

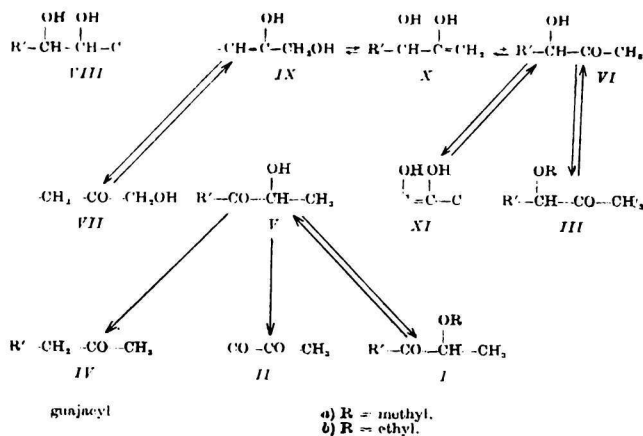
## Destilovatelné fenolické látky z methanolysy dřeva (II)\*

M. ČERNÝ

Ústav teoretických základů chemické techniky Československé akademie věd,  
Laboratoř výzkumu dřeva, Praha

Sloučeniny nalezené při methanolysy smrkového dřeva —  $\alpha$ -methoxypropio-  
guajakon (*Ia*), vaniloylacetyl (*II*),  $\alpha$ -methoxyguajacylaceton (*IIIa*),  
guajacylaceton (*IV*) a  $\alpha$ -hydroxypropio-*guajakon* (*V*) — byly podrobeny  
methanolysy reakcí s methylalkoholem za přítomnosti  $\text{SO}_2$  při 140 °C.  
Je diskutován vznik těchto sloučenin z  $\alpha$ -hydroxypropio-*guajakonu*. Je  
popsána syntéza  $\alpha$ -methoxypropio-*guajakonu* a  $\alpha$ -methoxyguajacylacetonu.

Ke studiu struktury ligninu významně přispěla ethanolysa, prováděná  
zahříváním dřeva nebo již izolovaného ligninu s ethylalkoholem za přítom-  
nosti malého množství HCl. Při této reakci vznikající monomerní sloučeniny  
*Ib*, *II*, *IIIb* a *IV* jsou také nazývány Hibbertovými ketony podle H. Hib-  
berta a jeho spolupracovníků, kteří tyto látky izolovali a syntetisovali [1].  
Alkoholysa, při které se makromolekula ligninu štěpí částečně na monomerní  
sloučeniny, dovoluje částečný pohled na stavební složku molekuly ligninu,  
kterou podle H. Hibberta [2], J. A. F. Gardnera [3, 4] a E. Adlera [5]  
je guajacylglycerin (*VIII*), resp. jeho  $\beta$ -arylether, ze kterých za podmínek  
kyselé hydrolysy nebo alkoholysy vzniká velmi reaktivní  $\beta$ -hydroxykoniferyl-  
alkohol (*IX*). Tato sloučenina je v rovnovážném stavu se svými isomery *V*,  
*VI*, *VII* a *XI*, které v daném prostředí přecházejí na sloučeniny *Ib*, *II*,  
*IIIb* a *IV* [2, 3]. Látka *X* může vzniknout z *VIII* také bez přesmyku od-  
štěpením vody [6]:

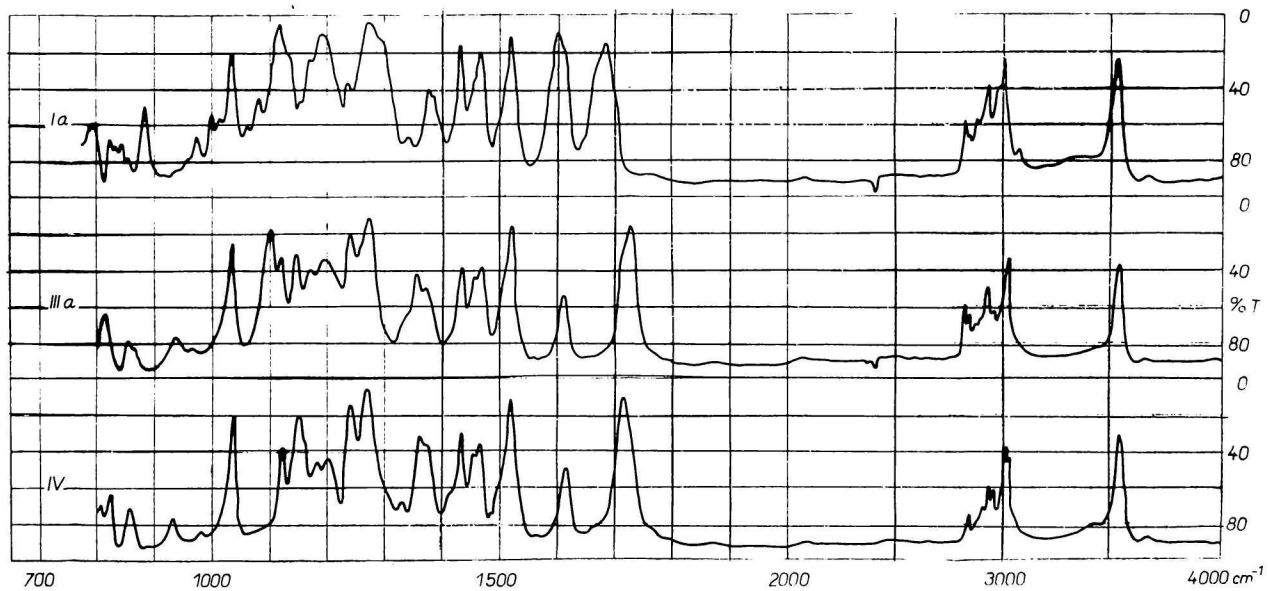


\* I. sdělení: *Chem. zvesti* 19, 715 (1965).

Podobné sloučeniny jako Hibbertovy ketony, látky *Ia*, *II*, *IIIa*, *IV* a *V*, dále vanilin (*XII*), kyselina vanilová (*XIII*) a její methylester (*XIV*) byly izolovány jako vedlejší produkt při methanolysě dřeva po reakci dřeva s methylalkoholem s  $\text{SO}_2$  za přítomnosti mravenčanu sodného [7]. Výtěžky těchto sloučenin však byly nižší vzhledem k tomu, že při methanolysě byla hlavním produktem polobuničina a hydrolysní účinek  $\text{SO}_2$  byl zmírněn přidáním mravenčanu. K identifikaci těchto látek bylo nutno připravit dosud nepopsané sloučeniny *Ia* a *IIIa* a určit stálost všech izolovaných komponent při podmínkách methanolysy. Ze jmenovaných hydroxyketonů byly sloučeniny *VI* a *VII* připraveny a podrobeny ethanolysě s  $\text{HCl}$  J. A. F. Gardnerem [3, 4], který z reakční směsi isoloval sloučeniny *Ib*, *II*, *IIIb* a *IV*. V této práci je pak dále sledována reakce *V* s methanolem obsahujícím 1 g  $\text{SO}_2/100$  ml zahříváním na 140 °C po dobu 1, 3 a 7 hodin.

$\alpha$ -Methoxyguaajacylaceton (*IIIa*) byl získán postupem odpovídajícím právě příslušného ethoxyderivátu *IIIb* z  $\alpha$ -bromguaajacylacetonu [8]. Pokus o přípravu čistého  $\alpha$ -methoxypropioguaajakonu (*Ia*) z *V* alkylací methanolem při 140 °C za přítomnosti malého množství  $\text{SO}_2$  se nezdařil; v reakční směsi bylo papírovou chromatografií nalezeno 6 látek, které se krystalisací nepodařilo rozdělit. Rovněž příprava Grignardova činidla z 5-bromguaajakolu, který měl fenolickou hydroxyskupinu chráněnou *p*-toluensulfoskupinou, a jeho reakce s 2-methoxypropionitrilem byla neúspěšná. Dále se nepodařilo připravit *Ia* z  $\alpha$ -brompropioguaajakonu reakcí s methanolem za přítomnosti octanu stříbrného analogicky podle přípravy *IIIb* z  $\alpha$ -bromguaajacylacetonu. Naproti tomu reakce dosud nepopsaného  $\alpha$ -brompropioguaajakonacetátu v uvedeném prostředí poskytla malé množství ne zcela čistého produktu *Ia*. Teprve však po reakci *V* s methanolem za přítomnosti  $\text{HCl}$  za mírnějších podmínek byl z reakční směsi krystalisací izolován čistý *Ia*. Jeho konstituce byla potvrzena spektrální analýsou v infračervené oblasti (obr. 1). Je zajímavé, že Hibbertovi se tímto postupem nepodařilo připravit čistý *Ib* a teprve po alkylaci reakční směsi diazomethanem získal  $\alpha$ -ethoxypropioveratron [9, 10].

Reakce sloučenin *Ia*, *II*, *IIIa*, *IV*, *V*, *XII*, *XIII* a *XIV* byly prováděny jednak v bezvodém methanolu obsahujícím 1 g  $\text{SO}_2/100$  ml, jednak v 90 % methanolu se stejným obsahem  $\text{SO}_2$  zahříváním na 140 °C po dobu 3 hodin. Použití zředěného methylalkoholu bylo odůvodněno poměry při provozní methanolysě dřeva, která vzhledem k přítomnosti vody ve štěpkách a ve varném roztoku rovněž neprobíhá v absolutně bezvodém prostředí. Pouze u sloučeniny *V* byla reakční doba zvolena 1, 3 a 7 hodin. Reakční směs byla pak bez dalšího zpracování chromatografována na papíře a po detekci vyhodnocena kvantitativně densitometrem. V tab. 1 jsou shrnuty výsledky methanolysy jednotlivých sloučenin ve vodně-methanolickém prostředí. Z výsledků je patrné, že za daných podmínek jsou v daném prostředí stále pouze vaniloyl-



Obr. 1.

Tabulka 1

Složení reakční směsi v % při methanolysy modelových látek 90 % methanolu obsahujícím 1 g SO<sub>2</sub>/100 ml roztoku při 140 °C

Výchozí látka	Čas hod.	Nalezeno % váh.							
		<i>Ia</i>	<i>II</i>	<i>IIIa</i>	<i>IV</i>	<i>V</i>	<i>XII</i>	<i>XIII</i>	<i>XIV</i>
<i>Ia</i>	3	41	5	15 <sup>a</sup>		37			2
<i>II</i>	3		100						
<i>IIIa</i>	3		8	69 <sup>a</sup>					16
<i>IV</i>	3				100				
<i>V</i>	1		12	11 <sup>a</sup>					
	3		14	18 <sup>a</sup>		58			10
			17	35 <sup>a</sup>		37			11
<i>XII</i>	3					100			
<i>XIII</i>	3						32	68	
<i>XIV</i>	3						8	92	

*a* = hodnota společná pro *IIIa* + *IV*

acetyl (*II*), guajacylaceton (*IV*) a vanilin (*XII*). U kyseliny vanilové (*XIII*) a jejího methylesteru (*XIV*) nastává pak její esterifikace, resp. hydrolysa. Jak sloučenina *Ia* tak i *IIIa* nejsou na rozdíl od názorů Hibberta a Gardnera na analogické sloučeniny *Ib* a *IIIb* za podmínek methanolysy látkami stálými, nýbrž přecházejí ve směs sloučenin. V bezvodém methanolu vznikají vedle uvedených látek další sloučeniny jednak reakcí methanolu s —CO— skupinou pravděpodobně za vzniku acetalů a ketalů, jednak alkylací fenolické —OH skupiny za tvorby látek veratrolového typu. Znatelný rozdíl vlivu reakčního prostředí byl patrný u látky *V*, ze které ve vodně-alkoholickém prostředí vznikal methylester kyseliny vanilové na rozdíl od prostředí bezvodého, kde byl dokázán vznik *Ia*. V tab. 1 jsou rovněž uvedeny hodnoty složení reakční směsi po methanolysy *V* při 140 °C v závislosti na čase. Na rozdíl od sloučenin *II* a směsi *IIIa* a *IV*, jejichž množství s časem vzrůstá, množství *XIV* zůstává po 3 hodinách přibližně na stejné hodnotě a stoupá jen velmi málo.

Vzhledem k tomu, že hodnoty *R<sub>F</sub>* látek *IIIa* a *IV* jsou při chromatografii v dané soustavě a i za použití jiných soustav [7] stejné a ani různými detekčními činidly není možno obě sloučeniny rozlišit, byla směs látek vznikající při reakci *V* s methanolem při přípravě sloučeniny *Ia* rozdělena preparativní

papírovou chromatografií a sloučeninám *IIIa* a *IV* odpovídající podíl byl po vyčištění podroben spektrální analýze. Srovnáním spekter obou čistých sloučenin bylo pak zjištěno, že získaný eluát je směsí obou látek v přibližném poměru 1 : 1.

Methanolysa jednotlivých modelových látek v bezvodém methanolu přinesla jiné výsledky. Zatímco sloučeniny *II*, *IV* a *XII* byly v 90 % methanolu při podmínkách methanolysy stálé, při použití bezvodého methanolu vznikly další látky, pravděpodobně odpovídající acetyly a ketyly. Methanolysou *II* vznikly dvě další sloučeniny o  $R_F = 0,69-0,72$  a  $0,90-0,93$ , methanolysou *IV* látka o  $R_F = 0,90-0,93$  a z vanilinu sloučenina o  $R_F = 0,90-0,91$ . Vzhledem ke přibližně stejným hodnotám  $R_F$  těchto sloučenin by bylo kvantitativní rozdělení reakční směsi po methanolysě látek *Ia*, *IIIa* a *V* nepřesné; získané chromatogramy byly proto vyhodnoceny pouze kvalitativně. Z uvedených tří sloučenin byla nejstálější látka *Ia*, ze které vzniklo pouze malé množství směsi *IIIa* a *IV*. Reakční směs po methanolysě *IIIa* obsahovala *Ia*, směs *IIIa* a *IV*, nepatrně *II* a dvě látky o  $R_F = 0,69-0,71$  a  $0,90-0,93$ . Na množství jednotlivých sloučenin byla nejbohatší reakční směs po methanolysě *V*; byly nalezeny *Ia*, *II*, *IIIa* a *IV*, *V* stopy *XIII* a *XIV* a dále dvě látky o  $R_F = 0,70-0,72$  a  $0,89-0,97$ .

Nalezené výsledky potvrzují tedy vznik sloučenin *Ia*, *II*, *IIIa*, *IV* a *XIV* z oxyketonu *V* řadou výše uvedených reakcí.  $\alpha$ -Hydroxypropioquajakon (*V*), stejně tak jako již dříve vyzkoušené látky *VI* a *VII*, může být tedy rovněž přechodnou sloučeninou vznikající štěpením z makromolekuly ligninu a podléhající řadě přesmyků během methanolysy.

### Experimentální část

Chromatografie byla prováděna sestupnou technikou na papírech Schleicher & Schüll 2043b a Whatman 1 v soustavě butanol—ethanol—konec.  $\text{NH}_4\text{OH}$ —voda v poměru 40 : 10 : 1 49. Pro kvalitativní rozlišení byly chromatogramy vyvolávány postříkem Paulyho činidla, dinitrofenylhydrazinem a detekcí v ultrafialovém světle; pro kvantitativní hodnocení pak roztokem chloridu železitého a ferrikyanidu draselného. Chromatogramy byly vyhodnoceny densitometrem ERI 10 s extinkční a integrační registrací. Při analýze jednotlivých směsí byly použity korekční faktory nalezené při vyhodnocení uměle namíchané směsi přesného složení.

Body tání nejsou korigované.

#### *1-Methoxy-1-(4-hydroxy-3-methoxyfenyl)-2-propanon (IIIa)*

2,8 g 1-brom-1-(4-acetoxy-3-methoxyfenyl)-2-propanonu, připraveného podle H. Hilberta [11] bromací 1-(4-acetoxy-3-methoxyfenyl)-2-propanonu, bylo zahříváno s 2,5 g rozetřeného suchého octanu stříbrného za míchání ve 110 ml absolutního methanolu k varu. Po 3 hodinovém zahřívání bylo přidáno 0,5 g čerstvého octanu stříbrného a za-

hříváno dále 3 hodiny. Druhý den byla směs sfiltrována, sraženina důkladně promyta a filtrát zahříván opět po přidání 1 g octanu k varu. Sraženina, která již neobsahovala vyloučený AgBr, byla odsáta, promyta a roztok zahuštěn. Destilací bylo získáno 1,82 g 1-methoxy-1-(4-acetoxy-3-methoxyfenyl)-2-propanonu o b. v. 122—124 °C/0,1 torr.

Pro  $C_{13}H_{16}O_5$  ( $M = 252,27$ )

vypočteno: 61,90 % C, 6,39 % H;

nalezeno: 61,88 % C, 6,36 % H.

K 1,33 g takto připraveného produktu ve 12 ml absolutního methanolu byl přidán roztok methoxidu sodného (0,14 g Na v 15 ml methanolu). Po 14-hodinovém míchání při laboratorní teplotě byla reakční směs zneutralisována kyselinou octovou a zahuštěna za sníženého tlaku. Sraženina octanu sodného byla extrahována etherem. Destilací extraktu bylo získáno 0,88 g žlutého oleje o b. v. 113—115 °C/0,05 torr. Vzhledem k tomu, že i po redestilaci látka neposkytla uspokojivou analýsu, bylo 550 mg rozpuštěno v malém množství etheru a přefiltrováno přes chromatografický sloupec 100 g neutrálního  $Al_2O_3$  (IV) při použití etheru jako rozpouštědla. Byla jímána pouze jedna frakce 100 ml. Destilací byl získán nažloutlý olej o b. v. 130—135 °C/0,1 torr (teplota lázně), který stáním vykrystalisoval. Bod tání je 90—90,5 °C (ether).

Pro  $C_{11}H_{14}O_4$  ( $M = 210,24$ )

vypočteno: 62,90 % C, 6,71 % H;

nalezeno: 63,04 % C, 6,61 % H.

Na infračerveném spektru (obr. 1) jsou patrna maxima odpovídající fenolické —OH skupině (3540  $cm^{-1}$ ), —OCH<sub>3</sub> skupině vázané na alifatickém uhlíku (2827  $cm^{-1}$ ) a na aromatickém jádře (2845  $cm^{-1}$ ), skupině CH<sub>3</sub>—CO—CH= (1721 a 1355  $cm^{-1}$ ) a aromatickému jádru (1517 a 1613  $cm^{-1}$ ).

### *2-Methoxy-1-(4-hydroxy-3-methoxyfenyl)-1-propanon (Ia)*

#### A. Příprava z V v methanolu obsahujícím chlorovodík

0,25 g  $\alpha$ -hydroxypropioiguajakonu, připraveného podle H. Hibberta [9] o b. t. 108 až 108,5 °C, bylo rozpuštěno ve 125 ml absolutního methanolu obsahujícího 2 % HCl a zahříváno pod zpětným chladičem v atmosféře CO<sub>2</sub> po dobu 70 hodin. Po ochlazení byla reakční směs zalkalisována methoxidem sodným, za sníženého tlaku zahuštěna a po okyselení HCl vytřepána etherem. Vysušené etherové extrakty byly zahuštěny. Destilací při 0,1 torr byl získán žlutavý destilát, který po krystalisaci ze směsi methanol—ether poskytl žádaný  $\alpha$ -methoxypropioiguajakon o b. t. 130—130,5 °C.

Pro  $C_{11}H_{14}O_4$  ( $M = 210,24$ )

vypočteno: 62,90 % C, 6,71 % H;

nalezeno: 63,27 % C, 6,90 % H.

Na infračerveném spektru (obr. 1) maximum při 3530  $cm^{-1}$  odpovídá fenolickému hydroxyly, maxima při 2845  $cm^{-1}$  methoxyly vázanému na aromatickém jádře a při 2825  $cm^{-1}$  na alifatickém uhlíku; skupina Ar—CO—CH= je vyznačena maximem při 1680  $cm^{-1}$  a aromatické jádro při 1517, 1596 a 1603  $cm^{-1}$ .

Matečné louhy po krystalisaci *Ia* byly zahuštěny a chromatografií nalezena směs *Ia*, *II*, *IIIa*, *IV*, *V*, *XIII* a *XIV*. Aby bylo možno přesně dokázat přítomnost obou látek *IIIa* a *IV*, jejichž  $R_F$  v dané soustavě jsou stejná, byla získaná směs chromatografována na preparativním papíru Schleicher & Schüll 2071. Pás odpovídající látkám o nejvyšším  $R_F$  byl eluován etherem a methanolem. Oba eluáty byly přefiltrovány přes malé množství neutrálního  $Al_2O_3$  (*IV*). Bylo získáno 7,2 a 7,6 mg látky, která vzhledem k tomu, že podle chromatografie nebyla ještě dostatečně čistá, byla po spojení obou podílů znovu preparativně chromatografována na papíru 2043b. Opětovnou extrakcí pásu odpovídajícího látkám *IIIa* a *IV* etherem bylo získáno 2,5 mg látky, která srovnáním infračervených spekter obou čistých látek se ukázala směsí obou sloučenin v příbližném poměru 1 : 1.

### B. Příprava *Ia* z $\alpha$ -brompropioquajakonu

Vzhledem k tomu, že se nezdařila příprava *Ia* reakcí  $\alpha$ -brompropioquajakonu s methanolem za přítomnosti octanu stříbrného analogicky podle přípravy *IIIa* z  $\alpha$ -bromquajacylacetonu, byl připraven dosud neznámý acetylderivát, který teprve byl vzat do reakce: 2,6 g  $\alpha$ -brompropioquajakonu, připraveného reakcí veratrolu s  $\alpha$ -brompropionylbromidem [9], bylo rozpuštěno v 50 ml acetanhydridu a zahříváno k varu 7 hodin. Za sníženého tlaku byl přebytečný acetanhydrid oddestilován a zbylý hnědý olej byl po rozpuštění v etheru a odbarvení aktivním uhlím krystalován z etheru. Bylo získáno 0,82 g bílých krystalů o b. t. 89—89,5 °C.

Pro  $C_{12}H_{13}BrO_4$  ( $M$  301,15)

vypočteno: 47,86 % C, 4,35 % H;  
nalezeno: 47,94 % C, 4,56 % H.

3 g takto získaného 2-brom-1-(4-acetoxy-3-methoxyfenyl)-1-propanonu bylo zahříváno k varu se 3 g rozetřené octanu stříbrného ve 20 ml methanolu. Během 20 hodin byla třikrát sraženina odfiltrována a přidán čerstvý octan. Destilací bylo získáno 2,25 g diacetátu o b. v. 170—180 °C/0,1 torr, b. t. 119,5 °C (benzen—ether). H. Hibbert uvádí b. t. 122—123 °C [9]. Analýsa potvrdila vznik diacetátu. 1,3 g látky bylo rozpuštěno v malém množství methanolu a po přidání roztoku methylátu sodného, připraveného z 1,5 g Na, byla reakční směs míchána 4 hodiny. Pak byla reakční směs zneutralisována kyselinou octovou a zahuštěna za sníženého tlaku. Sraženina octanu sodného byla extrahována etherem. Destilací bylo získáno 0,8 g látky o b. v. 140 až 145 °C/0,2 torr, ze které krystalisací bylo získáno 0,2 g *Ia* o b. t. 127,5—128 °C (ether—petrolether), který nedal depresi při směsném bodu tání s látkou *Ia* připravenou podle A.

Látku *Ia* se nepodařilo získat reakcí Grignardova činidla připraveného z 5-brom-2-*p*-toluensulfoxyquajakolu s  $\alpha$ -methoxypropionitrem.

Z ostatních sloučenin byla sloučenina *II* o b. t. 72,5 °C připravena podle H. Hibberta [12] a látka *IV* rovněž podle H. Hibberta [13].

### Methanolysa modelových látek

Methanolysa látek *Ia*—*XIV* byla prováděna ve skleněných zatavených ampulkách v ochranném kovovém obalu zahříváním v olejové lázni na 140 °C po dobu 1, 3 a 7 hodin. Do reakce bylo vždy vzato 10 mg látky a 0,2 ml methanolu. Pro reakce ve vodně-alkoholickém prostředí byl použit roztok 90 % methanolu obsahujícího 1 g  $SO_2$ /100 ml

roztoku, pro reakce v bezvodém prostředí methanol rovněž s 1 g SO<sub>2</sub>/100 ml. Tento methylalkohol obsahoval pouze 0,2 % vody, stanovené reakcí podle Fischera.

*Za provedení a vyhodnocení infračervených spekter děkuji inž. J. Smolíkovi z Ústavu organické chemie a biochemie ČSAV v Praze. Analýzy byly provedeny analytickém oddělení našeho ústavu O. Neubertem.*

## ДИСТИЛЛИРУЮЩИЕСЯ ФЕНОЛИЧЕСКИЕ ВЕЩЕСТВА ИЗ МЕТАНОЛИЗА ДРЕВЕСИНЫ (II)

М. Черны

Институт теоретических основ химических процессов Чехословацкой академии наук,  
Лаборатория дерева, Прага

Вещества, полученные при метанолизе древесины елки —  $\alpha$ -метоксипропиогуайакон (Ia), ванилол.ацетил (II),  $\alpha$ -метоксигуайацилацетон (IIIa), гуайацилацетон (IV) и  $\alpha$ -гидроксипропиогуайакон (V) — были подвергнуты метанолизу реакцией с метиловым спиртом в присутствии SO<sub>2</sub> при 140°. Обсуждается образование этих соединений из  $\alpha$ -гидроксипропиогуайакона. Описывается синтез  $\alpha$ -метоксипропиогуайакона и  $\alpha$ -метоксигуайацилацетона.

*Preložila T. Dillingorová*

## DESTILLIERBARE PHENOLISCHE STOFFE AUS DER METHANOLYSE DES HOLZES (II)

М. Černý

Institut für theoretische Grundlagen der chemischen Technik der Tschechoslowakischen  
Akademie der Wissenschaften, Laboratorium für Holzforschung, Praha

Die bei der Methanolyse des Fichtenholzes nachgewiesenen Verbindungen— $\alpha$ -Methoxypropioguaiakon (Ia), Vanilloylacetyl (II),  $\alpha$ -Methoxyguaiacylaceton (IIIa), Guaiacylaceton (IV) und  $\alpha$ -Hydroxypropioguaiakon (V) — wurden einer Methanolyse durch die Reaktion mit Methylalkohol bei Anwesenheit von SO<sub>2</sub> und bei 140 °C unterworfen. Es wird über die Bildung dieser Verbindungen aus  $\alpha$ -Hydroxypropioguaiakon diskutiert. Die Synthese des  $\alpha$ -Methoxypropioguaiakons und  $\alpha$ -Methoxyguaiacylacetons wird beschrieben.

*Preložil M. Liška*

## LITERATÚRA

1. Brauns F. E., *The Chemistry of Lignin*, 465. Academic Press, New York 1952.
2. West E., MacInnes A. S., Hibbert H., *J. Am. Chem. Soc.* **65**, 1187 (1943).
3. Gardner J. A. F., *Can. J. Chem.* **32**, 532 (1954).
4. Gardner J. A. F., Henderson D. W., MacLean H., *Can. J. Chem.* **40**, 1672 (1962).
5. Adler E., Pepper J. M., Eriksoo E., *Ind. Eng. Chem.* **49**, 1391 (1957).
6. Kratzl K., *Paperi Puu* **1961**, no. 11, 643.



7. Černý M., Kraus F., Ettel V., *Chem. zvesti* **19**, 715 (1965).
8. Kulka M., Hibbert H., *J. Am. Chem. Soc.* **65**, 1185 (1943).
9. Cramer A. B., Hibbert H., *J. Am. Chem. Soc.* **61**, 2204 (1939).
10. West K. A., Hawkins W. L., Hibbert H., *J. Am. Chem. Soc.* **63**, 3038 (1941).
11. Mitchell L., Evans T. H., Hibbert H., *J. Am. Chem. Soc.* **66**, 604 (1944).
12. Brickman L., Hawkins W. L., Hibbert H., *J. Am. Chem. Soc.* **62**, 2149 (1940).
13. Kulka M., Hibbert H., *J. Am. Chem. Soc.* **65**, 1180 (1943).

Do redakcie došlo 16. 1965

*Adresa autora:*

*Inž. Mirko Černý, CSc., Ústav teoretických základů chemické techniky ČSAV, Laboratoř výzkumu dřeva, Praha-Suchbát 2.*