

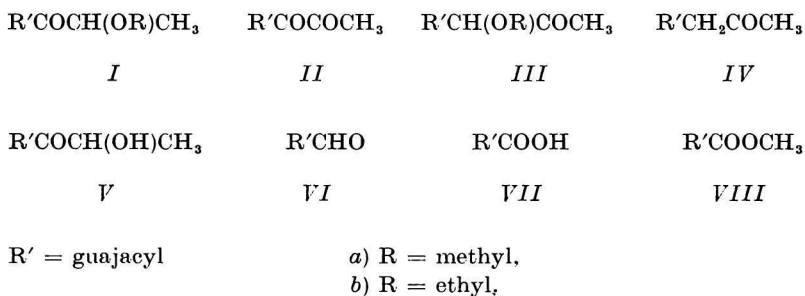
## Destilovatelné fenolické látky z methanolysy dřeva (I)

M. ČERNÝ, F. KRAUS, V. ETTTEL †

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

Při methanolysy smrkového dřeva vznikají destilovatelné fenolické látky ve výtěžku 1 %. Ve směsi byl dokázán  $\alpha$ -methoxypropiogvajakon (*Ia*), vaniloylacetyl (*II*),  $\alpha$ -methoxyguajacylaceton (*IIIa*), guajacylaceton (*IV*),  $\alpha$ -hydroxypropiogvajakon (*V*), vanilin, kyselina vanilová a její methylester. Bylo zhodnoceno dělení těchto sloučenin papírovou chromatografií a chromatografií na tenké vrstvě  $Al_2O_3$ .

Důležitým stupněm k částečnému poznání struktury ligninu je rozklad dřevné substance, resp. ligninu alkoholy v kyselém prostředí. Základ těchto reakcí tvoří práce H. Hibberta a jeho spolupracovníků [1—6], kteří se důkladně zabývali rozkladem dřeva ethylalkoholem za přítomnosti malého množství HCl. Srovnáním izolovaných látek s modelovými látkami nebo jejich převedením na známé sloučeniny dokázal Hibbert, že při ethanolysy jehličnatého dřeva vznikají vedle malého množství dosud nezjištěných látek  $\alpha$ -ethoxypropiogvajakon (*Ib*), vaniloylacetyl (*II*),  $\alpha$ -ethoxyguajacylaceton (*IIIb*), guajacylaceton (*IV*),  $\alpha$ -hydroxypropiogvajakon (*V*) a vanilin (*VI*). Tyto sloučeniny byly získávány ve výtěžku 10—29 % na celkové množství ligninu obsaženého ve dřevě. Jako výchozí materiál byla použita dřevná moučka, která byla zahřívána s absolutním ethanolem obsahujícím 2—3 % chlorovodíku při 100 °C po dobu 48 hodin [1—6] nebo 50 % ethanolu s 0,1 % HCl při 180 °C 9 hodin [7]. Vzhledem k tomu, že produkty získané ethanolysou dřeva jsou velmi charakteristické, mohl K. Kratzl [8—12] použít této reakce i v mikroměřítku pro dělení těchto sloučenin papírovou chromatografií nebo chromatografií na tenké vrstvě křemelinu. Kvantitativním určením sloučenin z ethanolysy smrkového dřeva se stále podrobně zabýval O. Töppel [13], který podle způsobu provedení analýzy získal hodnoty, které se mezi sebou značně lišily:



Na rozdíl od H. Hibberta, který jako zdroj ligninu používal vysušenou a vyextrahovanou dřevní moučku a ethylalkohol s HCl, aby získal maximální výtěžek destilovatelných fenolických látek, při methanolysy dřeva, kde hlavním produktem je polobuničina a lignin, vaří se vzduchosuché neextrahované štěpky v methanolu obsahujícím malé množství kyslíčnicku siřičitého a pufru

[14]. Cílem této studie bylo zjištění, zda monomerní sloučeniny  $Ia-VI$  vznikají i za těchto mnohem mírnějších podmínek, kdy hydrolytický účinek kyselého katalyzátoru je podstatně zmírněn, a zda tyto reakční podmínky včetně různé formy dřevní substance a rozdílného množství vody v reakční směsi mají podstatnější vliv na jejich celkové množství. Toto stanovení bylo důležité z hlediska zjištění a komplexního využití všech reakčních produktů z methanolysy dřeva, která se již provádí v poloprovozním měřítku. Izolované monomerní sloučeniny  $Ia-VI$ , pokud by byly jako vedlejší produkt získatelné v dostatečném množství, mohly by nalézt širší použití jako přesně definované fenolické látky.

Fenolické sloučeniny byly izolovány jednak postupem používaným H. Hibbertem [1-7] při získávání monomerních látek z ethanolysy dřeva, jednak postupným zředováním zahuštěného methanolického roztoku methanolligninu etherem. První způsob, ve kterém se reakční směs po ethanolysy nebo methanolysy zředí přebytkem vody a extrakcí jak vodné vrstvy, tak zejména vysráženého a vysušeného ligninu etherem nebo benzenem získávají se fenolické sloučeniny o nízké molekulové váze, které se pak destilují, je celkem zdlouhavý a pro práci ve větším měřítku obtížný. Pro izolaci monomerních produktů z methanolysy dřeva jsme proto navrhli a vyzkoušeli vhodnější postup, ve kterém methanollignin a jiné v etheru nerozpustné látky byly přímo ze zahuštěného methanolického roztoku vysráženy postupným zředováním etherem. Zahuštěním roztoku byla získána směs převážně monomerních látek, ze které byly pak dále podle H. Hibberta [1-7] postupným vytřepáváním roztokem  $NaHSO_3$  a  $NaHCO_3$  izolovány sloučeniny s karbonylovou a karboxylovou skupinou. Sloučeniny s fenolickou hydroxylovou skupinou byly od neutrálních látek děleny extrakcí roztokem hydroxidu sodného. I když však tyto extrakce byly provedeny pečlivě, rozdělení některých sloučenin nebylo selektivní a některé látky, jako například vanilin a kyselina vanilová, přecházely v malé míře do další skupiny.

Destilací izolovaného podílu fenolických látek byla získávána směs převážně monomerních sloučenin, která byla dále dělena chromatografií. Pro papírovou chromatografii sloučenin  $Ia-VIII$  byly vyzkoušeny čtyři soustavy, doporučené v literatuře pro dělení produktů z ethanolysy dřeva a pro dělení jiných fenolických látek. Jako nejvhodnější se osvědčila soustava butanol-ethanol- $NH_4OH$ -voda v poměru 40 10 1 49. Dále bylo k dělení produktů z methanolysy dřeva použito dělení na  $Al_2O_3$ . I když chromatografie na tenké vrstvě  $Al_2O_3$  byla vhodná a účinná, při sloupcové chromatografii na  $Al_2O_3$  se nepodařilo přesně oddělit jednotlivé sloučeniny. I při použití kysličníku o nízké aktivitě nastávaly značné ztráty dělených látek, způsobené jednak jejich silnou adsorpcí na kysličníku hlinitém, jednak samovolnou kondenzací za vzniku nerozpustných sloučenin. Při papírové chromatografii původní

směsi získané destilací bylo dělení jednotlivých látek nepřesné; získané skvrny byly značně protáhlé a splývaly mezi sebou, což znemožňovalo jejich kvantitativní vyhodnocení. Naproti tomu papírová chromatografie jednotlivých frakcí získaných sloupcovou chromatografií na  $\text{Al}_2\text{O}_3$  poskytla mnohem lepší výsledky při dělení. Použitím  $\text{Al}_2\text{O}_3$  k chromatografii předestilovaného podílu fenolických látek se tak zachytily a převážně odstranily nežádoucí nečistoty, které ztěžovaly dělení látek *Ia—VIII* papírovou chromatografií.

Pomocí papírové chromatografie byly v jednotlivých frakcích nalezeny  $\alpha$ -methoxypropioquajakon (*Ia*), vaniloylacetyl (*II*),  $\alpha$ -methoxyguajacylaceton (*IIIa*), guajacylaceton (*IV*), vanilin (*VI*) a kyselina vanilová (*VII*). Vzhledem k tomu, že sloučeniny *IIIa* a *IV* měly ve všech použitých soustavách stejné  $R_F$ , byl pomocí preparativní papírové chromatografie získán eluát, jehož infračervené spektrum ve srovnání se spektry modelových látek potvrdilo přítomnost obou sloučenin. Nejsnadněji izolovatelné a dokazatelné z těchto látek byly vaniloylacetyl (*II*) a vanilin, který byl získán v krystalickém stavu. Naproti tomu se nepodařilo spolehlivě dokázat methylester kyseliny vanilové (*VIII*) a  $\alpha$ -hydroxypropioquajakon (*V*), jejichž  $R_F$  je pro jmenovaný methylester blízké hodnotám sloučenin *IIIa* a *IV* a pro  $\alpha$ -hydroxypropioquajakon (*V*) blízké hodnotě  $R_F$  pro vanilin.

Chromatografie na tenké vrstvě  $\text{Al}_2\text{O}_3$  sloužila jako rychlá kontrolní metoda pro sledování složení jednotlivých frakcí při sloupcové chromatografii. I když dělení modelových sloučenin a směsi fenolických látek nebylo tak přesné jako při papírové chromatografii, bylo možno při jejím použití vzhledem k rozdílným hodnotám  $R_F$  bezpečně dokázat ve fenolickém podílu přítomnost methylesteru kyseliny vanilové a  $\alpha$ -hydroxypropioquajakonu (*V*).

Kombinací papírové chromatografie a chromatografie na tenké vrstvě  $\text{Al}_2\text{O}_3$  bylo tedy možno v reakční směsi po methanolýse dřeva dokázat sloučeniny *Ia*, *II*, *IIIa*, *IV*, *V*, *VI*, *VII* a *VIII*. Výtěžky těchto destilovatelných fenolických látek byly ve srovnání s Hibbertovými výsledky mnohem nižší a pohybovaly se kolem 1 % z izolovaného ligninu. Tyto značné rozdíly byly způsobeny jednak použitím kysličníku siřičitého a mravenčanu místo chlorovodíku ve varném roztoku, jednak použitím štěpek místo dřevné moučky.

## Experimentální část

### *Analytický postup*

K papírové chromatografii byly použity papíry Schleicher-Schüll 2043b a 2071 a Whatman 1. Papírové chromatogramy byly detegovány postřikem Paulyho činidla (diazotovaná kyselina sulfanilová), roztokem chloridu železitého, roztokem chloridu železitého a ferrikyanidu draselného, činidlem Folin—Denisovým a ozářením ultrafialovým světlem. Látku *II* bylo možno určit bez detekce podle žlutého zbarvení skvrn na denním světle.

Modelové látky *Ia* a *IIIa* byly připraveny postupem uvedeným v dalším sdělení [15].

Papírová chromatografie byla prováděna sestupným způsobem na papírech velikosti  $28 \times 40$  cm při teplotě  $18-22^\circ\text{C}$ . Celkem byly vyzkoušeny tyto soustavy: *A*. butanol–pyridin–voda (10 : 3 : 3), *B*. butanol–konec.  $\text{NH}_4\text{OH}$  (4 : 1), *C*. butanol–ethanol– $\text{NH}_4\text{OH}$ –voda (40:10:1:49), *D*. benzin–voda–chloroform–methanol (7:5:2:1).

V tab. 1 jsou uvedeny hodnoty  $R_F$  modelových látek *Ia–VIII* při použití soustav *A*, *B* a *C*.

### Zhodnocení jednotlivých soustav

Soustava *A* má význam zejména pro určování nečistot s nižšími hodnotami  $R_F$  v modelových látkách. Hodnoty  $R_F$  čistých modelových látek jsou přibližně stejné a pro jejich dělení nevhodné. A. Pearl [16] pro sloučeniny *II*, *VI* a *VII* uvádí hodnoty 0,84; 0,84 a 0,44.

Soustava *B* dává dobré výsledky jak při dělení modelových látek, tak i při analýze produktů z methanolysy. V tab. 1 uvedené hodnoty  $R_F$  zahrnují rozsah 10 stanovení. V literatuře [17] jsou pro látky z ethanolysy uvedeny tyto hodnoty: *II*. 0,51; *IV*. 0,89 a *VI*. 0,44.

Tabulka 1

Hodnoty  $R_F$  sloučenin *Ia–VIII* při papírové chromatografii v soustavách *A*, *B*, *C*

| Sloučenina  | Soustava <i>A</i> | Soustava <i>B</i> | Soustava <i>C</i> |
|-------------|-------------------|-------------------|-------------------|
| <i>Ia</i>   | 0,85–0,92         | 0,52–0,57         | 0,69–0,75         |
| <i>II</i>   | 0,85–0,89         | 0,41–0,51         | 0,60–0,68         |
| <i>IIIa</i> | 0,87–0,89         | 0,77–0,86         | 0,86–0,93         |
| <i>IV</i>   | 0,86–0,87         | 0,79–0,87         | 0,85–0,93         |
| <i>V</i>    | 0,83–0,85         | 0,30–0,35         | 0,54–0,64         |
| <i>VI</i>   | 0,87–0,88         | 0,30–0,38         | 0,54–0,60         |
| <i>VII</i>  | 0,35–0,39         | 0,03–0,06         | 0,14–0,23         |
| <i>VIII</i> | 0,87–0,92         | 0,58–0,60         | 0,83–0,87         |

Tabulka 2

Hodnoty  $R_F$  látek *Ia–VIII* při chromatografii na tenké vrstvě  $\text{Al}_2\text{O}_3$

| Sloučenina  | $R_F$     |
|-------------|-----------|
| <i>Ia</i>   | 0,58–0,60 |
| <i>II</i>   | 0,42–0,46 |
| <i>IIIa</i> | 0,69–0,79 |
| <i>IV</i>   | 0,72–0,78 |
| <i>V</i>    | 0,24–0,36 |
| <i>VI</i>   | 0,45–0,57 |
| <i>VII</i>  | 0 —0,02   |
| <i>VIII</i> | 0,83–0,92 |

Soustava *C*, navržená R. W. Keithem [18] pro dělení fenolických látek, se pro dělení modelových látek *Ia—VIII* nejlépe osvědčila, a proto se v této práci nejvíce používala. Uvedené hodnoty zahrnují rozsah 22 stanovení.

Soustava *D* se pro dělení modelových látek a jejich směsí neosvědčila. Dělení bylo nepřesné a skvrny byly značně protáhlé, což patrně bylo způsobeno složením benzinové frakce, která značně ovlivňuje hodnoty  $R_F$  a možnost dělení [8, 13]. Pro chromatografii byla použita benzinová frakce o b. v. 90—98 °C. Získané hodnoty  $R_F$  se značně lišily od hodnot uvedených K. Kratzlem [8] a O. Töpplern [13].

Pro sloupcovou chromatografii a chromatografii na tenké vrstvě byl použit neutrální  $\text{Al}_2\text{O}_3$  aktivity IV. V tab. 2 jsou uvedeny hodnoty  $R_F$  pro modelové látky *Ia—VIII* pro chromatografii na tenké vrstvě při použití etheru jako rozpouštědla. K detekci chromatogramů byla použita mimo detekci v ultrafialovém světle tatáž činidla jako pro papírové chromatogramy. Velikost destiček byla 9 × 24 cm. Vzhledem k různým citlivosti detekčních činidel bylo nutno nanášet rozdílné množství látky, což částečně způsobovalo rozdílné hodnoty  $R_F$ .

### *Methanolysa dřeva*

3 kg přebraných smrkových štěpek (sušina 85—88 %) bylo zahříváno v autoklavu 2 hodiny s 12 l methanolu obsahujícího 1,5 %  $\text{SO}_2$  a 30 g mravenčanu sodného na 60 °C. Po denním stání byla pak směs 5 hodin zahřívána na 140 °C [14]. Roztok byl po ochlazení odlit a štěpky byly 2 hodiny extrahovány 8 l methanolu při 60 °C. Tyto extrakce byly podle potřeby dvakrát až třikrát opakovány. Extrakty a varný roztok byly pak spojeny a zahuštěny ve vakuu vodní vývěvy. Ze zahuštěného výluhu byl lignin izolován buď srážením etherem nebo srážen vlitím do přebytku vody za míchání. Vyloučený lignin byl izolován buď dekantací nebo filtrací. Výtěžek takto izolovaného vysušeného ligninu se pohyboval v rozmezí 240—330 g.

Fenolické látky se izolovaly srážením zahuštěného výluhu etherem tak, že 16 l výluhu bylo za sníženého tlaku zahuštěno na 1500 g. Z takto zahuštěného výluhu bylo 500 g postupně za intenzivního míchání zředováno 2,5 l etheru. Po jednodenním stání byl etherický roztok odlit od vyloučených mazů, zahuštěn na menší objem a znovu zředěn 500 ml etheru. Po oddělení vyloučených mazů byl etherický roztok postupně důkladně vytřepán 30 % roztokem  $\text{NaHSO}_3$ , nasyceným roztokem  $\text{NaHCO}_3$  a 5 % roztokem  $\text{NaOH}$ . Obvyklým způsobem [1—7] byl pak izolován podíl obsahující sloučeniny se skupinou karboxylovou (aldehydický podíl), karboxylovou a s fenolickou hydroxylovou skupinou (fenolický podíl).

V aldehydickém podílu (0,1 g) byla papírovou chromatografií v soustavě *B* dokázána přítomnost vanilinu, který byl ve značně převažujícím množství, dále přítomnost vaniloylacetylu, kyseliny vanilové a směsi guajacylacetonu a  $\alpha$ -methoxyguajacylacetonu (obě sloučeniny nebylo možno rozlišit). Vedle těchto sloučenin byly nalezeny v malém množství dvě doprovodné látky s hodnotami  $R_F = 0$  a 0,01, které v soustavě *A* měly  $R_F = 0,20$  a 0,28. Přítomnost uvedených látek byla potvrzena také chromatografií na tenké vrstvě  $\text{Al}_2\text{O}_3$  při použití etheru jako rozpouštědla.

Podíl obsahující karboxylovou skupinu (0,38 g) rovněž nebyl jednotný a mimo kyselinu vanilovou obsahoval i vanilin a sloučeniny přítomné ve fenolickém podílu.

Fenolický podíl byl izolován po okyselení roztoku  $\text{NaOH}$  vytřepáním do etheru. Destilací bylo získáno 1,1 g žlutě zbarveného destilátu o b. v. 120—140 °C/0,1 torr. Papírovou chromatografií v soustavě *B* bylo nalezeno vedle hlavního podílu, který obsahoval látky *IIIa* a *IV* (nebylo možno rozlišit), také malá množství kyseliny vanilové,

vanilinu a vaniloylacetylu. 0,62 g fenolických látek bylo děleno sloupcovou chromatografií na 60 g neutrálního  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (tab. 3). Jednotlivé frakce byly analyzovány chromatografií na tenké vrstvě  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Destilační zbytek z frakce 7 byl v etheru nerozpustný a nebyl dále analyzován.

Tabulka 3

Sloupcová chromatografie fenolického podílu získaného srážením výluhu etherem

| Frakce | Rozpouštědlo           | Objem frakcí ml | Váha odparku g | Nalezeno              |
|--------|------------------------|-----------------|----------------|-----------------------|
| 1      | ether                  | 30              | 0,40           | VIII                  |
| 2      | ether                  | 38              | 0,04           | VIII, VI,<br>IIIa, IV |
| 3      | ether                  | 33              | 0,03           | II, VI                |
| 4      | ether                  | 102             | 0,02           | II, VI, V             |
| 5      | ether                  | 142             | 0,01           | II, VI, V             |
| 6      | ether—methanol (9 : 1) | 188             | 0,02           | V                     |
| 7      | methanol               | 196             | 0,01           | —                     |

*Extrakce vysráženého ligninu etherem*

Vysušený a rozetřený lignin (999 g) byl v 5 l baňce za studena extrahován celkem 15 l etheru (5 krát po 3 l). Extrakt byl zahuštěn na 1 l a důkladně třikrát vytřepán 10 % roztokem KOH. Alkalický roztok po dvojnásobném vytřepání etherem byl okyselen kyselinou sírovou a vytřepán 5 krát 1 l etheru. Etherové extrakty byly spojeny a zahuštěny. Po 14 dnech se vyloučila bílá sráženina, která byla odfiltrována. Destilací zahuštěného extraktu a jeho redestilací byla získána frakce 1 o b. v. 90—160 °C/0,5 torr (6,33 g) a frakce 2 o b. v. 160—180 °C/0,5 torr (3,85 g). 5,05 g fenolického podílu z frakce 1 bylo chromatografováno na 400 g neutrálního  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (tab. 4).

Z frakce 3 a 4 vykrytalizoval vanilin, který byl krystalizován ze směsi ether—petrol-ether (0,25 g). Vzorek o b. t. 79 °C nedal depresi při směsném bodu tání s autentickým vzorkem o b. t. 81,3 °C. Jednotlivé frakce byly analyzovány papírovou chromatografií v soustavě C a chromatografií na tenké vrstvě  $\text{Al}_2\text{O}_3$ .

Tabulka 4

Sloupcová chromatografie fenolického podílu získaného extrakcí ligninu etherem

| Frakce | Rozpouštědlo           | Objem frakcí ml | Váha odparku g | Na                       |
|--------|------------------------|-----------------|----------------|--------------------------|
| 1      | ether                  | 250             | 1,53           | VIII                     |
| 2      | ether                  | 246             | 1,76           | II, IIIa, IV, VI, VIII   |
| 3      | ether                  | 258             | 0,35           | II, IIIa, IV, VI, VIII   |
| 4      | ether                  | 224             | 0,08           | II, IIIa, IV, VI         |
| 5      | ether                  | 250             | 0,04           | II, IIIa, IV, VI, VII    |
| 6      | ether                  | 750             | 0,03           | II, IIIa, IV, V, VI, VII |
| 7      | ether—methanol (9 : 1) | 500             | 0,15           | II, IIIa, IV, V, VI, VII |

Frakce 1 a 2 a matečné louhy z krystalizace vanilinu z frakce 3 a 4 byly spojeny, rozpuštěny ve 200 ml etheru a protřepány dvakrát s 10 % roztokem KOH. Neutrální etherický roztok byl zahuštěn. Bylo získáno 0,70 g podílu, který nebyl dále zpracováván. Alkalický roztok fenolických látek byl po oxyselení kyselinou sírovou vytřepán etherem. Destilací extraktů bylo získáno 1,38 g látky o b. v. 120—160 °C/0,5 torr. 200 mg bylo nanášeno na papír Schleicher-Schüll 2071 o šířce 28 cm a chromatografováno v soustavě C. Vzdálenost čela od startu byla 41 cm. Chromatogramy byly detegovány v ultrafialovém světle (po celé ploše) a Paulyho čínidlem (po okrajích). Pruh odpovídající směsi  $\alpha$ -methoxyguajacylacetonu a guajacylacetonu byl vystřižen a eluován etherem (28,4 mg) a methanolem (25,0 mg). Obě frakce byly přefiltrovány přes 1 g  $Al_2O_3$ , aby byly zachyceny zejména doprovodné látky z papíru. Po zahuštění etherického roztoku obou podílů bylo získáno 14,7 a 21,1 mg eluátu. Oba extrakty byly spojeny a znovu chromatografovány v soustavě C na extrahovaném papíru Schleicher-Schüll 2043b. Pruh odpovídající hledaným sloučeninám byl vystřižen a eluován etherem. Bylo získáno 9,6 mg eluátu, jehož infračervené spektrum bylo srovnáno se spektry guajacylacetonu a  $\alpha$ -methoxyguajacylacetonu [15]. Spektrum eluátu bylo identické se spektrem  $\alpha$ -methoxyguajacylacetonu, pouze zvýšení pásů u 860, 1040 a 1152  $cm^{-1}$  svědčilo o přítomnosti malého množství guajacylacetonu.

#### ДЕСТИЛЛИРУЮЩИЕСЯ ФЕНОЛИЧЕСКИЕ ВЕЩЕСТВА ИЗ МЕТАНОЛИЗА ДРЕВЕСИНЫ (I)

M. Черны, Ф. Краус, В. Эттел †

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

При метанолизе древесины елки получают дистиллирующиеся фенолические вещества с выходом 1 %. В смеси были доказаны  $\alpha$ -метоксипропиогуайакон (Ia), ванилоилацетил (II),  $\alpha$ -метоксигуайацетон (IIIa), гуайацетон (IV),  $\alpha$ -гидроксипропиогуайакон (V), ванилин, ванильная кислота и ее метилэфир. Было оценено разделение этих веществ хроматографией на бумаге и хроматографией на тонком слое  $Al_2O_3$ .

Preložila T. Dillingerová

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

M. Černý, F. Kraus, V. Ettel †

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

Bei der Methanolyse von Fichtenholz bilden sich destillierbare phenolische Stoffe in einer Ausbeute von 1 %. Im erhaltenen Gemisch wurden folgende Verbindungen nachgewiesen:  $\alpha$ -Methoxypropioquajakon (Ia), Vanilloylacetyl (II),  $\alpha$ -Methoxyguajacylaceton (IIIa), Guajacylaceton (IV),  $\alpha$ -Hydroxypropioquajakon (V), Vanillin, Vanillinsäure und

deren Methylester. Es wurde die Trennung dieser Verbindungen mittels der Papierchromatographie und der Dünnschichtchromatographie (auf  $Al_2O_3$ ) gewertet.

Preložil K. Ullrich

#### LITERATURA

1. Cramer A. B., Hunter M. J., Hibbert H., *J. Am. Chem. Soc.* **61**, 509 (1939).
2. Brickman L., Hawkins W. L., Hibbert H., *J. Am. Chem. Soc.* **61**, 2149 (1939).
3. Brickman L., Pyle I., Mc Carthy, Hibbert H., *J. Am. Chem. Soc.* **61**, 868 (1939).
4. West E., Mac Innes, Hibbert H., *J. Am. Chem. Soc.* **65**, 1187 (1943).
5. West E., Mac Gregor, Ewans P. H., Levi I., Hibbert H., *J. Am. Chem. Soc.* **65**, 1176 (1943).
6. Kulka M., Hibbert H., *J. Am. Chem. Soc.* **65**, 1180 (1943).
7. Hewson W. B., Mc Carthy, Hibbert H., *J. Am. Chem. Soc.* **63**, 3041 (1941).
8. Kratzl K., Schweers W., *Monatsh.* **85**, 1046 (1954).
9. Kratzl K., Klein E., *Monatsh.* **86**, 847 (1955).
10. Kratzl K., Billek G., Klein E., Buchtela K., *Monatsh.* **88**, 721 (1957).
11. Kratzl K., Puschmann G., *Holzforsch.* **14**, 1 (1960).
12. Kratzl K., Claus P., *Monatsh.* **93**, 219 (1962).
13. Töppel O., *Holzforsch.* **14**, 139 (1960).
14. Lohr B., *Methanolysa dřeva*. Laboratorní zpráva Laboratoře pro výzkum dřeva. Ústavu makromolekulární chemie ČSAV. Praha 1960.
15. Černý M., Dosud nepublikováno.
16. Pearl A., Beyer D. L., Laskowski D., *TAPPI* **42**, 779 (1959).
17. Gardner A. F., *Can. J. Chem.* **32**, 532 (1954).
18. Keith R. W., *J. Chromatography* **1**, 534 (1958).

Do redakcie došlo 30. 11. 1964  
V revidovanej podobe 8. 5. 1965

Adresa autorů:

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