

	Литературные данные	Данные, полученные авторами статьи
Уд. вес при 20°	0.976	0.969
Температура кипения (°C)	139.0 (746)	134.0 (745.5)
Коэффициент рефракции при 18°	1.4518	1.4520
Чистота ацетилацетона по хроматографу	—	99.98

укрепленную в крышке мешалки, помещали 150 г очищенного ацетилацетона, затем подогрели водяную баню мешалки до 45—50°, после чего включали перемешивание и из капельницы по каплям подавали ацетилацетон в течение 3 часов.

После прекращения подачи ацетилацетона еще перемешивали в течение 1 часа. Затем катализатор выгружали, помещали в вакуумную колбу и сушили при 110° под вакуумом при остаточном давлении 15—18° мм рт. ст. В результате получали катализатор светло-зеленого цвета, хорошо растворяющийся в растворителях, имеющий температуру плавления 217—218°, выход составлял 90%. Готовый катализатор хранили в герметичном сосуде. С приготовленным таким образом катализатором проводили синтез циклооктатетраена, выход которого при этом получали около 80%.

Л и т е р а т у р а

[1] W. Reppe, O. Schlichting, K. Klager und T. Tolpel, Lieb. Ann. Ch., 560, 1 (1948). — [2] L. Sassani, P. Paoletti u. R. Cimi, J. Am. Chem. Soc., 80, 3583 (1958). — [3] I. P. Tackler, u. F. A. Cotton, J. Am. Chem. Soc., 82, 5005 (1960). — [4] С. Ушаков, О. Ф. Соломон, Изд. АН СССР, ОХН, 694 (1954); Ch. A., 49, 10808 (1955). — [5] H. C. Lougust, Higgins u. Lt. Orgee, J. Chem. Soc. London, 1969 (1886). — [6] Patentschrift 1044801 от 14 V 1959.

Поступило в Редакцию
22 декабря 1966 г.

№ 6, 1967 г.

УДК 547.841 : 668.474

О ДИОКСАНЛИГНИНЕ, ВЫДЕЛЕННОМ В АТМОСФЕРЕ АЗОТА

В. М. Резников, Л. Г. Матусевич, И. В. Сенько и Т. В. Сухая

Лигнин Бьеркмана, по мнению многих исследователей, является препаратом, наиболее близким к природному и поэтому самым подходящим материалом для исследовательских целей. Однако его применение ограничено из-за трудоемкости и большой продолжительности процесса выделения, а также необходимости специального оборудования и низкого выхода.

Методы выделения лигнина ацидолизом просты, однако вызывают изменения в его строении. Пешпером и Адлером [1] был предложен метод выделения диоксанлигнина в атмосфере азота. Препарат, выделенный экстракцией в течение 1 часа — порошок светло-кремового цвета. Он гигроскопичен, в сухом состоянии чувствителен к статическому электричеству, растворим в диоксане, водном диоксане, ледяной уксусной кислоте и едких щелочах. По мнению авторов, препарат относительно мало изменен по сравнению с протолигнином и может быть рекомендован для исследований химических превращений лигнина. Однако это утверждение не подкреплено достаточно глубокими исследованиями химических и физических свойств препарата. В работе приведен только элементарный состав: С — 64.6%, Н — 5.55% — и содержание ОСН₃-групп — 16.1%.

Физические свойства различных фракций диоксанлигнина, выделенных в атмосфере азота, были изучены Резоновичем, Яном и Горингом [2]. Они показали, что различия в физических свойствах отдельных фракций в общем несущественны, причем первые две фракции (время нагрева 1.0 и 1.5 часа) по молекулярному весу, молекулярной экстинкции при λ_{280} , коэффициенту преломления весьма близки к лигнину Бьеркмана.

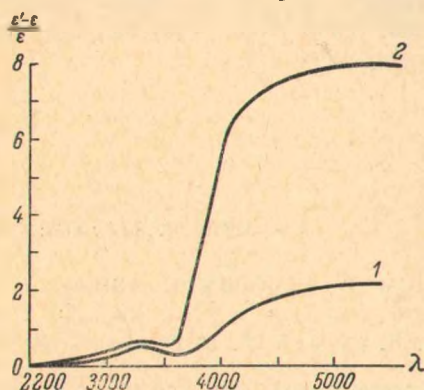
Для того чтобы судить о достоинствах препарата в качестве модели протолигнина, необходимо знать более полно его химическую характеристику.

Химическая характеристика препаратов лигнина

Функциональные группы	Лигнин Бьеркмана	ДЛА	ДЛВ	Метод определения
Метоксильные (%)	14.60	14.30	15.50	Цейзеля в модификации Филипповика и Стефанека [5]
Общие гидроксильные † (%)	11.30	11.50	—	Верлея и Белзинга [6]
Фенольные гидроксильные (г-экв.) *	0.35	0.37	—	Высокочастотного титрования
<i>n</i> -Оксибензиловые спиртовые (г-экв.) *	0.07	0.06	0.04	Гирера [7]
Бензиловые спиртовые и эфирные (г-экв. на 1 группу ОСН ₃)	0.30	0.21	0.16	Адлера и Гирера [8]
Карбонильные (г-экв.) *	0.23	0.17	0.19	Гирера и Седерберга, усовершенствованный Понуровым [9]
Ванилин (%) **	24.4	19.50	6.40	—
Ванилиновая кислота (%) **	9.0	9.4	8.8	—

Настоящая работа имела целью, используя методику Пеппера [1], выделить и сравнить химический состав полученного препарата лигнина (ДЛА) с лигнином Бьеркмана и диоксанлигнином, выделенным на воздухе (ДЛВ).

Уже первые опыты показали, что при сопоставлении лигнина с воздухом на любой из стадий процесса выделения происходило потемнение лигнина; препарат получался в виде светло-коричневого порошка, значительно темнее лигнина Бьеркмана.



Изменение интенсивности поглощения препаратов лигнина по сравнению с интенсивностью поглощения лигнина Бьеркмана.

ϵ — поглощение, λ — длина волны (Å). Диоксанлигнин, выделенный: 1 — в атмосфере азота (ДЛА), 2 — на воздухе (ДЛВ).

Поэтому необходимо строго соблюдать условия, обеспечивающие проведение всех стадий выделения лигнина в атмосфере азота. Наша установка включала соединенные между собой три узла: экстракцию, нейтрализацию и концентрирование экстракта, осаждение и промывку лигнина. Экстракция велась на кипящей водяной бане в течение 30—45 минут, нейтрализация производилась содой, концентрирование осуществлялось при 40° в вакууме до 0.1 объема. Сконцентрированный экстракт подавался в осадительную колбу, содержащую 1%-й раствор сульфата натрия, и после декантации под вакуумом маточного раствора лигнин промывался трижды 100 мл воды, а затем центрифугировался на воздухе. В результате получен препарат светло-кремового цвета с выходом 21.6% от лигнина Класона. Препарат без остатка растворяется в сульфитно-варочном растворе, хотя и несколько медленнее лигнина Бьеркмана. Одновременно было проведено выделение лигнина по способу Бьеркмана, видоизмененному Резниковым и Понуровым [3], и диоксанлигнина по способу Пикитина [4].

Результаты определения содержания функциональных групп приведены в таблице.

Резанович, Ян и Горинг [2] не приводят полного ультрафиолетового спектра поглощения диоксанлигнина, выделенного в атмосфере азота. По нашему мнению, следует ожидать, что изменения в структуре лигнина должны сказаться на характере поглощения препарата, особенно сильно в длинноволновой области. В связи с этим были сняты спектры поглощения трех препаратов от 2180 и до 5200 Å. Молярный коэффициент экстинкции рассчитывался на условную фенилпропановую единицу (185). Кривые на рисунке показывают увеличение интенсивности поглощения препаратов ДЛА (кривая 1) и ДЛВ (кривая 2) по сравнению с интенсивностью поглощения лигнина Бьеркмана, принятой за 1. Из рисунка хорошо видно, что возрастание интенсивности поглощения препаратов обнаруживается примерно при 3400 Å и далее резко

* Грамм-эквиваленты на фенилпропановую единицу лигнина.

** Выход в процентах от лигнина при щелочном нитробензольном окислении.

растет к длинноволновой области, достигая наибольшего значения около 5000 Å. При этой длине волны ДЛА поглощает в 2.3 раза, а ДЛВ в 8 раз интенсивнее лигнина Бьеркмана.

Таким образом, диоксанлигнин, выделенный в атмосфере азота (ДЛА), хотя несколько отличается по химическому составу и строению от лигнина Бьеркмана, тем не менее весьма близок к нему и может быть рекомендован для исследований как одна из наиболее подходящих моделей протоллигнина.

Л и т е р а т у р а

[1] J. M. Perre, P. E. T. Baylis, E. Adler, *Canad. J. Ch.*, **37**, 1241 (1959). — [2] A. Rezanowick, W. Q. Gean, D. A. I. Goring, *Svensk papperstidn.*, **66**, 5, 141 (1963). — [3] В. М. Резников и Г. Д. Понуров, *ЖПХ*, XXXVI, 5 (1963). — [4] Н. И. Никитин и М. И. Орлова, *ЖПХ*, LX, 12 (1936). — [5] L. Filipovic, Z. Stefanac, *Croatica Chem. acta*, **30**, 149 (1958). — [6] A. Verley, F. Bölsing, *Ber.*, 3354 (1904). — [7] J. Gieger, *Acta Chem. Scand.*, **8**, 1319 (1954). — [8] E. Adler, J. Gieger, *Acta Chem. Scand.*, **9**, 84 (1955). — [9] Г. Д. Понуров. Канд. диссерт. Красноярск (1963).

Поступило в Редакцию
20 июня 1966 г.

№ 6, 1967 г.

УДК 66.095.13; 615.752

СИНТЕЗ СЛОЖНЫХ ЭФИРОВ САЛИЦИЛОВОЙ КИСЛОТЫ С ПРИМЕНЕНИЕМ КАТИОНИТА КУ-2 КАК КАТАЛИЗАТОРА

О. И. Карпов и Р. М. Быстрова

Донецкий филиал ВНИИ химических реактивов и особо чистых химических веществ

Применение ионообменных смол, используемых в качестве катализаторов для процессов этерификации, имеет ряд преимуществ [1]. В литературе мы не встретили описания условий синтеза эфиров салициловой кислоты на катионитах со спиртами от C₃ и выше. Так как эфиры салициловой кислоты имеют как самостоятельное применение, так и в ряде синтезов, то представляло значительный интерес изучить возможность их получения (в зависимости от строения спирта) на отечественном полимеризационном катионите КУ-2. К тому же работы, посвященные систематическому изучению влияния строения спирта на скорость этерификации с применением катионитов как катализаторов, практически в литературе отсутствуют.

Результаты опытов

Нами был изучен ряд факторов, влияющих на скорость и выход эфира (количество катионита, растворителя, соотношение спирт : кислота, температура и строение спирта).

Влияние количества катионита. Данные, которые в основном характерны для всех остальных эфиров салициловой кислоты, приведены в табл. 1 на примере *n*-амилсалицилата.

Таблица 1

Влияние количества катионита
на выход и скорость образования
амилсалицилата
Соотношение спирт : кислота 1 : 0.5 (мол.),
кислота 100 мл и температура реакционной смеси 125—144°

Количество катионита КУ-2 (% от кислоты)	Время протекания реакции (час)	Выход эфира от теоретического по кислоте (%)	Кислотность эфира (%)
7.2	6.0	35.7	0.04
29.0	3.0	55.1	0.05
35.0	3—2.5	68.0	0.03
40.0	2.5—2.0	72.0	0.04
50.0	2.5—2.0	71.5	0.03