

493 (1970). [6] M. Brenner, W. Huber. *Helv. Chim. Acta*, 36, 1109 (1953). [7] E. H. Huntress, J. S. Autenrieth. *J. Am. Chem. Soc.* 63, 3446 (1941). [8] E. Lunt. *J. Appl. Chem.*, 7, 446 (1957). [9] Smiles., Stewart. *J. Chem. Soc.*, 1792 (1921).

Сектор молекулярной биологии и генетики  
АН УССР

Поступило  
12.VI 1973 г.

УДК 547.458.84+549.927.2

## 1. ВОССТАНОВИТЕЛЬНОЕ РАЗЛОЖЕНИЕ МЕТАЛЛИЧЕСКИМ НАТРИЕМ В ЖИДКОМ АММИАКЕ 1-(4-ОКСИФЕНИЛ)-2-(2'-МЕТОКСИФЕНОКСИ)-ПРОПАНДИОЛА-1,3

В. М. Резников, В. Ф. Новицкий

Рядом авторов [1] установлено, что лигнин хвойной и лиственной древесины и особенно однолетних растений наряду с  $\beta$ -гваяциловым эфиром  $\alpha$ -гваяцилглицерина содержит  $\beta$ -гваяциловый эфир  $\alpha$ -*n*-окси-

Содержание фенолов \* в фенольной фракции  
продуктов разложения  
1-(4-оксифенил)-2-(2'-метоксифенокси)-пропандиола-1,3  
металлическим натрием в жидком аммиаке

Наименование фенолов	Выход в расчете на исходный димер	
	%	в молях на 1-го моля димера
4-Оксифенилпропан	32,8	0,70
Пирокатехин + гваякол	40,4	1,00
1-(4-оксифенил)-пропанол-1	9,0	0,17
1-(4-оксифенил)-пропанол-3	15,0	0,29
Неидентифицированное вещество	2,8	—

\* При расчете учтен выход эфиров при метилровании диметилсульфатом соответствующих фенолов.

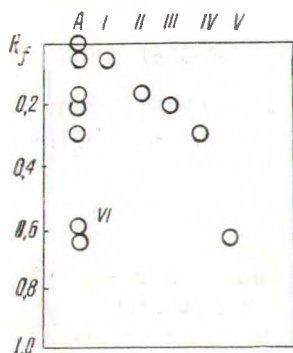
фенилглицерина. Весьма вероятно, что эта группировка играет заметную роль в лигнине низших растений. В связи с этим нами выполнен синтез 1-(4-оксифенил)-2-(2'-метоксифенокси)-пропандиола-1,3 ( $\beta$ -гваяцилового эфира  $\alpha$ -*n*-оксифенилглицерина) и произведено его разложение металлическим натрием в жидком аммиаке, которое осуществляли по методике, разработанной Семечкиной и Шорыгиной [2].

Полнота разложения  $\beta$ -гваяцилового эфира  $\alpha$ -*n*-оксифенилглицерина была установлена хроматографией на бумаге, при которой среди продуктов разложения не было обнаружено светложелтое пятно с  $R_f = 0,57$ , характерное для димера. А кроме того, как следует из данных, полученных ГЖХ (таблица), из одного моля димера, взятого на разложение, получается один моль пирокатехина и гваякола, что возможно только при условии количественного расщепления  $\beta$ -эфирной связи димера.

Качественный анализ состава полученных фенолов выполняли с помощью бумажной хроматографии параллельно на бумаге «крабовой» и Ленинградской медленной. В качестве свидетелей использовали фенолы, синтезированные нами.

На рис. 1 приведены результаты анализа.

В целях подтверждения достоверности идентификации состава фенолов и определения их содержания в продуктах разложения была использована газо-жидкостная хроматография, для чего смесь фенолов обрабатывали в щелочной среде диметилсульфатом, а затем разделение полученных метиловых эфиров осуществляли на хроматографе.



На рис. 2а приведена хроматограмма модельной смеси, а на 2б—продуктов разложения. На основании сопоставления хроматограмм установлено в метилированных продуктах разложения наличие следующих веществ: 1,2-диметоксибензола, 4-метоксифенилпропана, 1-(4-метоксифенил)-пропанола-1, 1-(4-метокси-

Рис. 1. Хроматограмма смеси фенолов, полученных из продуктов разложения 1-(4-оксифенил)-2-(2'-метоксифенокси)-пропандиола-1,3:

A—хроматограмма фенолов, полученных из димера, I—V—свидетели: 1-(4-оксифенил)-пропанол-3; пирокатехин; 1-(4-оксифенил)-пропанол-1; гваякол; 4-оксифенилпропан.

фенил)-пропанола-3 и одного неидентифицированного вещества (пик 5).

В таблице приведены результаты количественного анализа состава продуктов разложения  $\beta$ -гваяцилового эфира  $\alpha$ -*n*-оксифенилглицерина. Как следует из данных таблицы, относительная ошибка суммарного определения фенолов в молях составляет примерно 10,0%, что следует

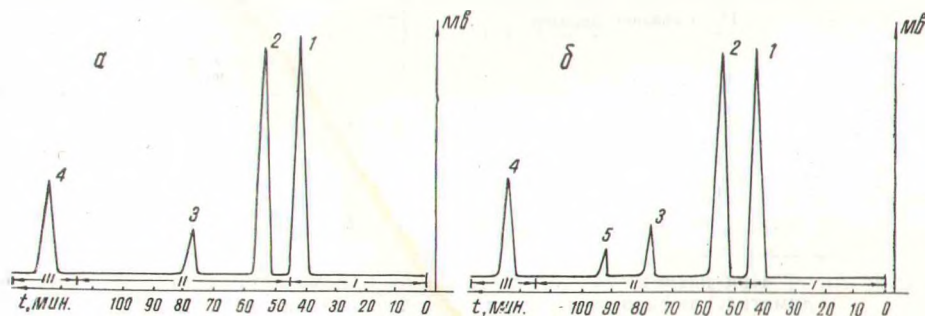


Рис. 2. Хроматограмма смеси метилированных фенолов при температуре 130°—I, 130—200° (I град/мин)—II, 200°—III:

а—модельной смеси, б—полученных из продуктов разложения 1-(4-оксифенил)-2-(2'-метоксифенокси)-пропандиола-1,3; 1—4-метоксифенилпропан; 2—1,2-диметоксибензол; 3—1-(4-метоксифенил)-пропанол-1; 4—1-(метоксифенил)-пропанол-3; 5—неидентифицированное вещество.

считать вполне удовлетворительным, если учесть, что результаты анализа экстраполированы к исходному димеру, взятому для разложения металлическим натрием в жидком аммиаке.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

**Синтез 1-(4-оксифенил)-2-(2'-метоксифенокси)-пропандиола-1,3 (VII)**  
В основу синтеза этого димера была положена схема Кратцля [4], согласно которой был получен 1-(4-окси-3-метокси)-2-(2'-метокси-фенокси)-пропандиол-1,3. При этом, вследствие того, что реакционная способность *n*-оксифенильного остатка выше, чем гваяцилового, нами были найдены другие условия проведения отдельных стадий. Применительно к синтезу (VII) она включает семь следующих стадий: фенил-ацетат (I) — *n*-оксиацетофенон (II) — бензиловый эфир *n*-оксиацетофенона (III) — бензиловый эфир *n*-окси- $\omega$ -(бромацетофенона) (IV) —

бензиловый эфир *n*-окси- $\omega$ -(2-метоксифенокси)-ацетофенона (V) — бензиловый эфир *n*-окси-2-(2'-метоксифенокси)-3-оксипропиофенона (VI) — 1-(4-оксифенил)-2-(2'-метоксифенокси)-пропандиол-1,3 (VII). Фенилацетат (I) и *n*-оксипропиофенон (II) синтезированы по известным методикам [5, 6].

**Бензиловый эфир *n*-оксиацетофенона (III).** Смесь 34 г (II), 62 мл бензилхлорида в 625 мл этанола и 15,4 г NaOH нагревали на кипящей водяной бане полтора часа. Затем прибавляли 800 мл воды и встряхивали с эфиром. Экстракт, промытый водой и 5%-ным раствором Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> сушили над Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> и растворитель отгоняли. В остатке (III), состава C<sub>15</sub>H<sub>14</sub>O<sub>2</sub>, т. пл. 91—92° (из смеси вода — этанол—метанол 1:2:3). Выход 42,6 г (76% от теории). Данные анализа здесь и далее соответствовали вычисленным.

**Бензиловый эфир *n*-окси- $\omega$ -бромацетофенона (IV).** В колбу из кварца помещали 40,5 г (III), растворенного в сухом эфире, и 0,01 г безводного AlCl<sub>3</sub>. На свету и при перемешивании сюда же добавляли 9,0 мл раствора брома в том же растворителе. Затем содержимое колбы перемешивали еще полчаса и эфир с HBr отгоняли в вакууме. Полученные кристаллы (IV) отфильтровывали, промывали смесью воды и низкокипящего петролейного эфира (1:1). (IV) имел состав C<sub>15</sub>H<sub>13</sub>O<sub>2</sub>Br т. пл. 73,5—74° (из водного этанола). Выход 10,9 г (20% от теории).

**Бензиловый эфир *n*-окси- $\omega$ -(2-метоксифенокси)-ацетофенона (V).** В раствор 8,13 г (IV) и 6,5 г гваякола в 30 мл абсолютного ацетона вносили при размешивании 8,13 г K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> и нагревали еще полтора часа. Затем разбавили 190 мл воды и экстрагировали хлороформом. Экстракт, промытый 5% NaOH и водой, сушили над Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> и растворитель удаляли.

В остатке (V), т. пл. 74—76° (из этанола). Выход 5,9 г (64% от теории).

**Бензиловый эфир *n*-окси-2-(2'-метоксифенокси)-3-оксипропиофенона (VI).** 4 г (V) суспендировали в 330 мл 95% этанола, а затем при 38° и при перемешивании добавляли 2,5 мл 32%-ного формалина и 0,16 г K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>. Через 1 час смесь нейтрализовали в вакууме и остаток растворяли в хлороформе. Экстракт промывали раствором поташа и водой и растворитель отгоняли. В остатке (VI), C<sub>23</sub>H<sub>22</sub>O<sub>5</sub>, т. пл. 81—83° (из смеси метанол—вода 6:1). Выход 2,7 г (65% от теории).

**1-(4-оксифенил)-2-(2'-метоксифенокси)-пропандиол-1,3 ( $\beta$ -гваяциловый эфир  $\alpha$ -*n*-оксифенилглицерина) (VII).** 2,0 г свежеприготовленного Pd Cl<sub>2</sub>/BaSO<sub>4</sub> суспендировали в 30 мл 93% CH<sub>3</sub>COOH и восстанавливали водородом при перемешивании полтора часа. Затем добавляли 2,0 г (VI) в 30 мл того же растворителя и реакцию смесь оставляли стоять под водородом при периодическом встряхивании. В течение восьми часов поглотилось 322 мл водорода, что соответствует количеству, рассчитанному на восстановление бензинового эфира и >CO-группы до >CHОН. После окончания реакции катализатор отфильтровывали и промывали его исходным растворителем. После нейтрализации NaHCO<sub>3</sub> реакцию смесь экстрагировали хлороформом. Экстракт промывали водой, пропускали через колонку с Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и сушили над Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. После удаления растворителя получался густой сиропообразный остаток с незначительным вкраплением кристаллов. Выход 1,28 г [83% от теории, считая на исходный (VI)].

Попытка закристаллизовать полученный продукт не увенчалась успехом и это указывает на то, что нами получена смесь эритро- и трео-изомерных форм вещества; состава C<sub>16</sub>H<sub>18</sub>O<sub>5</sub> (по результатам элементарного анализа и определения ОСН<sub>3</sub> групп).



На рис. 3 приведены ИК-спектры VI и VII. В спектре VII (рис. 3а) отсутствует полоса карбонильных групп при  $1690\text{ см}^{-1}$  и появилась диффузная полоса водородных связей при  $3350\text{ см}^{-1}$ , отсутствовавшая в спектре VI (рис. 3б), что свидетельствует о полноте гидрирования и отсутствии примеси VI в VII.

Таким образом, аналитические данные, ИК-спектры и результаты разложения VII металлическим натрием в жидком аммиаке позволяют его идентифицировать как 1-(4-оксифенил)-2-(2'-метоксифенокси)-пропандиол-1,3.

Разложение  $\beta$ -гваяцилового эфира  $\alpha$ -*n*-оксифенилглицерина металлическим натрием в жидком аммиаке. Навеску димера 1,18 г растворя-

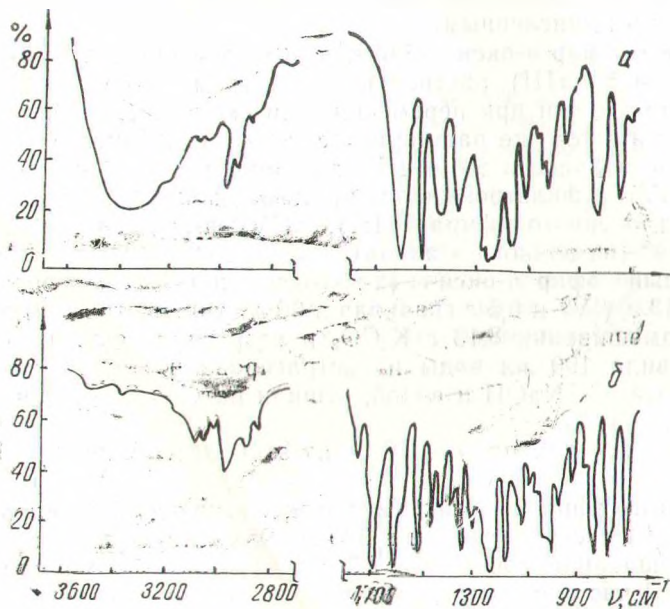


Рис. 3. ИК-спектры:

а) (VII) — 1-(4-оксифенил)-2-(2'-метоксифенокси)-пропандиол-1,3; б) (VI) — бензилового эфира  $\alpha$ -*n*-окси-2-(2'-метоксифенокси)-3-оксипропиофенона.

ли в 400 мл жидкого аммиака. Затем в реакционный сосуд порциями добавляли 1,0 г металлического натрия.

После обесцвечивания синего раствора, на что потребовалось трое суток, из реакционной смеси удаляли аммиак и затем добавляли последовательно влажный эфир, воду и разбавленную серную кислоту до кислой реакции по конге. Продукты разложения экстрагировали эфиром, эфирный экстракт высушивали над безводным  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , после чего эфир отгоняли. Выход продуктов разложения 1,03 г (87% от навески).

**Хроматография на бумаге.** На полоски бумаги размером  $15 \times 30\text{ см}$  на расстоянии 4 см от края наносили спиртовой раствор исследуемых фенолов. Хроматографирование осуществляли в течение 4—5 час. на «крабовой» бумаге и 6—9 час. на Ленинградской медленной с использованием в качестве подвижной фазы органического слоя смеси хлороформ — *n*. гексан — метанол — вода (7:5:2:1) нисходящим методом. Идентификацию производили по  $R_f$  и окраске пятен, полученных после обработки хроматограммы раствором диазотированного сульфаниламида.

**Газо-жидкостную хроматографию (ГЖХ)** осуществляли на приборе ЛХМ—7А с пламенно-ионизационным детектором (расход азота

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% апнезона 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 синтезирована 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. Silberpigel, *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].