

М. С. БАРДИНСКАЯ

О ЦВЕТНЫХ РЕАКЦИЯХ НА ЛИГНИН

(Представлено академиком А. И. Опариным 4 V 1950)

Ряд растительных тканей в процессе жизнедеятельности растений подвергается сложному процессу — одревеснению. Этот процесс приводит к изменению свойств клеточной стенки, сообщая ей новые качества.

Процесс одревеснения характеризуется появлением в клеточных стенках лигнина. С появлением лигнина одревесневшие ткани приобретают способность окрашиваться в различные цвета при действии многих ароматических и гетероциклических соединений ⁽¹⁾.

Наиболее распространенными реакциями являются реакции с флороглюцином и кислотами и сернокислым анилином. При действии флороглюцина и крепких кислот одревесневшие ткани окрашиваются в красный или фиолетовый цвет, а при действии сернокислого анилина — в желтый или желто-зеленый цвет.

В последние годы для исследования одревесневших тканей применяют люминесцентный микроскоп, так как такие ткани светятся в ультрафиолетовых лучах ⁽²⁾. Химическое исследование лигнина показало наличие в нем ароматических ядер ⁽³⁾.

Рядом исследователей было показано, что красное окрашивание при действии флороглюцина и кислот дают различные ароматические соединения, близкие по строению к ванилину и кониферилловому спирту. Как ванилин, так и некоторые производные фенилпропана были получены из лигнина различных растений.

Мы поставили задачу, взяв некоторые из ароматических соединений, выделенные из древесины различных пород или близкие к ним по строению, проследить их цветные реакции с обычными реактивами на одревеснение и их люминесценцию и одновременно проследить микрохимические реакции и люминесценцию на срезах древесины различных растений.

Данные исследования приведены в табл. 1 и 2.

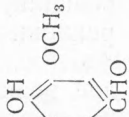
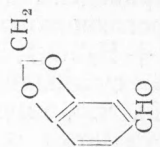
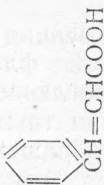
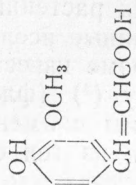
Кроме известной флороглюциновой реакции, измененной по А. Боркину ⁽⁴⁾ (флороглюцин + H_2SO_4), и реакции с сернокислым анилином, мы применяли также сульфаниловую кислоту (0,5% раствор), исходя из тех соображений, что, имея две реакционноспособные группы, сульфаниловая кислота может прореагировать с ароматическими ядрами лигнина с образованием окрашенных соединений. Было также испытано действие на исследуемые ароматические соединения 72% серной кислоты, так как, по литературным данным, большинство из них дает цветные реакции с крепкими кислотами.

Нас интересовал далее вопрос, можно ли с помощью цветных реакций определять наличие соединений типа ванилина, кониферина, эвгенола и др. в растительных экстрактах.

Мы испытывали эти реакции в применении к экстрактам из различных частей картофеля и картофеля.

Таблица 1

Цветные реакции и люминесценция некоторых ароматических соединений

Формула	Окраска при обработке				Люминесценция
	фтороглюцин + H ₂	анилин сернистый	сульфаниловая кислота	H ₂ SO ₄ 72%	
Ванилин 	красно-оранж.	салатн.	салатн.	зеленовато-голуб.	ярк. зелено-голуб.
Пиперональ 	оранж.	"	"	зелен. светл.	от молочно-зелен. до розов.
Коричная кислота 	не окраш.	не окраш.	не окраш.	не окраш.	слаб. светлоголуб.
Феруловая кислота 	оранж.	"	светлозелен.	желто-зелен.	ярк. голуб.


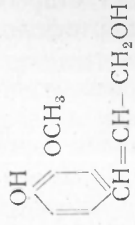
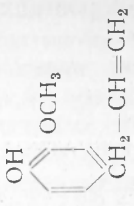
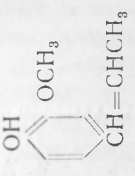
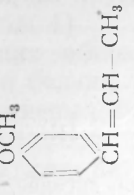
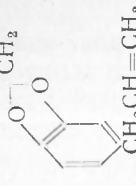
Кониферин		светломалин.	желто-зелен. при стоянии	желт. светл.	ярко фиолет., при разбавл. водой сире- нево-голуб. осадок	ярк. молочно- голуб.
Конифериловый спирт		ярк. малин.	желто-зелен. ярк.	золотисто-желт. ярк.	оранж.-красн., при разбавл. водой малин.- фиолет. (осадок)	слаб. молочно- голуб.
Эвгенол		вишнево-красн. ярк.	желт. ярк.	желт. светл.	желт. ярк.	слаб. голуб.
Изо-эвгенол		розоват.	желто-зелен. светл.	желто-зелен. светл.	ярк. красно-розов., при стоянии малин.	слаб. сине-фиолет.
Анетол		розов. светл.	салати.	зелено-желт. светл.	желто-зелен.	не люминесцирует
Сафрол		розов. светл.	зелено-желт.	желто-зелен.	желт. ярк.	слаб. голубоват.

Таблица 2

Микрохимические реакции и люминесценция древесины различных растений

	Флороглюцин + H ₂ SO ₄	Анилин сернокислый	Сульфаниловая кислота	Люминесценция
<i>Sphagnum</i> sp.	не окраш.	не окраш.	не окраш.	ярк., стенки клеток желт. и зелен.
<i>Lycopodium</i> sp.	малин. ярк.	желто-зелен. ярк.	золотисто- желт. ярк.	оч. ярк. светлоголуб.*
<i>Alsophila australis</i>	" "	то же	то же	оч. ярк. зелено-голуб.*
<i>Gingko biloba</i>	фиолет. ярк.	" "	желт. ярк.	оч. ярк. голубовато- зелен.*
<i>Marattia fratineae</i>	темномалин. ярк.	" "	то же	ярк. голуб.
<i>Ephedra fragilis</i>	буро-фиолет.	желто-зелен	буро-желт.	оч. ярк. от зелено- голуб. до темно- голуб.*
<i>Araucaria Bidwillii</i>	красно- фиолет. ярк.	желто-зелен. ярк.	желт. ярк.	оч. ярк. зелено-голуб.*
<i>Casuarina stricta</i>	фиолет.	буро-зелен.	желто-бурый	оч. ярк. от голубовато- зелен. до серой*
<i>Dracana augustifolia</i>	малин. светл.	желто-зелен. светл.	желто-зелен. светл.	ярк. светлоголуб.
Еловая древесина (старая)	фиолет.- малин.	желт.	золотисто- желт.	ярк. зелено-голуб.
Сосновая древесина (старая)	то же	желто-зелен.	то же	то же
Сосновая древесина (прикамбиальный слой)	" "	" "	" "	ярк. молочно-голуб. с зелен. оттенком
Древесина ствола мож- жевельника (старая)	" "	" "	" "	то же
Древесина ствола сирени	красн.	желт.	от желт. до оранжево- коричн.	ярк. голуб.
Дубовая древесина	красно- малин.	желт. и жел- то-коричн.	от желт. до желто- коричн.	голуб. светл. ярк.

* Данные С. М. Манской и М. Н. Кочневой (?).

В цветах картофеля Липманн ⁽⁵⁾ обнаружил ванилин. Исследования Кратцля ⁽⁶⁾ показали, что из лигнина стеблей картофельного растения может быть получен ванилин.

Примененные нами качественные реакции позволили обнаружить присутствие веществ типа ванилина в экстрактах из старых стеблей картофеля и веществ типа кониферина в ростках картофеля.

Поступило
14 IV 1950

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ В. Фукс, Химия лигнина, 1935. ² М. А. Константинова-Шлезингер, Люминесцентный анализ, 1948. ³ С. М. Манская, Автореферат диссертации, 1949. ⁴ А. Бояркин, Тр. Ин-та нов. лубян. сырья, 8, в. 1 (1934). ⁵ E. Lipmann, Ber., 52 (1919). ⁶ K. Kratz, Experientia, 4, Fas. 3, 110 (1947). ⁷ С. М. Манская и М. Н. Кочнева, ДАН, 62, № 4 (1948).