

ткань клеточной стенки сохраняется. Как-будто нити этой ткани, потеряв большую часть своего химического состава, утончились, сократились, но ткань не потеряла своей структуры.

Однороден ли лигнин, или в древесине существует несколько различных лигнинов?

Хотя Р. Класон находит сейчас 2 разновидности соединений лигнина в производственных щелоках целлюлозной варки и другие авторы находили в них целый ряд различных по составу лигнин-сульфоновых кислот, но это не дает оснований к отрицанию гомогенности природного лигнина. Распад древесины во время варки происходит при крайне разнообразных условиях температуры, давления и концентрации кислоты, а потому распад комплекса может идти в различном направлении, к тому же образовавшиеся продукты подвергаются при непрерывном изменении условий дальнейшим изменениям.

Работа Schmidt'a представляет, как сказано, слишком сырой материал, чтобы им пользоваться при решении этого вопроса.

Одинаков ли лигнин в различных растениях? Также нет данных для положительного ответа. Положительный ответ, повидимому, можно дать для близких видов; так, например, лигнин ели и сосны, повидимому, тождественны между собою. Но лигнин лиственных и хвойных пород, вероятно, имеет некоторые отличия; также, повидимому, отличается и лигнин злаковых или масляничных растений. Во всяком случае эти различия не основного характера. Как основное ядро лигнина, так и характер его боковых цепей, повидимому, одинаков; различие, может-быть, заключается в числе гидроксильных, метоксильных и т. п. Если допустить простую адсорбцию, то конечно возможен был бы полный хаос адсорбированных соединений не только в различных классах растений, но даже среди представителей одного и того же вида, напротив—образование при одревеснении химического соединения требует уже определенной селекции веществ из камбияльного раствора и определенного их размещения в молекуле лигнина.

Так, мы находим в лигнинах, выделенных из джута, ржаной соломы или стебля льна тот же характер основного ядра молекулы лигнина и те же боковые его цепи, т.-е. метоксилы и ацетилы, как и в древесине ели или сосны. Величина молекулы и ее эмпирический состав в этих лигнинах не разнятся значительно между собою.

Лигнин джута (Gross a. Bevan)	$C_{40}H_{44}O_{22}$
„ ели (Klason)	$C_{40}H_{40}O_{22}$
„ соломы (Beckmann u. Lische) . . .	$C_{40}H_{44}O_{15}$
„ льна (Powell u. Whittaker)	$C_{45}H_{48}O_{16}$

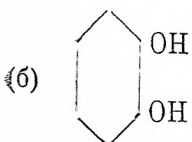
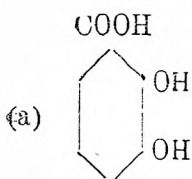
Существующая разница станет понятною, если обратим внимание на различие методов выделения лигнина. В то время, как иссле-

дователи лигнина хвойных применяли для его выделения указанные выше варварские приемы, как действие концентрированных кислот, высоких температур и давления, для выделения лигнина из льна был применен только 10% раствор NaHO при 130°, а соломенный лигнин был получен, действуя всего лишь 1½% раствором NaHO и при комнатной температуре. Очевидно, что результаты и не могли быть тождественными.

Состав лигнина.

Для его определения исследователи прибегали к различным реакциям, производящим распад сложной молекулы лигнина на более простые, строение которых или уже известно или легко может быть определено.

В качестве таких реакций были применены: 1) сплавление с щелочами, 2) обработка восстанавливающими или 3) окисляющими реагентами и 4) реакция распада при сухой перегонке лигнина. При сплавлении древесины со щелочью еще Erdmann нашел пирокатехин, что дало ему основание признать ароматическое ядро в молекуле лигнина. Пирокатехин найден был также Buddeus'ом (1891) при сухой перегонке плотного остатка сульфитного щелока, предварительно обработанного аммиаком³¹⁾. Позднее многие авторы³²⁾ находили при сплавлении древесины со щелочью протокатеховую кислоту (а) и пирокатехин (б), но появлению при распаде то фенола, то кислоты, недостаточные их выходы, а главное—встречавшиеся указания, что и целлюлоза при этом даст



также и протокатеховую кислоту делало выводы недостаточно обоснованными. В самое последнее время проф. Heuser'у с Winswold'ом и Hermann'ом³³⁾ удалось выяснить причины недостаточных выходов и их колебаний при этих реакциях с KHO. Ими установлено сильное влияние окисления кислородом воздуха, благодаря которому уже образовавшаяся при сплавлении протокатеховая кислота окисляется далее в щавелевую кислоту. Если вести реакцию в атмосфере водорода, то при сплавлении лигнина получается

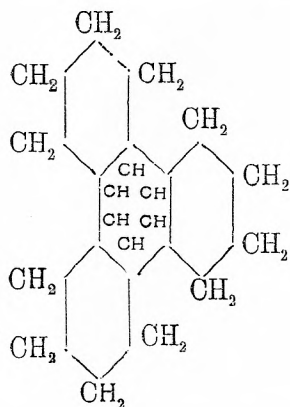
до 28% протокатеховой кислоты. В обыкновенной атмосфере даже чистая протокатеховая кислота при таком сплавлении с KHO дает до 20% щавелевой кислоты, в атмосфере водорода последней совсем не получается. Железный тигель или еще лучше железные опилки являются при этом катализатором и способствуют отщеплению карбоксила и переходу кислоты в пирокатехин.

³¹⁾ Жеребов. „Химич. сторона сульф. целлюлозн. произв.“ стр. 170.

³²⁾ Hönig u. Fuchs. Monatsh. f. Ch. 1919, s. 87. 1920, s. 221.

³³⁾ Heuser u. Winswold. Cellulosechemie, 1923. № 5 и 6.

Целлюлоза при таком сплавлении с KNO_3 не дает ни протокате-
ховой кислоты, ни пирокатехина.



Таким образом, реакция распада спла-
влением с KNO_3 , повидимому, неоспоримо
говорит за присутствие в лигнине аро-
матического ядра.

То же подтверждают и опыты вос-
становления лигнина. Willstätter и Kalb ³⁴⁾,
восстанавливая его действием иодистово-
дородной кислоты и фосфора получили
полициклические гидроароматические
углеводороды. W. Schrauth находит в од-
ной из фракций полученных Will. и Kalb
углеводородов поразительное сходство
с полученным ими гидрированным бен-
зофенантреном $\text{C}_{18}\text{H}_{20}$ указанного на ри-
сунке строения ³⁵⁾. Приводимые им цифры действительно сильно гово-
рят за это:

	С.	Н.	$\frac{\% \text{C.}}{\% \text{H.}}$	Молек. вес.	$d_{4}^{20^{\circ}}$
Willstätter u. Kalb. .	87.85	12.68	6.93	243.8	0.9500
Schrauth u. Görig. .	87.81	12.31	7.13	246.3	0.9425

Karrer при более слабом восстановлении перегонкою лигнина с
цинковой пылью при 2 м/м. давления также получил ароматические
углеводороды, приблизительно такого же молекулярного веса, как у
Willstätter'a и Kalb'a, при чем один, повидимому, соответствовал формуле
 $(\text{C}_6\text{H}_5)_x$, т.-е. был значительно менее гидрированным, чем углеводороды
предыдущих авторов.

При окислении лигнина трудно сохранить его основное ядро,
так как вся молекула легко распадается на простейшие соединения
алифатического ряда, как щавелевая, уксусная, муравьиная и уголь-
ная кислоты. Мы это видим при реакциях сплавления с KNO_3 , и на
этом свойстве лигнина основаны и многие определения целлюлозы в
древесине, где окисляющими веществами лигнин сполна разруша-
ется и остается только целлюлоза. Так действуют KMnO_4 , перекись
водорода, азотная кислота и др. окислители ³⁶⁾. Только при очень
легких условиях проводимой реакции можно избежать глубокого
распада молекулы. Klason, окисляя лигнин слабым раствором пере-
киси водорода при комнатной температуре в течение 45 дней, достиг
перехода альдегидной группы в карбоксильную и одной метоксиль-
ной в карбонильную ³⁷⁾, т.-е. ядро молекулы осталось нетронутым, и

³⁴⁾ Willstätter u. Kalb. Ber. 55.2637. (1922).

³⁵⁾ Schrauth. Z. f. Ang. Ch. 1923. № 21.

³⁶⁾ J. König. Cellulosechemie. II. 14. u. 113 (1921).

³⁷⁾ Fischer u. Schrader. Abh. Kohle 4. 13 (1919) 5.200—210, 221—229
(1920), C. (1922) 1064. C. (1922) 1185.

потому опыт не дал никаких данных в интересующем нас сейчас направлении. Распад пошел дальше в опыте Н. Schrader'a при окислении им лигнина в слабом содовом растворе путем пропускания через него воздуха в течение 8 месяцев. Оказалось, что 28% взятого лигнина перешло путем такого самоокисления в гуминовые кислоты, т.е. вещества ароматического строения.

Быстрее и энергичнее идет окисление лигнина в 2,5 нормальном растворе Na_2CO_3 , но под давлением и при температуре 200—300°, как это показали Fr. Fischer и Н. Schrader ³⁸⁾. В числе продуктов распада после 2—3 часового нагревания получались: CO_2 , щавелевая, уксусная, муравьиная кислоты, метильный спирт, нейтральное масло, гуминовые кислоты, меллитовая, пиромеллитовая и бензол-пентакарбоновая кислота, т.е. здесь произошел уже распад самого ядра молекулы с образованием различных ароматических кислот.

Четвертым путем для выяснения природы лигнина служила его сухая перегонка, которая производилась многими исследователями ³⁹⁾, как при нормальном давлении, так и в вакууме. Из газообразных продуктов обращает на себя внимание очень большое выделение CO при незначительном выделении CO_2 . В числе смолистых продуктов перегонки находятся фенолы в количестве до 40%.

Таким образом, при сплавлении с KNO_3 , при восстановлении, окислении и, наконец, при сухой перегонке лигнина мы неизменно находим, как продукт распада основного ядра молекулы—фенолы, ароматические кислоты и ароматические углеводороды, как монок- и полициклического строения. Все это приводит нас к признанию ароматического ядра в молекуле лигнина. Такого мнения держится громадное большинство химиков.

Но имеются все же сторонники и обратного мнения. Не говоря уже об упоминавшихся ранее Schulze, Green, König и др., возражения которых после вышеизложенных позднейших работ отпадают, в защиту алифатической структуры лигнина за последние годы выступили Jonas ⁴⁰⁾ и Marcusson ⁴⁰⁾.

Jonas полагает, что лигнин состоит из сочетания не бензольных, а фурановых ядер, как продукт дальнейшей конденсации пентоз, приводя следующие доводы.

Количество ароматических кислот в сульфитных щелоках составляет лишь доли процента. В камбиальном соке вещества ароматического ряда встречаются в ничтожном количестве. Гуминовые вещества, получающиеся при разложении лигнина, также являются не ароматическими, а фурановыми соединениями, так как ему удалось их получить из фурфурола, пентоз и гексоз.

³⁸⁾ Fischer u. Schrader. Abh. Kohle. 5.108 (1920).

³⁹⁾ Z. f. Angew. Ch. 34. 289 (1920). также доклад на юбилейном съезде О-ва немецк. естествоиспыт. и врачей—сент. 1922 г.

⁴⁰⁾ Z. f. chemgew. Ch. 437; 35.165; 36.42.

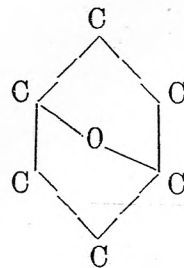
Marcusson также путем своих опытов доказывает возможность получения гуминовых веществ из фурановых соединений, а отсюда— возможность фурановой структуры лигнинового ядра.

Но все эти доводы не являются убедительными. Говорить о малом количестве ароматических кислот в целлюлозных щелоках можно только, вперед отрицая ароматическое ядро лигнина. Фенолы, напр., получающиеся при сухой перегонке плотного остатка этих щелоков, пришлось бы объяснить, как продукт распада углеводов и фурановых соединений. Приведенные выше работы Heuser'a и Willstätter'a, явившиеся позднее этих заявлений Jonas'a и Marcusson'a, показали непосредственное образование ароматических соединений из лигнина (что отрицал Jonas) и притом в количествах до 28%.

Что ароматические вещества являются в камбиальном соке в незначительном количестве—не доказательно, так как глюкозы и пентозы, служащие для образования всей массы дерева, также находятся в нем в незначительном количестве. Углекислота в воздухе также находится в незначительном количестве, однако это не препятствует ей образовывать ежегодно громадные запасы органической массы.

Что гуминовые вещества являются промежуточным звеном между лигнином и ароматическими веществами каменного угля это признает и сам Jonas (l. c.).

Получение гуминовых веществ из фурановых соединений разве отрицает образование их из бензольного ядра лигнина? Гуминовые вещества, благодаря их высокому молекулярному весу, коллоидальной природе и, вследствие этого, невозможности их точного идентификации не могут пока служить прочной базой для решения таких сложных вопросов. Fischer и Schrader показали, что гуминовые вещества естественного происхождения при сухой перегонке дают, например, фенолы, тогда как полученные лабораторным путем таковых не образуют. Те же исследователи получили при окислении лигнина под давлением на ряду с ароматическими гуминовыми кислотами, меллитовую и бензол-пентокарбоновую кислоту. Поэтому все доводы Jonas'a и Marcusson'a в пользу фуранового ядра лигнина, в особенности после позднейших указанных выше работ, мне кажется, вовсе не являются доказательными. Но что мне хотелось бы отметить в связи с нижеприводимой гипотезой Schrauth'a—это возможную связь между бензольным и фурановым ядром. Одному из полученных им соединений—пери-дифурану Marcusson придает изображенную здесь формулу бензольного ядра с внутренним кислородным мостиком. Путем распада любой из бензольных связей мы получим замещенное фурановое ядро. Ниже в гипотезе Schrauth'a мы увидим попытку связать возможность образования лигнина из соединения бензольных и фурановых ядер.



Что касается боковых цепей, связанных с центральным ядром лигнина, то хотя качественное их определение не представляет таких трудностей, как центральное ядро, но количественное их соотношение установить точно пока все-таки не удалось. Гидролизировав древесину кислотами или щелочами, мы отщепляем от нее уксусную кислоту и метиловый спирт. Так как в этих условиях целлюлоза не дает этих продуктов, то очевидно, что они образуются из лигнина путем отщепления от него ацетиллов (OCH_2CH_3) и метоксилов (OCH_3). Последние можем определить в древесине также нагреванием ее с иодисто-водородной кислотой¹⁾. Эти ацетиллы и метоксилы замещают часть имеющихся в лигнине гидроксильных групп, образуя с ядром лигнина соответствующие эфиры; омыляя их, мы восстанавливаем соответствующие гидроксилы.

Выделяя лигнин из древесины кислотами или щелочами, мы одновременно омыляем часть этих эфиров, благодаря этому в выделенных лигнинах уже не находим ацетиллов и получаем только часть находившихся в природном лигнине метоксилов.

Определяя ацетиллы в древесине, Pringsheim и Magnus нашли их—4,2%, а при повторной обработке (действием NaHO под давлением) еще 1,5%, всего, следовательно—5,7%²⁾. Heuser и Ackermann, омыляя 50% серной кислотой³⁾, получили 3,98%, определяя по Schorger'y—4,08%, а по методу Pringsheim'a и Magnus'a—4,17%, т.-е. в среднем—4,08% уксусной кислоты, или, переводя на природный лигнин—14,7%.

Метоксилов Hägglund и Malm⁴⁾ нашли в своей древесине 4,65%, или переводя на природный лигнин,—16,7% метоксилов в молекуле лигнина⁵⁾.

Чтобы перейти от процентного соотношения к количеству содержащихся в молекуле лигнина ацетиллов или метоксилов, необходимо пересчитать на ее эмпирическую формулу, а так как последняя является у различных авторов различной, то и эти цифры становятся колеблющимися.

Если принять для расчета формулу Klason'a $\text{C}_{41}\text{H}_{40}\text{O}_{14}$ и найденную Heuser'ом величину—14,7%, то найдем два ацетила в молекуле лигнина, так как формула $\text{C}_{41}\text{H}_{38}\text{O}_{12}$ (OCOCH_3)₂ требует—14,29% уксусной кислоты.

Для метоксилов, базируясь на той же формуле и принимая найденные Hägglund'ом для природного лигнина—16,32% (OCH_3), нам пришлось бы принять 4 метоксила в молекуле лигнина,⁶⁾ но Hägglund исходя из лигнина, полученного из древесины по измененному им, Вильштеттеровскому методу, принимает, согласно указанному выше

1) По методу Zeisel и Stritar.

2) Считая на лигнин, свободный от золы и углеводов.

3) Z. f. physiol. Ch. 105. 179 (1919).

4) Heuser u. Ackermann. Cellulosechemie 1924 № 2.

5) Hägglund u. Malm. Cell.-chemie IV. 7. (1924).

6) $\text{C}_{41}\text{H}_{36}\text{O}_{10}$ (OCH_3)₄ требует—15,27% (OCH_3)

$\text{C}_{41}\text{H}_{35}\text{O}_9$ (OCH_3)₅ „ —18,77% „

процентному соотношению и полученной им эмпирической формуле— только два метоксила в молекуле лигнина— $C_{18}H_{14}O_5 (O.CH_3)_2$.

Что касается гидроксидов лигнина, то определять их в древесине, очевидно, не можем, так как на ряду с гидроксидами лигнина там имеем и гидроксиды углеводов, а потому приходится исходить уже из самого лигнина, выделенного тем или иным путем из древесины.

Определение их производится обычно путем метилирования или ацетилирования выделенного лигнина. Полученные эфиры омыляются, и, вычитая из полученных таким путем метоксидов или ацетидов их количество, которое, согласно предыдущим определениям, находилось в природном лигнине, мы получаем то их количество, какое нам удалось присоединить взамен свободных гидроксидов лигнина. Так, Heuser, Schmidt и Gunkel получили при метилировании продукт, содержащий 26,29% метоксидов; вычитая отсюда 17,80% метоксидов природного лигнина (по Hägglund'y), они получают—8,49%, что по пересчету на эмпирическую формулу Klason'a дает три свободных гидроксидов в молекуле лигнина.

Ацетилируя Вильштеттеровский лигнин, Heuser и Askermann получили продукт с 32,5% уксусной кислоты. Вычитая найденные ими, как мы видели выше, 14,7% в природном лигнине, получаем $32,5 - 14,7 = 17,8\%$ уксусной кислоты, заместившей свободные гидроксиды Вильштеттеровского лигнина, число которых, базируясь на той же формуле Klason'a, определяется ими также в количестве трех свободных гидроксидов. Klason'овская формула сульфитного лигнина $C_{41}H_{40}O_{14}$ требует:

при двух ацетилах— $C_{41}H_{38}O_{12} (OCOSH_3)_2$ —14,05% уксусной кислоты.
 „ трех „ — $C_{41}H_{37}O_{11} (OCOSH_3)_3$ —20,07% „ „

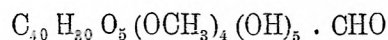
Согласно найденным ими 17,8%, они высказываются за три свободных гидроксидов.

Nochfelder, исходя из лигнина, полученного из древесины действием фенола, путем присоединения ацетильных и бензольных групп, также находит в нем три свободных гидроксидов. Но если мы то же процентное количество гидроксидов отнесли бы к какой-либо другой формуле, например, Hägglund'a, то, как и при определении метоксидов, мы естественно нашли бы в молекуле и измененное количество гидроксидов. Также надо принять во внимание, что как Klason'овская, так и всякая другая эмпирическая формула, полученная анализом лигнина, выделенного указанными выше способами из древесины, не дает нам полной молекулы лигнина, а лишь с отщепленными некоторыми боковыми цепями и некоторыми другими происшедшими при этом ее изменениями, а потому на все эти расчеты количества ацетидов, метоксидов и гидроксидов мы должны смотреть лишь как на приблизительные ориентировочные данные.

Только тогда, когда мы найдем метод выделения неразрушенной молекулы лигнина из древесины, мы будем в состоянии определить точное их количество и соотношение.

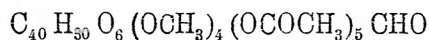
Интересно сопоставить содержание интересующих нас сейчас групп с таковым же в лигнинах, полученных из масляничных и злаковых растений.

Так Powell и Whittaker¹⁾ в лигнине льняного стебля, выделенного ими действием 10% NaHO при давлении и температуре 130° нашли 4 метоксила и 5 гидроксильных, способных к ацетилированию. На основании этих данных и анализа полученного соединения они дают ему следующую формулу:

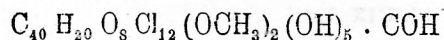
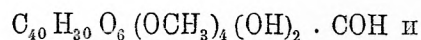


т.е. соединение обладает еще одною альдегидною группой.

Три из этих гидроксильных — фенольного характера, так как легко вводятся в молекулу еще не более трех метоксилов. Характер остальных гидроксильных окончательно не выяснен, но их нестойкий характер подтвержден их отсутствием в дериватах лигнина; так, в хлоро- и бром-лигнине констатированы только 7 гидроксильных, из коих некоторые метилированы. Хлоролигнин отдает легко половину своего хлора при действии щелочей, но остающиеся 6 атомов хлора удерживает крепко, что по мнению авторов говорит за то, что эти 6 атомов замещают водородные атомы бензольного ядра. В ацетилированном лигнине все 5 гидроксильных замещены ацетилами



Для метилированного и хлорированного лигнина они нашли следующий состав:



Исследования авторов показали, что этот лигнин является очень ненасыщенным соединением и содержит ароматическое ядро.

Beckmann и Lische в лигнине ржаной соломы нашли 4 метоксила и 4 гидроксильных, которые легко замещались бензоильными, бром- и нитро-бензоильными группами²⁾.

Криоскопическое определение молекулярного веса лигнина, растворенного в феноле, давало Beckmann'у величины в пределах 784—1057. Если сопоставить состав различных лигнинов, то получается значительное сродство лигнинов льна и соломы и несколько меньшее с лигнином из сульфитного щелока.

¹⁾ Journ. Ch. Soc. 125.357 (1924). Cell.-chemie 1924. № 3.

²⁾ Beckmann u. Lische. Z. f. Ang. Ch. 34.285 (1921)

F. Paschke Z. f. Ang. Ch. 34.465 (1921).

	Л е п.	Солома.	Е л ь. (Hägglund)	Е л ь. (Klason)
Эмпирическая формула	$C_{45}H_{48}O_{16}$	$C_{40}H_{41}O_{15}$	$C_{40}H_{40}O_{14}^*)$	$C_{40}H_{40}O_{22}^*)$
С %	63,9	62,8	64,5	55,0
Н %	5,8	—	5,4	5,6
О %	30,5	31,2	30,0	40,3
$OSCH_3$ %	14,9	15,5	—	17,4
Молекулярный вес	840	784—1057	784	872
В ацетилиров. лигнине ($COCH_3$) %	20,4	18,4	—	19,5
„ „ лигнине ($OSCH_3$) %	11,8	13,3	—	14,0

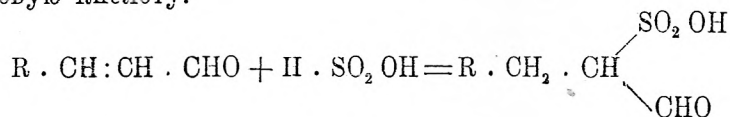
Мы видим, что лигнины льна и соломы не только близки между собою, но и с лигнином Hägglund'a; только сульфитный лигнин Klason'a, полученный действием кислот при более высокой температуре, значительно отличается от них, как по содержанию углерода, так и кислорода. Но сульфитный лигнин, как я уже указывал, является продуктом очень глубокого изменения природного лигнина, почему и не должен служить для его изучения.

Таким образом, лигнины даже различных растений оказываются одинаково обладающими ароматическим ядром, приблизительно одинаковым процентным содержанием метоксидов и несколькими свободными гидроксидными, замещенными в природном лигнине отчасти ацетилами. Количественная разница легко объяснима сильным воздействием гидролизующих реагентов при их выделении.

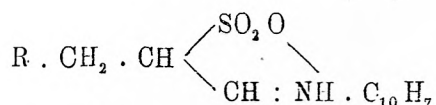
Кроме рассмотренных нами групп в молекуле лигнина большинством исследователей принимается наличие альдегидной группы, другие считают вероятным присутствие кетонных групп, некоторые, кроме того, полагают, что имеются и карбоксильные группы. Надо признать, что точных аналитических данных не имеется ни для одного из этих предположений. Вероятность альдегидных или кетонных групп основывается на восстановительной способности лигнина. Мы знаем, что фелингов раствор и соли тяжелых металлов восстанавливаются древесиной и выделенным из нее лигнином. Также лигнин вступает в реакцию с SO_2 и бисульфитами, присоединяет фенилгидразин, хлористый сульфурил, анилин (Paschke), нафтиламин и др. ароматические амины (Klason). Все эти реакции присоединения и заставляют многих авторов предполагать наличие альдегидных или кетонных групп. Klason многократно старался доказать, что в лигнине имеется акролеиновая группа, т.е., что основное ядро лигнина R имеет в боко-

*) Беру удвоенную формулу.

вой цепи акролеин $R-CH:CH \cdot CHO$, и что сульфитный процесс является возможным только благодаря наличию этой акролеиновой группы. Сернистая кислота становится в месте двойной связи, образуя сульфоновую кислоту:



В найденной им реакции лигнин-сульфоновой кислоты с β -нафтиламином он видит новое подтверждение нахождения акролеина в боковой цепи лигнина, принимая образование циклической соли нафтиламина



Если бы нафтиламин нейтрализовал сульфоновую кислоту, образуя обычный тип соли, то такая соль должна быть растворимой; между тем, прибавляя к кислому раствору лигнин-сульфоновой кислоты хлористо-водородный нафтиламин, получаем желтый нерастворимый осадок. Очевидно, говорит Klason, что имеется альдегидная группа, присоединением к которой нафтиламина и образуется замкнутая циклическая соль вышеуказанного строения, которая и выпадает в осадок.

Едкий натр при легком нагревании вытесняет часть нафтиламина из этой соли, а по удалении выделенного нафтиламина эфиром получается буроватокрасный раствор, который после подкисления и нового прибавления хлористоводородного нафтиламина снова дает прежний желтый осадок циклической (?) соли.

Нагреванием с бисульфитом коричневого альдегида ($C_6H_5-CH:CH-CHO$), т.е. имеющего строение, аналогичное Klason'овскому лигнину, он получил соединение, которое также дает нерастворимый осадок с нафтиламином. В этом он видит новое доказательство в пользу своей формулы лигнина с боковой альдегидной (акролеиновой) цепью.

Но S. V. Hintikka ¹⁾ опровергает доказательность доводов Klason'a и говорит, что если даже и имеется в лигнине альдегидная группа, в чем он сомневается, то нафтиламин может образовать соединение $HO_3S-R-CH:N \cdot C_{10}H_7$ (соль Schiff'a), где HSO_3 не имеет никакой связи с альдегидной группой. Действительно, получив лигнин-сульфоновую соль нафтиламина и растворив ее в водном ацетоне, при взбалтывании с углекислой известью, он получил известковую соль, в которой содержание CaO точно соответствует формуле $C_{60}H_{56}O_{16}S_2N_2Ca$, т.е. нафтиламинового соединения лигнина действительно содержит свободную HSO_3 , не соединенную с альдегидом. При прибавлении к раствору этой известковой соли кислоты снова выделяется Klason'овский желтый осадок.

¹⁾ Hintikka. Cellulose-chemie.

Fuchs ¹⁾ также находит выводы Klason'a необоснованными. Нафтил-аминовые осадки легко объясняются и формулой Dorée и Cuninghame'a с ее ненасыщенными циклическими кетонными группами. Что касается сульфитной варки, то бисульфит или HSO_3 могут присоединиться к любой карбонильной группе, также могут стать на место какой-либо двойной связи циклического ядра, могут, наконец, стать на месте фенольного гидроксила, образуя эфир. По характеру образующихся при варке сернистых соединений последние две формы присоединения являются наиболее вероятными, так как одна часть SO_2 является, легко отщепляемой действием кислот или щелочей (фенольные эфиры), другая же, наоборот, находится в чрезвычайно прочном соединении характерном для ароматических сульфокислот. Наконец, самая восстановительная способность лигнина в количественном отношении является крайне слабой.

Отметим также, что и по мнению Schwalbe выводы Klason'a опираются лишь на одну необоснованную аналогию.

Действительно, при нахождении альдегида в боковой цепи мы вправе ожидать более ярко выраженный альдегидный характер, чего нет в лигнине. Выделенный из древесины, он лишь в малой части (4—13%) реагирует с бисульфитом и то в запаянной трубке и при высокой температуре. В то время, как Klason находит лишь одну альдегидную группу, Paschke считает три альдегидных или кетонных группы в молекуле лигнина из соломы, так как последняя присоединяет 3 молекулы фенилгидразина, 3 молекулы хлористого сульфурила или 3 молекулы анилина. Powell и Whittaker полагают, что в лигнине льна альдегидная группа гидратизирована, но обнаруживается в его дериватах. Dorée и Cuninghame принимают в лигнине джута 5 кетонных групп. Таким образом, хотя большинство исследователей признают наличие альдегидных или кетонных групп в лигнине, но количество их, точный характер и положение остаются пока невыясненными.

В еще большей степени это относится к существованию карбоксильной группы (Klason) нет никаких прочно обоснованных данных к признанию ее существования.

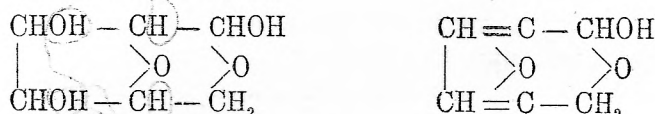
Структура лигнина.

Если мы знаем величину химической молекулы (молекулярный вес), число отдельных атомных групп, их характер и взаимную связь, т.е. представляют ли они алифатическую разомкнутую цепь, или, наоборот, носят характер замкнутого кольцевого моно- или полициклического соединения, мы уже можем все данные нашего аналитического исследования изобразить графически в виде структурной формулы, где расположение отдельных атомных групп будет ясно рисовать нам общий характер данного соединения, а равно его генетическую и родственную связь с другими уже известными нам соединениями.

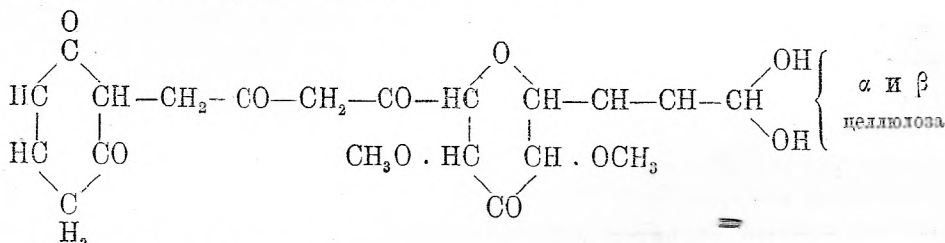
¹⁾ Fuchs. Ber. 54.484 (1921).

При указанном выше состоянии наших сведений можем ли мы дать такую структурную формулу лигнина? Как можно изобразить графически эту сложную молекулу, когда мы до сих пор еще не согласились относительно наличия в ней ароматического ядра, когда некоторыми указывается в ее составе наличие углеводов, когда мы не знаем точно ни количества боковых цепей, ни характера ее кислородных групп. Поэтому на все предложенные формулы мы должны смотреть не как на реальное изображение фактических данных аналитического исследования, а лишь как на выражение того или иного представления, идеи авторов о составе этой молекулы. Уже одно сопоставление предложенных формул ясно подтверждает это.

Так Green, как мы видели, выводит формулу лигнина из своей формулы целлюлозы (не признавая его основного бензольного ядра) путем отнятия элементов воды:

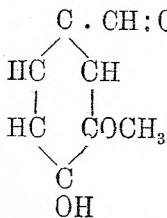


Dorée и Cuninghame, развивая далее основную идею Cross и Bevan'a дают свою формулою представление о наличии в лигнине одного бензольного и одного пиронного ядра с пятью кетонными группами и двумя метоксильными в пиронном кольце,



при чем весь этот лигнинный комплекс связан глюкозидной связью с углеводами. Мы видим, что оба положенные в основу этой формулы ядра оспариваются, а отсутствие ацетилов, недостаток метоксильов и гидроксильов и избыток кетонных групп не соответствуют указанным ранее аналитическим данным.

Наиболее цитируемой является формула Класона. На протяжении 15 лет он три раза менял свою формулу, но основным лейтмотивом всех его работ, выраженным во всех его формулах, является образование лигнина из каниферилового спирта. Формула каниферилового спирта является основным ядром, а позднее — одним из основных ядер его молекулы лигнина. В своей работе 1910 г. он находит состав сульфитного лигнина равным $C_{40}H_{42}O_{11}$ и затем говорит: „если мы учетверим формулу каниферилового спирта ($C_{10}H_{12}O_3$) и предположим, что при конденсации выделяется 3 молекулы H_2O , а две группы SH перейдут в 2 SOH , то мы и полу-



чим формулу $C_{40}H_{42}O_{11}$, так что естественно является мысль, что лигнин есть продукт конденсации кониферилового и окси—(СОН) кониферилового спирта¹⁾. Мы недавно видели, что боковая цепь этого спирта ($CH:CH \cdot CH_2OH$), превращенная Класон'ом в соответствующий альдегид (акролеин), является по мнению автора причиной сульфитной варки и, обратно, — доказательством кониферилового ядра лигнина, но мы видели также и опровержение этого мнения со стороны Fuchs'a и Hintikka.

Мысль об участии кониферилового спирта в образовании лигнина вполне естественна. Давно уже было констатировано присутствие кониферина (гликозид кониферилового спирта) в камбияльном соке хвойных.

Ранее Класон'a Grafe, нагревая древесину с водою под давлением получил, как продукты распада, ванилин¹⁾, пирокатехин и метилфурфурол и вывел из своего опыта, что древесина на 40% состоит из веществ, близких к ванилину. Czarek также получил из древесины, нагревая ее с кислотой, с $ZnCl_2$, те же продукты и приходил к аналогичному выводу. Класон после тридцатикратного нагревания древесины, каждый раз по 8 часов, сначала с водою, затем с $\frac{1}{3}\%$ уксусною кислотой, причем попеременно с этою экстракцией велась еще экстракция спиртом, получил в результате из древесины 10% от ее веса водного экстракта и 2% спиртового. Водный экстракт оказался в главной своей массе пентозами, а спиртовой дал частью вещество, близкое по составу к конифериловому спирту, хотя и отличающееся несколько по молекулярному весу²⁾ и другое, которое Класон принимает за оксиконифериловый спирт (хотя анализ и не дает достаточно подходящих цифр). При окислении найденного им вещества хромовою кислотой слышится запах ванилина. Эти данные (после всего, что было ранее сказано о выводе строения лигнина из лигнинсульфоновых солей) являются в сущности единственным доказательством кониферилового ядра природного лигнина. Но является ли такое доказательство достаточным? Выход предполагаемого кониферилового спирта у Класон'a оказался всего в 0,4% от веса взятой древесины—это после гидролиза, продолжавшегося более 240 часов, когда было разложено большинство ее пентозанов. Grafe и Czarek обосновывали свои выводы на выходах в 0,08%. Могут ли такие выходы быть достаточными для признания кониферилового спирта основным ядром древесины? Не являются ли эти вещества продуктом распада других веществ древесины более легко гидролизуемых, может-быть тех, которые сопутствуют смолам и жирам при экстракции последних спиртом из древесины?

1) Заметим, что Dorée и Cuninghame, Wichelhaus и Lange, Hönig и Fuchs не могли получить ванилин Grafe ни из древесины, ни из сульфитного щелока, также, как не удавалось это и Класон'у.

2)		С	Н	О	Молек. вес.
	Найдено Класон'ом	66,14	6,49	27,37	236
	треб. по формуле конифер. спирта .	66,67	6,66	26,67	180

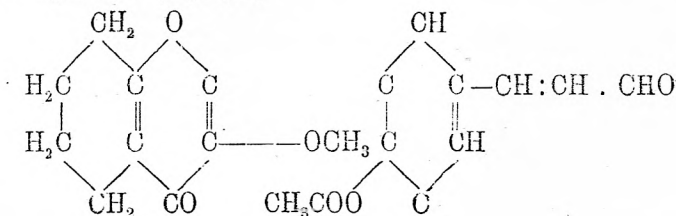
Разницу молек. весов Класон объясняет способностью конифер. спирта к конденсации.

Ванилин констатировался неоднократно при разложении древесины. Мне пришлось наблюдать значительное его образование, очевидно патологического характера, на весенних побегах кустарника, также при разложении древесины дуба при нагревании ее в отсутствии кислорода, также в сульфитных щелоках в исключительных условиях варки целлюлозы. Он нередко слышится при выпуске пара из котлов после пропаривания дерева для получения бурой древесной массы, но является ли все это доказательством его происхождения из кониферилового ядра лигнина. Если он близок по строению к конифериловому спирту, то он так же близок и к другим соединениям как протокатеховый альдегид или протокатеховая кислота.



Из приведенного для наглядности сопоставления формул мы видим, что ванилин или ванилиновая кислота отличаются от протокатехового альдегида или протокатеховой кислоты только одним метоксильным, а ранее мы видели, что при разрушении лигнина или древесины сплавлением с KNO_3 главным продуктом являлась протокатеховая кислота. Также ванилиновая кислота была при таком же распаде ¹⁾ обнаружена Melander'ом и др. Поэтому получение ванилина при различных реакциях распада лигнина вовсе не говорит за обязательное участие кониферилового спирта в образовании лигнина, но скорее подтверждает только наличие ароматического ядра в его молекуле.

Через несколько времени Klason оставляет свою теорию кониферилового и оксикониферилового спирта и рассматривает лигнин, как соединение одной молекулы кониферилового спирта с шестью молекулами метилоксаллилпирогалловой кислоты и шестью молекулами оксаллилпирогалловой кислоты, т.е. конифериловый спирт составляет уже около $\frac{1}{13}$ части всего состава лигнина. Еще позднее мы встречаемся с новой теорией Klason'a, где на основании анализа выделенных им из сульфитного щелока веществ он признает в лигнине наличие двух соединений: α и β -лигнина. α -Лигнину (или акролеинлигнину) он придает формулу

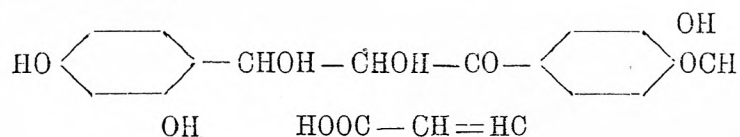


¹⁾ Melander. Z. f. Ang. Ch. 1924. № 13, S. 173.

в составе которой мы видим пиронное кольцо (как в формулах Cross и Bevan'a, Dorée и Cunningham'a), оксикониферилловый альдегид (в котором два гидроксила замещены одним ацетилом и одним метоксилом), и одну кетонную группу. Этому α -лигнину придается особое значение в процессе сульфитной варки, благодаря его акролеиновому остатку в боковой цепи, но мы уже видели, как шатки основания Klason'a в смысле доказательства альдегидной природы его лигнина. В β -лигнине или карбоксил-лигнине альдегидной группы не имеется, но имеется карбоксильная, может-быть в форме ее эфира.

Уже самый переход в короткий промежуток времени от одной формулы к другой, от другой к третьей, имеющим так мало общего между собою, показывает, как слабы были доводы в пользу каждой из этих формул. Кроме того, число метоксильных, ацетильных и гидроксильных групп Klason'овского лигнина совсем не соответствует фактическим данным других исследователей.

Наличность двух α и β -лигнинов в сульфитном щелоке признает и А. Cleve, v. Euler ¹⁾, при чем для β -лигнина она дает формулу кетокарбоновой кислоты, приближающейся по составу к дубильным веществам хвойных пород:



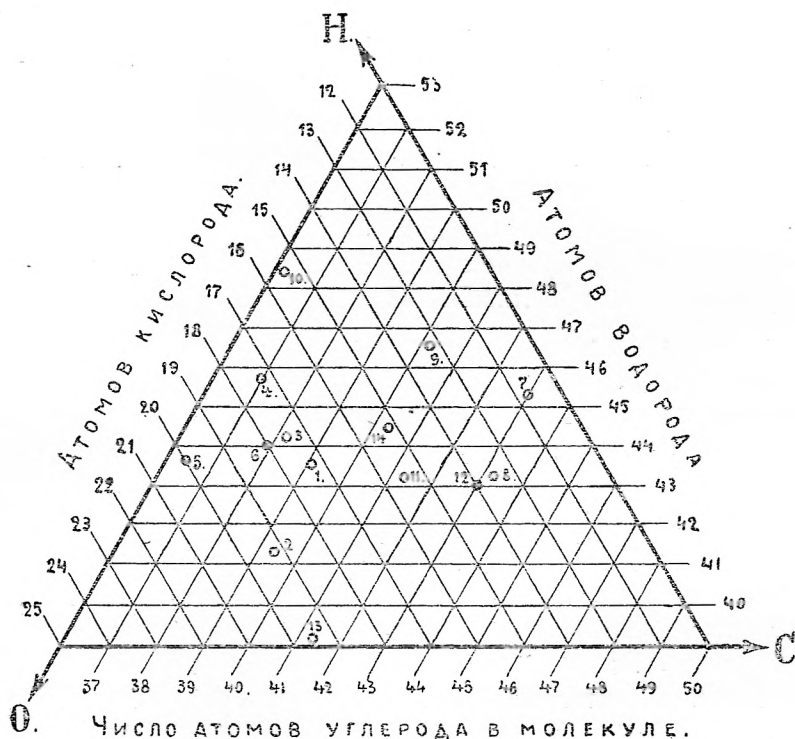
т.-е. по предположению Klason'a и v. Euler в β -лигнине вместо конифериллового альдегида имеется соответствующая кислота (вследствие замены в боковой цепи акролеинового остатка остатком акриловой кислоты). Но это предположение базируется на реакции с β -нафтиламином, которая, как мы видели, является более чем спорной.

Другие исследователи лигнина в виду недостаточно прочных оснований воздерживались от построения структурных формул.

Мы видели, какое большое разнообразие формул имеется и не структурных, а даже эмпирических, предложенных разными исследователями, чтобы с большим скептицизмом отнестись к самой возможности построения в настоящее время структурной формулы, хотя бы с значительным приближением отвечающей составу природного лигнина.

¹⁾ Нельзя не отметить, что вследствие шаткости обоснований предложенных теорий каждая из них имеет более национальное, чем общепринятое научное значение. Так, Klason'овская теория принята в Скандинавских странах, теория Cross и Bevan'a, Dorée и Cunningham'a—в Англии и Америке, в Германии отстаиваются взгляды алифатического происхождения и участия в составе лигнина углеводов, наконец Швейцария—страна нейтралитета и здесь его сохраняет, говоря, что еще не настало время для того, чтобы определенно высказаться в ту или другую сторону (Karrer, Pictet).

В одной из работ Liesche¹⁾ мы находим попытку сопоставить полученные различными авторами формулы в одной общей трехосной диаграмме. На основании треугольника отложено процентное число атомов углерода в молекулах лигнина, а на двух боковых соответствующее число атомов водорода и кислорода. В середине диаграммы автор указал найденный им состав лигнина $C_{10}H_{44}O_{15}$; остальными кружками отмечены места, соответствующие формулам других исследователей.



Эта диаграмма, пожалуй, еще яснее показывает, сколько разнообразных структурных формул можно было бы построить на основании имеющегося аналитического материала и как мало продуктивна была бы эта работа. А Liesche использовал далеко не весь имеющийся материал.

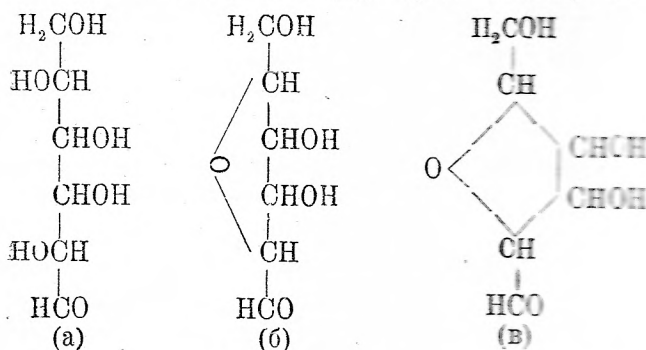
В помещенной ниже (см. след. стр.) таблице представлен цифровой материал, по которому составлена диаграмма.

Гипотеза W. Schrauth'a. Базируясь на том факте, что глюкоза под влиянием крепких кислот при известных условиях дает 5-оксиметилфурфурол с образованием фуранового ядра путем соединения кислородным мостиком двух предпоследних углеродных атомов в молекуле глюкозы, он полагает, что три таких преобразованных молекулы глюкозы могут путем нового отщепления элементов воды

¹⁾ Liesche. Z. f. Ang. Ch.

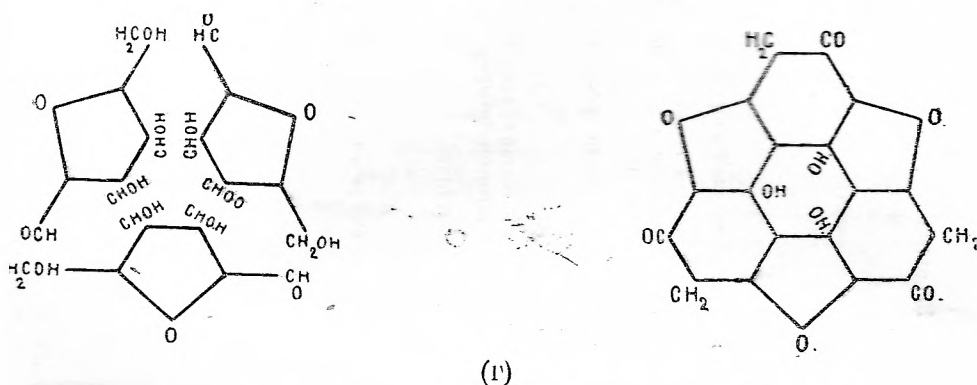
№	Формулы.	Вычисленный по ним атомный %			Исходный материал и метод получения.	Исследователи.	Литературные источники.
		С.	Н.	О.			
1	$C_{18}H_{20}O_8$	39,1	43,5	17,4	Из джута обработкой хлором. Сульфитный лигнин, осажденный уксусно-кисл. свинцом и выделенный х. серной кислоты. По данным разложения древесным.	Frémy, Terreil, Urbain.	Lindsey. Tollens. Ann. 267, 341 (1892).
2	$C_{70}H_{80}O_{37}$	39,4	41,5	19,1		Cross and Bevan.	Soc. 55.213 (1889).
3	$C_{28}H_{30}O_{12}$	38,2	44,1	17,7		Lindsey u. Tollens.	Ann. 267,341 (1892).
4	$C_{26}H_{32}O_{12}$	37,2	45,7	17,1		Cross and Bevan.	Soc. 103, 685 (1913) Researches on Cellulose. 3,98 (1912). Heuser u. Sieber.
5	$C_{20}H_{24}O_{11}$	36,4	43,6	20,0		Cross and Bevan.	Z. anorg. 26.1:801 (1913).
6	$C_{19}H_{22}O_9$	38,0	44,0	18,0	Вычислено по составу хлоролигнина джута за вычетом четырех Cl.	Cross and Bevan.	C. 1908, 11,1302.
7	$C_{40}H_{42}O_{11}$	43,0	45,2	11,8	Сульфитный лигнин.	P. Klason.	Z. f. ang. 13.11.951 (1900).
8	$C_{38}H_{32}O_{13}$	43,2	43,2	13,6	Анализ лигнин-сульфоновых солей.	H. Seidel.	Diss. Göttingen 1892.
9	$C-65,1\%$ $H-6,33\%$ $O-28,57\%$	40,2	46,5	13,2		Strebb.	C. 1917, 1,1154.
10	$C-59,6\%$ $H-6,7\%$ $O-33,7\%$	36,2	48,4	15,4	»	Fellenberg	Ber. 53. 1864 (1920).
11	$C_{24}H_{25}O_9$	41,4	43,1	15,5	По литературн. данным анализов.	P. Klason.	Ber. 53. 1864 (1920).
12	$C_{23}H_{22}O_7$	43,1	43,1	13,8	Лигнин из ели, лигнин—сульфоновой известковая соль.	P. Klason.	Ber. 53. 1864 (1920).
13	$C_{19}H_{18}O_9$	41,3	39,1	19,6	Лигнин из ели.	P. Klason.	Ber. 53. 1864 (1920).
14	$C_{10}H_{14}O_{15}$	40,4	44,4	15,2	Лигнин из соломы, действием щелочи в растворе CH_3ON .	F. Lehmann.	Z. Ang. Ch. 34.285 (1921)

соединиться в одну общую молекулу, которая будет уже иметь характер полициклического ароматического соединения с тремя фурановыми ядрами. Ход синтеза такой молекулы будет, следовательно, таков. Глюкоза (а), теряя частицу воды, замыкается кисло-



родным мостиком (б), при чем ее молекуле Schrauth придает обычную для фуранового ядра конфигурацию (в).

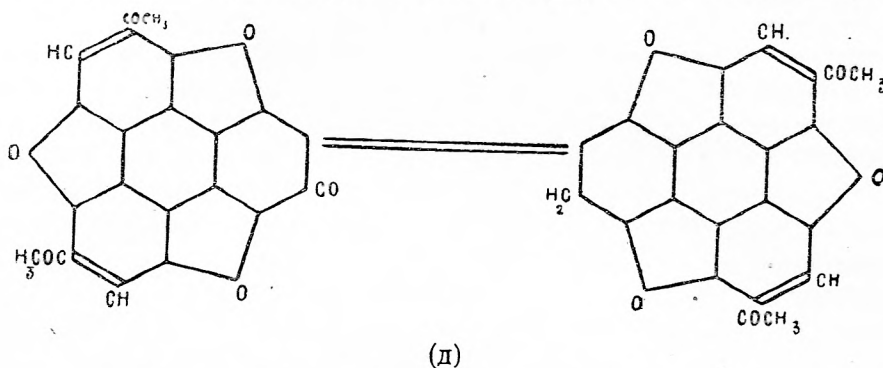
Три таких молекулы потеряв шести частиц воды соединяются в сложную основную группу лигнина (г) формулы $\text{C}_{18}\text{H}_{18}\text{O}_6$. Путем



восстановительной жизнедеятельности растения мало-по-малу исчезают 3 внутренних кислорода в ядре этой новой молекулы и получается гидроароматическое соединение состава $\text{C}_{18}\text{H}_{18}\text{O}_6$.

Такая молекула, имея 3 группы расположенных в соседстве $\text{CO}-\text{CH}_2$ должна по мнению Schrauth'a обладать значительной способностью к реакциям. Так, она легко может перейти в фенольную форму, а затем, следовательно, образовать эфиры. Таким образом она легко может образовать молекулу с тремя метоксислами или ацетилами, а также соединяться с простыми углеводами или полисахаридами. При окислении ее легко должен образоваться разрыв в группах $\text{CO}-\text{CH}_2$ и образовываться гидроароматические гуминовые кислоты, какие получались при окислении лигнина у Schrader'a. При более сильном окислении распад пойдет до основного ядра с образованием бензолполикарбоновых кислот, как при окислении под давлением у Fischer'a. При восстановлении должны получиться гидроароматиче-

ские углеводороды, какие получали из лигнина Willstätter и Kalb. Как гидроароматические кетоны, такие молекулы должны легко конденсироваться между собою, образуя еще более сложные комплексы, как показывает, например, формула (д) с четырьмя метоксисами и двойной связью. При гидролизе концентрированной HCl на месте



двойной связи могут стать элементы кислоты с образованием соединения формулы $C_{40}H_{43}O_{11}Cl$, совпадающего по составу с соединением, полученным при таком гидролизе Fischer'ом и Schrader'ом и в котором из 22% метоксисов природного лигнина осталось только 13,1%, а именно:

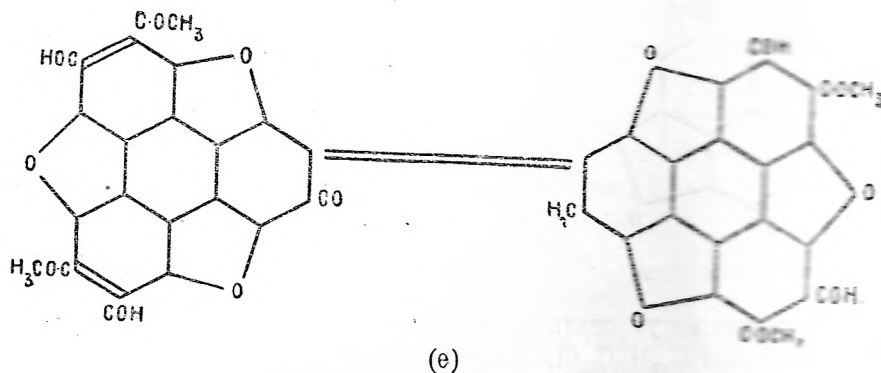
	С.	Н.	OCH ₃
вычислено Schrauth'ом по его структурной формуле	64,98%	5,75%	13,3%
найдено Fischer'ом и Schrader'ом	64,79%	5,65%	13,1%

Как видим—чуть не полное совпадение. Также, присоединяя бисульфат извести к своему соединению, Schrauth получает формулу $C_{40}H_{46}O_{18}S_2Ca$ или же $C_{40}H_{44}O_{17}S_2Ca$ в зависимости от того, одинарная (формула г) или конденсированная из двух (формула д) молекула вступает в реакцию своими гидроксисами. Сопоставляя эти формулы с эмпирическими формулами Klason'a и Hönig и Spitzer'a также получается по его мнению значительная близость.

	С %	Н %	О %	S %	CaO %	OCH ₃ %
Требуется для формулы $C_{40}H_{46}O_{18}S_2Ca$. .	52,56	5,04	31,35	6,98	4,37	13,51
„ „ „ $C_{40}H_{44}O_{17}S_2Ca$	53,30	4,93	30,20	7,12	4,45	13,78
Найдено Klason'ом — 1	53,78	4,95	31,77	6,35	4,15	12,87
„ „ — 2	53,20	4,73	31,26	6,57	4,24	—
„ Hönig и Spitzer'ом — 1	54,09	5,14	29,84	6,73	4,20	11,66
„ „ „ 2	53,34	5,24	31,02	6,40	4,00	12,16
„ „ „ 3	52,89	5,10	30,92	6,83	4,26	12,07

Здесь колебания гораздо больше, но и в данных других авторов цифры сильно расходятся, что, как было мною указано, неизбежно для сульфитных лигнинов. Но с данными Beckmann и Liesche опять почти полное совпадение.

Эмпирический состав лигнина этих исследователей он получает, заменяя 4 водорода своей комбинированной молекулы соответственно четырьмя гидроксилами, т.-е.



	C%	H%	O%	OSn ₃ %
Требуется для этой структурной формулы Schrauth'a. . .	62,97	5,55	31,48	16,27
Требуется для этой структурной формулы Schrauth'a. . .	62,80	5,80	31,40	16,22
Найдено Beckmann'ом 1. . .	62,85	5,62	31,53	14,85
„ Liesche 2. . .	62,62	5,78	31,60	15,81

Таким образом, мы видим, что гипотеза Schrauth'a, предполагающая полициклическое ядро лигнина, отвечает как-будто эмпирическим данным относительно состава лигнина, полученным некоторыми исследователями; с другой стороны она как бы выравнивает пропасть между образованием первичной чисто-углеводной оболочкой клеточной стенки и ее последующим одревеснением с образованием ароматических продуктов распада при разложении этой одревесневшей клетки. Образование этого мостика между простыми углеводами, являющимися продуктом непрерывного творчества растительного организма и ароматическими веществами одревесневшей клетки служило, повидимому, для Schrauth'a основной заманчивой задачей, особенно после работы Schmidt'a о преимущественном будто бы составе лигнина (на 70%) из полисахаридов. Такое полициклическое соединение, образовавшееся из моносахаридов, может по его мнению служить и переходною ступенью к образованию полисахаридов.

Но, несмотря на такое согласование его формулы с эмпирическими данными других исследований, мы можем смотреть не на нее, лишь как на красивую оригинальную гипотезу. Мы имеем пока перед собою только опытного органика-конструктора. Нужно еще много экспериментальных данных, много последовательных синтезов, чтобы этот красивый структурный скелет облечь живою плотью. Слишком много условностей в построениях Schrauth'a. Когда нужно избавиться от излишнего кислорода своих гидроксильных групп, он призывает на помощь восстановительные воздействия растительных процессов ¹⁾; когда же, наоборот, нужно приблизиться к Kason'овской формуле α -лигнина, тогда для присоединения недостающего кислорода и замены кетонной группы карбоксильною, он обращается к „окислительным воздействиям растительной жизни“ ²⁾. Предполагаемые реакции присоединения OH, OCH₃, Cl, HCl, Ca(HSO₃)₂, не только к его сдвоенной, но и к одинарной молекуле, могут пойти совсем иначе, чем он предполагает. Наконец, имея дело с такою большою молекулою (молекулярный вес—700—900), состоящею из многих бензольных ядер, не так уже трудно найти комбинации присоединения этих боковых цепей, чтобы получить соответствующий эмпирический состав. Отметим, что лигнин Powell и Witteraker'a не укладывается в структуру Schrauth'a.

Во всяком случае теоретический набросок Schrauth'a представляет крайне интересную попытку конструкции лигнина, показывая в то же время в сопоставлении с формулами Kason'a и др., насколько преждевременно строить такие структурные формулы; все они в лучшем случае должны рассматриваться, лишь как рабочие гипотезы при исследованиях лигнина.

Гипотеза F. Strupp'a. Эта появившаяся лишь несколько месяцев назад гипотеза преследует ту же цель—связать первичную углеводную основу клеточной оболочки с ароматической структурой одревесневшей клетки. В качестве такого переходного мостика Strupp берет циклозы, т.е. сахара или спирты замкнутого циклического строения. Такие циклозы нередко встречаются в растительном царстве. Так, пинит-метилловый эфир d-инозита содержится в смоле *Pinus Lambertiana* и в камбияльном соке хвойных, правда в незначительных количествах. Были указания о возможности получения этих циклоз из обыкновенных сахаров, а при разложении циклоз (инозит и др.) путем окисления почти всегда получались производные бензола, хинон, гидрохинон, пирогаллол, протокатеховая кислота, при сплавлении с KNO₃-фенол, хинон, пирокатехин. Эти данные в связи с другими литературными указаниями дали Strupp'у мысль, что циклозы являются основными элементами, образующими гидроароматическое циклическое ядро лигнина, и он занят в настоящее время в Дармштадтской лаборатории накоплением экспериментального материала для прочного обоснования этой гипотезы.

¹⁾ Z. f. Angew. Ch. 1923. № 21, s. 150.

²⁾ Z. f. Angew. Ch. 1923. № 21, s. 151.

В заключение я позволю себе высказать следующие положения:

1. Грубые приемы выделения лигнина из древесины не позволяют получить его в природном виде. При более слабых реагентах и более низкой температуре (Powell and Wittaker, Bergmann und Liesche) получались и более способные к реакциям лигнины, т.е. более близкие к природному. Лигнины Willstätter'a и Klason'a являются сильно полимеризованными, в значительной степени лишенными реакционной способности, неспособными благодаря этому восстановить и выяснить структуру природного лигнина, и потому мы до тех пор не сможем установить эту структуру, пока не найдем метода более осторожного и безболезненного его выделения.

2. Имеющиеся данные с достаточной достоверностью говорят за ароматическое основное ядро лигнина. Количество гидроксильных, метоксильных, альдегидных и кетонных групп не могло быть определено с достаточной точностью в природном лигнине.

3. Лигнин и углеводы повидимому химически связаны между собой. Адсорбированной является лишь та небольшая часть их, которая легко извлекается при кратковременной экстракции водой, спиртом или другими органическими растворителями.

Крепость реагента, температура и другие физические условия гидролиза определяют линию расщепления сложной молекулы древесины.

4. Гипотезы Schrauth'a и Strupp'a являются не более, как красивыми исканиями для объяснения образования ароматического ядра лигнина из гексоз или циклоз, не имеющими под собой пока никакого серьезного основания.

Даже, если удастся Schrauth'у получить путем синтеза соединение, соответствующее его гипотетической формуле и ранее полученным эмпирическим данным, все еще нельзя будет сказать, что природный лигнин имеет именно такое строение. Только параллельное сравнение реакций присоединения и распада природного и синтетического лигнина Schrauth'a может дать уверенность в их тождественности.

Фурановые ядра в конструкции Schrauth'a после работы Hägglund'a являются даже излишними, т. к. получение фурфурола при кислотном гидролизе лигнина вполне объясняется наличием в его комплексе молекулы арабинозы.

Проф. Л. Жеребов.

Настоящая статья была уже в наборе, когда нам удалось ознакомиться с работой С. Dorée и L. Hall ¹⁾ по изучению действия свободной сернистой кислоты на древесину при температуре ниже 110°C. Эта интересная работа дала следующие результаты, во многом подтверждающие сделанные нами выводы, а именно:

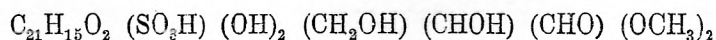
¹⁾ Journ. Soc. Chem. Ind. 43.257—1924.

1. Сульфитный лигнин не пригоден для выяснения состава и структуры природного лигнина.

2. В противоположность мнению Wislicenus'a, лигнин является гомогенным вполне определенным химическим соединением.

3. Лигнин хвойных имеет гидроароматическое полициклическое ядро, отчасти приближающееся по структуре к бензофенантрону Schrauth'a.

4. Кислородные атомы в молекуле лигнина находятся не в том положении, как предполагает Schrauth (фурановые ядра), а в форме следующих боковых групп:



Как видим, эти данные еще более упрочивают наши выводы относительно состава лигнина, сделанные из сопоставления результатов имеющихся работ в этом направлении.

Л. Жеребов.