

72, 2309 (1950). [12] Л. А. Кодина, В. Н. Генералова. ЖПХ, 12 2717 (1968). [13] J. C. Prew. J. Amer. Chem. Soc., 77, 2831 (1955). [14] Т. Мак-Нейр, Э. Бонелли. Введение в газовую хроматографию. М. (1970).

Ордена Трудового Красного Знамени  
Институт химии растительных веществ  
АН УзССР  
Ташкент

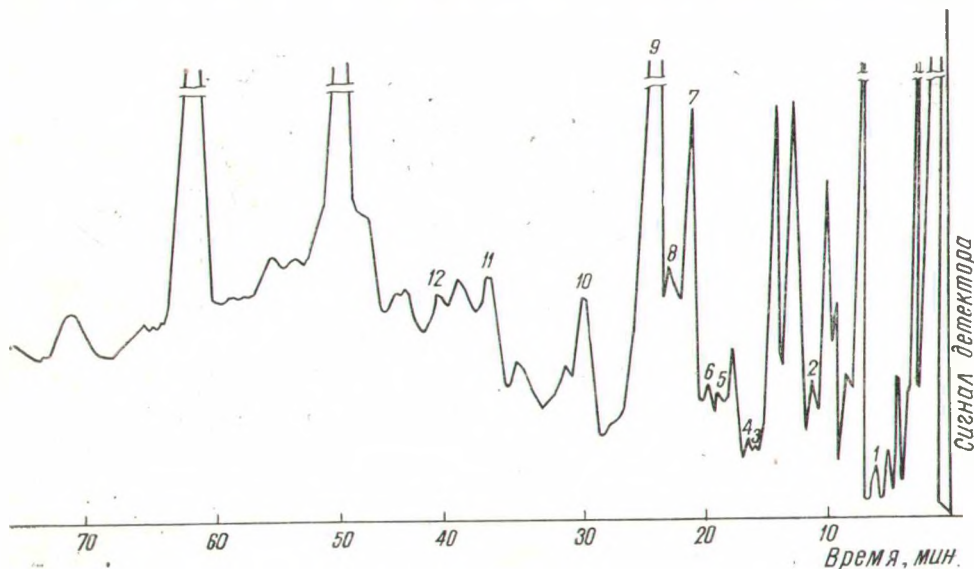
Поступило  
27. III 1978 г.

УДК 547.992.3+682.26

## ЛИГНИН ВОДОРОСЛЕЙ *FUCUS VESICULOSUS*

В. М. Резников, М. Ф. Михасева, М. А. Зильбергейт

До недавнего времени представление об отсутствии лигнина в растениях, не имеющих механических и проводящих тканей, было общепринятым. Исходя из этого принципиального положения разрабатыва-



Хроматограмма продуктов разложения растительного материала *Fucus vesiculosus* раствором металлического натрия в жидком аммиаке:

1—фенол; 2—гваякол; 3—1-(4-оксифенил)-пропан; 4—1-(4-окси-3-метоксифенил)-этан; 5—1-(4-оксифенил)-пропанол-1; 6—1-(4-окси-3-метоксифенил)-этанол-1; 7—1-(4-окси-3-метоксифенил)-пропан; 8—ванилин; 9—1-(4-окси-3-метоксифенил)-пропанол-1; 10—1-(4-оксифенил)-пропанол-3; 11—1-(4-окси-3,5-диметоксифенил)-пропанол-1; 12—1-(4-окси-3-метоксифенил)-пропанол-3.

лась теория генезиса ископаемых и формулировались представления о роли лигнина в растениях. В работах [1, 2] имеется несомненное свидетельство присутствия лигнина в сфагановых мхах. Поэтому, естественно, что представлялось целесообразным обстоятельно изучить вопрос о присутствии лигнина на более низкой ступени эволюции в водорослях. Ранее [3] из бурых водорослей (*Fucus vesiculosus*) методом виброразмола мы выделили препарат, по физико-химическим характеристикам близкий лигнину. Однако для получения бесспорных доказательств присутствия последнего в водорослях необходимы дополнительные данные, подтверждающие лигниновую арилпропановую природу ароматического компонента растительной ткани водорослей.

С этой целью мы использовали наиболее приемлемый для лигнина низкоорганизованных растений метод деструкции металлическим нат-

рием в жидком аммиаке. Разложение осуществляли по методике Н. Н. Шорыгиной с сотр. [4].

Разделенный на фенольную и кислотную фракции эфирный экстракт продуктов разложения анализировали бумажной хроматографией. В фенольной фракции идентифицировали шесть соединений: 1-(4-окси-фенил)-пропанол-3 ( $R_f$  0,2), 1-(4-окси-3-метоксифенил)-пропанол-3 ( $R_f$  0,35), 1-(4-окси-3-метоксифенилэтан) ( $R_f$  0,46), 1-(4-окси-3-метоксифенил)-пропанол-1 ( $R_f$  0,65), 1-(4-оксифенил)-пропан ( $R_f$  0,86), 1-(4-окси-3-метоксифенил)-пропан ( $R_f$  0,89). В кислой фракции идентифицировали *n*-оксибензойную и *n*-кумаровую кислоты.

Продукты разложения фенольного характера анализировали также и методом газожидкостной хроматографии. Фенолы идентифицировали по временам удерживания и подсадкой эталонных образцов. Ниже приведены состав и значение времен удерживания фенолов, полученных в результате разложения *Fucus vesiculosus* металлическим натрием в жидком аммиаке:

	Время удерживания, мин
Фенол	5,33
Гваякол	10,62
1-(4-Оксифенил)-пропан	15,5
1-(4-Окси-3-метоксифенил)-этан	15,72
1-(4-Оксифенил)-пропанол-1	18,28
1-(4-Окси-3-метоксифенил)-этанол-1	19,01
1-(4-Окси-3-метоксифенил)-пропан	20,62
Ванилин	22,72
1-(4-Окси-3-метоксифенил)-пропанол-1	24,00
1-(4-Оксифенил)-пропанол-3	29,21
1-(4-Окси-3,5-диметоксифенил)-пропанол-1	37,25
1-(4-Окси-3-метоксифенил)-пропанол-3	41,28

Таким образом, обнаружили большую часть фенолов, идентифицированных в лигнинах ранее различными исследователями. *n*-Оксибензальдегид и ванилиновый спирт не выходят из колонки в условиях хроматографирования, другие соединения не идентифицировались из-за отсутствия метчиков. При анализе продуктов нитробензольного окисления лигнинового препарата обнаружили сиреневый альдегид [3]. Этот факт и присутствие в продуктах разложения металлическим натрием 1-(4-окси-3,5-диметоксифенил)-пропанола-1 свидетельствует о том, что неконденсированные структуры лигнина фукуса представлены, кроме *n*-оксифенилпропановых, гваяцилпропановых, также и сирингилпропановыми.

#### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

**Разложение металлическим натрием в жидком аммиаке.** Реакция с металлическим натрием проэкстрагированного эфиром и спирто-бензольной смесью (1:2) тщательно измельченного и высушенного растительного материала длилась 14—16 ч при  $-40$ — $-60^\circ$ . После удаления аммиака и нейтрализации по конго водной смеси провели четырехкратную экстракцию эфиром. В эфир переходили в виде густой слизи темно-окрашенные полисахариды, что затрудняло отделение эфира. С отстоявшейся (за ночь) массы до заметного разделения слоев отделяли эфирную часть и освобождали от полисахаридов на центрифуге. Обработкой насыщенным раствором бикарбоната натрия эфирный экстракт разделяли на кислотную и фенольную фракции. Эфирные растворы фенолов и кислот высушивали, упаривали в вакууме в токе азота. Выход

фенольной фракции составил 0,8%, кислотной — 0,3%; спиртовые растворы фенолов и кислот анализировали бумажной хроматографией.

**Бумажная хроматография.** Нисходящую бумажную хроматографию фенолов осуществляли в системе растворителей хлороформ—*n*-гексан—метанол — вода (7:5:2:1) на бумаге марки Filtrak № 15 в течение 6—8 ч. После опрыскивания диазотированным сульфаниламидом обнаружили девять пятен, из которых по окраске и  $R_f$  в сравнении с аутентичными образцами идентифицировали шесть фенолов.

**Бумажная хроматография кислот.** Кислотную фракцию анализировали в смеси бензол — уксусная кислота — вода (6:7:1). Хроматограмму исследуемых образцов и эталонных ванилиновой, сиреневой, феруловой, гидроферуловой, гидрокумаровой, *n*-оксибензойной, *n*-кумаровой кислот обрабатывали диазотированными сульфаниловой кислотой (I) и *n*-нитроанилином (II). Идентифицировали *n*-оксибензойную ( $R_f$  0,3, желтая окраска с реактивом I, розовая — с реактивом II) и *n*-кумаровую ( $R_f$  0,35, светло-синяя окраска с реагентом I, розовая — с реагентом II) кислоты.

Кроме того, на хроматограмме обнаружили два пятна флуоресцирующих ярко-голубым цветом и не изменяющих цвет в УФ-свете после обработки аммиаком, не окрашивающихся в реакции азосочетания ( $R_f$  0,28 и 0,33).

**Газожидкостная хроматография.** Фенолы и фенолоспирты разделили на хроматографе «Хром-41» с пламенно-ионизационным детектором; колонка из нержавеющей стали размером 120×0,3 см; жидкая фаза ДС-550 15% на хроматоне N-AW DMCS (0,160—0,200 мм). Скорость газа-носителя (азот) 30 мл/мин, температура испарителя 255°. Разделение осуществляли с программированием температуры колонки: подъем от 100 до 160° со скоростью 5 град/мин, изотермический нагрев при 160° 2 мин, подъем 160—230° со скоростью 2 град/мин.

## ВЫВОДЫ

1. Произведена обработка металлическим натрием в жидком аммиаке растительного материала *Fucus vesiculosus*. Общий выход продуктов, экстрагируемых эфиром, составил 1,1%.

2. В продуктах разложения лигнина *Fucus vesiculosus* методами бумажной и газожидкостной хроматографии идентифицировали 12 фенолов и кислот и тем самым установлено, что лигнин водорослей состоит из *n*-кумаровых, гваяциловых и сирингильовых структурных единиц.

3. Состав продуктов разложения подтверждает ранее высказанное предположение, что бурые водоросли *Fucus vesiculosus* содержат лигнин.

## ЛИТЕРАТУРА

- [1] В. М. Резников, Н. Ф. Сорокина. В сб. «Химия древесины», вып. 1, Рига, 103 (1968). [2] В. М. Резников, В. Ф. Новицкий. ХПС, 77 (1975). [3] В. М. Резников, М. Ф. Мухоморова. Химия древесины, 4. 76 (1976). [4] Н. Н. Шорыгина, Т. Я. Кефели, А. Ф. Семечкина. ДАН СССР, 64, 689 (1949).