

## Izolácia lignín-sacharidového komplexu z rozpustných podielov metylovaného dreva

B. KOŠŤKOVÁ, J. POLČIN, M. DANDÁROVÁ-VAŠÁTKOVÁ

*Chemický ústav Slovenskej akadémie vied,  
Bratislava*

*Venované akademikovi Jozefovi Vašátkovi k 70. narodeninám*

Za účelom izolácie lignín-sacharidového komplexu podrobilo sa smrekové drevo metylácii diazometánom a dimetylsulfátom s následnou extrakciou rozličnými rozpúšťadlami. Vypracovala sa metódika chromatografického rozdeľovania rozpustných podielov metylovaného dreva. Vzhľadom na to, že etanolický extrakt obsahoval iba jednu zložku, podrobil sa bližšiemu štúdiu infračervenou spektrofotometriou pred kyslou hydrolýzou a po kyslej hydrolýze a stanovil sa v ňom pomer lignínu a sacharidov 1 : 1,3 až 1,5.

V ligníne izolovanom z rastlinných materiálov sa vždy nachádza určité množstvo sacharidického podielu, čo viedlo mnohých bádateľov k názoru o existencii chemických väzieb medzi lignínom a sacharidmi vo forme tzv. lignín-sacharidového komplexu. Štúdium väzieb tohto komplexu je sťažené tým, že jeho izolácia z rastlinných materiálov je podmienená určitými chemickými zásahmi, ktoré môžu pozmeniť pôvodný charakter vzájomných väzieb.

V našej práci sme sa pokúsili použiť na izoláciu lignín-sacharidového komplexu metódu založenú na metylácii dreva, ktorú možno považovať za pomerne málo drastickú. Ako je známe, metyláciou sa drevo stáva čiastočne rozpustným v organických rozpúšťadlách [1].

Vychádzali sme z predpokladu, že rozpustná časť nametylovaného dreva pozostáva popri nametylovanom ligníne a polysacharidoch tiež z ich spoločného komplexu, ktorý sme sa snažili izolovať vhodnými fyzikálnochemickými metódami a podrobiť bližšiemu štúdiu.

Pokiaľ ide o spôsob metylácie, zvolili sme v prvom stupni metyláciu diazometánom, ktorá prebieha za miernych podmienok. Rozpustnosť takto nametylovaného dreva je pomerne nízka, pretože diazometán nie je schopný nametylovať všetky hydroxylové skupiny jednotlivých zložiek dreva. Za účelom dosiahnutia totálnej metylácie dreva sme preto použili v druhom stupni dimetylsulfát ako účinnejšie metylačné činidlo. Vzhľadom na to, že metylácia dimetylsulfátom vyžaduje alkalické prostredie, pri štúdiu produktov je potrebné dbať na to, že väzby lignín-sacharidového komplexu citlivé voči alkáliám sa rozrušia. Na druhej strane väzby citlivé na kyslú hydrolýzu mali by zostať v prevažnej miere zachované, na rozdiel od acidolytických spôsobov izolácie lignín-sacharidového komplexu, ako je napríklad metanolýza.

## Experimentálna časť

### Surovina

Pre pokusy sa použila komerčná múčka zo smrekového dreva o rozmeroch: dĺžka 150–600  $\mu\text{m}$ , šírka 25–110  $\mu\text{m}$ . Živičné látky a vosky sa odstránili 8 hodinovou extrakciou zmesou benzén—alkohol (1 : 2) v Soxhletovom prístroji. Vyextrahovaná múčka, vysušená pri laboratórnej teplote, sa ďalej extrahovala vodou 24 hodín pri laboratórnej teplote, aby sa odstránili látky rozpustné vo vode, ako sú pektíny, triesloviny, farbivá a pod. Chemický rozbor drevnej múčky je uvedený v tab. 1.

Tabuľka 1

Chemický rozbor drevnej múčky

Stanovenie	% na pôvodné drevo
BA extrakt	1,5
celulóza podľa Kürschnera	53,0
lignín podľa Klasona 72 % $\text{H}_2\text{SO}_4$	29,9
holocelulóza podľa Clauditza	76,2
metoxylové skupiny (Zeisel Fanto)	4,8
rozpustnosť v 40 % KOH*	7,25

\* Stanovené za podmienok metylácie, ale bez metylačného činidla.

Obsah surového natívneho Braunssovho lignínu, získaného 14 dňovou extrakciou metanolom v atmosfére dusíka pri laboratórnej teplote, bol 0,78 % (prepočítané na Klasonov lignín).

### Metylácia

Drevná múčka sa metylovala podľa K. Freudenbergu [2] v tejto úprave: 180 g vzduchосуchej vyextrahovanej múčky sa navlhčilo 1250 ml metanolu a do tejto zmesi sa pri laboratórnej teplote za stáleho miešania pridával éterický roztok diazometánu, pripravený zo 140 g nitrozometylmočoviny, po dobu priemerne 16 hodín. Predmetylovaný produkt sa premyl metanolom, vysušil na vzduchu a ďalej sa metyloval dimetylsulfátom za nasledujúcich podmienok:

100 g predmetylovaného dreva sa rozmiešalo s 900 ml 40 % KOH a za stáleho miešania sa prikvapkávalo 900 ml dimetylsulfátu. Metylácia prebiehala pri teplote 30–35 °C v atmosfére dusíka 8 hodín. Alkalita reakčnej zmesi sa kontrolovala a udržiavala tak, aby po ukončení metylačného stupňa vykazovala miernu alkalickú reakciu.

### Chromatografia

Na bežné chromatografické rozdeľovanie sa použili sklené platničky o rozmeroch 100 × 200 mm s tmeleným nosičom, vytvoreným zo zmesi kysličníka hlinitého typu DC neutral Germany (Merck) a silikagélu o zrnitosti 25–27  $\mu\text{m}$ , ktorý bol pripravený v našom laboratóriu, v pomere 1 : 2. Tento pomer sa ukázal pri predbežných pokusoch ako najvýhodnejší.

Sústavy, ktoré sa použili pri chromatografickom rozdeľovaní, sú uvedené v tab. 3.

Na preparatívne chromatografické rozdelenie použili sa voľne sypané vrstvy pripravené zo zmesi kyslíčnika hlinitého typu Brockman II neutral a silikagélu pripraveného v našom laboratóriu, v pomere 1 : 2.

Sacharidické zložky hydrolyzátov po zneutralizovaní uhličitanom bárnatým sa rozdelili chromatografiou na papieri s použitím papiera Whatman 1 v sústavách:

- a) octan etylnatý—kyselina octová—kyselina mravčia—voda 18 : 4 : 1 : 3,
- b) octan etylnatý—pyridín—voda 8 : 2 : 1,
- c) butanol—etanol—voda 5 : 1 : 4.

Detekcia sa uskutočnila sledovaním fluorescencie pod ultrafialovou lampou, resp. anilínftalátom.

### Hydrolyza

Vzorky odparené vo vákuu sa hydrolyzovali osemhodinovým zahrievaním na vodnom kúpeli so 4 %  $H_2SO_4$ . Okrem toho sa uskutočnila hydrolyza vzoriek za podmienok stano-  
venia obsahu Klasonovho lignínu podľa modifikácie TAPPI [3].

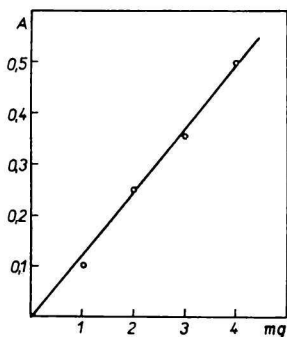
### Spektrofotometrické merania

Infračervené spektrá sa získali za použitia KBr techniky na spektrofotometri UR-10 Zeiss, Jena. Tableta pre meranie sa pripravila tak, že 3 mg vzorky získanej odparením extraktu, resp. 5 mg pilín a 1 g KBr sa homogenizovali vo vibračnom mlyne a po evakuovaní zmesi sa vylišovala tableta o priemere 19 mm. Rozptyl tabletky sa kompenzoval pomocou clony.

Z infračervených spektier študovaných vzoriek sa určil obsah lignínu zmeraním absor-  
bancie pásu o vlnočte  $1515\text{ cm}^{-1}$  metódou základnej línie [4]. Príslušná kalibračná krivka sa zhotovila z metylovaného lignínu, izolovaného zo smrekového dreva, podrobeného molekulovému mletiu vo vibračnom mlyne [5]. Za účelom získania dostatočnej reproduk-  
vateľnosti sa venovala maximálna pozornosť homogenite pripravovaných KBr tableti-  
ek. Kalibračná krivka je na obr. 1.

### Výsledky a diskusia

Predmetylovaním drevnej múčky diazometánom zvýšil sa obsah metoxylo-  
vých skupín z pôvodných 4,7 % na 11 %, čo je menej než 1/3 teoreticky mož-



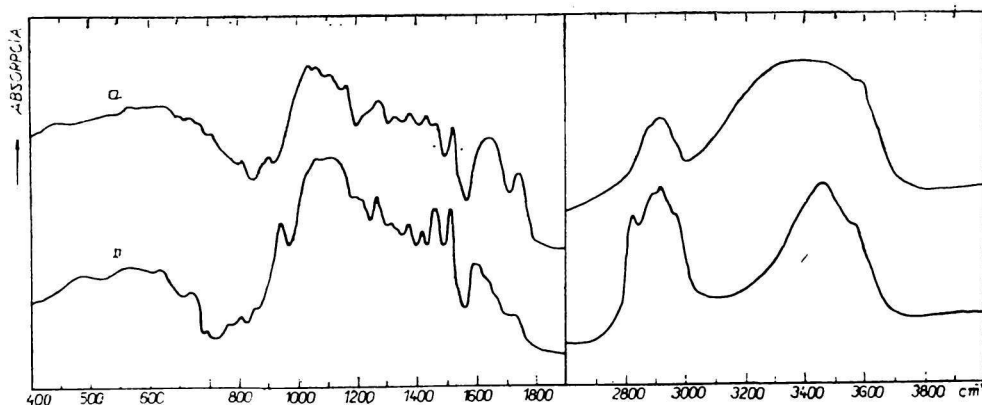
Obr. 1. Kalibračná krivka.  
Absorbancia pásu  $1515\text{ cm}^{-1}$  v závislosti od množstva metylovaného Björkmanovho lignínu.

ného množstva metoxylových skupín v totálne nametylovanom dreve [6]. Tento výsledok je nižší v porovnaní s výsledkom F. E. Braunsa a H. Seilera [1], ktorí metyláciou diazometánom dosiahli 16,7 %  $\text{OCH}_3$ , čo sa dá vysvetliť tým, že použili ako surovinu drevo rozomleté do koloidného stavu, čím sa zvýšil jeho reakčný povrch.

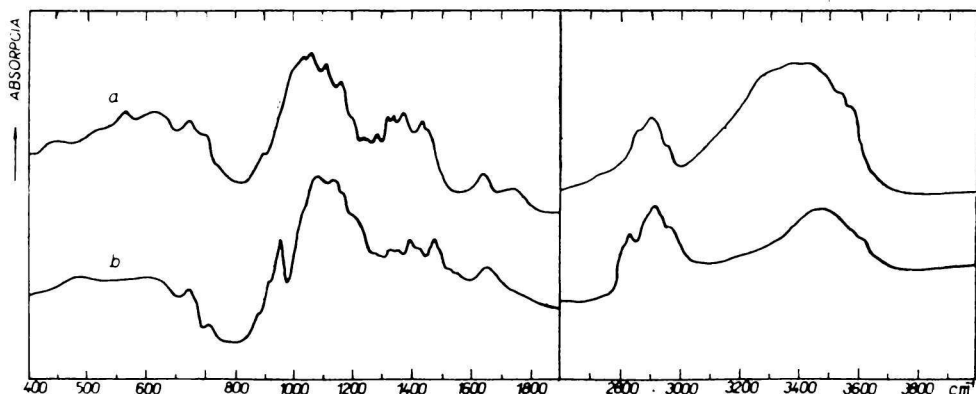
Ďalšou metyláciou dimetylsulfátom sme dosiahli po trinástom metylačnom stupni obsah metoxylových skupín 34,7 %. V priebehu metylácie prešla časť drevnej hmoty do metylačného roztoku, v ktorom sa až do konca metylačného procesu udržiavala mierna alkalita za účelom ochrany väzieb citlivých voči kyslej hydrolyze. Táto rozpustná časť pozostáva prevažne z metylovaných polysacharidov a z menšieho množstva lignínu. Chromatografickým rozdelením a nasledujúcou hydrolyzou sa nepodarilo zistiť výraznejšie množstvo lignín-sacharidového komplexu. V dôsledku vyššej rozpustnosti sacharidického podielu v metylovej zmesi sa v nerozpustnom podiele dreva zvýšil obsah lignínu stanoveného podľa Klasona až na 35 %.

Zmeny, ktoré nastávajú v priebehu metylácie drevnej múčky, možno pozorovať infračervenou spektrofotometriou. Na obr. 2—4 sú znázornené infračervené spektrá drevnej múčky pred metyláciou a po metylácii a pre názornú ilustráciu metylácie jednotlivých zložiek dreva spektrá lignínu a celulózy.

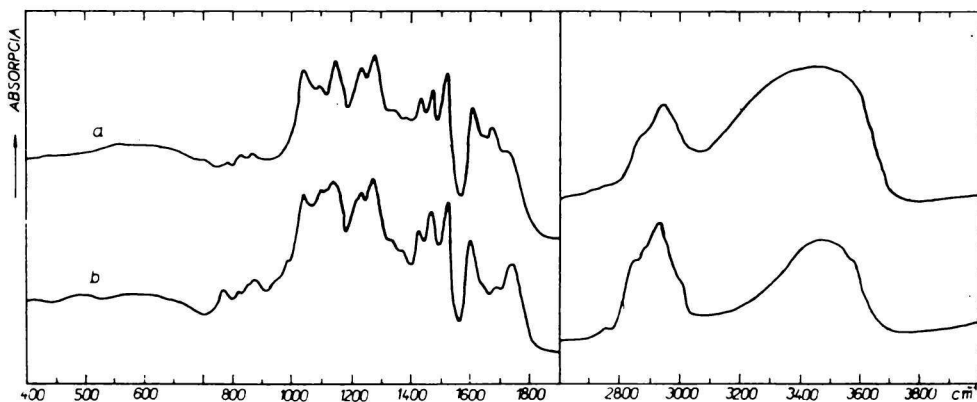
V uvedených spektrách sa nachádza niekoľko rovnakých absorpčných pásov pre všetky zložky, ktoré zodpovedajú kmitaniu skupín  $\text{CH}$ , resp.  $\text{CH}_2$  (vibrácie 2950—2850, 1430, 1315  $\text{cm}^{-1}$  atď.) a alifatickým  $\text{OH}$  (vibrácie v okolí 3500—3200, 1340, 1230, 1025—1100  $\text{cm}^{-1}$  atď.) [7, 8]. Absorpčné pásy charakteristické pre lignín sú: 1270  $\text{cm}^{-1}$  zodpovedajúci metoxylom viazaným na aromatické jadro, 1515 a 1600  $\text{cm}^{-1}$  zodpovedajúce skeletálnym vibráciám



Obr. 2. Infračervené spektrá drevnej múčky.  
a) pred metyláciou; b) po metylácii.



Obr. 3. Infračervené spektrá celulózy.  
a) pred metyláciou; b) po metylácii.



Obr. 4. Infračervené spektrá Björkmanovho lignínu.  
a) pred metyláciou; b) po metylácii.

C=C aromatického jadra [9, 10], ďalej sa v protoligníne vyskytuje pás 1670  $\text{cm}^{-1}$  zodpovedajúci skupinám C=O v  $\alpha$ -polohe, ktoré sa ľahko prešmykujú, pričom sa uvedený pás posúva k vyšším vlnočtom [11]. Na drevné polysacharidy upozorňujú absorpčné pásy v oblasti 900–1200  $\text{cm}^{-1}$ , a to najmä pás 900  $\text{cm}^{-1}$  (kruhovú vibráciu  $C_1$ ) a 1120  $\text{cm}^{-1}$  (antisymetrická vnútorná kruhová vibrácia).

Metyláciou zložiek dreva nápadne sa zvýrazní pás 2950–2850  $\text{cm}^{-1}$  za súčasného poklesu OH pásu v oblasti 3500–3200  $\text{cm}^{-1}$ . Tento pokles je v prípade vláknitých polysacharidov (celulóza) menej výrazný v dôsledku adsorpcie viazanej vody, ktorá sa zobrazuje na tom istom mieste (okrem toho

tiež v oblasti  $1650\text{ cm}^{-1}$ ). Súčasne sa metyláciou dreva a celulózy vytvára nový pás  $950\text{ cm}^{-1}$  zodpovedajúci skupinám  $-\text{OCH}_3$  viazaným alifaticky.

### *Rozpustnosť nametylovanej drevnej múčky*

Rozpustnosť sa sledovala za nasledujúcich podmienok: doba extrakcie 8 hodín za stáleho miešania pri laboratórnej teplote, pomer drevnej múčky k rozpúšťadlu 1 : 20.

Na rozpúšťanie sa zvolili tri skupiny rozpúšťadiel (tab. 2).

Tabuľka 2

Následná extrakcia metylovaného dreva

Rozpúšťadlo		Rozpustný podiel %
<i>a</i>	chloroform	19,4
	voda	15,5
	hexán	0,4
<i>b</i>	etanol	4,2
	acetón	2,5
	octan etylnatý	1,9
	benzén	0,6
<i>c</i>	dioxán	1,5

V skupine *a* sa použili klasické rozpúšťadlá, typické pre metylcelulózu—chloroform a studená voda. Po týchto rozpúšťadlách sa vzorka vyextrahovala hexánom ako typicky nepolárnym rozpúšťadlom za účelom vyextrahovania látok so zvýšenou hydrofóbnosťou.

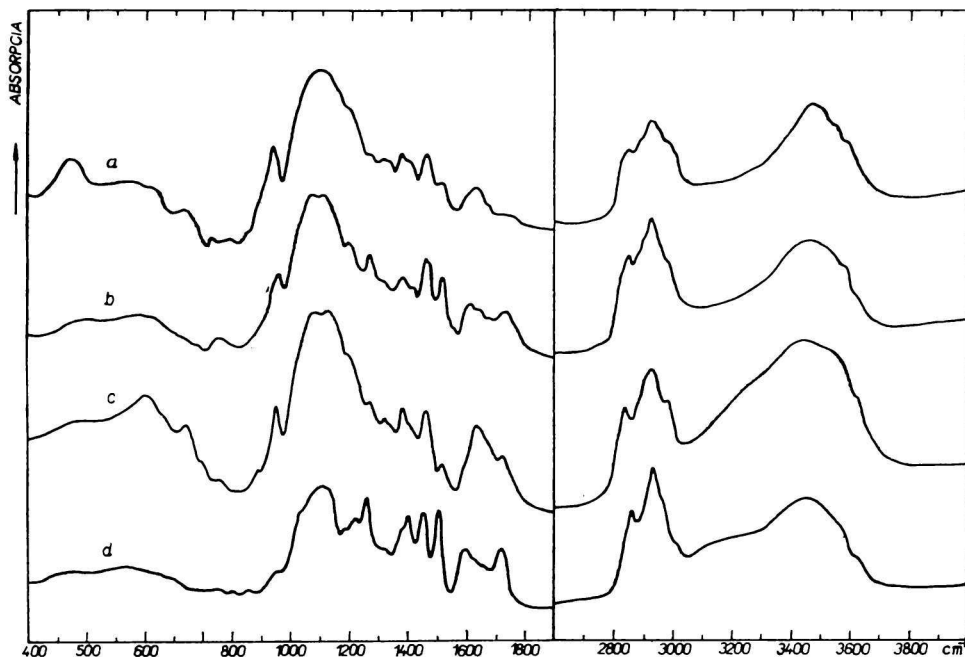
Vzhľadom na to, že zostával ešte pomerne vysoký nerozpustný podiel, zvolila sa ďalšia skupina rozpúšťadiel *b* s klesajúcou polaritou v poradí: etanol, acetón, octan etylnatý a benzén.

V poslednej skupine *c* sa použil dioxán ako typické rozpúšťadlo lignínu a jeho derivátov.

Nerozpustný zvyšok obsahoval 50,4 % Klasonovho lignínu a 30 %  $\text{OCH}_3$ , čo poukazuje na to, že v priebehu extrakcií sa rozpúšťal sacharidický podiel vo väčšej miere než lignín.

Ako vidieť z výsledkov v tab. 2, za uvedených podmienok sa rozpustil relatívne najvyšší podiel metylovanej múčky v chloroforme, vo vode a v etanole. Z týchto dôvodov sa v ďalšom študovali len tieto tri frakcie, pričom chloroformový extrakt sa zrážaním do éteru rozdelil na frakciu nerozpustnú

v éteri a na frakciu rozpustnú v éteri. Infračervené spektrá uvedených frakcií, ktoré sa urobili z odparkov extraktov, sú na obr. 5.



Obr. 5. Infračervené spektrá rozpustných frakcií metylovanej drevnej múčky. a) chloroformový extrakt — podiel nerozpustný v éteri; b) chloroformový extrakt — podiel rozpustný v éteri; c) vodný extrakt, d) etanolický extrakt.

Chloroformový extrakt nerozpustný v éteri má infračervené spektrum obdobné infračerveným spektrám metylovaných polysacharidov, ale obsahuje menšie množstvo lignínu, čo je možné posúdiť podľa výšky prítomného pásu  $1515\text{ cm}^{-1}$ .

V infračervenom spektre chloroformového extraktu rozpustného v éteri prevládajú charakteristické pásy lignínu, zatiaľ čo vibrácie pásov zodpovedajúcich polysacharidom sú menej výrazné.

Vodorozpustný podiel má infračervené spektrum charakteristické pre metylované polysacharidy s malým množstvom lignínu. Zrazenina, ktorá sa vylučuje pri vákuovom zahusťovaní tejto frakcie, má typické spektrum modelovej metylcelulózy (obr. 3).

Infračervené spektrum etylalkoholického extraktu má výrazné pásy charakteristické ako pre lignín, tak aj pre polysacharidy.

Tabuľka 3

Zisťovanie homogenity frakcií chromatografiou na tenkých vrstvách

Sústava	Chloroformový extrakt						Vodný extrakt			Etanolický extrakt		
	podiel nerozpustný v éteri			podiel rozpustný v éteri			$R_F$	detekcia		$R_F$	detekcia	
	$R_F$	detekcia		$R_F$	detekcia			UV	AF		UV	AF
	UV*	AF**		UV	AF					UV	AF	
chloroform—etanol 99 : 1	0,00 0,10	F F	hnedožltá hnedožltá	0,00 0,14 0,88	F	žltá ružovohnedá hnedožltá	0,00 0,11	F	hnedožltá ružovohnedá	0,88	F	hnedožltá
chloroform—etanol 96 : 4	0,00 0,10	F F	žltohnedá ružovohnedá	0,05 0,50 0,90	F	žltá ružovohnedá hnedožltá	0,05 0,50	F	hnedožltá ružovohnedá	0,90	F	hnedožltá
chloroform—etanol 80 : 20	0,00 0,90	F	žltá hnedožltá	0,00 0,92	F	žltá hnedožltá	0,00 0,05	F	hnedožltá ružovohnedá	0,92	F	hnedožltá
chloroform—tetra- chlórmetán 20 : 60	0,00	F	hnedožltá	0,00 0,75 0,82 0,90	F	hnedožltá žltá žltá žltá	— .		—	0,00	F	hnedožltá

\* UV = fluorescencia pod ultrafialovou lampou.

\*\* AF = farba škvŕn po detekcii anilínftalátom.

F = prejavuje fluorescenciu.



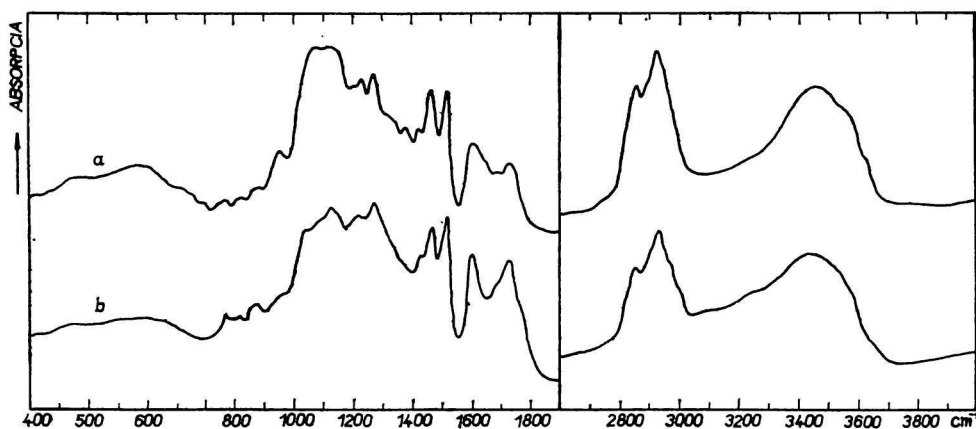
Infračervená spektrofotometria teda ukazuje, že všetky frakcie obsahujú lignínovú aj sacharidickú zložku. Pre posúdenie, či sú tieto zložky prítomné vo forme fyzikálnej zmesi alebo viazané chemickou väzbou, bolo potrebné podrobiť uvedené frakcie ďalšiemu chromatografickému rozdeľovaniu.

Výsledky chromatografického rozdelenia jednotlivých frakcií s použitím rôznych vyvíjacích sústav sú uvedené v tab. 3. Vyplýva z nich, že podiel chloroformového extraktu rozpustného aj nerozpustného v éteri sa rozdeľuje na 2—4 zložky, ktorých kvalitatívna detekcia poukazuje na to, že aspoň v jednej zo zložiek sa nachádza lignín. Vodný extrakt sa rozdelil na dve zložky, pričom obdobne fluorescencia jednej z nich poukazovala na prítomnosť lignínu.

Naproti tomu frakcia, získaná extrakciou etanolom za podmienok uvedených v experimentálnej časti, javila sa homogénna vo všetkých vyskúšaných sústavách. Pre bližšie skúmanie sa táto frakcia podrobila preparatívnomu rozdeľovaniu v sústave chloroform—etanol 80 : 20. Infračervené spektrum pôvodnej frakcie bolo totožné s infračerveným spektrom eluátu, pričom sa v ňom vyskytujú pásy zodpovedajúce sacharidom aj lignínu. V tomto prípade možno s veľkou pravdepodobnosťou usudzovať, že ide o chemické väzby uvedených zložiek.

Za účelom bližšieho štúdia podrobili sme túto frakciu hydrolýze 4 %  $H_2SO_4$ , pričom sa vzorka rozdelila na nerozpustný zvyšok a na filtrát.

Infračervené spektrum nerozpustného zvyšku vykazuje všetky charakteristické pásy lignínu, čo nasvedčuje tomu, že polysacharidický podiel lignín-sacharidového komplexu sa hydrolýzou uvoľnil a prešiel do roztoku (obr. 6).



Obr. 6. Infračervené spektrá:

- a) nerozpustného zvyšku po hydrolýze etanolickeho extraktu 4 %  $H_2SO_4$ ;  
 b) Klasonovho lignínu z etanolickeho extraktu.

Rozdelením rozpustnej časti hydrolyzátu chromatografiou na papieri sa zistili škvrny prislúchajúce metylovaným monosacharidom a oligosacharidom. Vzhľadom na prítomnosť oligosacharidov zopakovala sa hydrolyza za podmienok stanovenia Klasonovho lignínu, pričom došlo k totálnej hydrolyze na metylované monosacharidy, ktorých  $R_G$  hodnoty sú zhrnuté v tab. 4.

Tabuľka 4

Hodnoty  $R_G^*$  zložiek sacharidického podielu etanolickej frakcie po totálnej hydrolyze

Zložka	Octan etylnatý— —kyselina octová— —kyselina mravčia— —voda 18 : 4 : 1 : 3 $R_G$	Octan etylnatý— —pyridín—voda 8 : 2 : 1 $R_G$	Butanol— —etanól—voda 5 : 1 : 4 $R_G$
	1	0,22	0,40
2	0,49	0,70	0,40
3	0,72	0,84	0,63
4	0,91	0,93	0,86

\* Pohyb cukrov sa vzťahuje na 2,3,4,6-tetra-*O*-metyl-D-glukózu.

Ner rozpustný podiel za podmienok totálnej hydrolyzy možno považovať za Klasonov lignín (obr. 6). Jeho obsah v pôvodnej, nehydrolyzovanej etanolickej frakcii bol 40,5 %, z čoho vyplýva váhový pomer lignínu k sacharidom približne 1 : 1,5.

Paralelne sa stanovil obsah lignínu infračervenou spektrofotometrickou metódou pomocou kalibračnej krivky na obr. 1 v množstve 43,3 %, čo zodpovedá váhovému pomeru 1 : 1,3.

Infračervenou spektrofotometriou stanovený obsah lignínu v nerozpustnom zvyšku po hydrolyze 4 %  $H_2SO_4$  bol 97,1 %, čo poukazuje na to, že nerozpustný zvyšok je tvorený takmer čistým lignínom.

#### ИЗОЛЯЦИЯ ЛИГНИН-САХАРИДОВОГО КОМПЛЕКСА ИЗ РАСТВОРИМЫХ ЧАСТЕЙ МЕТИЛИРОВАННОГО ДЕРЕВА

В. Кошикова, Я. Полчин, М. Дандарова-Вашаткова

Химический институт Словацкой академии наук,  
Братислава

С целью изоляции лигнин-сахаридового комплекса был подвержен еловый древесный порошок метилированию. Метилированием с диазометаном произошло частичное метилирование с 11 % выходом относительно метоксильных групп. Последующим метилированием с диметилсульфатом повысилось содержание метоксильных групп

до 34,7 %. Последовательным растворением в хлороформе, в воде и этиловом спирте перешло в раствор больше чем 40 % метилированного древесного порошка. Хроматографическим распределением растворимых частей метилированного дерева, тонкокаменной хроматографией в различных подвижных системах и дальнейшей идентификацией с помощью инфракрасных спектров определилось, что доля растворимая в этиловом спирте представляет лигнин-сахаридовый комплекс, пока что в хлороформе и водном экстракте находится больше компонентов метилированного дерева.

Из спиртовой фракции гидролизом 4 %-ной  $H_2SO_4$  выделяется лигнин в виде нерастворимого осадка, пока что сахаридная часть переходит в раствор.

Определением содержания лигнина по Класону или с помощью инфракрасной спектрофотометрии (полоса поглощения при волновом числе  $1515\text{ см}^{-1}$ ) определилось, что спиртовая фракция содержит 40,5 % или 43,3 % лигнина, что соответствует отношению лигнина к сахаридом 1 : 1,5 или 1 : 1,3.

Смотря на то, что метилирование в нашем случае происходит в щелочной среде, не было возможно получить лигнин-сахаридовые комплексы с связями устойчивыми по отношению к щелочам. Чувствительность полученного комплекса по отношению к кислому гидролизу показывает на то, что в нем находятся связи типа ацеталя или типа алифатических эфиров.

*Preložil M. Fedoroňko*

## ISOLIERUNG DES LIGNIN-SACCHARID-KOMPLEXES AUS DEN LÖSLICHEN ANTEILEN METHYLIERTEN HOLZES

B. Košíková, J. Polčín, M. Dandárová-Vašátková

Chemisches Institut der Slowakischen Akademie der Wissenschaften,  
Bratislava

Zwecks Isolierung des Lignin-Saccharid-Komplexes wurde Fichtenholzmehl einer Methylierung unterworfen. Durch die Methylierung mit Diazomethan wurde eine teilweise Methylierung mit einem Gehalt an 11% Methoxylgruppen erzielt. Durch die nachfolgende Methylierung mit Dimethylsulfat erhöhte sich der Gehalt an Methoxylgruppen auf 34,7 %. Durch das nach und nach erfolgende Lösen in Chloroform, in Wasser und in Äthanol wurden in die Lösung mehr als 40 % des methylierten Holzmehls überführt. Durch chromatographische Trennung der löslichen Anteile des methylierten Holzes, durch Dünnschichtchromatographie in verschiedenen Entwicklungssystemen, und durch eine weitere Identifizierung mit Hilfe von Ultrarotspektren wurde festgestellt, daß der in Äthanol lösliche Anteil den Lignin-Saccharid-Komplex darstellt, während sich im Chloroform und im wäßrigen Extrakt mehr von Bestandteilen des methylierten Holzes befindet.

Aus der Äthanolfraktion wird durch Hydrolyse mit 4 %iger  $H_2SO_4$  das Lignin in Form eines nichtlöslichen Rückstands abgetrennt, während der Saccharidteil in Lösung übergeht.

Durch Bestimmung des Ligningehaltes nach Klason, bzw. mit Hilfe der Ultrarotspektrophotometrie (Absorptionsbande bei Wellenzahl  $1515\text{ cm}^{-1}$ ) wurde festgestellt, daß die Äthanolfraktion 40,5 %, bzw. 43,3 % Lignin enthält, was dem Verhältnis von Lignin zum Saccharid von 1 : 1,5, resp. 1 : 1,3 entspricht.

Mit Rücksicht darauf, daß die Methylierung in unserem Fall im alkalischen Medium verlaufen ist, war es nicht möglich, die Lignin-Saccharid-Komplexe mit gegen Alkalien

stabilen Bindungen zu erhalten. Die Empfindlichkeit des erhaltenen Komplexes gegen die saure Hydrolyse weist darauf hin, daß sich darin Bindungen des Acetaltyps, resp. des Typs aliphatischer Äther vorfinden.

*Preložil K. Ullrich*

#### LITERATÚRA

1. Brauns F. E., Seiler H., *TAPPI* **35**, 67 (1952).
2. Freudenberg K., *Ber.* **71**, 1810 (1938).
3. *Lignin in Wood*, *TAPPI*, Standart, T 13 m — 1954.
4. Kössler I., *Infracervená spektroskopie v chemické analýze*, 52. Státní nakladatelství technické literatury, Praha 1960.
5. Budiská E., *Diplomová práca*, SVŠT. Bratislava 1966.
6. Brauns F. E., *The Chemistry of Lignin*, 295. Academic Press, New York 1952.
7. Higgins H. G., Stewart C. M., Harrington K. J., *J. Polymer. Sci.* **51**, 59 (1961).
8. Žbankov R. T., *Infrakrasnyje spektry celulozy i jejo proizvodnyh*, 67. Akad. nauk belorus. SSR, Minsk 1964.
9. Polčín J., Košíková B., Suchý J., Vašátková M., *Chem. zvesti* **16**, 562 (1962).
10. Polčín J., Samková M., *Papír a celuloza* **16**, 93 (1963).
11. Polčín J., Košíková B., Šipoš P., Dandárová-Vašátková M., Suchý J., *Chem. zvesti* **17**, 891 (1963).

Do redakcie došlo 18. 7. 1966

V revidovanej podobe 29. 8. 1966

*Adresa autorov:*

*Ing. Božena Košíková, Ing. Ján Polčín, CSc., Ing. Miloslava Dandárová-Vašátková, Chemický ústav SAV, Bratislava, Dúbravská cesta.*