфирный раствор высушивался над безводным сульфатом магния, эфир отгонялся и остаток растворялся в спирте.

Для определения ароматических кислот была применена хроматография на бумаге. В качестве растворителя использовалась смесь петролейный эфир (100–120°) — дибутиловый эфир — уксусная кислота — вода (6 : 1 : 1 : 1). При 2-кратной хроматографии по 18 часов достигается хорошее разделение альдегидов и кислот. Для *n*-оксибензойной кислоты $R_f=0.12$, для ванилиновой кислоты $R_f=0.20$, для *n*-оксибензоальдегида $R_f=0.30$, для ванилина $R_f=0.437$.

Деструкция лигнина и сфагнового мха металлическим натрием. Деструкция осуществлялась в жидком аммиаке по методу Шорыгиной [27]. Выход фенолов, растворимых в эфире, составил для лигнина и мха соответственно 10.6 и 0.95%. Хроматографией на бумаге фенольных продуктов качественно обнаружены дигидроэвгенол, α-гваяцилпропанол и, предположительно, *n*-оксифенилпропан.

Обсуждение результатов

Выделение препарата. В экспериментальной части подробно описаны выделение и очистка лигнина. В общем она несколько отличается от общепринятой методики Бьеркмана [28], однако поведение лигнина сфагнового мха в процессе выделения резко отличается от лигнина хвойной и лиственной древесины. При обычной технике выделения лигнина сфагнового мха устойчив только во влажном состоянии и при высушивании на воздухе быстро темнеет и осмоляется. Причем картина остается неизменной как в случае выделения лигнина с использованием полярных сред (вода, этанол), так и неполярных (этиловый эфир, петролейный эфир). Только проведение всех операций выделения и очистки в атмосфере азота, тщательно очищенного от кислорода, обеспечивало получение препарата, в сухом состоянии не изменяющегося при длительном хранении на воз-

духе. Особенно важно, чтобы присутствие кислорода было исключено на последней стадии фильтрации и сушки лигнина. Даже при тщательной промывке препарата петролевым эфиром с последующей сушкой в вакуум-эксикаторе препарат темнеет и осмоляется.

Существенные различия следует отметить и в выходе препарата. Для хвойных пород виброразмолом можно получить максимально до 9% лигнина, считая на абсолютно сухое сырье [28]. Из сфагнового мха даже при 35 часах размола выход не превышает 0.5%. Это можно объяснить либо низким содержанием лигнина в исходном материале, либо тем, что лигнин сфагнового мха образует жесткую пространственную сетку, наконец, тем, что его молекулы гибки и в процессе виброразмола их деструкция происходит в незначительной степени. Очевидно, все три предположения следует рассматривать в качестве равноправных рабочих гипотез.

Физические свойства препарата. Ультрафиолетовый и инфракрасный абсорбционные спектры препарата убедительно свидетельствуют о его ароматической природе. Действительно, в ультрафиолетовом спектре имеется четкая полоса при 2740 Å; эта фенольная полоса типична для алкилфенолов. Ее гипсохромное смещение на 60 Å

по сравнению с ультрафиолетовым спектром лигнина хвойных пород говорит о том, что основным ароматическим ядром лигнина сфагнового мха является не гваяцильное, а оксифенильное. Этот вывод согласуется с низким содержанием метоксильных групп и данными щелочного нитробензольного окисления. В инфракрасном спектре также имеются сильные полосы, характерные для бензольного ядра — 1610—1515 см⁻¹.

Не анализируя в деталях инфракрасный спектр препарата, следует только отметить, что он содержит все характерные полосы, имеющиеся в спектре лигнина ели [29]. Отсутствуют лишь полосы колебаний метильных групп в метоксиле (в области 2865—2875, 1430 см⁻¹) и α-карбонильных групп (1660 см⁻¹).

Химический состав и строение. В табл. 1 приведены данные элементарного анализа препаратов, высушенных в различных условиях. Результаты анализа препарата, высушенного в вакууме над P₂O₅ при температуре 56°, вызывают сомнения, так как содержание водорода по сравнению с данными Фрейденберга [14] завышено более чем на 1%. Эти данные подвергнуты многократной проверке, однако во всех случаях результат был почти неизменным.

В связи с этим была произведена сушка препарата при 105°. Препарат в процессе сушки потемнел и внешне походил на лигнин Класона. По содержанию углерода он почти не изменился, а содержание водорода снизилось, приблизившись к обычному для лигнина древесины хвойных.

По данным элементарного анализа и содержанию функциональных групп были рассчитаны полуэмпирические формулы фенолпропановой структурной единицы, которые приведены ниже.**

* Содержание азота 0.12%, зола отсутствует.

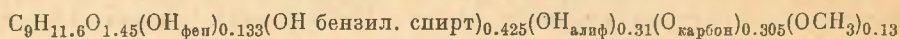
** При расчете полуэмпирической формулы фенолпропановой структурной единицы для фенольных гидроксиллов использованы данные, полученные Δε-методом, так как, по имеющимся в распоряжении авторов данным, метод высокочастотного титрования дает несколько завышенные результаты.

ТАБЛИЦА 1

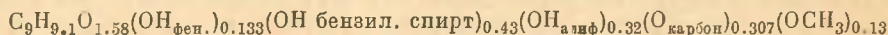
Элементарный состав препаратов лигнина

Содержание * (%)	Высушен в вакууме над P ₂ O ₅ при 56°	Высушен при 105°
Углерода	65.81	65.94
Водорода	7.75	6.32
Кислорода по разности .	26.44	27.74

Полуэмпирическая формула, рассчитанная по данным анализа лигнина, высушенного над P_2O_5 в вакууме при $56^\circ C$:



Полуэмпирическая формула, рассчитанная по данным анализа лигнина, высушенного при 105° :



В табл. 2 дано сравнение функциональных составов фенилпропановой структурной единицы исследуемого препарата и лигнина ели сибирской

ТАБЛИЦА 2

Содержание основных функциональных групп в лигнине в эквивалентах, рассчитанное на структурную единицу C_6-C_3

Наименование функциональных групп	Содержание	
	в лигнине мха, по данным авторов	в лигнине ели, по данным Понурова и Резникова
Метоксильные группы	0.125	0.96
Гидроксильные группы (общее содержание)	1.01	1.19
Фенольные гидроксилы	0.133 (Δε-метод)	0.3 (высоко-частотное титрование)
Бензиловые спиртовые группы, свободные и этерифицированные	0.425	0.41
Карбонильные группы	0.305	0.242

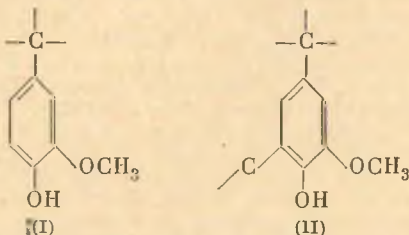
по данным Понурова и Резникова [30]. Как видно из данных табл. 2, функциональный состав препарата, выделенного из сфагнового мха, и лигнина ели сибирской близки по содержанию основных функциональных групп, за исключением метоксильных, содержание которых в исследуемом препарате ниже в 7.5 раза.

Таким образом, и спектральные исследования, и результаты химического анализа говорят в пользу того, что выделенный из сфагнового мха препарат обладает лигниновой природой. Более того, найденный молекулярный вес 25 800 позволяет утверждать, что это истинный высокомолекулярный лигнин, однако лигнин, обладающий строением, существенно отличным от строения лигнина древесных пород. О его строении мы знаем очень мало, однако уже сейчас некоторые суждения могут быть высказаны.

Во-первых, по ультрафиолетовым спектрам, результатам щелочного нитробензольного окисления и содержанию метоксильных групп можно сказать, что основной ароматической структурной единицей является *n*-оксибензильное ядро, гваяциловых ядер содержится только 12—13 на 100 структурных единиц. Более того, можно утверждать, что основная цепь построена из *n*-оксибензильных структур, а гваяциловые ядра находятся в боковой цепи и обладают свободным фенольным гидроксильным. Это видно из данных табл. 2. Действительно, количество гваяциловых ядер в точности соответствует числу свободных фенольных гидроксильных: примерно 12—13 на 100 структурных единиц.

Важную информацию можно получить из анализа $\Delta\epsilon$ -спектров, приведенных на рис. 3. $\Delta\epsilon$ -Кривые лигнина мха идентичны $\Delta\epsilon$ -кривым лигнина ели, имеют два максимума при 3000 и 3500 Å. Первый максимум — это полоса гваяцилового ядра; второй — гваяцилового ядра, сопряженного с карбонилем в α -положении. Полоса *n*-оксибензильной группировки, сопряженной с карбонилем, должна быть смещена в ультрафиолетовую область; она в $\Delta\epsilon$ -спектре отсутствует. Для подтверждения этого положения на рис. 3 пунктиром показана полоса *n*-оксибензилпропано-1, имеющая максимум при 3250 Å. Таким образом, $\Delta\epsilon$ -спектр подтверждает, что свободные фенольные гидроксилы входят в состав только гваяциловых ядер.

Сравнение кривых 1 и 2, снятых соответственно в буферном растворе с pH=12 и в 0.1 н. едком натре, показывает, что в буферном растворе не все фенольные группировки ионизированы. Согласно данным Аулин-Эрдтман [19] и Микава [31], при pH=12 ионизируют только группировки типа (I):



а в 0.1 н. щелочи ионизация протекает полностью, охватывая как группировки (I), так и (II), содержащие в положении 5 связи C—C.

Расчет показывает, что в лигнине сфагнового мха на 100 структурных единиц содержится группировок (I) и (II) соответственно 7 и 6.3.

Наконец, из $\Delta\epsilon$ -спектров можно подсчитать, что α -карбонильных групп, сопряженных с фенольным гидроксидом в лигнине, не более чем 2.4 на 100 структурных единиц, причем, как следует из предыдущего, все они входят в состав гваяцилпропановых структур.

Низкое содержание α -карбонильных групп подтверждается и инфракрасными спектрами, в которых характерная для них полоса при 1660 cm^{-1} отсутствует. В то же время очень интенсивна полоса β -карбонильных групп при 1720 cm^{-1} . Возможно, этим и объясняется низкий выход ванилина и *n*-оксибензальдегида при щелочном нитробензольном окислении лигнина. Так, по данным Вачека и Кратцля [32, 33], выход ванилина из ацетогваякона составил 93%, а из гваяцилацетона — только 10%.

Это предположение может рассматриваться в качестве альтернативы мнению Леопольда [34], согласно которому низкий выход *n*-оксибензальдегида обусловлен высокой конденсированностью *n*-оксибензильных структур.

Обсуждая результаты, мы приняли, как должное, что полимолекула лигнина сфагнового мха построена из единиц C_6 — C_3 . Однако уместно поставить вопрос: вправе ли мы представление о фенолпропановой структурной единице, возникшее из исследований строения лигнина хвойных

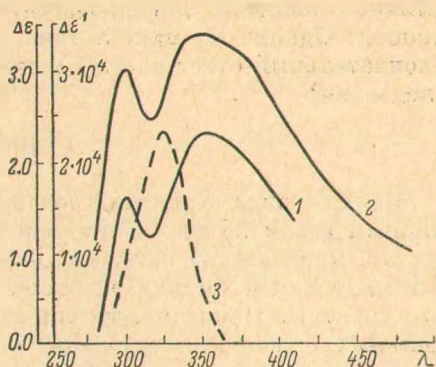


Рис. 3. $\Delta\epsilon$ -Кривые лигнина сфагнового мха.

λ — длина волны (nm).
 $\Delta\epsilon$ -Кривая: 1 — в буферном растворе (pH=12),
 2 — в 0.1 н. NaOH; 3 — $\Delta\epsilon$ -длинноволновая
 полоса $\Delta\epsilon$ -кривой *n*-оксибензилпропано-1
 в 0.1 н. NaOH.

пород, автоматически переносить на лигнин низших растений? По-видимому, на этот вопрос следует ответить утвердительно, так как в продуктах разложения лигнина сфагнового мха металлическим натрием в жидком аммиаке найдены дигидроэвгенол, α -гваяцилпропанол и *n*-оксифенилпропан. Однако их присутствие установлено лишь качественно, поэтому окончательный ответ на этот вопрос могут дать лишь дополнительные исследования.

В ы в о д ы

Из мха вида *Sphagnum medium* выделен препарат лигнина с молекулярным весом 25 800. Установлен его элементарный и функциональный состав, произведена окислительная деструкция и разложение металлическим натрием в жидком аммиаке. Сняты ультрафиолетовый и инфракрасные спектры. Показано, что лигнин сфагнового мха построен из *n*-оксифенильных и гваяцилсодержащих структурных звеньев, причем свободные фенольные группы и α -карбонильные группы входят только в состав последних.

Авторы приносят благодарность Н. Н. Шорыгиной за предоставление возможности выполнить часть исследований в руководимой ею лаборатории и А. Ф. Семечкиной за оказание помощи в проведении экспериментов.

Л И Т Е Р А Т У Р А

- [1] Г. Л. Стадников. Происхождение углей и нефти. Изд. АН СССР, М.—Л. (1937).— [2] К. К. Лебедев, О. И. Черняева, М. А. Ракитина, З. Н. Железнякова, Сб. тр. ЦНИЛХИ, 16, 259 (1965).— [3] И. М. Курбатов, Торфяное дело, 2, 70 (1929).— [4] Ф. Ф. Дербенцов, Изв. АН БССР, 4, 153 (1951).— [5] B. Lindberg, O. Theander, Acta. Chem. Scand., 6, 478 (1952).— [6] V. C. Farmer, Research Suppl., 8, 477 (1953).— [7] F. Сзарек. Biochemie d. Pflanzen. 71—11 (1921).— [8] С. М. Манская, ДАН СССР, 54, 7 (1946).— [9] С. М. Манская, Т. В. Дроздова, ДАН СССР, 102, 4 (1955).— [10] С. М. Манская, Тр. биогеохим. лабор., 10, 98 (1954).— [11] Е. В. Кондратьев, ЖПХ, XXII, 7, 753 (1949).— [12] Е. В. Кондратьев, ЖПХ, XXII, 8, 882 (1949).— [13] K. Kratzl, J. Eibl, Mitt. öster. Ges., Holzforschung, 3, 4, 77 (1951).— [14] K. Freudenberg, J. M. Harkin, Holzforschung, 18, 6, 166 (1964).— [15] И. С. Гильман, З. А. Роговин, Высокомол. соед., 1, 4, 619 (1959).— [16] F. Viebok, A. Schwarbach, Ber., 63, 2818 (1930); Z. Anal. Ch., 91, 360 (1933).— [17] L. Filipovik, Z. Stefanak, Croatika Chem. Acta, 30, 149 (1958).— [18] A. Verley, F. Bolsing, Ber., 34, 3354 (1901).— [19] J. Aulin-Erdtman, Svensk Papperstidn., 55, 745 (1952); 56, 91 (1953).— [20] В. М. Резников, О. Н. Чудновская, ЖАХ, 10 (1966).— [21] E. Adler, J. Gierger, Acta Chem. Scand., 9, 84 (1955).— [22] K. Ekman, Soc. Sci. iarum Fennica. Commentationes phisico-mathemat., 23, 1 (1958).— [23] J. Gierer, S. Soderberg, Acta Chem. Scand., 13, 127 (1959).— [24] J. Gierer, Acta Chem. Scand., 8, 1319 (1954); Ber., 89, 257 (1956).— [25] K. Freudenberg, W. Lautsch, K. Engler, Ber., 73, 3, 167 (1940).— [26] J. E. Stone, M. Blundell, J. Anal. Ch., 23, 5, 771 (1951).— [27] А. Ф. Семечкина, Н. Н. Шорыгина, ЖОХ, 28, 3265 (1958).— [28] A. Bjorkman, Svensk Papperstidn., 59, 477 (1956); 60, 158, 243, 285, 329 (1957); Ind. Eng. Ch., 49, 1395 (1957).— [29] В. М. Резников, Г. Д. Понуров, и Л. С. Соловьев, ЖПХ, XXXVI, 1557 (1963).— [30] В. М. Резников и Г. Д. Понуров, ЖПХ, XXXVI, 1068 (1963).— [31] H. Mikawa, K. Sato, Ch. Takasaki a. K. Ebisawa, Bl. Chem. Soc., Japan, 29, 2, 245 (1956).— [32] A. Wasek, K. Kratzl, Ber., 77, 516 (1944).— [33] A. Wasek, K. Kratzl, Ber., 76, 891 (1943).— [34] B. Leopold, Acta Chem. Scand., 6, 1, 38 (1952).

Поступило в Редакцию
21 сентября 1966 г.