

70 мл/мин). Для работы использовали колонки из нержавеющей стали (200×0,4) с 8% ПЭГА на хромосорбе G (60—80 меш) и (200×0,4) с 15% апиезона L на хромосорбе W (60—80 меш). Колонки термостатировали от 130 до 200° (с интервалом нагрева 1 град/мин).

Идентификацию веществ, обнаруженных на хроматограмме, производили на основании данных бумажной хроматографии по временам удерживания и подсадкой этанолов, полученных метилированием соответствующих фенолов. Для количественного анализа смеси продуктов разложения применили метод нормировки площадей с использованием поправочных коэффициентов, найденных ранее хроматографическим разделением модельной смеси [3].

ВЫВОДЫ

1. Впервые синтезирован 1-(4-оксифенил)-2-(2'-метоксифенокси)-пропандиол-1,3.

2. Осуществлено восстановительное разложение 1-(4-оксифенил)-2-(2'-метоксифенокси)-пропандиола-1,3 металлическим натрием в жидком аммиаке и установлено в продуктах разложения присутствие гваякола, пирокатехина, 4-оксифенилпропана, 1-(4-оксифенил)-пропанола-1 и 1-(4-оксифенил)-пропанола-3.

3. С помощью ГЖХ произведен количественный анализ продуктов разложения и установлено, что β-эфирная связь димера в принятых условиях расщепляется полностью.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] O. Goldsmid, *Tappi*, 38, 728 (1955); T. Higuchi, J. Biochem. (Tokyo), 45, 675 (1958); K. Kratzl, P. Claus, *Monatsh.*, 93, 219 (1962); E. Adler, *Symp. Intern. Chimie, Biochimie Lignine, Cellulose et Hemicelluloses*, Grenoble, France, 73, (1964); T. Higuchi, *Holzforschung*, 20, 16 (1966). [2] А. Ф. Семечкина, Н. Н. Шорыгина. *Изв. АН СССР, сер. ХН*, 5, 884 (1964). [3] В. Ф. Новицкий, В. М. Резников. *Вестн АН БССР, сер. хим. наук*, 2, 66 (1973). [4] K. Kratzl, W. Kissler, S. Gratzl, H. Silbernagel, *Monatsh.*, 90, 771 (1959). [5] Препаративная органическая химия, М., 376 (1959). [6] Rozenmund, *Schnurr. Ann.*, 460, 56 (1928).

Белорусский технологический институт
им. С. М. Кирова
Институт физико-органической химии
АН БССР

Поступило
17.V 1973 г.

УДК 547.458.84+549.927.2

II. ИЗУЧЕНИЕ СТРОЕНИЯ ЛИГНИНА СФАГНОВОГО МХА МЕТОДОМ ВОССТАНОВИТЕЛЬНОЙ ДЕСТРУКЦИИ РАСТВОРОМ МЕТАЛЛИЧЕСКОГО НАТРИЯ В ЖИДКОМ АММИАКЕ

В. М. Резников, В. Ф. Новицкий

Длительное время вопрос о наличии лигнина в низкоорганизованных растениях оставался открытым. Одни авторы приводили экспериментальные данные, говорящие в пользу его присутствия [1], другие оспаривали эту точку зрения, исходя из того, что основная функция лигнина сводится к приданию клеточной стенке жесткой структуры и, следовательно, лигнин должен был проявиться в растениях только в связи с переходом к наземному образу жизни [2].

Таким образом, частный вопрос о присутствии лигнина в сфагновых мхах приобретает принципиальное значение, т. к. в зависимости от ответа на него по-разному должны быть определены роль и место лигнина в развитии растительных организмов.

Присутствие лигнина в сфагновом мхе было показано в работах [3—5] и одновременно высказано предположение о том, что в основе лигнинов низкоорганизованных растений лежат структурные фрагменты *n*-оксибензилпропанового типа, соединенные друг с другом в основном углерод-углеродными связями.

Настоящая работа предпринята в развитие ранее выполненных исследований [4, 12] и имеет целью углубление пред-

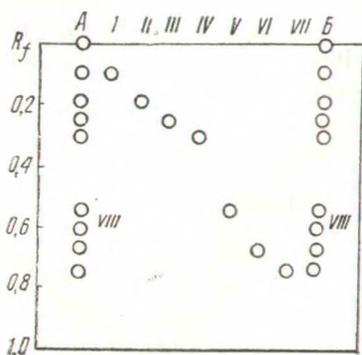


Рис. 1. Хроматограмма смеси фенолов, полученных из продуктов разложения сфагнового мха—А и препарата ДЛА—Б:

I—VII—свидетели: *n*-оксибензальдегид; ванилин; 1-(4-окси-фенил)-пропанол-3; 1-(4-окси-фенил)-пропанол-1; 1-(4-окси-3-метокси-фенил)-пропанол-1; 4-окси-фенилпропан; 1-(4-окси-3-метокси-фенил)-пропан.

ставлений о строении лигнина низкоорганизованных растений.

В качестве основного метода исследования избрана реакция восстановительной деструкции лигнина металлическим натрием в жидком аммиаке, которая оказалась весьма плодотворной при изучении строения ставлений о строении лигнина низкоорганизованных растений.

Таблица 1

Состав и значение R_f фенолов, полученных в результате разложения сфагнового мха и препарата ДЛА металлическим натрием в жидком аммиаке*

Наименование фенолов	Значение R_f , см			Окраска пятен после проявления
	свидетели	сфагно-вый мох	препарат ДЛА	
4-Окси-фенилпропан	0,68	0,67	0,67	Желтовато-оранжевая
1-(4-Окси-фенил)-пропанол-1	0,30	0,28	0,29	Ярко-желтая
1-(4-Окси-фенил)-пропанол-3	0,25	0,25	0,24	Розовая
1-(4-Окси-3-метокси-фенил)-пропан	0,77	0,76	0,77	Светло-сиреневая
1-(4-Окси-3-метокси-фенил)-пропанол-1	0,54	0,53	0,53	Оранжевая
<i>n</i> -Оксибензальдегид + <i>n</i> -оксибензильовый спирт	0,10	0,10	0,10	Бледно-оранжевая
Ванилин + ванилиновый спирт	0,18	0,17	0,17	Розовато-оранжевая
Неидентифицированное вещество	—	0,59	0,60	Лимонно-желтая

* Приведенные данные получены на „крабовой“ бумаге, на Ленинградской медленой найдены близкие значения R_f .

Объектами исследования служили сфагновый мох вида *Sphagnum medium* и выделенный из него препарат диоксанлигнина (ДЛА), сравнительная близость которого к препарату ЛМР была показана ранее [7].

Восстановительная деструкция препаратов осуществлена по методике Шорыгиной с сотр. [9—11]. Качественное определение состава фенолов выполнено бумажной хроматографией (рис. 1, табл. 1), как описано в работе [12].

Для количественного анализа использована газо-жидкостная хроматография.

Чтобы снизить температуру кипения фенолов и исключить возможность их пиролиза в течение анализа, они предварительно переводились в метиловые эфиры метилированием диметилсульфатом.

Анализ осуществлялся на хроматографе ЛХМ-7А с использованием пламенно-ионизационного детектора и программирования температуры. Условия анализа описаны нами ранее [13].

При идентификации веществ, обнаруженных ГЖХ, использовали данные бумажной хроматографии, на основании которых синтезированы эталонные эфиры. Собственно идентификация производилась по времени удерживания и подсадкой эталонов.

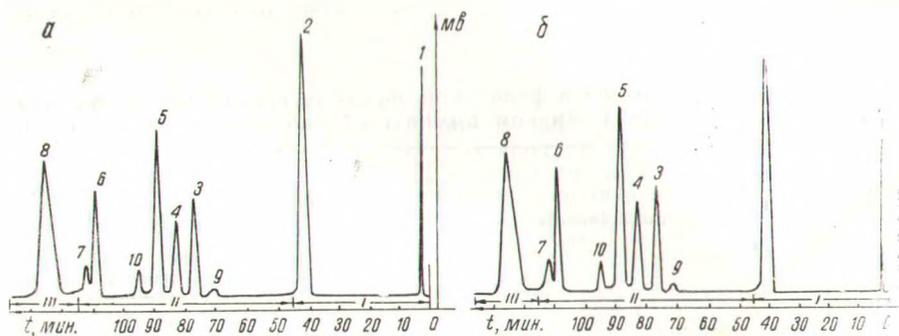


Рис. 2. Хроматограмма смеси метилированных фенолов при температуре 130°—I, 130—200° (I град/мин)—II, 200°—III, полученных из продуктов разложения сфагнового мха (а) и препарата ДЛА (б);

I—этиловый спирт; 2—4-метоксифенилпропан; 3—1-(4-метоксифенил)-пропанол-1; 4—*n*-метоксибензальдегид; 5—1-(3,4-диметоксифенил)-пропан; 6—3,4-диметоксибензальдегид; 7—1-(3,4-диметоксифенил)-пропанол-1; 8—1-(4-метоксифенил)-пропанол-3; 9—3,4-диметоксибензиловый спирт; 10—4-метоксибензиловый спирт.

На рис. 2 приведены хроматограммы метилированных продуктов разложения сфагнового мха (рис. 2 а) и препарата ДЛА (рис. 2 б).

Хроматограммы идентичны и содержат по девять пиков, исключая пик растворителя. Пики отвечают сигналам следующих веществ: 1 — 4-оксифенилпропан, 2 — ванилиновый спирт, 3 — 1-(4-оксифенил)-пропанол-1, 4 — *n*-оксибензальдегид, 5 — 1-(4-окси-3-метоксифенил)-пропан, 6 — *n*-оксибензиловый спирт, 7 — ванилин, 8 — 1-(4-окси-3-метоксифенил)-пропанол-1, 9 — 1-(4-оксифенил)-пропанол-3*.

Определение процентного содержания фенолов в смеси осуществлялось методом нормировки площадей с использованием поправочных коэффициентов, предварительно найденных хроматографическим анализом модельной смеси [14].

В табл. 2 представлен количественный состав фенольной фракции (ФФ) продуктов разложения препарата ДЛА и сфагнового мха. Данные, приведенные в графах 6—9, получены расчетом, учитывающим результаты хроматографического анализа метилированных продуктов разложения (графы 3, 4) и выход эфиров, образующихся при метилировании диметилсульфатом модельных фенолов (графа 5).

Идентичность состава фенольной фракции продуктов разложения сфагнового мха и препарата ДЛА (табл. 2, графы 6—9) показывает с одной стороны, что препарат ДЛА структурно несущественно отличается от протолигнина, а с другой — что при обработке натрием в жидком аммиаке непосредственно мха фенольная фракция образовалась только

* При бумажной хроматографии ванилиновый и *n*-оксибензиловый спирты не были обнаружены, т. к. их R_f близки значениям R_f соответствующих альдегидов.

в результате разложения лигнина, а не каких-либо других веществ, содержащихся наряду с ним в растительной ткани.

Зная выход фенольной фракции из мха (0,89%) и из изолированного лигнина (10,2%), нетрудно определить содержание лигнина во мхе. Ранее [7] оно нами оценивалось в 6,5%, уточненное по данным настоящей работы значение равно 8,7%.

Работами Шорыгиной с сотр. [6, 10] было убедительно показано, что при восстановительной деструкции металлическим натрием в жидком аммиаке лигнина древесины хвойных происходит расщепление β -алкиларильной эфирной связи, причем среди фенольных продуктов деструкции были обнаружены 1-(4-окси-3-метоксифенил)-пропан, 1-(4-окси-3-

Таблица 2

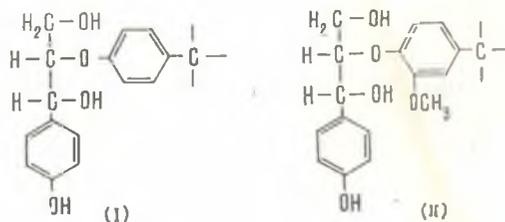
Содержание фенолов в фенольной фракции продуктов разложения металлическим натрием в жидком аммиаке сфагнового мха и препарата ДЛА

№ п.п	Наименование фенолов	Содержание эфиров в ФФ, %		Выход эфиров, %	Содержание фенолов ФФ			
		ДЛА	мох		ДЛА		мох	
					%	молей	%	молей
1	2	3	4	5	6	7	8	9
1	4-Оксифенилпропан	27,3	27,6	70,0	25,1	0,185	26,4	0,194
2	1-(4-Оксифенил)-пропанол-1	8,8	8,8	63,0	7,1	0,047	6,0	0,040
3	1-(4-Оксифенил)-пропанол-3	25,5	25,7	90,0	21,1	0,138	21,7	0,143
4	1-(4-Окси-3-метоксифенил)-пропан	16,2	15,7	58,0	20,9	0,126	20,8	0,125
5	1-(4-Окси-3-метоксифенил)-пропанол-1	2,5	3,0	92,0	2,2	0,012	2,4	0,013
6	<i>n</i> -Оксибензальдегид	7,6	7,0	60,0	8,1	0,066	7,4	0,061
7	Ванилин	8,8	8,7	52,0	12,8	0,084	12,6	0,083
8	<i>n</i> -Оксибензиловый спирт	2,4	2,4	95,0	2,5	0,020	2,5	0,020
9	Ванилиновый спирт	1,0	1,2	93,0	1,1	0,007	1,3	0,007

метоксифенил)-пропанола-1 и -3, а также аналогичные фенолы ряда *n*-оксифенилпропана [15]. Из лигнина сфагнового мха получены те же самые фенолы, чем однозначно устанавливается лигниновая природа препарата ДЛА и, что самое главное, подтверждается генетическое родство лигнина низкоорганизованных и высших растительных организмов.

Поскольку свыше 50% фенолов, содержащихся в фенольной фракции продуктов разложения лигнина сфагнового мха, относится к соединениям *n*-оксифенилпропанового ряда, подтверждается предположение, согласно которому, в основе лигнина низкоорганизованных растений лежит структурная единица *n*-оксифенилпропанового типа.

Кроме того, имеется достаточно оснований предположить, что «неконденсированные» структуры лигнина представлены группировками β -арилалкильных эфиров I и II.



В пользу этого, во-первых, говорит то, что среди продуктов разложения не обнаружены фенолы, содержащие гидроксильную группу в β -положении пропановой цепи, а во-вторых, — сопоставление выхода в молях фенолов, полученных при разложении лигнина и димерной модели группировки II. Соответствующие данные приведены в табл. 3, из которых видно, что в обоих случаях получены идентичные фенолы, причем в весьма близком соотношении.

Более высокий выход 1-(4-оксифенил)-пропанола-3, вероятно, обусловлен тем, что в лигнине сфагнового мха содержится значительное количество группировок *n*-кумарового альдегида, восстановление которых должно приводить к 1-(4-оксифенил)-пропанолу-3. Способность карбонильной группы, находящейся в сопряжении с ароматическим

Таблица 3

Сравнительное содержание *n*-оксифенолов в фенольных фракциях продуктов восстановительной деструкции лигнина и 1-(4-оксифенил)-2-(2'-метоксибенокси)-пропандиола-1,3

Наименование <i>n</i> -оксифенолов	Выход, моль	
	лигнин	димер
4-Оксифенилпропан	0,194	0,241
1-(4-Оксифенил)-пропанол-1	0,040	0,059
1-(4-Оксифенил)-пропанол-3	0,143	0,100

кольцом, восстанавливаться металлическим натрием в жидком аммиаке показана Семечкиной и Шорыгиной [10] и подтверждена нами, о чем будет сказано ниже.

При сравнении выхода фенолов *n*-оксифенилпропанового и гваяцилпропанового типа (табл. 2, графы 7 и 9) было подсчитано, что в лигнине сфагнового мха структурные фрагменты I и II содержатся в отношении 2:1 соответственно.

Как следует из рис. 2 и табл. 2, наряду с фенолоспиртами в фенольной фракции содержатся *n*-оксифенилпропановый альдегид (7,4%) и ванилин (12,6%). Их присутствию в продуктах реакции трудно было найти разумное объяснение, т. к. если даже допустить, что эти альдегиды содержатся в лигнине, то они должны были бы в условиях реакции превратиться в соответствующие спирты.

В связи с этим был поставлен модельный эксперимент, в котором *n*-оксифенилпропановый альдегид и ванилин обрабатывались металлическим натрием в жидком аммиаке в принятых нами условиях, однако продолжительность реакции была увеличена до семи суток.

Из продуктов реакции были возвращены 20,6% непрореагировавшего ванилина и 9,0% — *n*-оксифенилпропанового альдегида, т. е. почти удвоенное время реакции оказалось недостаточным для полного восстановления альдегидных групп.

Восстановительная деструкция лигнина металлическим натрием в жидком аммиаке протекает в таких мягких условиях, что предположение о вторичном происхождении этих альдегидов должно быть исключено. Альтернативой этому может быть признание того, что *n*-оксифенилпропановый альдегид и ванилин являются структурными фрагментами лигнина, связанными с макромолекулой посредством алкиларильной или ариларильной эфирной связи,

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Характеристика объектов исследования. Сфагновый мох заготавливали в конце вегетативного периода, тщательно очищали от механических примесей, высушивали до воздушно сухого состояния, а затем измельчали в муку и просеивали через сито 20 меш. Групповой состав мха, %: золы — 4,32, растворимых в эфире — 2,57, растворимых в спиртобензоле (1:2) — 5,64, растворимых в горячей воде — 10,05, легкогидролизуемых веществ (2% HCl) — 42,58, негидролизуемого остатка (72% H₂SO₄) — 11,80%*.

Препарат диоксанлигнина выделялся из сфагнового мха кратковременным ацидолизом в атмосфере азота [8]. Исходный материал предварительно обрабатывали в экстракторе эфиром, спиртобензолом (1:2) и горячей водой. Затем высушивали в вакуум-эксикаторе над P₂O₅ до влажности 2—3%. Химическая характеристика препарата: элементарный состав — С—62,79%, Н—6,39%, О—30,49% (по разности); функциональный состав — метоксилов [16] — 2,22%, карбониллов [17] — 6,15%, общих гидроксильных групп [18] — 8,50%, фенольных гидроксидов [19]—1,16%, бензиловых спиртовых гидроксидов (свободных и этерифицированных) [20] — 3,31%.

Выход препарата ДЛА составлял 1,3%, считая на органическое вещество мха, или около 16%, считая на лигнин мха.

Разложение мха и препарата ДЛА металлическим натрием в жидком аммиаке. Восстановительная деструкция препаратов была проведена в реакционном сосуде с жидким аммиаком, в который помещали навеску диоксанлигнина или мха.

К полученной смеси в 2—3 приема добавляли небольшими кусочками металлический натрий в количестве 75% от веса взятого лигнина и 100% натрия от навески мха. После полного обесцвечивания синего раствора (от 4 до 5 суток) и удаления аммиака в реакционный сосуд добавляли влажный эфир, а затем в токе азота воду и разбавленную серную кислоту до кислой реакции. После нейтрализации бикарбонатом фенолы отделяли от кислот экстракцией эфиром. Выход фенолов составил из мха 0,89%, считая на органическое вещество абсолютно сухого мха, а из лигнина — 10,2%, считая на лигнин.

ВЫВОДЫ

1. Произведено разложение сфагнового мха и изолированного препарата лигнина (ДЛА) металлическим натрием в жидком аммиаке и выделена фенольная фракция с выходом 0,89% из мха и 10,2% из лигнина.

2. В фенольной фракции бумажной и газо-жидкостной хроматографией идентифицирован и определен выход следующих фенолов: 4-оксифенилпропана, 1-(4-оксифенил)-пропанол-1 и -3, 1-(4-окси-3-метоксифенил)-пропана, 1-(4-окси-3-метоксифенил)-пропанола-1, *n*-оксидбензальдегида, ванилина, *n*-оксидбензилового и ванилинового спиртов.

3. Количественные данные по составу фенольной фракции продуктов разложения дают основание полагать, что «неконденсированные» структурные фрагменты лигнина сфагнового мха построены на две трети из структурных единиц *n*-оксифенилпропанового типа, связанных между собой β-алкиларильной эфирной связью.

* Все данные рассчитывались на органическую массу абсолютно сухого мха.

4. Приведены веские доказательства тому, что лигнин сфагнового мха содержит в качестве мономерных структурных фрагментов ванилин и *n*-оксибензальдегид, которые связаны с полимерной цепью алкиларильной или ариларильной эфирной связью.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] В. Lindberg, O. Theander. Acta. Chem. Scand., 6, 311 (1952) V. C. Farmer. Research Suppl., 6, 47 (1953); И. М. Курбатов. Труды Ульяновского с/х ин-та, 2, 26 (1952); Г. Л. Стадников. Происхождение углей и нефти, М. (1937). [2] Е. В. Кондратьев. ЖПХ, 7, 753 (1949). K. Kratzl, J. Eibl. Mitt. Osterr. Jess. Holzforchung, 3, 77 (1951); V. Holmberg. Arkiv för Kemi, 3, 33, (1957); С. М. Манская, М. С. Бардинская. Биохим., 19, 332 (1954). [3] K. Freudenberg, J. M. Harkin. Holzforschung, 6, 166 (1964). [4] В. М. Резников, Н. Ф. Сорокина. ЖПХ, 41, 176 (1968). [5] D. E. Bland, A. F. Logan, M. Menshun. Phytochem., 7, 1373 (1968). [6] А. Ф. Семечкина, Н. Н. Шорыгина. В сб. „Химия древесины“, Рига, вып. 1, 57 (1968). [7] Н. Ф. Сорокина. Канд. дисс., Минск (1967). [8] В. М. Резников, Л. Г. Матусевич, И. В. Сеенько, Т. В. Сухая. ЖПХ, 6, 1397 (1967) [9] Н. Н. Шорыгина, Т. Я. Кефели, А. Ф. Семечкина. ДАН СССР, 64, 689 (1949); Н. Н. Шорыгина, Т. Я. Кефели, А. Ф. Семечкина. ЖОХ, 19, 1558 (1949); Н. Н. Шорыгина, Т. Я. Кефели. ЖОХ, 20, 1199 (1950). [10] А. Ф. Семечкина, Н. Н. Шорыгина. ЖОХ, 28, 3265 (1958); А. Ф. Семечкина, Н. Н. Шорыгина. Изв. АН СССР, ОХН, 4, 715 (1963); X. P. Ниязов, Н. Н. Шорыгина. Изв. АН СССР, 3, 563 (1963); Т. С. Сдыков, Н. Н. Шорыгина, А. Ф. Семечкина, Б. В. Лопатин. ХПС, 491 (1971). [11] А. Ф. Семечкина, Н. Н. Шорыгина, Изв. АН СССР, 5, 884 (1964). [12] В. М. Резников, В. Ф. Новицкий. ХПС, печатается в этом номере, стр. 73 [13] В. Ф. Новицкий, В. М. Резников. Вестн АН БССР, сер. хім. навук, 2, 66 (1973). [14] Г. Мак-Нейр, Э. Бонелли. Введение в газовую хроматографию, М., 134 (1970) [15] Н. П. Михайлов, Н. Н. Шорыгина, Н. К. Воробьева. Тезисы докладов 5-й Всесоюзной конференции по химии лигнина, Рига, 68 (1971). [16] L. Filipovic, Z. Stefanac. Croatica Ch. Acta, 30, 149 (1958). [17] I. Gierer, S. Söderberg. Acta Chem. Scand., 13, 127 (1959); P. З. Пен, Г. Д. Понуров. В сб. „Материалы конференции по итогам научно-исследовательских работ“, Сиб. ТИ, вып. 2 (1960). [18] A. Verley, F. Bolzing. Ber., 34, 111 (1961) [19] O. Goldschmid. Anal. chem., 26, 1421 (1954). [20] K. Ekmán. Sos. Scilarum—Fennica. Commentation phisco—mathem., 23, 1 (1958).

Белорусский технологический институт
им. С. М. Кирова
Институт физико-органической химии
АН БССР.

Поступило
17.V 1973 г.

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

УДК 547.636.3

ОКСИСТИЛЬБЕНЫ ВНУТРЕННЕЙ И ВНЕШНЕЙ КОРЫ
PICEA AJANENSIS

А. С. Громова, В. И. Луцкий, Н. А. Тюкавкина

Стильбеновые соединения в коре представителей сем. Pinaceae встречаются только в родах Pinus [1, 2] и Picea [3—7]. Продолжив исследование коры рода Picea, из метанольно-водного экстракта внутренней коры (луб) ели аянской описанным ранее методом [7] мы выделили два стильбеновых соединения, идентифицированных как 3,5,3',4'-тетраоксистильбен (астрингенин) и его 3-β-D-глюкопиранозид (астрингин) [5, 6].

Астрингенин (I), кристаллы в виде белых игл с т. пл. 219—220° (метанол—хлороформ). УФ-спектр I: λ_{max} (метанол) 220, 235, 305, 325 нм (lgε 4,32; плечо; 4,29; 4,36). ИК-спектр: 3330, (ОН), 1604, 1520 см⁻¹ (C₆H₅). M 244 (масс-спектрометрически).

Ацетат (I) — белые призмы с т. пл. 118—120° (этилацетат — петрол. эфир).