

Н. Н. ШОРЫГИНА, Т. Я. КЕФЕЛИ и А. Ф. СЕМЕЧКИНА

РАСЩЕПЛЕНИЕ ЛИГНИНА МЕТАЛЛИЧЕСКИМ НАТРИЕМ В ЖИДКОМ АММИАКЕ

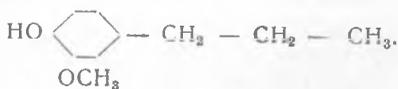
(Представлено академиком А. Н. Несмеяновым 4 XII 1948)

На основании некоторых прямых и косвенных данных большая часть исследователей лигнина принимает, что структурными звеньями его являются производные (4-окси-3-метокси-фенил)-пропана. Эти производные, повидимому, содержат 2 атома кислорода в боковой цепи. Однако характер и положение заместителей не установлены. Не установлен также и характер связей между звеньями. Прямыми данными, указывающими на наличие в лигнине фенилпропановых звеньев указанного типа, являются примеры получения из лигнина соответствующих соединений (^{1,2}).

Для исследования лигнина нами была использована реакция Шорыгина — разложение простых эфирных связей металлическим натрием. Работа производилась в растворе жидкого NH₃, т. е. при температуре —33°. В большую пробирку, помещенную в сосуд Дьюара и соединенную с воздухом при помощи трубок, наполненных натронной известью (³), помещались 10—15 г лигнина, изолированного из древесины ели. Туда же конденсировалось 400 мл жидкого NH₃ и прибавлялся металлический натрий в количестве 60—75% от веса взятого лигнина. Опыт продолжался до окончательного обесцвечивания реакционной массы. Оказалось, что металлический Na разлагает лигнин на низкомолекулярные вещества. Были проведены опыты с древесиной и изолированными лигнинами: медно-аммиачным, солянокислым и техническим гидролизным (⁴).

В случае медно-аммиачного лигнина было получено около 28% мономерных ароматических веществ. Вещества, извлекаемые эфиром из щелочного раствора, перегоняются без разложения в вакууме и представляют собой смесь трех продуктов. Общее количество их составляет 8,43% от веса исходного лигнина. Основным по количеству является дигидроэвгенол, составляющий около 80% этой фракции:

Дигидроэвгенол был идентифицирован по элементарному анализу, физическим константам и производным: бензоату с т. пл. 74—75° и фенилуретану с т. пл. 122°. Идентичность вещества, полученно-

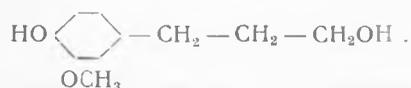


го из лигнина по реакции Шорыгина, с дигидроэвгенолом является несомненной. В данном случае представляет интерес то обстоятельство, что дигидроэвгенол извлекается эфиром из щелочного раствора. Интересно также, что это же вещество было получено ранее Филлипсом при сухой перегонке кукурузных кочерыжек, однако выход его составлял всего 0,1%.

Другим веществом, извлекаемым эфиром из щелочного раствора, является углеводород. Он был получен с выходом 0,4% от веса исходного лигнина; это — твердое вещество, имеющее формулу C₁₈H₃₄. По соотношению С и Н, коэффициенту рефракции этот углеводород является гидроароматическим или жирным.

Кислая часть продуктов разложения лигнина, извлекаемых эфиром из кислого раствора, составляет 19,49% от веса исходного лигнина. Эти продукты были разделены на фенол и кислоты, причем фенол получается из смеси с выходом 65%, т. е. 12% от веса исходного лигнина. Элементарный состав фенола (C₁₀H₁₄O₃) и его производных, содержание OH-групп и OCH₃-групп, а также образование с большим выходом вератровой кислоты при метилировании и окислении показали, что фенол представляет собой 1-(4-окси-3-метокси-фенил)-пропилкарбинол.

Было предположено вначале, что фенол представляет собой дигидроконифероловый спирт



Более глубокое изучение продукта показало, однако, что он не идентичен с дигидроконифероловым спиртом, полученным синтетически из феруловой кислоты, а также гидрированием природного кониферолового спирта. При окислении исследуемого вещества хромовой кислотой была получена с большим выходом уксусная кислота, что указывает на то, что боковая цепь фенола имеет на конце метильную группу.

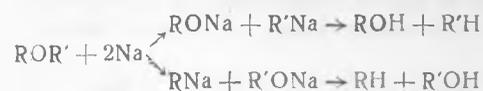
Ввиду того что синтезированный авторами 1-(4-окси-3-метокси-фенил)-пропанол-1 также не идентичен с фенолом, выделенным из лигнина, для этого вещества остается лишь формула

Полученный из лигнина фенол является, следовательно, 1-(4-окси-3-метокси-фенил)-пропанол-2 или гидрированным эвгенолом.



Очевидно, что все эти вещества

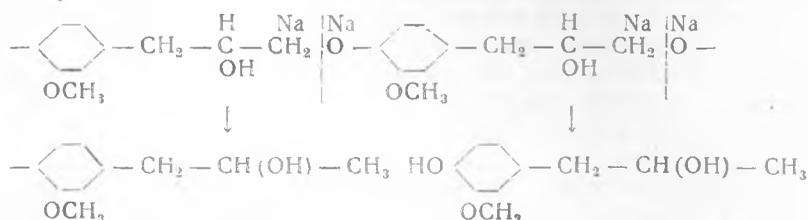
получаются вследствие разрыва эфирных кислородных связей ROR' по реакции Шорыгина и вторичных реакций, которые могут сопутствовать этой главной реакции. При разрыве металлическим Na эфирных кислородных мостиков получается лишь одна OH-группа, а не две, как при омылении эфиров:



П. П. Шорыгиним было найдено, что наибольшим сродством к кислороду обладают фенильные радикалы (6). Очевидно, что фенольные OH-группы полученных

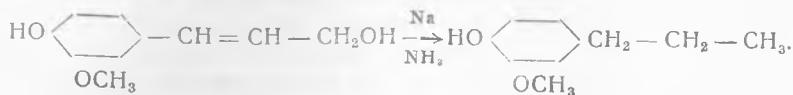
фенола и дигидроэвгенола, не обнаруживающиеся в исходном лигнине, образовались именно в результате этой реакции.

Вторая компонента, образовавшаяся при реакции, уже не должна иметь гидроксильной группы по месту разрыва молекулы. Вероятно, что вторая OH-группа, за счет которой был образован эфир, являлась спиртовой. Здесь уместно вспомнить, что, по данным Гибберта и в противовес данным Фрейденберга, в лигнине присутствуют группы CH₂OH на концах боковых цепей или же группы —CH₂O—C—. Мы предполагаем, что фенол, выделенный нами из лигнина, образовался в результате реакции:



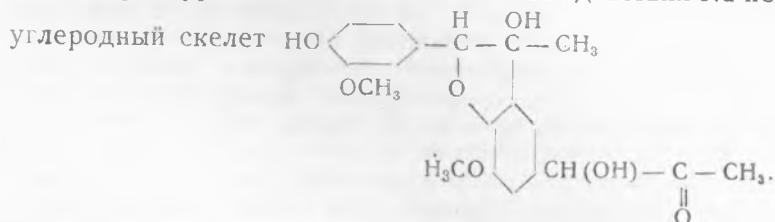
Дигидроэвгенол образуется, вероятно, в результате гидрирования, получающегося при реакции фенола. Возможность восстановления

гидроксильных групп при действии металлического Na в жидком NH₃ была показана еще ранее Шаблэ (6) и недавно Бёрчем (7). Мы действовали раствором металлического Na в жидком NH₃, в условиях проводимой нами реакции, на кониферилловый спирт и получили с выходом в 86% дигидроэвгенол



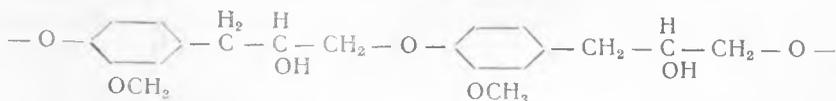
Образующийся в небольших количествах углеводород также является вторичным продуктом реакции. Недавно Вустером и затем Бёрчем было показано, что в присутствии воды или спирта бензольные кольца способны гидрироваться Na в жидком NH₃ до гидроароматических соединений. Полученные в лаборатории целлюлозы и лигнина данные, в очень краткой форме изложенные выше, позволяют сделать некоторые принципиальные выводы о природе лигнина.

Образование в большом количестве мономерных продуктов при действии на лигнин металлического Na в жидком NH₃ говорит против современных представлений Фрейденберга и др. о том, что лигнин в основном представляет собой бензофурановые структуры, так как такие структуры должны оставить после действия Na неповрежденный

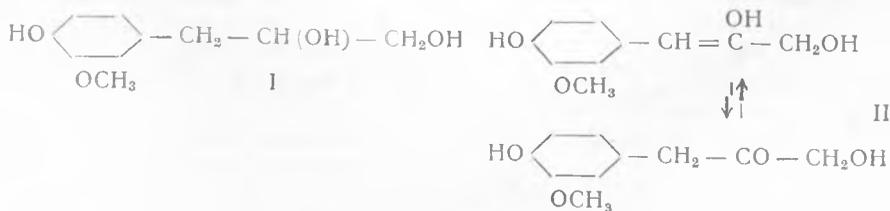


Постепенное уменьшение молекулярного веса лигнина по мере воздействия Na — с 4500 после 1-го расщепления до 2000 (8) — также говорит в пользу наличия в лигнине большого количества „свободных“ эфирных связей. Ввиду отсутствия окончательного экспериментального материала нельзя еще сказать, все ли связи между звеньями нативного лигнина являются эфирными, однако такая возможность не исключена. Мы не отрицаем наличия небольшого количества —C—C— связей в лигнине, изолированном из древесины.

Если предположить, что 1-(4-окси-3-метокси-фенил)-пропанол-2, полученный из лигнина по реакции Шорыгина, связан в лигнине в комплексы следующего типа

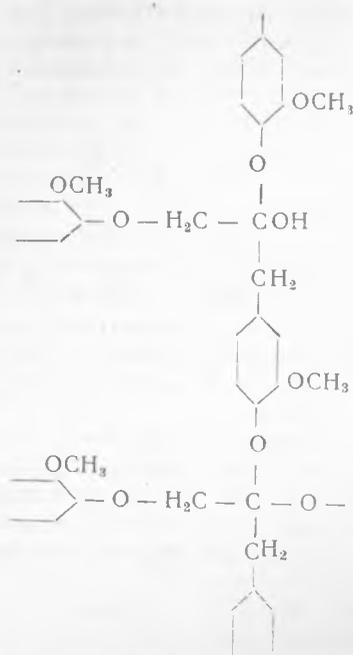


то очевидно, что основным структурным звеном лигнина является β-оксигидрокониферилловый спирт I или β-оксикониферилловый спирт II. Второе предположение, таким образом, согласуется с точкой зрения Гибберта.

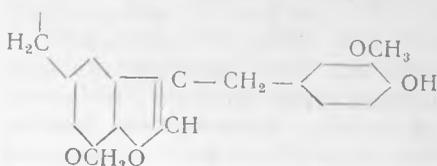


Пока нельзя сделать определенного выбора между возможностями I и II. Предполагая, однако, что лигнин в древесине образуется из

кониферина камбиального



сационные превращения, образуя в итоге циклические системы, например



мер⁽¹¹⁾ наблюдал образование кумарона.

Институт органической химии
Академии наук СССР

Поступило
21 XI 1948

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ M. Phillips, Am. Chem. Soc., **53**, 768 (1931); M. Phillips and M. J. Gross, *ibid.*, **54**, 1518 (1932). ² A. V. Cramer, M. J. Hunter and H. Hibbert, *ibid.*, **61**, 509 (1939); M. J. Hunter, A. V. Cramer and H. Hibbert, *ibid.*, **61**, 516 (1939); M. Kulka, W. L. Hawkins and H. Hibbert, *ibid.*, **63**, 2371 (1941); M. Kulka and H. Hibbert, *ibid.*, **65**, 1180 (1943); E. West, A. S. McJunes and H. Hibbert, *ibid.*, **65**, 1187 (1943); M. Kulka, H. E. Fischer, S. B. Backer and H. Hibbert, *ibid.*, **66**, 39 (1944); R. H. Creighton, R. Darnley Gibbs and H. Hibbert, *ibid.*, **66**, 32 (1944); H. Hibbert, Pap. Tr. J., **113**, 4, 35 (1941). ³ П. П. Шорыгин и Н. Н. Макарова-Землянская (Шорыгина), ЖОХ, **7**, 283 (1937). ⁴ Н. Н. Шорыгина и Т. Я. Кефели, ЖОХ, **17**, 2058 (1947). ⁵ П. П. Шорыгин, Ber., **57**, 1627 (1924). ⁶ M. E. Chablay, Ann. Chim., **8**, 191 (1917); C. R., **143**, 829 (1906). ⁷ A. J. Birch, J. Chem. Soc., 1945, 809. ⁸ Н. Н. Шорыгина и Т. Я. Кефели, ЖОХ, **18**, 528 (1948). ⁹ С. М. Манская, ДАН, **62**, № 3 (1948). ¹⁰ R. Stoermer, Ber., **28**, 1253 (1895). ¹¹ R. Stoermer, Ber., **30**, 1701 (1897).

сока, более вероятно вторая возможность. В пользу этого предположения говорят очень интересные опыты С. М. Манской о наличии в камбиальном соке окислительных ферментов, способных окислять кониферилловый спирт⁽⁹⁾. Вероятно, первой стадией образования лигнина в растениях является именно ферментативное окисление кониферилового спирта. Учитывая, что в нативном лигнине часть гидроксильных групп образует легко гидролизующиеся связи, можно предположить наличие ацетальных или полуацетальных связей, образованных за счет фенольных, а может быть, и углеводных гидроксидов. Высказанные соображения можно формулировать приблизительно схемой, представляющей разветвленную молекулу, в которой участвуют как простые эфирные, так и полуацетальные или ацетальные связи.

При обработке кислотами ацетальные (полуацетальные) связи разрываются, причем в результате образуется активная феноксикетонная группировка, которая в кислой среде может претерпевать конден-

Аналогичная реакция была найдена еще в 1895 г. Штёрмером⁽¹⁰⁾. При действии концентрированной H₂SO₄ на холоду на феноксиацетон получается метилкумарон. При действии ZnCl₂, а также кислот на феноксиуксусный альдегид Штёр-