

В. М. РЕЗНИКОВ, А. Д. АЛЕКСЕЕВ, И. В. СЕНЬКО, Т. В. СУХАЯ
Белорусский технологический институт им. С. М. Кирова

ЕЩЕ РАЗ К ВОПРОСУ О КИСЛОТНОЙ ИНАКТИВАЦИИ ЛИГНИНА

(ответ М. И. Чудакову)

В 1957 г. Д. В. Тищенко исходя из предположения о сходстве конденсационных превращений лигнина со схемой образования фенол-альдегидных смол впервые обосновал химическую гипотезу кислотной инактивации [1].

Гипотеза Д. В. Тищенко вызвала решительные возражения М. И. Чудакова, который, указывая на ее ограниченность, писал, что «...ключ к решению этой проблемы лежит в исследовании всего многообразия свойств лигнинового комплекса как сложного коллоида, химически связанного с углеводами...» [2].

Этот тезис перекликается с последним письмом М. И. Чудакова, опубликованным в сборнике «Химия древесины, 5», и, хотя он в общем справедлив, сегодня такой подход практически не может быть реализован. М. И. Чудаков стремится охватить проблему сразу во всей ее полноте и сложности, не считаясь с тем, что имеющиеся в нашем распоряжении сведения как о строении лигнина, так и о его упаковке и связях с компонентами растительной ткани еще совершенно недостаточны для подобного подхода.

По нашему же мнению, при современном состоянии химии лигнина мы поставлены перед необходимостью рассматривать процесс инактивации **изолированной модели лигнина**, не учитывая всей сложности его взаимосвязей в растительной ткани.

Более того, обсуждая превращения полимолекулы, опять же в силу ограниченности сведений о ее строении приходится создавать модельные схемы процесса, рассматривая в них только наиболее представительные структурные фрагменты лигнина, химическое поведение которых достаточно полно изучено. Поэтому, например, мы не находим возможным обсуждать при рассмотрении процесса инактивации поведение хинон-метидных и хинонных структур, место которых в превращениях лигнина, на наш взгляд, еще далеко не ясно.

По мере накопления фактического материала наши модельные представления будут непрерывно усложняться, все более приближаясь к действительному течению процесса.

Несмотря на определенную ограниченность модельных схем, при исследовании поведения в растительной ткани такой сложной системы, как лигнит, метод моделирования наиболее эффективен. Им широко пользуется химия лигнина, и нет никаких оснований от него отказываться при изучении процесса инактивации.

Вот почему, признавая исходную посылку М. И. Чудакова бесспорно правильной, его попытки уже сегодня рассмотреть проблему инактивации во всей полноте мы считаем преждевременными.

Простейшей моделью процесса кислотной инактивации следует считать схему Д. В. Тищенко. Она сыграла важную роль в химии лигнина, так как в своей основе, вероятно, верна и способствовала постановке разносторонних исследований в этой области. Наши работы первоначально также имели целью экспериментальную проверку фенол-альдегидной схемы кислотной конденсации [3] и, как мы считали, в основном ее подтверждают.

Дальнейшие исследования в низкотемпературной области позволили эту схему усложнить и создать более совершенную модель процесса [4—8]. В этой модели важнейшим элементом является представление о конкуренции реакций конденсации (ее можно рассматривать как нуклеофильное замещение у α -углеродного атома) и элиминирования, причем элиминированию в изученных условиях отдается предпочтение.

М. И. Чудаков считает, что течение реакции элиминирования нами экспериментально не доказано.

Проанализируем имеющийся в нашем распоряжении фактический материал и возражения автора письма.

Прямым доказательством реакции элиминирования было бы непосредственное определение в препаратах лигнина кратных связей, однако, к сожалению, химия лигнина не располагает надежными методами их анализа.

Нами для этой цели были использованы три спектральных метода: УФ-, ИК- и ЯМР-спектроскопия.

При УФ-спектроскопии найдено, что в спектре препарата, обработанного при 80° кислотным буфером, резко возрастает интенсивность полосы в области $320\text{--}350$ мкм (см. [8], рис. 1, кривая 4). Эта полоса обусловлена поглощением хромофорной системы типа кониферилового альдегида. Еще Аулин-Эрдтман [9] указывала, что рост ее интенсивности связан с накоплением в лигнине α -, β -двойных связей.

В ИК-спектрах препаратов, полученных при $80\text{--}100^\circ$, появляется полоса в области $920\text{--}960$ см⁻¹, характерная для деформационных колебаний атомов водорода при двойной связи. Это отнесение подтверждается данными, приведенными в монографиях Беллами (см. [10], стр. 53), Кросса (см. [11], табл. 9) и Наканиси (см. [12], табл. 2).

В ЯМР-спектре ДЛА — 80° также обнаруживается увеличение содержания водородов при кратной связи [47]. Однако их сигнал накладывается на сигнал протонов ароматического кольца.

Таким образом, спектральные методы указывают на вероятность образования кратной связи, но эти свидетельства не бесспорны, так как экспериментально природа соответствующих спектральных полос нами не устанавливалась. Поэтому все же наиболее надежные сведения были получены методами классической органической химии, такими, как исследование изменений функционального состава и окислительная деструкция.

Эти исследования вызывают возражения М. И. Чудакова. По его мнению, нитробензольное окисление не может служить критерием для оценки структурных изменений лигнина, так как не установлена причинная связь между выходом ванилина и ванилиновой кислоты (В+ВК), с одной стороны, и характером окисляющихся структурных фрагментов — с другой. В подтверждение этого он указывает на аномальный выход ванилина при окислении феруловой кислоты и эвгенола.

Кроме того, в письме приводится расчет, долженствующий показать, что получающийся выход В+ВК выше того, который можно ожидать, если для расчета использовать данные о содержании в лигнине бензи-

ловых спиртовых и эфирных групп (содержание их принято 25 на 100 ф. п. с. е.).

Посмотрим, насколько вески аргументы автора письма.

В табл. 1 приведены данные, взятые в основном из работ Леопольда [14, 15], Кратцля [16] и Пью [17], характеризующие поведение при нитробензольном окислении шести классов соединений.

Таблица 1

Результаты щелочного нитробензольного окисления модельных соединений

Модельные соединения	Ванилин, %	Ванилинсвая кислота, %
<i>Содержат бензиловый гидроксил</i>		
Ванилиновый спирт*	82	3,0
Этилгваяцилкарбинол**	83,6	7,6
<i>Олигомерные модели типа</i>		
$\text{CH}_3[-\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}-\text{CH}_2-]_n\text{H}$	72,0—87,0	0,0—4,0
<i>Димеры, содержащие бензиловую эфирную связь</i>		
Пинорезинол*	31,0	9,0
Ларисирезинол*	63,0	5,0
Оливил*	83,0	3,0
<i>Содержат карбонильную группу в α-положении</i>		
Пропиованилон*	30,0	—
α-Оксипропиованилон*	33,0	20,0
<i>Содержат двойную связь в α, β-положении</i>		
Изоэвгенол*, **	90,0	Следы
Кониферилловый альдегид*	86,0	4,0
Феруловая кислота***	60,0	10,0
<i>Не содержат в α-положении кислородную функцию или двойную связь</i>		
Гваяцилпропан*	17,0	—
Гваяцилацетон***	7,4	11,0
Эвгенол*	88,0	—
5-аллил-2-окси-3-метокси-α-метилбензиловый спирт****	3,3	—
	2,2*	—
5-аллил-2-окси-3-метоксибензиловый спирт	5,6****	—
Дегидродивэвгенол****	0,0	0,0
Динизоэвгенол**	9,1	3

* По Леопольду [14, 15].

** Наши исследования.

*** По Кратцлю [16].

**** По Пью [17].

Из табл. 1 хорошо видно, что наибольший, почти количественный выход В+ВК получается из соединений, содержащих α,β-двойную связь или бензиловую спиртовую группу. Несколько снижается выход при окислении бензиловых эфиров. Еще меньше образуется В+ВК при окислении α-кетонров, и, наконец, наиболее резкое уменьшение выхода В+ВК наблюдается у соединений, не содержащих кратную связь или кислородную функцию в бензиловом положении, а также имеющих дополнительную боковую связь в том или ином положении гваяцилового ядра.

Всего было окислено более 60 соединений, и, таким образом, общая тенденция подтверждена на обширном экспериментальном материале.

Исключением являются только два результата: феруловая кислота, по данным Пью, и эвгенол. Однако Кратцль сообщает [16], что при окислении феруловой кислоты выход В+ВК равен 70%. Данные Пью вызывают сомнение, так как в его работе указывается, что наряду с ванилином образуется 5-карбоксиванилин с выходом 65%. Откуда же ему взяться, если феруловая кислота содержит в гваяциловом ядре только одну боковую цепь. При окислении феруловой кислоты нами получен выход В+ВК 53%, что подтверждает большую достоверность данных Кратцля.

Эвгенол содержит кратную связь не в α,β -, а в β,γ -положении, но в органической химии хорошо известно, что при нагревании такого рода соединений кратная связь перемещается ближе к ароматическому ядру. Изомеризация эвгенола в изоэвгенол — это общепринятый способ получения последнего [18], и Пирл [19], например, с выходом 83% осуществил изомеризацию 4-окси-3,5-диметоксиаллилбензола в 4-окси-3,5-диметокси-пропенилбензол. Так что, если не подходить предвзято, вряд ли можно сомневаться в том, что в условиях щелочного нитробензольного окисления эвгенол изомеризуется в изоэвгенол.

Рассмотрим вторую посылку М. И. Чудакова.

В 1966 г. Адлером с сотрудниками [20] опубликованы результаты подробного исследования состава бензиловых спиртовых и эфирных групп лигнина Бьёркмана из ели в расчете на OCH_3 :

<i>n</i> -Оксибензиловые спиртовые	0,06
<i>n</i> -Алкоксибензиловые спиртовые	0,10
<i>n</i> -Оксибензиловые эфирные (не циклические)	0,02
<i>n</i> -Алкоксибензиловые эфирные (не циклические)	0,06
Циклические бензиловые эфирные (в фенилкумарановых структурах)	0,09
Циклические бензиловые эфирные (в пинорезиноле)	0,11
Всего	0,44

К этому следует добавить 0,04/ OCH_3 кониферильных альдегидных [21] и 0,02/ OCH_3 кониферильных спиртовых групп [22]. Тогда количество группировок, способных образовывать при окислении В+ВК, по сравнению с величиной, использованной в расчете М. И. Чудакова, удвоится и станет очевидной ошибочность его выводов.

Итак, подводя итог рассмотрению вопроса о правомерности использования нами метода нитробензольного окисления, как мы полагаем, можно с уверенностью утверждать, что нитробензольное окисление остается наиболее доступным и очень ценным методом исследования структурных изменений лигнина. Причем высокий выход В+ВК говорит о неизменности содержания в препарате бензиловых спиртовых и эфирных групп или образовании α,β -двойной связи.

В то же время современная техника хроматографического анализа позволяет его усовершенствовать и более четко определить границы применимости метода. С этой целью нами был разработан более совершенный метод определения ванилиновой кислоты [23] и показано, что определение суммарного выхода В+ВК позволяет существенно улучшить

воспроизводимость результатов и снизить относительную ошибку эксперимента до $\pm 3-4\%$ [23].

В связи с тем что результаты нитробензольного окисления зависят от многих факторов, а анализ продуктов окисления сложен и может служить источником ошибок, была проведена предварительная работа по окислению модельных соединений, изолированных лигнинов и древесины. Эта работа позволила стандартизовать условия окисления и анализа и добиться сопоставимых и достаточно хорошо воспроизводимых результатов [13].

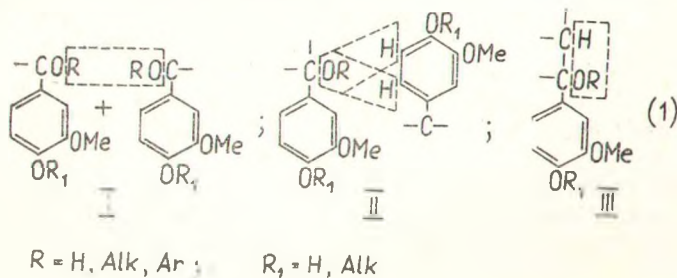
Изменение в инаktivированных препаратах содержания бензиловых спиртовых и эфирных групп автор письма также берет под сомнение, обсуждая при этом наши данные о содержании только *n*-оксибензиловых спиртовых групп (см. [6], табл. 1, графа 3). Цитируя нашу работу [6]: «...При стоградусной кислотной обработке лигнина практически не содержится *n*-оксибензиловых спиртовых и этерифицированных спиртовых групп...» — он пишет: «Такой вывод авторов вызывает недоумение».

Действительно, вызывает недоумение, почему М. И. Чудаков рассматривает изменение содержания лигнина только *n*-оксибензиловых спиртовых групп и не замечает, что в нашей работе речь идет и об этерифицированных спиртовых группах.

Нами в самом деле допущена неточность в наименовании рассматриваемых группировок. Префикс «*n*-окси» не нужен. Их следовало называть «бензиловые спиртовые и эфирные». Однако при внимательном анализе наших данных эту неточность нетрудно заметить, и тогда станет ясно, что в работе [6] идет речь о группировках, определяемых по Адлеру и Гиреру [24] с $\text{CH}_3\text{OH} + \text{HCl}$, изменение содержания которых показано в той же работе [6] (табл. 1, графа 4). Чудаков же рассматривает данные графы 3, где показаны только *n*-оксибензиловые группы, определяемые с хинонмонохлоримидом. В работе [4] нами было установлено, что в лигнине имеется два вида групп, реагирующих с хинонмонохлоримидом: первые (по-видимому, *n*-оксибензиловые спиртовые группы) вступают в реакцию уже при температуре 70° , вторые весьма устойчивы и удаляются при температурах выше 100° . Природа групп второго рода пока неясна. Поэтому в дальнейшем [6, 8] мы рассматриваем только изменение содержания бензиловых спиртовых и эфирных групп, определяемых реакцией с $\text{CH}_3\text{OH} + \text{HCl}$.

Этих групп в лигнине Бьёркмана нами найдено 0,48 на 1 ф.п.с.е., а в препарате ДЛА, подвергавшемся обработке кислотным буфером (рН 1,3) при 100° в течение 8 ч, — только 0,065 на 1 ф.п.с.е. [6]. В аналогичных опытах [3] при обработке лигнина Бьёркмана 0,5%-ной H_2SO_4 в течение 2 ч было найдено бензиловых спиртовых и эфирных групп, считая на лигнине Бьёркмана, при 100° — 62,7%, при 150° — 43,0% и при 200° — 4,8%.

Исходя из общих представлений органической химии можно представить три гипотетические схемы элиминирования бензиловых группировок:



Если справедлива схема II, то неизбежно должен уменьшаться выход ванилина и ванилиновой кислоты, так как при нитробензольном окислении всех моделей, содержащих С—С-связи в кольце, выход ванилина очень низок и не превышает 1—2% (см. табл. 1).

Если справедливы схемы I и III, то при нитробензольном окислении выход ванилина и ванилиновой кислоты должен оставаться неизменным либо уменьшаться незначительно. Это хорошо видно из табл. 1.

Против схемы I говорит, во-первых, то, что в препаратах ДЛА—90° и ДЛА—100° удалено 80—90% бензиловых спиртовых и эфирных групп. Это невозможно, если справедлива схема I, так как в результате подобного типа превращений должны вновь образовываться бензиловые эфирные группировки (это реакция переэтерификации).

Во-вторых, В. В. Елкин и Н. Н. Шорыгина [25, 42], изучая сульфитную варку модельных соединений, показали, что образование дибензильного эфира происходит в очень небольшом количестве и только из *n*-оксибензиловых спиртов, не содержащих в 3-м положении ароматического ядра метоксильную группу.

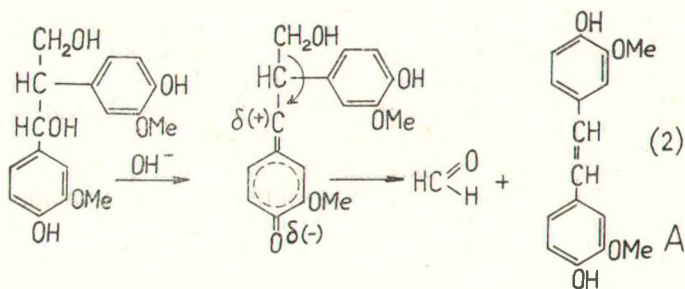
Хотя мы не исключаем возможность образования трехмерной сетки за счет возникновения новых простых эфирных связей (см. схему 2 б [8]), но отдаем предпочтение схеме III, в пользу которой говорят спектральные данные и неизменность выхода В+ВК при нитробензольном окислении препаратов, потерявших большую часть бензиловых спиртовых и эфирных группировок.

О преимущественном течении реакции элиминирования по схеме III свидетельствует и известная в органической химии легкость реакции элиминирования у бензильного углеродного атома, и другие многочисленные факты, хорошо известные в химии лигнина.

Реакция элиминирования в химии лигнина обнаруживалась давно и многократно. Однако ее место в превращениях лигнина стало очевидно только в последние годы.

Еще в 1939 г. Рихтценхайн и Гофе [26] обнаружили, что из сульфитного щелока можно выделить 3,3-диметокси-4,4-диоксистильбен.

После открытия в лигнине структуры дигваяцилпропанового типа [27] и опытов по сульфатной варке олигомерных моделей может быть предложен весьма обоснованный механизм образования стильбена А, вытекающий из схемы аналогичного процесса, рассмотренного Адлером [28]:



Аналог стильбена А был получен Адлером с сотрудниками [29] при щелочной деструкции дигидродегидрокониферилового спирта. При ацидолизе водным диоксаном хвойной древесины и лигнина Бьёркмана также получен стильбен А [30, 31], откуда очевидно, что эта реакция успешно протекает также и в кислой среде.

В 1941 г. Лаутч [32], говоря о механизме нитробензольного окисления,

вероятно, впервые высказал мысль об элиминировании лигнином элементов воды. Адлер с сотрудниками [28, 33—35] при изучении превращений различных моделей лигнина в условиях ацидолиза в качестве **первой** ступени реакции также рассматривают реакцию элиминирования.

Гирер [36] и Адлер [37] при щелочной варке β -гваяцилового эфира гваяцилглицерина выделили из продуктов реакции непредельный эфир, который образовался в результате реакции дегидратации и последующего отщепления γ -углеродного атома боковой цепи.

Микава с сотрудниками [38] пришли к заключению, что в процессе сульфатной варки параллельно реакции сульфидирования под действием щелочи происходит образование двойных связей, конъюгированных с ароматическим кольцом. Помимо этого, реакция элиминирования наблюдалась Гирером и Альфредсоном [39], М. Я. Зарубиным [40], Центнером [41] и другими исследователями.

Наконец, сам М. И. Чудаков, обсуждая в работе с Раскиным возможную схему превращения β -гваяцилового эфира гваяцилглицерина в полициклическую структуру при нагревании его до 180° в кислой среде, в качестве первой ступени реакции рассматривает реакцию элиминирования [44].

Мы полагаем, что исключительно важная роль в превращениях лигнина реакции элиминирования сегодня совершенно очевидна. Нельзя ее игнорировать и при рассмотрении его инактивации.

А если это так, то необходимо представить, каким образом вторичные структурные фрагменты кониферилового типа могут реагировать в дальнейшем.

Нами предложен ряд схем [6—8], которые, конечно же, носят гипотетический характер, так как прямые свидетельства образования подобных структур отсутствуют. Однако эти схемы базируются на ряде косвенных доказательств.

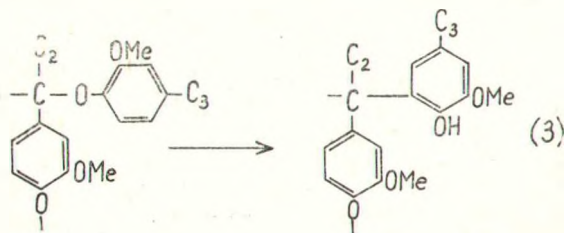
Во-первых, в их пользу говорит факт обнаружения в продуктах окисления конденсированных лигнинов повышенного содержания изогемипиновой кислоты и обнаружение метагемипиновой кислоты.

Во-вторых, нами учитывалась способность к перегруппировке аллильной группы в структурных фрагментах кониферилового типа.

В-третьих, учитывались превращения модельных соединений при действии на них кислотами (Фрейденберг [45], Шорыгина [42, 43], Зарубин [40]).

Какую же альтернативу нашей гипотезе предлагает автор письма?

В качестве такой схемы он рекомендует рассматривать изомеризацию бензилариловых эфиров в продукт конденсации с образованием С—С-связи в 5-м положении ароматического ядра.



По поводу этой схемы М. И. Чудаков пишет: «Образование такого рода связей идет без всякого элиминирования и может быть привлечено для объяснения процесса инактивации лигнина при мягком температурном воздействии».

Схема (3), по существу, — это схема Д. В. Тищенко, а против нее М. И. Чудаков решительно возражал. Теперь автор письма принимает ее без всякого анализа.

Между тем Фрейденберг пишет следующее: «...показано, что γ -арилловый эфир¹ под влиянием клеточного сока при достаточной продолжительности претерпевает перегруппировку, в результате которой после метилирования диазометаном и окисления образуется изогемипиновая кислота и в небольших количествах метегемипиновая кислота» [46].

Следовательно, эксперимент говорит только о том, что в результате конденсации образовалась С—С-связь в 5-м и 6-м положениях ароматического ядра. **О том, как образовалась эта связь**, Фрейденберг ничего не пишет и каких-либо более веских доказательств схемы (3) не приводит.

Таким образом, не исключено, что структура продукта конденсации отлична от приведенной Фрейденбергом. Например, фрагменты конденсированной структуры, представленные в наших схемах (см. [8], 2а и 2б), при окислении приведут к той же изогемипиновой кислоте.

Мы не ставим под сомнение схему (3), поскольку она описывает превращения в очень мягких условиях, но, если принять ее для условий рассматриваемого нами процесса, то тот же самый продукт, из которого при перманганатном окислении образуется изогемипиновая кислота, при окислении щелочным нитробензолом даст 5-карбоксиванилин и, следовательно, выход ванилина должен резко снижаться (см. табл. 1).

На самом деле этого нет. При кислотной обработке лигнина вплоть до 100° выход ванилина и ванилиновой кислоты остается постоянным, а значит, С—С-связь в 5-м и 6-м положениях не образуется.

С другой стороны, давайте посмотрим, можно ли в принципе схему (3), течение которой реализуется в природных условиях, механически использовать при рассмотрении превращений лигнина, происходящих в условиях технологического процесса.

Мы уже отмечали, что скорость реакции элиминирования сильно зависит от рН и температуры. В интервале температур 60—80° нами была изучена зависимость константы скорости элиминирования бензильной спиртовой группы этилгваяцилкарбинола от рН и найден при всех изученных значениях рН температурный коэффициент реакции. Эти данные позволяют в какой-то мере ответить на поставленный вопрос.

При рН 6,8 (клеточный сок) и температуре 70° константа скорости этой реакции $K_1 = 1,5 \cdot 10^{-4} \text{ мин}^{-1}$. Температурный коэффициент реакции $\gamma = 1,4$. При рН 1,0 (сульфитная варка) и температуре 70° константа скорости $K_2 = 158 \cdot 10^{-4} \text{ мин}^{-1}$. Температурный коэффициент реакции $\gamma = 4,1$.

Таким образом, при одной и той же температуре K_2 будет в 90 раз выше, чем K_1 .

Если рассмотреть скорости процесса при 20°, рН 6,2 (клеточный сок) и 100°, рН 1,3 (стоялка при сульфитной варке), то нетрудно подсчитать, что скорость последнего процесса будет в 8500 раз больше.

Естественно, что при таком различии в скоростях процесса реакция, неощутимая в одних условиях, может быть доминирующей в других.

Этот пример убедительно показывает, что данные, полученные в определенных реакционных условиях, мы имеем право экстраполировать, только если известна корреляционная зависимость процесса от соответствующего параметра.

Наши кинетические исследования превращений лигнина у α -углеродного атома как раз и имеют целью найти коррелятивный закон, кото-

¹ По принятой у нас номенклатуре — α -арилловый эфир.

рый позволит данные о конкуренции реакций нуклеофильного замещения и элиминирования, полученные в одних реакционных условиях, переносить на другие. Метод корреляции требует начинать исследование с простейших моделей, последовательно усложняя их. Поэтому сегодня мы работаем с мономерными моделями, на очереди работа с димерами.

Поскольку мы ограничены дозволенным объемом статьи, по вопросам, связанным с кинетическими исследованиями и методологией моделирования в химии лигнина, нами будет дан ответ в последующих публикациях.

ЛИТЕРАТУРА

1. Тищенко Д. В. — Бум. пром-сть, 1957, 12, 5.
2. Чудаков М. И. — Бум. пром-сть, 1958, 7, 9.
3. Резников В. М., Понуров Г. Д. — ЖПХ, 39, 1966, 381.
4. Резников В. М., Сухая Т. В. — В кн.: Химия древесины, 1. Рига, 1968, стр. 223.
5. Резников В. М., Сухая Т. В. — В кн.: Химия древесины, 3. Рига, 1969, стр. 81.
6. Резников В. М., Сенько И. В., Сухая Т. В. — В кн.: Химия древесины, 2. Рига, 1968, стр. 67.
7. Алексеев А. Д., Резников В. М., Сенько И. В. — В кн.: Химия древесины, 3. 1969, стр. 91.
8. Резников В. М. — В кн.: Химия древесины, 4. Рига, 1969, стр. 5.
9. Aulin-Erdtman G. — Tappi, 32, 1949, 160.
10. Беллами Л. Инфракрасные спектры молекул. М., 1957, стр. 53.
11. Кросс А. Введение в практическую инфракрасную спектроскопию. М., 1961, стр. 87.
12. Наканиси К. Инфракрасные спектры и строение органических соединений. М., 1965, стр. 28, 29.
13. Резников В. М., Сенько И. В. — В кн.: Химия древесины, 1. Рига, 1968, стр. 51.
14. Leopold B. — Acta chem. Scand., 4, 1950, 1523.
15. Leopold B., Malmström I. — Acta chem. Scand., 5, 1951, 936.
16. Wasek A., Kratzl K. — Chem. Ber., 77, 1944, 516.
17. Pesh S. — J. Am. Chem. Soc., 77, 1955, 2831.
18. Вейганд-Хильгетаг. Методы эксперимента в органической химии. М., 1948, 848.
19. Pearl J. A. — J. Am. Chem. Soc., 70, 1948, 1746.
20. Adler E., Becker H. D., Ishihara T., Stamvik A. — Holzforschung, 20, 1966, 3.
21. Adler E., Marton J. — Acta chem. Scand., 13, 1959, 75.
22. Lindgren B., Mikawa H. — Acta chem. Scand., 11, 1957, 286.
23. Сенько И. В., Резников В. М. — ЖПХ, 40, 1967, 1879.
24. Adler E., Gierer J. — Acta chem. Scand., 9, 1955, 84.
25. Елкин В. В. Канд. дисс. М., 1969.
26. Richtzenhain H., Hofe C. — Chem. Ber., 72, 1930, 1890.
27. Nimz H. — Chem. Ber., 99, 1966, 2638.
28. Adler E., Lundquist K., Miksche G. E. — Advans chem., 59, 1966, 22.
29. Adler E., Marton J., Falkegag J. — Acta chem. Scand., 18, 1964, 1311.
30. Lundquist K. — Acta chem. Scand., 18, 1964, 1316.
31. Lundquist K., Miksche G. E. — Tetrahedron Letters, 25, 1965, 2131.
32. Lautsch W. — Cellulosechemie, 19, 1941, 69.
33. Adler E., Yllner S. — Svensk papperstidn., 57, 1954, 78.
34. Adler E., Pepper J., Eriksoo E. — Ind. Engng Chem., 49, 1957, 1396.
35. Адлер Э. Химия и биохимия лигнина, целлюлозы и гемицеллюлозы. М., 1969, 36.
36. Gierer J., Noren J. — Acta chem. Scand., 16, 1962, 1713.
37. Adler E., Falkegag J., Marton J., Halvarsson H. — Acta chem. Scand., 18, 1964, 1313.
38. Mikawa H., Sato K., Takasaki Ch., Ebisawa R. — Bull. chem. Soc. Japan, 29, 1956, 259, 265.
39. Gierer J., Alfredsson B. — Acta chem. Scand., 11, 1957, 1516.
40. Зарубин М. Я. — Изв. высш. учебн. заведений. Лесной журн., 1966, 6, 130.
41. Zentner T. — Tappi, 36, 1953, 517.
42. Елкин В. В., Шорыгина Н. Н. — Изв. АН СССР, сер. хим., 1966, 10, 1788.
43. Сергеева Л. Л., Шорыгина Н. Н., Лопатин Б. В. — Изв. АН СССР, сер. хим., 1962, 10, 1295.

44. Раскин М. И. Автореф. канд. дисс. Рига, 1969.
45. Freudenberg K., Macreker H., Nimz H. — Chem. Ber., **97**, 1964, 903.
46. Freudenberg K. — Brennstoff-Chemie, **44**, 1963, 328.
47. Сенько И. В. Канд. дисс. Рига, 1970.