

Н. А. БОБРОВ и Л. И. КОЛОТОВА

ИЗУЧЕНИЕ ПРОДУКТОВ РАЗЛОЖЕНИЯ ЛИГНИНА

(Представлено академиком А. Е. Фаворским 11 V 1939)

Ранее [ДАН, XVIII, № 1 (1938)] нами был предложен метод обработки древесины и лигнина, состоящий в следующем: измельченная и подготовленная обычным способом древесина подвергалась предварительной обработке в водной среде под давлением при 180° в течение двух часов. Такой обработкой достигалось почти полное удаление гемицеллюлоз древесины, переходящих в этих условиях в водный раствор. Получавшийся в результате автоклавирования остаток древесины, содержащий по преимуществу лигнин и целлюлозу, подвергали окислению, причем лигнин полностью переходил в раствор в виде воднорастворимых кислот, целлюлоза же оставалась в нерастворимом остатке. Некоторые из этих кислот были идентифицированы в виде их фенолгидразидов. Таким путем было установлено среди продуктов окисления лигнина наличие глюконовой, ксилоновой и слизиновой кислот.

Эта работа была продолжена в направлении дальнейшего изучения полученных продуктов окисления лигнина. При выпаривании водного раствора Ва-солей оксикислот была выделена Ва-соль кислоты, которая путем очищения перекристаллизацией дала продукт постоянного состава. Содержание Ва было найдено 53.43%. Содержание Ва для соли тартроновой кислоты 53.8%. В результате идентификации оксикислот, получаемых при окислении лигнина, вытекал вывод об углеводной природе лигнина в некоторой его части. В виду значимости такого заключения было найдено целесообразным для большей его достоверности провести идентификацию оксикислот методом восстановления их иодистым водородом. Для проведения реакции восстановления мы брали по 4 г Ва-солей, 30 см³ иодистоводородной кислоты, уд. в. 1.19, и 1.4 г красного фосфора. Реакцию вели в запаянных трубах при $170-180^{\circ}$ в течение 4 часов. Реакционную смесь разбавляли тремя объемами воды и повторно извлекали эфиром. Часть продуктов реакции осталась неизвлеченной эфиром. По отгонке эфира остаток обрабатывали 25% серной кислотой и цинковой пылью на холоду. После фильтрования фильтрат обработан углекислым свинцом и под конец окисью серебра. Подкисленный раствор проэкстрагирован эфиром, по высушивании эфир отогнан. Остающийся остаток имел характерный запах кислот жирного ряда. По этому способу было обработано 42.5 г Ва-солей. Кислоты были разогнаны на 4 фракции: 1) до 125° , 2) $125-165^{\circ}$, 3) $165-185^{\circ}$ и 4) 185° . Кислоты, разделенные на фракции, были переведены в парабромфенацетилловые эфиры путем обработки их Na-солей парабромфенацетилбромидом [J u d e f i n d, Reid. Am. Soc., 42, 1044 (1920)].

Полученные эфиры были очищены перекристаллизацией из водного спирта. При определении их элементарного состава и температур плавления получены следующие результаты.

1. Производное, полученное из 1-й фракции, имело температуру плавления 86° — $86^{\circ}.5$. По литературным данным температура плавления для эфира уксусной кислоты 86° .

[Из 3-й фракции получены соли Cu; % Cu найден 26.45% и 26.47%. Теоретическое содержание Cu для соли масляной кислоты 26.76%].

0.0951 г вещества; 0.1623 CO₂; 0.0279 H₂O.

0.1080 г вещества; 0.1838 CO₂; 0.0324 H₂O.

Найдено: % C 46.58 и 46.39%.

% H 3.26 и 3.33.

Вычислено: % C 46.69 и % H 3.50.

0.1800 вещ.; AgBr—0.1304. Найдено: % Br 30.83; 30.62.

0.1920 вещ.; AgBr—0.1382. Вычислено: % Br 31.12.

2. Для эфира, полученного из 2-й фракции, температура плавления 63° и 64° . По литературным данным для эфира масляной кислоты 63° .

0.1013 г вещества; 0.1888 CO₂; 0.0459 H₂O.

0.0958 г вещества; 0.1794 CO₂; 0.0414 H₂O.

Найдено: % C 50.84 и 51.04.

% H 5.03 и 4.80.

Вычислено: % C 50.53 и % H 4.56.

0.1530 вещ.; AgBr—0.0994. Найдено: % Br 27.66 и 27.38.

0.1545 вещ.; AgBr—0.0994. Вычислено: % Br 28.07.

Для эфира, полученного из 4-й фракции, температура плавления 74° . По литературным данным для эфира капроновой кислоты 72° . 5.

0.1034 г вещества; 0.2027 г CO₂; 0.0505 г H₂O.

0.0933 г вещества; 0.1827 г CO₂; 0.0458 г H₂O.

Найдено: % C 53.48 и 53.38.

% H 5.42 и 5.47.

Вычислено: % C 53.67 и % H 5.43.

0.2000 г вещ.; AgBr—0.1215 г. Найдено: % Br 25.85 и 25.56.

0.2300 г вещ.; AgBr—0.1382 г. Вычислено: % Br 25.56.

Среди нелетучих продуктов восстановления Ва-солей иодистым водородом была найдена гликолевая кислота, выделенная в виде ее Ва-соли. Ва-соль была переведена в соль Ag, которую и анализировали.

Найденное содержание Ag—58.82% и 58.95%.

Теоретическое содержание Ag для соли гликолевой кислоты 59.02%.

При окислении лигнина перекисью водорода в нейтральной среде лигнин полностью переходит в водный раствор в виде солей образовавшихся кислот, часть которых была идентифицирована. Было сделано наблюдение, что при окислении лигнина в щелочной среде получают кроме полученных ранее кислот нерастворимые в воде продукты окисления.

Лигнин окисляли 20% перекисью водорода при комнатной температуре, поддерживая реакцию среды слабощелочной прибавлением 2-нормального раствора едкого натра. Водный раствор Na-производных продуктов окисления подкисляли соляной кислотой до кислой реакции, причем выпадал объемистый хлопьевидный осадок белого цвета. Выход этого вещества (сырого продукта) колебался от 54% до 60.7% на вес окислившегося лигнина.

Растворимые в воде кислоты по своим свойствам и растворимости вполне сходны с кислотами, полученными при окислении лигнина в нейтральной среде.

Выделенное при подкислении щелочного раствора вещество, имевшее вначале белый цвет, постепенно приобретало желтую окраску, затем окраска постепенно становилась темнее, и через некоторое время вещество приобретало черный цвет. Одновременно изменялась и растворимость этого вещества. Только что полученное вещество довольно хорошо растворялось в воде при нагревании и в водных растворах щелочей на холоду, хорошо растворялось в метиловом и этиловом спиртах, уксусной кислоте, ацетоне,

пипридине, глицерине и других аналогичных растворителях. При хранении вещество теряло свою способность растворяться в перечисленных растворителях и переходило в раствор только при обработке водными щелочами. Выделенное из щелочного раствора подкислением, оно вновь приобретало способность растворяться в перечисленных растворителях.

Выделенное вещество не удалось получить в кристаллическом состоянии и потому очистка его производилась путем перевода в воднорастворимые Na-производные и осаждением подкислением. После нескольких повторных осаждений вещество имело постоянный элементарный состав. Полученное вещество при нагревании плавилось с разложением и не перегонялось в вакууме.

Очищенное, как описано выше, вещество при нагревании в глицериновом растворе до кипения последнего давало слабую реакцию на фуран, при нагревании сухого вещества до появления признаков сухой перегонки получалась отчетливая реакция на фуран.

Обработка вещества хлористым ацетилом в присутствии четыреххлористого олова ожидаемых результатов не дала.

При гидрировании водного раствора Na-производных с Pd поглощения водорода не наблюдалось. Попытки просульфировать вещество не привели к результату. Вещество титровалось в обычных условиях $1/10 N$ раствором щелочи с фенолфталеином. Были получены Na и Ba-соли промежуточного продукта окисления лигнина и его бромистое производное.

Бромистое производное было получено бромированием вещества в растворе в ледяной уксусной кислоте и в водном растворе его Na-производных. Полученный продукт бромирования растворим в метиловом и этиловом спиртах и уксусноэтиловом эфире. Очищен высаживанием из спиртового раствора. Для промежуточного продукта окисления лигнина его Na-соли и бромистого производного был произведен элементарный анализ.

Анализ промежуточного продукта окисления:

0.1193 г вещества; 0.2507 г CO_2 ; 0.0550 г H_2O .

0.1035 г вещества; 0.2180 г CO_2 ; 0.0485 г H_2O .

Найдено: % С 57.33 и 57.44.

% Н 5.11 и 5.21.

$\text{C}_2\text{H}_2\text{O}$. Вычислено: % С 57.14; Н 4.8.

Определение метоксилов по Цейселю:

0.1742 г вещества; 0.1282 г AgJ; % OCH_3 9.71.

0.1534 г вещества; 0.1129 г AgJ; % OCH_3 9.71.

Анализ Na-соли промежуточного продукта окисления:

0.0816 г вещества; 0.1477 г CO_2 ; 0.0261 г H_2O .

0.08925 г вещества; 0.1618 г CO_2 ; 0.0299 г H_2O .

Найдено: % С 49.44 и 50.52.

% Н 3.69 и 3.72.

0.0970 г вещества; 0.038 Na_2SO_4 . Найдено: % Na 12.69.

$\text{C}_8\text{H}_7\text{O}_4\text{Na}$. Вычислено: % С 50.53; Н 3.71; Na 12.10.

Анализ бромистого производного, полученного бромированием в водном растворе:

0.1035 г вещества; 0.1452 г CO_2 ; 0.0234 г H_2O .

0.1085 г вещества; 0.1514 г CO_2 ; 0.0279 г H_2O .

Найдено %: С 38.26 и 38.06.

% Н 2.51 и 2.86.

0.0922 г вещества; 0.0710 г AgBr.

0.0805 г вещества; 0.0617 г AgBr.

Найдено: % Br 32.75 и 32.61.

$\text{C}_8\text{H}_7\text{O}_4\text{Br}$. Вычислено: % С 38.86; Н 2.86; Br 32.39.

На основании результатов элементарного анализа промежуточного продукта окисления лигнина, его Na-соли и бромистого производного следует принять за валовую формулу вещества $\text{C}_8\text{H}_8\text{O}_4$.

Поступило
11 V 1939.